



(21) 申請案號：111113243

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 07 日

(51) Int. Cl. :

*C08F290/06 (2006.01)**C08F299/04 (2006.01)**C08L33/00 (2006.01)**C08L67/00 (2006.01)**C08K3/22 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**C08K5/523 (2006.01)**C09K3/10 (2006.01)**B29C45/02 (2006.01)**B29C45/14 (2006.01)**H01L23/29 (2006.01)**H01L23/31 (2006.01)**H05K3/28 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/04/07 日本

2021-065541

(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)；岡田保也 OKADA, YASUNARI (JP)；伊藤克樹

ITO, KATSUKI (JP)；渡辺一輝 WATANABE, KAZUKI (JP)

(74) 代理人：陳長文

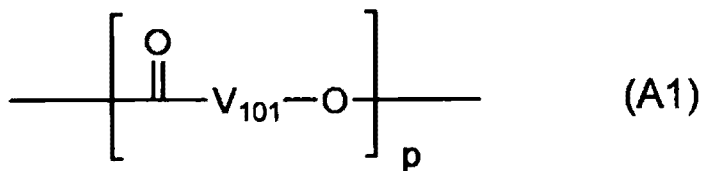
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 64 頁

(54) 名稱

熱硬化性組合物、使用其之成形品之製造方法、及硬化物

(57) 摘要

本發明之熱硬化性組合物包含(A)具有下述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物、(B)熱聚合起始劑、及(E)無機填充材。



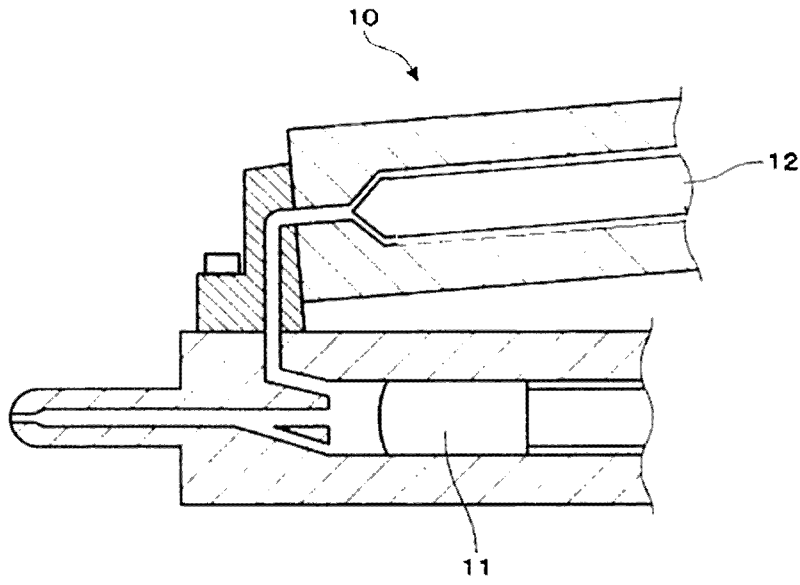
指定代表圖：

符號簡單說明：

10:填充裝置

11:柱塞

12:止回防止閥



【圖1】

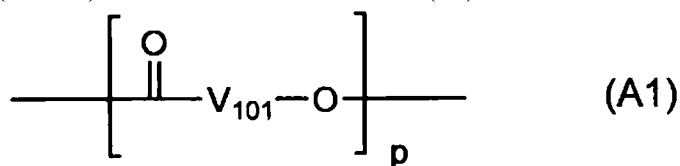
【發明摘要】

【中文發明名稱】

熱硬化性組合物、使用其之成形品之製造方法、及硬化物

【中文】

本發明之熱硬化性組合物包含(A)具有下述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物、(B)熱聚合起始劑、及(E)無機填充材。



【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:填充裝置

11:柱塞

12:止回防止閥

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱硬化性組合物、使用其之成形品之製造方法、及硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種熱硬化性組合物、使用其之成形品之製造方法、及硬化物。

【先前技術】

【0002】 近年來，電氣電子零件之高密度化及高積體化不斷發展，從而要求各零件之可靠性提昇。

為了提昇各零件之可靠性，例如嘗試藉由對焊接電氣電子零件而形成有電路之印刷基板整體進行樹脂密封，或利用樹脂將線圈等電氣零件單獨密封，來抑制振動或墜落等物理因素、或者紫外線、水分、鹽分等化學因素等外部環境影響。

作為達成該要求之材料，使用熱硬化性材料。提出有使用具有矽酮系、聚醚系及異氰酸酯系之官能基之聚合物、聚胺酯樹脂作為熱硬化性樹脂(例如參照專利文獻1~4)。

然而，具有生產性非常差之缺點，從而期待一種能夠大幅提昇生產性之材料及生產方法。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開平08-272208號公報

專利文獻2：日本專利特開2008-280414號公報

專利文獻3：國際公開第2009/107301號

專利文獻4：日本專利特開2003-34709號公報

【發明內容】

【0004】 本發明之目的在於提供一種能夠形成防水性、水蒸氣阻隔性、及阻燃性優異之硬化物且生產性及成形性優異之熱硬化性組合物、使用其之成形品之製造方法、及硬化物。

【0005】 上述專利文獻1~4之熱硬化性樹脂通常由旋轉塗佈機等塗覆而使用。又，藉由浸漬而使用。又，作為除此以外之成形法，已知有使用灌注裝置之成形、使用各種分配器之塗覆或塗佈等。

本發明人等發現於旋轉塗佈時鑒於配線之連接而需要光微影步驟之問題。又，認為無法用於立體之對象。又，想到了於浸漬時溶劑等有可能會腐蝕對象中之電路。

因此，本發明人等進行努力研究，結果發現可使用射出成形，進一步進行研究後，組合特定成分而完成了本發明。

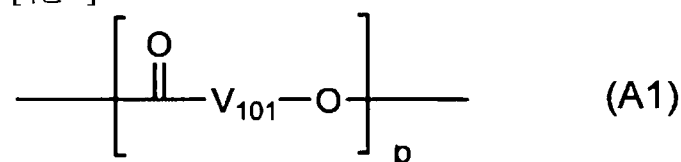
【0006】 根據本發明，提供以下熱硬化性組合物等。

1.一種熱硬化性組合物，其包含(A)具有下述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)熱聚合起始劑、及

(E)無機填充材。

[化1]



(式(A1)中，

V₁₀₁為經取代或未經取代之成環碳數6~12之二價芳香族烴基、經取

代或未經取代之成環碳數5~12之二價脂環式烴基、經取代或未經取代之碳數2~30之二價脂肪族烴基；

p表示平均結構單元數；

於p為2以上時，2個以上之 V_{101} 彼此可相同亦可不同)

2.如1所記載之熱硬化性組合物，其中上述成分(A)之基於JIS K7117-2測得之於25°C、 10 s^{-1} 之剪切速度下的黏度為0.001 Pa·s以上80 Pa·s以下。

3.如1或2所記載之熱硬化性組合物，其中上述成分(E)為選自氫氧化鎂及氫氧化鋁所組成之群中之1種以上。

4.如1至3中任一項所記載之熱硬化性組合物，其中上述成分(E)為氫氧化鋁。

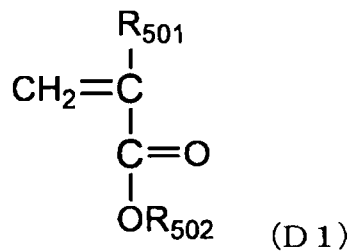
5.如1至4中任一項所記載之熱硬化性組合物，其中以上述成分(B)及上述成分(E)以外之成分之合計100質量份為基準，上述成分(E)之含量為40質量份以上250質量份以下。

6.如1至4中任一項所記載之熱硬化性組合物，其進而包含(F)磷酸酯系阻燃劑。

7.如6所記載之熱硬化性組合物，其中以上述成分(B)、上述成分(E)、及上述成分(F)以外之成分之合計100質量份為基準，上述成分(F)之含量為1質量份以上50質量份以下。

8.如1至7中任一項所記載之熱硬化性組合物，其進而包含(D)下述式(D1)所表示之化合物。

[化2]



(式(D1)中，

R_{501} 為氫原子或甲基；

R_{502} 為經取代或未經取代之碳數1~30之脂肪族烴基；

但，具有上述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物除外)

9.如1至8中任一項所記載之熱硬化性組合物，其基於JIS K7117-2測得之於 25°C 、 10 s^{-1} 之剪切速度下的黏度為 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

10.一種成形品之製造方法，其包括如下步驟：將如1至9中任一項所記載之熱硬化性組合物供給至柱塞內；

藉由上述柱塞，將所供給之上述熱硬化性組合物填充至模具之成形品部中，該模具之成形品部係表壓為 -90 kPa 以下(真空壓力 10 kPa)、氧量為 $0.2\times$ 模腔體積/ 22.4 mol 以下、或表壓為 -90 kPa 以下(真空壓力 10 kPa)且氧量為 $0.2\times$ 模腔體積/ 22.4 mol 以下；及

於上述成形品部內，對所填充之熱硬化性組合物進行熱硬化。

11.如10所記載之成形品之製造方法，其中構成上述成形品部之模具部分之溫度為 $40\sim 150^\circ\text{C}$ 。

12.如10或11所記載之成形品之製造方法，其中於上述柱塞及上述成形品部之間具有溫度控制於 50°C 以下之流動通路，經由上述流動通路進行上述填充。

13.如12所記載之成形品之製造方法，其中於上述流動通路中，具有阻斷上述熱硬化性組合物之流動及熱之交換之澆口系統。

14.如13所記載之成形品之製造方法，其中藉由打開上述澆口系統之澆口而進行上述填充，且

於上述熱硬化步驟中，進行保壓，並於上述保壓後，關閉上述澆口系統之澆口而完成熱硬化。

15.如10至14中任一項所記載之成形品之製造方法，其中以0.2~3分鐘進行上述填充步驟及上述熱硬化步驟。

16.一種硬化物，其係使用如1至9中任一項所記載之熱硬化性組合物而製作。

17.如16所記載之硬化物，其係成形品。

【0007】 根據本發明，能夠提供一種能夠形成防水性、水蒸氣阻隔性、及阻燃性優異之硬化物且生產性及成形性優異之熱硬化性組合物、使用其之成形品之製造方法、及硬化物。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1係可於本發明之成形品之製造方法中使用之成形機之填充裝置的概略剖視圖。

圖2(A)~(D)係可於本發明之成形品之製造方法中使用之模具的概略剖視圖。

圖3係表示本發明之成形品之製造方法之一實施方式中的熱硬化性組合物之黏度與時間之關係之圖。

【實施方式】

【0009】 於本說明書中，「經取代或未經取代之碳數XX~YY之ZZ

基」此種表現中之「碳數XX~YY」係表示ZZ基未經取代之情形時之碳數，不包括經取代之情形時之取代基之碳數。此處，「YY」大於「XX」，「XX」及「YY」分別意指1以上之整數。

【0010】於本說明書中，「經取代或未經取代之原子數XX~YY之ZZ基」此種表現中之「原子數XX~YY」係表示ZZ基未經取代之情形時之原子數，不包括經取代之情形時之取代基之原子數。此處，「YY」大於「XX」，「XX」及「YY」分別意指1以上之整數。

【0011】於本說明書中，作為「經取代或未經取代之」之情形時之取代基(以下亦稱為任意取代基)，例如可例舉：碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基、鹵素原子、羥基、環氧乙烷基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、-O-(R₉₀₁)、-S-(R₉₀₂)、-N(R₉₀₃)(R₉₀₄)等。R₉₀₁~R₉₀₄分別獨立地為氫原子或碳數1~6之烷基。

作為碳數1~6之烷基(較佳為直鏈或支鏈)，可例舉：甲基、乙基、丙基(例如正丙基、異丙基)、丁基(例如正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基)、戊基(例如正戊基)、己基等。

作為碳數1~6之烷氧基，可例舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基等。

作為鹵素原子，可例舉：氟原子、溴原子、碘原子等。

【0012】「經取代或未經取代之」之情形時之「未經取代」係指未經上述取代基取代，而鍵結有氫原子。

【0013】於本說明書中，將丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯總稱為(甲基)丙烯酸酯。將丙烯酸及甲基丙烯酸總稱為(甲基)丙烯酸。將丙烯醯及甲基丙烯醯總稱為(甲基)丙烯醯。將丙烯酸系及甲基丙烯酸系總稱為(甲基)丙

烯酸系。將甲基丙烯醯基及丙烯醯基總稱為(甲基)丙烯醯基。

【0014】於本說明書中，關於數值範圍記載之上限值及下限值可任意組合。

【0015】可將本發明之態樣之各實施方式中互不矛盾者組合2個以上，且將2個以上實施方式組合所得之實施方式亦為本發明之態樣之實施方式。

【0016】 [熱硬化性組合物]

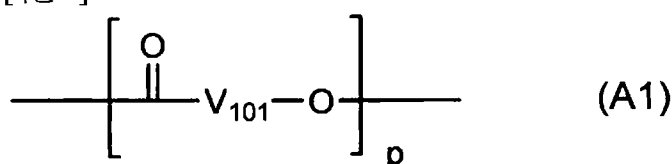
本發明之熱硬化性組合物包含下述成分(A)、成分(B)、及成分(E)。

(A)具有下述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物

(B)熱聚合起始劑

(E)無機填充材

[化3]



【0017】(式(A1)中，

V_{101} 為經取代或未經取代之成環碳數6~12(較佳為6~10)之二價芳香族烴基、經取代或未經取代之成環碳數5~12(較佳為5~10)之二價脂環式烴基、經取代或未經取代之碳數2~30(較佳為2~10，更佳為2~6)之二價脂肪族烴基；

p 表示平均結構單元數，較佳為處於2~20之範圍內，更佳為處於2~10之範圍內，再佳為處於2~6之範圍內；

於 p 為2以上時，2個以上之 V_{101} 彼此可相同亦可不同)

【0018】藉此，生產性及成形性(例如硬化時間之縮短)優異。

又，藉此能夠形成防水性(密封性)、水蒸氣阻隔性、及阻燃性優異之硬化物。

【0019】 作為成形性，例如可例舉：填充性良好，成形品中不易產生毛邊或翹曲，硬化不良較少，脫模性優異，以及無需特殊技術便可獲得成形品。

【0020】 作為生產性，例如可例舉：於短時間內獲得成形品，能夠抑制模具污染，能夠連續地持續成形，以及能夠縮短自填充至電子零件及電路中至硬化為止之成形週期。

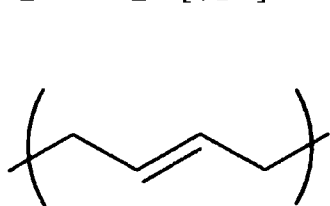
【0021】 防水性(密封性)意指關於電氣零件、電子零件、及電路之對水分、油分等之阻隔性。又，意指保護電氣零件、電子零件、及電路免受金屬異物影響。

【0022】 本發明之熱硬化性組合物之基於JIS K7117-2測得之於25°C、 10 s^{-1} 之剪切速度下的黏度較佳為 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更佳為 $0.005\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $550\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

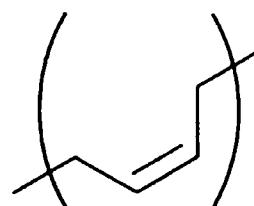
【0023】 基於JIS K7117-2之上述黏度測定(利用旋轉黏度計進行之規定剪切速度下之測定)係使用黏彈性測定裝置進行測定。

【0024】 於一實施方式中，本發明之熱硬化性組合物中，不包含下述具有下述式(1A)所表示之結構單元及下述式(1B)所表示之結構單元之聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯。

【0025】 [化4]



(1 A)



(1 B)

【0026】 (成分(A))

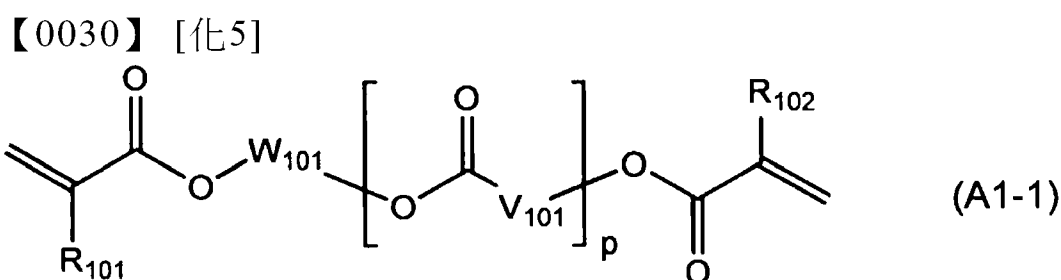
本發明之熱硬化性組合物包含具有上述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物作為成分(A)。

成分(A)由於提供具有酯鍵部位或交聯結構且柔軟性優異之聚合物，故能夠提昇所獲得之硬化物之防水性、水蒸氣阻隔性、及阻燃性。

【0027】 就對射出成形之適用性之觀點而言，成分(A)之基於JIS K7117-2測得之於25°C、10 s⁻¹之剪切速度下的黏度較佳為0.001 Pa·s以上80 Pa·s以下，更佳為0.002 Pa·s以上40 Pa·s以下，再佳為0.005 Pa·s以上20 Pa·s以下，進而更佳為0.05 Pa·s以上10 Pa·s以下。

【0028】 成分(A)例如可藉由如下方法獲得：藉由多元羧酸與多元醇之縮合而獲得於兩末端具有羥基之聚酯低聚物，利用(甲基)丙烯酸使該聚酯低聚物之羥基酯化；或者，利用(甲基)丙烯酸使環氧烷與多元羧酸加成所獲得之低聚物之兩末端之羥基酯化。

【0029】 作為具有上述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物，較佳為下述式(A1-1)所表示之化合物。



【0031】 (式(A1-1)中，

V₁₀₁為經取代或未經取代之成環碳數6~12(較佳為6~10)之二價芳香族烴基、經取代或未經取代之成環碳數5~12(較佳為5~10)之二價脂環式烴基、或者經取代或未經取代之碳數2~30(較佳為2~10，更佳為2~6)之二價脂肪族烴基；

W_{101} 為經取代或未經取代之碳數2~12(較佳為2~10)之二價(較佳為直鏈狀或支鏈狀之)脂肪族烴基(W_{101} 較佳為未經取代之碳數2~12之二價脂肪族烴基)；

R_{101} 及 R_{102} 分別獨立地表示氫原子或甲基；

p 表示平均結構單元數，較佳為處於2~20之範圍內，更佳為處於2~10之範圍內，再佳為處於2~6之範圍內；

p 個方括弧內之結構彼此可相同亦可不同；

於存在2個以上 V_{101} 之情形時，2個以上之 V_{101} 彼此可相同亦可不同)

【0032】 作為成分(A)，例如可例舉作為市售品之CN2203、CN2270、CN2271、CN2272、CN2273、CN2274、CN2283(以上為Arkema公司製造)等。

【0033】 成分(A)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0034】 (成分(B))

本發明之射出成形用熱硬化性組合物包含成分(B)熱聚合起始劑。熱聚合起始劑係指藉由加熱產生自由基或陽離子等活性種之化合物。藉由包含成分(B)熱聚合起始劑，能夠獲得穩定之成形品(例如，能夠縮短硬化時間，而使硬化時間之裕度縮小)。

成分(B)並無特別限定，例如可例舉自由基聚合起始劑。

【0035】 作為自由基聚合起始劑，並無特別限定，例如可例舉：過氧化酮類、過氧化氫類、過氧化二乙醯類、過氧化二烷基類、過氧縮酮類、烷基過氧化酯類(過氧酯類)、過氧化碳酸酯類等。

【0036】 作為過氧化酮類之具體例，可例舉：過氧化甲基乙基酮、過氧化甲基異丁基酮、過氧化乙醯丙酮、過氧化環己酮、過氧化甲基環己

酮等。

【0037】 作為過氧化氫類之具體例，可例舉：1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫、對薄荷烷過氧化氫、二異丙基苯過氧化氫等。

【0038】 作為過氧化二乙醯類之具體例，可例舉：過氧化二異丁醯、過氧化雙-3,5,5-三甲基己醇、過氧化二月桂醯、過氧化二苯甲醯、過氧化間甲苯甲醯苯甲醯、過氧化琥珀醯等。

【0039】 作為過氧化二烷基類之具體例，可例舉：二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、1,3-雙(第三丁基過氧基異丙基)己烷、第三丁基異丙苯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、二-第三己基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3等。

【0040】 作為過氧縮酮類之具體例，可例舉：1,1-二-第三己基過氧基-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二-第三己基過氧基環己烷、1,1-二-第三丁基過氧基-2-甲基環己烷、1,1-二-第三丁基過氧基環己烷、2,2-二(第三丁基過氧基)丁烷、4,4-雙-第三丁基過氧化戊酸丁酯等。

【0041】 作為烷基過氧化酯類(過氧酯類)之具體例，可例舉：過氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化新癸酸 α -異丙苯酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化新癸酸第三己酯、過氧化新庚酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三己酯、過氧化特戊酸第三丁酯、過氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化2-乙基己酸第三戊酯、過氧化2-乙基己酸第三丁酯、過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化六氫對苯二甲酸二第三丁酯、過氧化-3,5,5-三甲基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三戊酯、過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化乙酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁

酯、過氧化三甲基己二酸二丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、過氧化2-乙基己酸第三己酯、第三己基過氧基異丙基單碳酸酯、過氧化月桂酸第三丁酯、第三丁基過氧基異丙基單碳酸酯、第三丁基過氧基-2-乙基己基單碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷等。

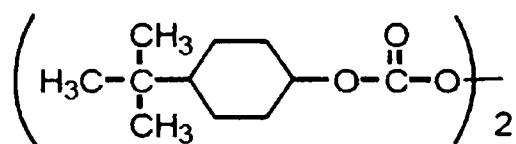
【0042】 作為過氧化碳酸酯類之具體例，可例舉：過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化碳酸二異丙酯、過氧化碳酸二(4-第三丁基環己基)酯、過氧化碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧化碳酸二第二丁酯、過氧化二碳酸二(3-甲氧基丁基)酯、過氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、二異丙氧基二碳酸酯、第三戊基過氧基異丙基碳酸酯、第三丁基過氧基異丙基碳酸酯、第三丁基過氧基-2-乙基己基碳酸酯、1,6-雙(第三丁基過氧基羧氧基)己烷等。

【0043】 作為成分(B)，就嵌入件之耐熱性之觀點而言，較佳為1小時半衰期溫度為30～130℃之熱聚合起始劑。

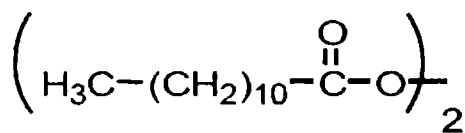
【0044】 具體而言，上述化合物中，較佳為過氧化二乙醯類、過氧化碳酸酯類、過氧酯類、及過氧縮酮類。

【0045】 就成形性之觀點而言，更佳為下述式B1所表示之化合物～下述式B4所表示之化合物。

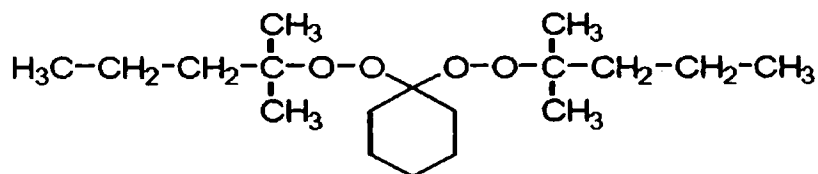
[化6]



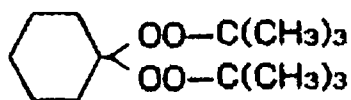
B 1



B 2



B 3



B 4

【0046】成分(B)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

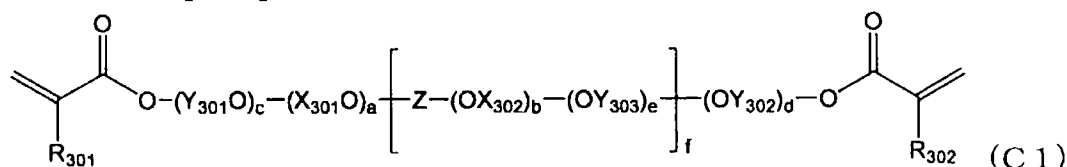
【0047】以成分(B)以外(於包含下述成分(E)、成分(F)、及添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含下述成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含下述成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含下述成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，成分(B)之含量較佳為0.01~10質量份，更佳為0.1~5質量份，再佳為0.1~3質量份。

藉由成分(B)之含量處於上述範圍內，能夠縮短成形時間，且能夠獲得未硬化部分減少之成形品。

【0048】(成分(C))

就於成形品製造中填充至模具時抑制液體洩漏之觀點而言，本發明之熱硬化性組合物較佳為，進而包含選自由下述式(C1)所表示之化合物、以及含有下述式(C2)所表示之結構單元及下述式(C3)所表示之結構單元各1種以上之聚合物所組成之群中之1種以上作為成分(C)。

【0049】 [化7]



【0050】 (式(C1)中， Y_{301} 、 Y_{302} 、及 Y_{303} 分別獨立地表示經羥基取代之碳數1~10之伸烷基(較佳為1~4，更佳為3)、或碳數1~10(較佳為1~4)之伸烷基；

X_{301} 及 X_{302} 分別獨立地表示碳數1~10(較佳為1~4，更佳為2或3)之伸烷基、或經羥基取代之碳數1~10(較佳為1~4)之伸烷基；

Z表示 $-\text{Z}_{301}-\text{Z}_{302}-\text{Z}_{303}-$ 、或 $-\text{Z}_{304}-\text{Z}_{305}-\text{Z}_{306}-$ ；

R_{301} 及 R_{302} 分別獨立地表示氫原子或甲基；

Z_{301} 及 Z_{303} 分別獨立地表示經取代或未經取代之成環碳數6~12(較佳為6~10)之二價芳香族羥基、或者經取代或未經取代之成環碳數6~12(較佳為6~10)之二價脂環式羥基；

Z_{302} 表示 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-$ ；

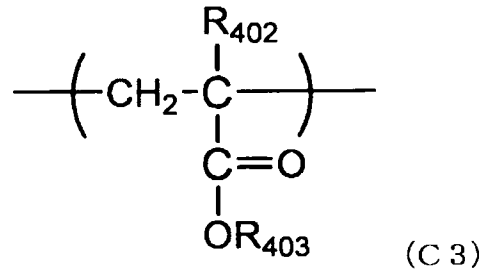
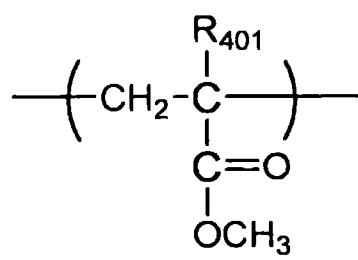
Z_{304} 及 Z_{306} 分別獨立地表示二價有機基；

Z_{305} 表示經取代或未經取代之二價萸(萸二基)或者經取代或未經取代之二價萘(萘二基或伸萘基)；

a及b分別獨立地表示0~10(較佳為0、1或2)之整數；c、d及e分別獨立地表示0或1；f表示1~10(較佳為1~5，更佳為1~3)之整數；

$a + (b \times f) + c + d + (e \times f)$ 為 2 以上(較佳為 2~18, 更佳為 2~12))

【0051】 [化8]



【0052】 (式(C2)中，

R_{401} 為氫原子或甲基；

式(C3)中，

R_{402} 為氫原子或甲基；

R_{403} 為 碳 數 2~18(較 佳 為 2~12)之 烷 基、 $-\text{R}_{411}\text{OR}_{412}$ 、或- $\text{R}_{413}\text{SR}_{414}$ ；

R_{411} 及 R_{413} 分別獨立地為碳數1~30(較佳為2~18)之伸烷基；

R_{412} 及 R_{414} 分別獨立地為碳數1~30(較佳為2~18)之烷基)

【0053】 藉由包含成分(C)，能夠提昇填充性。又，能夠獲得毛邊得到抑制且耐熱性優異之硬化物。

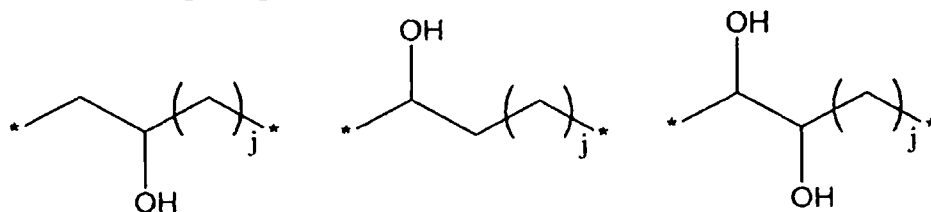
又，作為任意效果，能夠提昇連續成形性，且能夠提昇常溫下之保管性。

【0054】 於式(C1)中，關於作為 Y_{301} 、 Y_{302} 、 Y_{303} 、 X_{301} 、 X_{302} 、 Z_{304} 及 Z_{306} 、以及下述 Z_{307} 之二價有機基之碳數1~10之伸烷基，例如可例舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、伸丙基(例如1,2-伸丙基)、四亞甲基、伸丁基、2-甲基三亞甲基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基等。

【0055】 關於作為 Y_{301} 、 Y_{302} 、 Y_{303} 、 X_{301} 、及 X_{302} 之(例如1以上，

較佳為1或2之)經羥基取代之碳數1~10之伸烷基，例如可例舉上述碳數1~10之伸烷基之氫原子被取代為羥基之二價基。較佳為下述式所表示之基。

【0056】 [化9]



【0057】 (式中，*表示鍵結部位；j分別獨立地表示0~8(較佳為0~3)之整數)

【0058】 關於作為 Z_{301} 及 Z_{303} 之成環碳數6~12之二價芳香族羥基，可例舉：伸苯基、聯苯二基等。

關於作為 Z_{301} 及 Z_{303} 之成環碳數6~12之二價脂環式羥基，可例舉：伸環己基、伸環庚基、伸環辛基、伸環壬基、伸環癸基、伸環十一烷基、伸環十二烷基等。

【0059】 關於作為 Z_{304} 及 Z_{306} 之二價有機基，可例舉：(例如碳數1~10)二價脂肪族羥基、(例如碳數1~12)二價芳香族羥基、 $-(Z_{307}O)-$ 等。

Z_{307} 為碳數1~10(較佳為1~4)之伸烷基。

【0060】 關於作為 Z_{304} 及 Z_{306} 之二價有機基之二價脂肪族羥基，可例舉：(較佳為直鏈狀或支鏈狀之)碳數1~10之伸烷基、碳數2~10之炔二基、碳數2~10之伸烯基等。

【0061】 關於作為 Z_{304} 及 Z_{306} 之二價有機基之二價芳香族羥基，可例舉：經取代或未經取代之伸苯基、經取代或未經取代之聯苯二基、經取代或未經取代之伸萘基等。

【0062】 關於作為 Z_{305} 之二價萘(萘二基)，可例舉9,9-萘二基等。

關於作為Z₃₀₅之二價萘(萘二基或伸萘基)，可例舉：1,5-伸萘基、1,6-伸萘基、1,7-伸萘基、1,8-伸萘基、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基等。

【0063】就提昇所獲得之成形品之耐熱變形性之觀點而言，較佳為，Y₃₀₁、Y₃₀₂、及Y₃₀₃為經羥基取代之伸丙基，Z₃₀₁及Z₃₀₃為伸苯基，且Z₃₀₂為-C(CH₃)₂-。

上述式(C1)所表示之化合物可例舉：作為市售品之例如EPOXYESTER 3002M、EPOXYESTER 3002MK、EPOXYESTER 3002A、EPOXYESTER 3000M、EPOXYESTER 3000MK、EPOXYESTER 3000A(以上為共榮社化學股份有限公司製造)等。

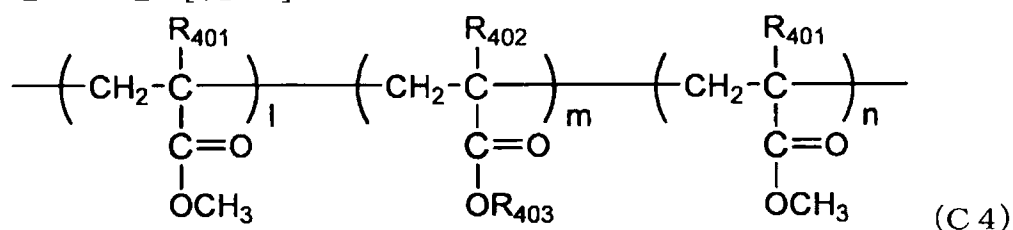
【0064】又，就提昇所獲得之成形品之耐熱變形性之觀點而言，較佳為，Y₃₀₁、Y₃₀₂、及Y₃₀₃為經羥基取代之伸丙基，Z₃₀₁及Z₃₀₃為伸環己基，且Z₃₀₂為-C(CH₃)₂-。

【0065】於一實施方式中，成分(C)包含上述式(C1)所表示之化合物。

【0066】於一實施方式中，成分(C)包含含有上述式(C2)所表示之結構單元及上述式(C3)所表示之結構單元各1種以上之聚合物。

【0067】含有上述式(C2)所表示之結構單元及上述式(C3)所表示之結構單元各1種以上之聚合物可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物，但較佳為嵌段共聚物，更佳為下述通式(C4)所表示之三嵌段共聚物。

【0068】 [化10]



【0069】 (式(C4)中，

$R_{401} \sim R_{403}$ 係如上述式(C2)或(C3)中所定義；

l 、 m 、及 n 為各嵌段之平均結構單元數，較佳為 $(l+n) : m$ 為 $5 \sim 65 : 95 \sim 35$ ，更佳為 $(l+n) : m$ 為 $10 \sim 55 : 90 \sim 45$)

【0070】 含有上述式(C2)所表示之結構單元及上述式(C3)所表示之結構單元各1種以上之聚合物例如可例舉作為市售品之可樂麗股份有限公司製造之KURARITY等。

【0071】 含有上述式(C2)所表示之結構單元及上述式(C3)所表示之結構單元各1種以上之聚合物中，上述式(C3)所表示之結構單元相對於上述式(C2)所表示之結構單元與上述式(C3)所表示之結構單元之合計之比率較佳為 $50\% \sim 98\%$ ，更佳為 $60\% \sim 95\%$ 。

含有上述式(C2)所表示之結構單元及上述式(C3)所表示之結構單元各1種以上之聚合物以及上述式(C4)所表示之三嵌段共聚物的數量平均分子量(M_n)較佳為3,000以上，更佳為5,000以上，再佳為8,000以上，且較佳為150,000以下，更佳為130,000以下，再佳為110,000以下。

重量平均分子量(M_w)較佳為5,000以上，更佳為8,000以上，再佳為10,000以上，且較佳為200,000以下，更佳為170,000以下，再佳為150,000以下。

分子量分佈(M_w/M_n)較佳為6以下，更佳為5以下，再佳為3以下。分子量分佈(M_w/M_n)尤佳為1。

【0072】 成分(C)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

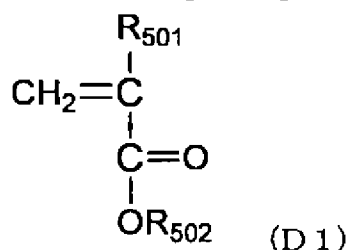
【0073】 以上述成分(B)以外(於包含下述成分(E)、成分(F)、及添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合

計100質量%為基準(即，以成分(A)及成分(C)之合計100質量%(於包含下述成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量%)為基準)，成分(C)之含量較佳為5質量%以上50質量%以下，更佳為10質量%以上40質量%以下。

【0074】 (成分(D))

就力學物性、耐熱性、防水性或水蒸氣阻隔性之觀點而言，本發明之熱硬化性組合物較佳為進而包含下述式(D1)所表示之化合物作為成分(D)。

【0075】 [化11]



【0076】 (式(D1)中，

R₅₀₁為氫原子或甲基；

R₅₀₂為經取代或未經取代之碳數1~30(較佳為1~20，再佳為1~12)之脂肪族烴基；

但，具有上述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物除外)

【0077】 脂肪族烴基較佳為烷基，更佳為碳數8以上(較佳為碳數8~24，更佳為碳數9~18)之直鏈烷基。

【0078】 於脂肪族烴基進行酯鍵結所得之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物中，(甲基)丙烯酸酯基可為2個以上(較佳為2個)。

於(甲基)丙烯酸酯基之數量為2個之情形時，脂肪族烴基較佳為伸烷

基，更佳為碳數8以上(較佳為碳數8~24，更佳為碳數9~18)之直鏈伸烷基。

【0079】 作為碳數8以上之烷基之具體例，可例舉：癸基、十二烷基(包括月桂基)、十三烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基(包括硬脂基)、二十烷基、三十烷基及四十烷基等。碳數8以上之烷基及伸烷基可為源自聚丁二烯或聚異戊二烯等聚合物之氫化物之烷基及伸烷基。作為碳數8以上之伸烷基之具體例，可例舉自上述烷基中去除氫原子所得之二價殘基。

【0080】 作為脂肪族烴基進行酯鍵結所得之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物之具體例，可例舉：(甲基)丙烯酸月桂酯(例如甲基丙烯酸1-月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸四十烷基酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯等。

又，可例舉：氫化聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯等具有氫化聚丁二烯骨架之丙烯酸系化合物或甲基丙烯酸系化合物、氫化聚異戊二烯二(甲基)丙烯酸酯等具有氫化聚異戊二烯骨架之丙烯酸系化合物或甲基丙烯酸系化合物、聚酯丙烯酸酯、及1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0081】 就耐熱性及防水性之觀點而言，經取代或未經取代之成環碳數6以上之脂環式烴基較佳為選自由經取代或未經取代之金剛烷基、經取代或未經取代之降萘基、經取代或未經取代之異萘基、及經取代或未經取代之二環戊基所組成之群中之1種以上之基。

【0082】 作為上述式(D1)之經取代或未經取代之成環碳數6以上之

關於作為X之碳數1~4之氧伸烷基，例如可例舉：氧亞甲基、氧伸乙基、氧伸丙基、氧伸丁基等。

【0086】 作為U之=O基係氧原子之雙鍵基，於式(I)~(IV)所表示之化合物之脂環式烴基中，能夠在可自同一碳原子去除2個氫原子之碳原子上去除2個氫原子後鍵結於該碳原子。

關於作為U之碳數1~4之烷基，可例舉：甲基、乙基、丙基(例如正丙基、異丙基)、丁基(例如正丁基、異丁基)等。

關於作為U之鹵素原子，可例舉：氟原子、溴原子、碘原子等。

【0087】 就耐熱性及防水性之觀點而言，X較佳為單鍵。

【0088】 作為經取代或未經取代之成環碳數6以上之脂環式烴基進行酯鍵結所得之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物，更佳為甲基丙烯酸金剛烷基酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸1-降萘酯、甲基丙烯酸1-異萘酯、或甲基丙烯酸1-二環戊酯，再佳為甲基丙烯酸1-金剛烷基酯、甲基丙烯酸1-降萘酯、甲基丙烯酸1-異萘酯。

【0089】 就提昇密接性及潤濕性之觀點而言，成分(D)亦可包含(經取代或未經取代之成環碳數6以上之脂環式烴基進行酯鍵結所得之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物以外之)丙烯酸、甲基丙烯酸、或者具有極性基之單官能之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物。

【0090】 作為極性基，可例舉：羥基、環氧基、縮水甘油醚基、四氫呋喃甲基、異氰酸基、羧基、烷氧基矽烷基、磷酸酯基、內酯基、氧雜環丁基、四氫吡喃基、及胺基等。

【0091】 作為具有極性基之單官能之(甲基)丙烯酸酯化合物之具體例，可例舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)

丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯(例如，商品名：4-HBA，日本化成股份有限公司製造)、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯(例如，商品名：CHMMA，日本化成股份有限公司製造)、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚(例如，商品名：4-HBAGE，日本化成股份有限公司製造)、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯、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鄰苯二甲酸、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯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、雙(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)磷酸酯、KAYAMER PM-2(商品名，日本化藥股份有限公司製造)、KAYAMER PM-21(商品名，日本化藥股份有限公司製造)、 γ -丁內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁基)酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁基)酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯等。

【0092】 就與基板之密接性之觀點而言，成分(D)較佳為具有縮水甘油基之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物。

【0093】 就調整黏度、調整硬化物硬度及抑制龜裂等之觀點而言，成分(D)亦可包含除上述以外之單官能之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物。

【0094】 作為成分(D)之除上述以外之單官能之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物，可例舉：(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、

(甲基)丙烯酸甲酯、丁氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

【0095】就抑制熱硬化時變色為黃色等之觀點而言，成分(D)之除上述以外之單官能之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物較佳為不含有脂肪族胺基甲酸酯結構(例如-NH-C(=O)-O-)。

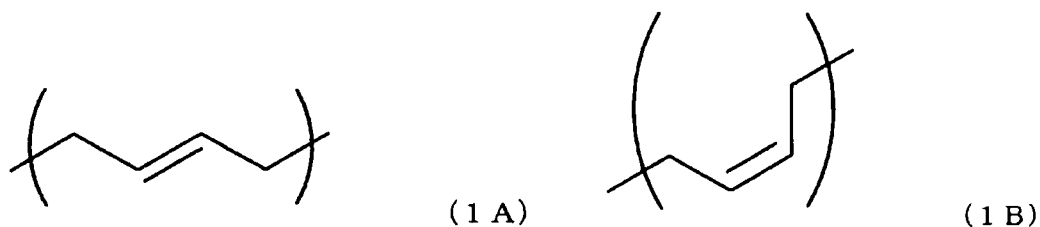
【0096】就機械強度及硬化速度之觀點而言，成分(D)亦可於不阻礙本發明之效果之範圍內，包含多官能(較佳為包括2~5個官能基)之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物。

【0097】作為成分(D)之多官能之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物，可例舉：三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧化脂肪族二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0098】就耐熱性之觀點而言，成分(D)之多官能之丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物較佳為不含有脂肪族胺基甲酸酯結構(例如-NH-C(=O)-O-)。

【0099】於一實施方式中，上述式(D1)所表示之化合物中不包含下述具有下述式(1A)所表示之結構單元及下述式(1B)所表示之結構單元之聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯。

【0100】 [化13]



【0101】 成分(D)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0102】 於含有成分(D)之情形時，以上述成分(B)以外(於包含下述成分(E)、成分(F)、及添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量%為基準(即，以成分(A)及成分(D)之合計100質量%(於包含成分(C)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量%)為基準)，成分(D)之含量(於組合2種以上之情形時為2種以上成分(D)之合計含量)較佳為1~80質量%，更佳為10~60質量%。

於處於上述範圍內之情形時，能夠維持成形性且提昇防水性及耐熱性。

【0103】 (成分(E))

本發明之熱硬化性組合物包含無機填充材作為成分(E)。藉此，能夠獲得阻燃性優異之成形體。

【0104】 成分(E)較佳為選自由氫氧化鎂及氫氧化鋁所組成之群中之1種以上，更佳為氫氧化鋁。

【0105】 成分(E)之平均粒徑較佳為0.05~100 μm，更佳為0.05~20 μm。

於處於上述範圍內之情形時，能夠抑制產生成形不良及不良品。

成分(E)之平均粒徑係使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置進行測定。

【0106】 成分(E)可為球狀，亦可為板狀。

【0107】 成分(E)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0108】 以成分(B)及成分(E)以外(於包含下述成分(F)、及添加劑

之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，成分(E)之含量較佳為40質量份以上250質量份以下，更佳為40質量份以上200質量份以下。

【0109】 (成分(F))

本發明之熱硬化性組合物亦可進而包含磷酸酯系阻燃劑作為成分(F)。藉此，能夠獲得阻燃性優異之成形體。

作為磷酸酯系阻燃劑之具體例，可例舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸甲酚基二苯酯、磷酸辛基二苯酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸二異丙基苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸三(異丙基苯基)酯、磷酸三萘酯、雙酚A雙(二苯基磷酸酯)、對苯二酚雙(二苯基磷酸酯)、間苯二酚雙(二苯基磷酸酯)、間苯二酚-二苯基磷酸酯、三氧基苯三磷酸酯、磷酸甲酚基二苯酯等。

亦可使用上述磷酸酯系阻燃劑之取代物、上述磷酸酯系阻燃劑之縮合物。

【0110】 作為磷酸酯系阻燃劑之市售品，例如可例舉：大八化學工業股份有限公司製造之TPP[磷酸三苯酯]、TXP[磷酸三(二甲苯)酯]、CDP[磷酸甲酚基二苯酯]、TCP[磷酸三甲酚酯]、CR-733S[間苯二酚雙(二苯基磷酸酯)]、CR741[酚A雙(二苯基磷酸酯)]、PX200[1,3-伸苯基-四

(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]、PX201[1,4-伸苯基-四(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]、PX202[4,4'-(伸聯苯基-四)2,6-二甲基苯基)磷酸酯]、ADEKA股份有限公司製造之FP2010、Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.製造之Reofos 35等。

【0111】 成分(F)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0112】 於含有成分(F)之情形時，以成分(B)、成分(E)、及成分(F)以外(於包含下述添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，成分(F)之含量較佳為1質量份以上50質量份以下，更佳為5質量份以上30質量份以下，再佳為10質量份以上25質量份以下。

【0113】 (添加劑)

本發明之熱硬化性組合物亦可於不阻礙本發明之效果之範圍內進而包含添加劑。作為添加劑，可例舉：抗氧化劑、耐光穩定劑、磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑、紫外線吸收劑、塑化劑、著色劑、抗靜電劑、潤滑劑、脫模劑、調平劑、消泡劑等。該等添加劑可使用公知者。

【0114】 作為抗氧化劑，可例舉：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。

【0115】 作為酚系抗氧化劑，可例舉：四[亞甲基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、 β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸硬脂酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)苯、三(3,5-二-

第三丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、三[(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基乙基]異氰尿酸酯、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、3,9-雙[1,1-二甲基-2- $\{\beta$ -(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、3,9-雙[2-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)-丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、三(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基苄基)異氰尿酸酯等，例如可使用：IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、IRGANOX 1330、IRGANOX 3114、IRGANOX 3125、IRGANOX 3790(以上為BASF公司製造)、CYANOX 1790(Cyanamid公司製造)、SUMILIZER BHT、SUMILIZER GA-80(以上為住友化學股份有限公司製造)等市售品(均為商品名)。

【0116】 作為磷系抗氧化劑，可例舉：亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯、2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚烯6-基]氧基]-N,N-雙[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚烯-6-基]氧基]-乙基]乙胺、環狀新戊烷四基雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯等，例如可使用：IRGAFOS 168、IRGAFOS 12、IRGAFOS 38(以上為BASF公司製造)、ADK STAB 329K、ADK STAB PEP36、ADK STAB PEP-8(以上為ADEKA股份有限公司製造)、Sandstab P-EPQ(Clariant公司製造)、Weston 618、Weston 619G、Weston 624(以上為GE公司製造)等市售品(均為商品名)。

【0117】 作為硫系抗氧化劑，可例舉：硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸二肉豆蔻酯、硫代二丙酸月桂基硬脂酯、季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)

等，例如可使用：DSTP「Yoshitomi」、DLTP「Yoshitomi」、DLTOIB、DMTP「Yoshitomi」(以上為API Corporation股份有限公司製造)、Seenox 412S(Shipro Kasei股份有限公司製造)、Cyanox 1212(Cyanamid公司製造)、SUMILIZER TP-D(住友化學股份有限公司製造)等市售品(均為商品名)。

【0118】 作為維生素系抗氧化劑，可例舉：維生素E、2,5,7,8-四甲基-2(4',8',12'-三甲基十三烷基)-6-色滿醇等，例如可使用IRGANOX E201(BASF公司製造)等市售品。

作為內酯系抗氧化劑，可使用日本專利特開平7-233160號公報、日本專利特開平7-247278號公報中所記載之內酯系抗氧化劑。又，亦可使用HP-136(商品名，BASF公司製造，化合物名：5,7-二-第三丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-苯并呋喃-2-酮)等。

【0119】 作為胺系抗氧化劑，可例舉：IRGASTAB FS 042(BASF公司製造)、GENOX EP(Crompton公司製造，化合物名：二烷基-N-甲基胺氧化物)等市售品(均為商品名)。

【0120】 抗氧化劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

於含有抗氧化劑之情形時，就不阻礙本發明之效果之觀點而言，以成分(B)、成分(E)、及成分(F)以外(於包含其他添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，抗氧化劑之含量較佳為0.001~20質

量份。

【0121】 作為光穩定劑(耐光穩定劑)，可使用紫外線吸收劑或受阻胺系光穩定劑等任意光穩定劑，較佳為受阻胺系光穩定劑。

作為受阻胺系光穩定劑之具體例，可例舉：ADK STAB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94(以上為ADEKA股份有限公司製造)、Tinuvin 123、144、440、662、765、770DF、Tinuvin XT 850 FF、Tinuvin XT 855 FF、Chimassorb 2020、119、944(以上為BASF公司製造)、Hostavin N30(Hoechst公司製造)、Cyasorb UV-3346、UV-3526(Cytec公司製造)、Uval 299(GLC公司製造)、Sanduvor PR-31(Clariant公司製造)等(均為商品名)。

【0122】 作為紫外線吸收劑之具體例，可例舉：Adekastab LA-31、Adekastab LA-32、Adekastab LA-36、Adekastab LA-29、Adekastab LA-46、Adekastab LA-F70、Adekastab 1413(以上為ADEKA股份有限公司製造)、Tinuvin P、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 213、Tinuvin 571、Tinuvin 765、Tinuvin 1577ED、Chimassorb 81、Tinuvin 120(以上為BASF公司製造)等。其中，較佳為BASF公司製造之Tinuvin系列，更佳為Tinuvin765。

【0123】 光穩定劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

於含有光穩定劑之情形時，就不阻礙本發明之效果之觀點而言，以成分(B)、成分(E)、及成分(F)以外(於包含其他添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計

100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，光穩定劑之含量較佳為0.001~20質量份。

【0124】 作為磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑，可例舉：

磷酸酯系阻燃劑以外之磷系阻燃劑；

鹵素系阻燃劑；

氮系化合物；

金屬氫氧化物；

矽酮系阻燃劑；

有機鹼金屬鹽；及

有機鹼土金屬鹽等。

【0125】 磷酸酯系阻燃劑以外之磷系阻燃劑例如可例舉不含有鹵素之磷系阻燃劑。

作為不含有鹵素之磷系阻燃劑，可例舉：不含鹵素之磷系阻燃劑、不含鹵素之有機磷系阻燃劑等。作為磷酸酯系阻燃劑以外之不含鹵素之有機磷系阻燃劑，可例舉：磷酸胺鹽、多磷酸銨等。

作為不含鹵素之磷系阻燃劑，可例舉紅磷等。

【0126】 作為磷酸胺鹽，可例舉：正磷酸胺鹽、焦磷酸鹽、縮合磷酸鹽等。

作為磷酸胺鹽之磷酸，可例舉：正磷酸(H_3PO_4)、焦磷酸、縮合磷酸等。

作為磷酸胺鹽之胺，可例舉：1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、脲、N,N'-二甲基

脲、硫脲、異三聚氰酸、伸乙脲、伸乙硫脲、乙內醯脲、六氫嘧啶-2-酮、乙二醯脲、丙二醯脲、三聚氰酸二醯胺、蜜瓜胺、蜜白胺、胍啞、胍吡啶、胍、伸乙基亞胺、吡咯啶、2-吡咯啶酮、3-吡咯啶酮、哌啶、嗎啉、硫代嗎啉、 α -哌啶酮、 β -哌啶酮、 γ -哌啶酮、哌啶、4-甲基哌啶、2-甲基哌啶、2,5-二甲基哌啶、2,3,5,6-四甲基哌啶、2-乙基哌啶、2,5-二乙基哌啶、三聚氰胺、胍胺、甲基胍胺、乙基胍胺、苯并胍胺、苄基胍胺、雙氰胺、1,3-二胺基苯、1,4-二胺基苯、2,4-二胺基甲苯、2,4-二胺基-6-嗎啉基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-硫代嗎啉基-1,3,5-三吡啶等。

【0127】 此處，縮合磷酸係指磷酸縮合3分子以上所得之多磷酸，可為三磷酸、四磷酸、四以上之磷酸之縮合體、該等之混合物。又，縮合磷酸主要為線狀結構但亦可包含分支狀結構及環狀結構。

【0128】 作為磷酸胺鹽之市售品，可例舉FP2050(ADEKA股份有限公司製造)等。

【0129】 多磷酸銨之多磷酸與上述縮合磷酸相同。

【0130】 作為多磷酸銨之市售品，可例舉：AP-422(Clariant公司製造)、TERRJU-S10(Budenheim公司製造)、TERRJU-S20(Budenheim公司製造)等。

【0131】 多磷酸銨由於容易受到水解，故亦可使用如下減少了水解之多磷酸銨：利用熱硬化性樹脂使多磷酸銨微膠囊化所得者、經三聚氰胺單體或其他含氮有機化合物進行被覆等處理所得者、利用界面活性劑或矽酮化合物進行處理所得者、於製造多磷酸銨之過程中添加三聚氰胺等使其難溶化所得者等。

作為上述降低了水解性之多磷酸銨之市售品，可例舉：AP-

462(Clariant公司製造)、TERRJU-C30(Budenheim公司製造)、TERRJU-C60(Budenheim公司製造)、TERRJU-C70(Budenheim公司製造)、TERRJU-C80(Budenheim公司製造)等。

【0132】就提昇阻燃性之觀點而言，磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑例如可例舉鹵素系阻燃劑。

【0133】作為鹵素系阻燃劑，可例舉：2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三吡啶、溴化環氧低聚物、伸乙基雙(五溴苯基)、伸乙基雙(四溴鄰苯二甲醯亞胺)、十溴二苯醚、四溴雙酚A、鹵化聚碳酸酯、鹵化聚碳酸酯(共)聚合物、鹵化聚碳酸酯或鹵化聚碳酸酯(共)聚合物之低聚物、鹵化聚苯乙烯、鹵化聚烯烴等。

【0134】又，作為鹵素系阻燃劑，可例舉溴系阻燃劑等。

就提昇阻燃性之觀點而言，較佳為包含溴系阻燃劑。

作為溴系阻燃劑，可例舉：三(三溴新戊基)磷酸酯、三-二溴丙基異氰尿酸酯等。

就提昇阻燃性之觀點而言，較佳為包含三(三溴新戊基)磷酸酯。

【0135】於無鹵素之用途之情形時，較佳為選擇鹵素系阻燃劑(例如溴系阻燃劑)以外之阻燃劑。

【0136】作為氮系化合物，可例舉：三聚氰胺、烷基或芳香族基取代三聚氰胺等。

【0137】作為金屬氫氧化物，可例舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋯、鹼性碳酸鎂($m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (例如 $m = 3 \sim 5$ ， $n = 3 \sim 7$))、白雲石、羥基錫酸鋅、氧化錫水合物、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。

【0138】 作為矽酮系阻燃劑，可例舉矽酮油、矽酮樹脂等，更具體而言，可例舉：含有烷氧基、環氧基等反應性基之特定結構之矽酮系化合物、或重複單元中之氧量不同之特定分子量之矽酮樹脂等(參照日本專利特開平6-306265號公報、日本專利特開平6-336547號公報、日本專利特開平8-176425號公報、日本專利特開平10-139964號公報等)。

【0139】 作為矽酮系阻燃劑，較佳為含官能基矽酮化合物、例如具有官能基之(聚)有機矽氧烷類。

【0140】 矽酮系阻燃劑通常為液態、或粉末等形態，較佳為於熔融混練中分散性良好之形態。例如可例舉室溫下之黏度為10~500,000 cst(厘司托克士)左右之液態矽酮系阻燃劑。

於矽酮系阻燃劑為含官能基矽酮化合物之情形時，即便為液態，亦能夠均勻地分散於阻燃性樹脂組合物中，並且減少於成形時滲出或滲出至成形體之表面之情況。

【0141】 作為有機鹼金屬鹽及有機鹼土金屬鹽，可例舉有機酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽等。

作為有機酸，可例舉：有機磺酸(例如甲磺酸)、有機羧酸等。作為鹼金屬，可例舉：鈉、鉀、鋰、銻等，作為鹼土金屬，可例舉：鎂、鈣、鋇、鋇等。

有機鹼金屬鹽及有機鹼土金屬鹽較佳為鈉之鹽、鉀之鹽、銻之鹽。有機酸亦可經氟、氯、溴等鹵素取代。

【0142】 上述有機鹼金屬鹽及有機鹼土金屬鹽中，較佳為全氟烷磺酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽。

【0143】 作為全氟烷磺酸，例如可例舉：全氟甲磺酸、全氟乙磺

酸、全氟丙磺酸、全氟丁磺酸、全氟甲基丁磺酸、全氟己磺酸、全氟庚磺酸、全氟辛磺酸等。

尤佳為使用該等之鉀鹽。

【0144】 作為有機磺酸，除上述全氟烷磺酸以外，還可例舉：2,5-二氯苯磺酸；2,4,5-三氯苯磺酸；二苯砒-3-磺酸；二苯砒-3,3'-二磺酸；萘三磺酸等。

【0145】 亦可使用芳香族乙烯系樹脂之芳香環中磺酸等經取代之樹脂(例如熱塑性樹脂)之鹼金屬鹽或鹼土類鹽作為阻燃劑。

作為芳香族乙烯系樹脂，例如可例舉聚苯乙烯、橡膠改性聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS樹脂(乙炔-丁二烯-苯乙烯共聚物)等具有苯乙烯結構之熱塑性樹脂，其中，較佳為使用聚苯乙烯。

【0146】 作為有機羧酸，例如可例舉：全氟甲酸、全氟甲烷羧酸、全氟乙烷羧酸、全氟丙烷羧酸、全氟丁烷羧酸、全氟甲基丁烷羧酸、全氟己烷羧酸、全氟庚烷羧酸、全氟辛烷羧酸等。

【0147】 又，作為磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑，

亦可例舉：硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸鋁、聚硼酸鈉等硼酸化合物；

氧化矽(二氧化矽)、合成非晶質氧化矽(二氧化矽)、矽酸鋁、矽酸鎂、矽酸鈣、矽酸鋯、矽藻土等矽化合物；

氧化鋁、氧化鎂、氧化鋇、氧化鈦、氧化鋅、氧化錫、氧化鋯、氧化鉬、鋯-鎢複合氧化物等金屬氧化物；及

膨脹性石墨等。

【0148】 關於膨脹性石墨，300℃下之膨脹度為185 cc/g以上，關於

粒徑，就抑制產生龜裂之觀點而言，較佳為22目殘留為5%以下之膨脹性石墨。

【0149】 磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0150】 於含有磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑之情形時，以成分(B)、成分(E)、及成分(F)以外(於包含其他添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，磷酸酯系阻燃劑以外之阻燃劑之含量為0.001~20質量份。

藉此，能夠提昇阻燃性。

【0151】 就對本發明之熱硬化性組合物賦予延展性效果之觀點而言，亦可調配塑化劑，塑化劑並無特別限定，例如，

作為鄰苯二甲酸酯系，可例舉：鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異壬酯(Phthalic Acid Diisononyl Ester)、鄰苯二甲酸二-十一烷基酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸丁苄酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、乙基鄰苯二甲醯基乙醇酸乙酯等，

作為偏苯三酸酯系，可例舉：偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、偏苯三酸三辛酯、偏苯三酸三異壬酯等，

作為脂肪族二元酸酯系，可例舉：己二酸二丁酯、己二酸二異丁

酯、己二酸雙(2-乙基己基)酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異癸酯、己二酸二辛酯、己二酸雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]酯、己二酸雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]酯、壬二酸雙(2-乙基己基)酯、癸二酸二丁酯、癸二酸雙(2-乙基己基)酯、丁二酸二乙酯等，

作為磷酸酯系，可例舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲酚基二苯酯、磷酸2-乙基己基二苯酯等，

作為蓖麻油酸酯系，可例舉：乙醯蓖麻油酸甲酯乙醯蓖麻油酸丁酯、乙醯化蓖麻油酸三甘油酯、乙醯化聚蓖麻油酸三甘油酯等，

作為聚酯系，可例舉：己二酸-1.3丁二醇系聚酯、己二酸-1.2丙二醇系聚酯等，

作為乙酸酯系，可例舉三乙酸甘油酯等，

作為磺醯胺系，可例舉正丁基苯磺醯胺等，

作為均苯四甲酸酯系，可例舉：均苯四甲酸四辛酯、均苯四甲酸四異壬酯等。

其中，較佳者為以鄰苯二甲酸酯系塑化劑、己二酸酯系塑化劑、及磷酸酯系塑化劑進行例舉，更佳為磷酸酯系塑化劑。

【0152】 關於塑化劑之含量，以成分(B)、成分(E)、及成分(F)以外(於包含其他添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，通常

為1~50質量份，較佳為10~35質量份，更佳為15~30質量份。

【0153】 塑化劑可單獨使用1種，或者亦可混合使用2種以上。

【0154】 作為脫模劑，可例舉內部脫模劑等。

作為內部脫模劑，並無特別指定，較理想為脂肪族化合物。

【0155】 用作內部脫模劑之脂肪族化合物之熔點較佳為處於-40°C~180°C之範圍內，再佳為處於-30°C~180°C之範圍內。藉由將脂肪族化合物之熔點設為-40°C以上，表現出良好之脫模性，而不會於硬化時發生氣化導致製品中產生氣泡等引起外觀不良。又，藉由將脂肪族化合物之熔點設為180°C以下，熔解性提昇，獲得良好之外觀及脫模性。

【0156】 作為脫模劑，例如可例舉：硬脂酸鎂、硬脂酸鋅。

【0157】 脫模劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0158】 於含有脫模劑之情形時，以成分(B)、成分(E)、及成分(F)以外(於包含其他添加劑之情形時為成分(B)、成分(E)、成分(F)、及添加劑以外)之成分之合計100質量份為基準(即，以成分(A)100質量份(於包含成分(C)之情形時為成分(A)及成分(C)之合計100質量份；於包含成分(D)之情形時為成分(A)及成分(D)之合計100質量份；於包含成分(C)及成分(D)之情形時為成分(A)、成分(C)、及成分(D)之合計100質量份)為基準)，脫模劑之含量為0.001~20質量份。

藉由脫模劑之含量處於上述範圍內，能夠保持模具形狀之轉印性及相對於熱之形狀穩定性，良好地表現出脫模性。

【0159】 本發明之熱硬化性組合物本質上包含成分(A)、成分(B)及成分(E)、以及任意添加之成分(C)、(D)、(F)及添加劑，亦可於不損及本發明之效果之範圍內，還包含不可避免之雜質。

亦可本發明之熱硬化性組合物之例如40重量%以上、95重量%以上、或99重量%以上或100質量%由
成分(A)、成分(B)及成分(E)、
成分(A)~成分(E)、
成分(A)~成分(F)、或
成分(A)、成分(B)及成分(E)、以及任意添加之成分(C)、(D)、(F)及添加劑所構成。

【0160】 [熱硬化性組合物之製造]

關於本發明之熱硬化性組合物，可將上述各成分以規定量比混合而製備。混合方法並無特別限定，可使用攪拌機(混合機)等任意公知方法。又，可於常溫、冷卻下、或加熱下，並於常壓、減壓下、或加壓下進行混合。

【0161】 [成形品之製造方法]

於本發明之成形品之製造方法中，包括：將上述熱硬化性組合物供給至柱塞內之步驟(供給步驟)；藉由上述柱塞，將所供給之上述熱硬化性組合物填充至具有成形品部(模腔)之模具之成形品部中之步驟(填充步驟)，該成形品部係表壓為-90 kPa以下(真空壓力10 kPa)、氧量為 $0.2 \times$ 模腔體積/22.4 mol以下、或表壓為-90 kPa以下(真空壓力10 kPa)且氧量為 $0.2 \times$ 模腔體積/22.4 mol以下；及於上述成形品部內，對所填充之熱硬化性組合物進行熱硬化之步驟(硬化步驟)。

於本發明之成形品之製造方法中，亦可包括將經熱硬化之熱硬化樹脂自上述成形品部(模腔)中擠出之步驟(脫模步驟)。

【0162】 於本發明之方法中，就防止僅填充熱硬化性組合物中之樹

脂成分之觀點而言，較佳為LTM(Liquid Transfer Molding，液體轉移成形)成形等轉移成形、壓縮成形或LIM成形(Liquid Injection Molding，液體射出成形)等射出成形。亦可進行預聚合。

【0163】藉由使用上述熱硬化性組合物，於向模具內施加壓力進行填充之情形時，又，於填充後過度施加保壓之情形時，即便為1 μm 之間隙，熱硬化性組合物亦能夠填充。

【0164】於轉移成形中，可使用轉移成形機(例如液態轉移成形機G-Line)，例如以鎖模力5~20 kN、成形溫度60~190 $^{\circ}\text{C}$ 且成形時間30~500秒、較佳為成形溫度70~180 $^{\circ}\text{C}$ 且成形時間30~180秒進行成形。

亦可例如於150~185 $^{\circ}\text{C}$ 下進行後硬化0.5~24小時。

【0165】於液態射出成形中，例如可使用液態熱硬化性樹脂射出成形機LA-40S，例如以鎖模力10 kN~40 kN、成形溫度60~190 $^{\circ}\text{C}$ 且成形時間30~500秒、較佳為成形溫度70~180 $^{\circ}\text{C}$ 且成形時間20~180秒進行成形。

【0166】上述成形機較佳為具備柱塞、及具有成形品部之模具。上述成形機再佳為具備截流噴嘴。

【0167】圖1係表示能夠於本發明之成形品之製造方法中實施射出成形方法之成形機之填充裝置之一實施方式的圖。

圖1之成形機係具有將熱硬化性組合物擠出至模具中之柱塞機構之射出成形機，且具備圖1所示之具有柱塞11之填充裝置10、及圖2(A)所示之具備模腔21之模具20，並具備作為連接於用以對模具20內之模腔21進行脫氣之細孔之脫氣機構的減壓裝置、作為連接於模具20之加熱機構之加熱裝置、及冷卻裝置，雖對此省略圖示。成形材料係本發明之熱硬化性組合

物。

作為另一實施方式，上述成形機亦可具備作為連接於用以使模具內之模腔由惰性氣體置換之細孔之機構的惰性氣體置換裝置。

【0168】 作為填充裝置10，可使用具有公知之柱塞之填充裝置。通常，如圖1所示，具有柱塞11之填充裝置10具備進料部及止回防止功能，藉由使該止回防止閥12(止回防止閥亦可為螺旋形狀)前後移動，將自未圖示之投入口投入之材料進料、攪拌及混合，但於本實施方式中，由於投入作為均勻液體之熱硬化性組合物，故亦可不進行攪拌及混合。

【0169】 於藉由柱塞填充至模腔之步驟中，較佳為經由溫度控制於50℃以下之流動通路，將熱硬化性組合物填充至模具內之模腔。於使用圖2所示之裝置實施本發明之成形方法之情形時，上述流動通路對應於填充裝置10中之熱硬化性組合物之流動路徑(未圖示)及模具20中之導入通路。

【0170】 於本發明之方法中，較佳為具有澆口系統，該澆口系統係於藉由柱塞將填充於柱塞內之熱硬化性組合物填充至模具內之模腔之步驟中，阻斷對於柱塞及模腔間之流路(流動通路)部之硬化液之流動及熱之交換。以下，使用圖2，對本發明之成形方法進行說明。

於使用圖2所示之裝置實施本發明之方法之情形時，例如針223及開口部222對應於上述澆口系統。如上所述，藉由針223移動至可動模具23側，將開口部222封閉，導入通路221於加熱部22A之近前被切斷，已導入至導入通路221之熱硬化性組合物停留於冷卻部22B內，從而能夠阻斷熱硬化性組合物之流動及熱之交換。作為能夠阻斷熱硬化性組合物之流動及熱之交換之系統，有閥門澆口系統或截流噴嘴系統等。

加熱裝置係加熱部22A及對可動模具23進行加熱之裝置。藉由該等

之加熱，能夠使模腔內之溫度(亦稱為「模腔溫度」)成為規定溫度。於本發明之方法中，較佳為，使構成模腔部之模具232之溫度成為40°C以上150°C以下。

冷卻裝置係對熱硬化性組合物之流動通路進行冷卻之裝置。具體而言，較佳為將填充裝置10及模具20之冷卻部22B冷卻至10°C以上50°C以下。

再者，於射出成形之情形時，圖1之針(未圖示)與圖2之針223對應，圖1之流動路徑(未圖示)與圖2之導入通路221對應。

【0171】 圖1中示出供給步驟。

於轉移成形或壓縮成形之情形時，例如可藉由使用注射器等供給裝置(未圖示)，將適量之材料插入至柱塞11，而進行計量。

於進行射出成形之情形時，將熱硬化性組合物自未圖示之投入口注入至圖1所示之填充裝置10中。所投入之熱硬化性組合物被擠出至止回防止閥12中，繼而藉由柱塞11計量規定量。計量結束後或射出前，止回防止閥12前進，具有成為柱塞11動作時之止回閥之功能。於此期間，流動通路由冷卻裝置冷卻，故熱硬化性組合物順利地流動而不會硬化。

【0172】 填充步驟例如示於圖2(B)中。

將熱硬化性組合物注入至模腔中時，較佳為，藉由設置使模腔內之空氣逸出之排氣孔，或具備連接於如圖2之減壓管240之減壓裝置而能夠對模腔內減壓之細孔，而預先對模腔內進行減壓。原因在於，於將熱硬化性組合物注入至模腔中並完全填充之過程中，排氣孔使模腔內之空氣逸出，且藉由模腔內減壓為不存在空氣之狀態，能夠使模腔內完全由熱硬化性組合物填充。於無該機構之情形時，較佳為具有於材料填充時使模腔內

之空氣釋放出之機構(例如排氣孔機構)。

就防止硬化不良之觀點而言，較佳為，將熱硬化性組合物注入至模腔內時之模腔內之表壓為-90 kPa以下(真空壓力10 kPa)、模腔內之氧量為 $0.2 \times \text{模腔體積} / 22.4 \text{ mol}$ 以下、或表壓為-90 kPa以下(真空壓力10 kPa)且模腔內之氧量為 $0.2 \times \text{模腔體積} / 22.4 \text{ mol}$ 以下。

使模腔內之氧量成為 $0.2 \times \text{模腔體積} / 22.4 \text{ mol}$ 以下之方法較佳為藉由如下方式實現，即，藉由連接於用以使模具內之模腔進行脫氣之細孔之減壓裝置進行脫氣，及藉由連接於用以使模具內之模腔置換為惰性氣體之細孔之惰性氣體置換裝置進行惰性氣體之置換。

又，對模腔內進行減壓之方法較佳為無澆道。

於將熱硬化性組合物成形時，首先使可動模具23接近固定模具22，進行鎖模(圖2(A))。於可動模具23之彈性構件238抵接於固定模具22之彈性構件224之位置，暫時使可動模具23之移動停止。

【0173】 熱硬化性組合物向模腔之填充較佳為藉由如下方式進行：打開澆口系統之澆口(使針223向固定模具22側移動)，將熱硬化性組合物填充至模具內之模腔21中。設置於可動模具23及固定模具22之加熱部22A始終進行加溫，而模腔溫度設定為例如50°C以上，較佳為50°C以上150°C以下，尤佳為50°C以上120°C以下。

再者，於使用射出成形機之情形時，開始自射出部向模腔注入時，打開截流噴嘴(視情形有時為閥門澆口)之噴嘴，使射出部之柱塞可動，而將熱硬化成分注入至模腔內。於使用轉移成形機之情形時，自柱塞內至模腔部均進行硬化，故只要材料能夠流動至模腔即可，亦可不阻斷熱之交換。

【0174】 硬化步驟例如示於圖2(C)中。

若熱硬化性組合物向模腔21之填充完成，則同時開始熱硬化性組合物之硬化，但為了提昇成形品之轉印性，較佳為施加規定壓力進行硬化。即，較佳為將柱塞11加壓至1.0 MPa以上30 MPa以下之狀態。將為了提昇轉印性而對熱硬化性組合物施加之該壓力稱為保壓。

硬化步驟較佳為，於熱硬化開始後、硬化完成前進行保壓(提高施加於熱硬化性組合物之壓力)，並於保壓後關閉澆口系統之澆口而進行熱硬化。具體而言，澆口之關閉方法係使針223前進而將開口部222封閉。於成形過程中，使冷卻裝置作動，而將熱硬化性組合物之流動通路全域、即成形機之填充裝置10及設置於模具20之固定模具22之冷卻部22B冷卻。此時，流動通路全域較佳為維持於10°C以上50°C以下，尤佳為設定為30°C以下。

【0175】 以下，對藉由柱塞11進行之保壓、及保壓開始之時點進行說明。圖3係表示本實施方式中的熱硬化性組合物之黏度與時間之關係之圖。於圖3中，將材料注入至模腔後至填充完成前之期間P1相當於對材料施加熱而硬化開始前之誘導期。硬化步驟分為2階段，即，施加熱而材料開始硬化後直至達到硬化為止之期間之硬化初期P2、及硬化完成之硬化後期P3。熱硬化性組合物之黏度於誘導期P1，保持低黏度而無變化，於硬化初期P2，自低黏度至高黏度，表現出明顯之黏度變化，於硬化後期P3，於高黏度之狀態下緩慢上升。

【0176】 於硬化初期P2，熱硬化性組合物不僅產生自液體變成固體之黏度變化，而且亦產生體積變化，由此發生收縮。因此，於實際之成形中，若不對熱硬化性組合物施加壓力，則成形品之轉印性會變差。為了改

善轉印性，較佳為，對熱硬化性組合物施加壓力(保壓)，使熱硬化性組合物與模具20密接並且自澆口部分填補熱硬化性組合物。

然而，於本實施方式之熱硬化性組合物中，若於低黏度之狀態下施加壓力，則有如下擔憂：發生材料自固定模具22與可動模具23之間隙漏出並硬化之(毛邊)不良現象、或因熱硬化性組合物滲透至擠出銷周圍之間隙等引起之擠出銷之動作不良等。另一方面，即便在硬化初期P2黏度變高之狀態、或於硬化後期P3之狀態下施加壓力，由於熱硬化性組合物之黏度較高，故無法進行壓縮變形從而無法提昇轉印性。因此，為了獲得轉印性較高之成形品，較佳為使保壓開始之時點(保壓開始時刻T)與自硬化步驟之誘導期P1向硬化初期P2移行之時點一致。

【0177】 此處，只要能檢測出模腔21內之熱硬化性組合物之黏度，便能夠確定保壓開始時刻T。

本實施方式中之熱硬化性組合物於硬化初期P2增黏同時開始收縮，故較佳為檢測出開始收縮之時間。藉此，能夠適當地確定保壓開始時刻T。

【0178】 於硬化步驟中，藉由在上述條件下進行保壓，能夠防止成形品之縮痕或應變，從而提昇轉印性。

於一定時間之保壓完成後，如圖2(C)所示，使針223前進，將開口部222閉合，並加熱一定時間使熱硬化性組合物完全硬化，以免產生未硬化部分。

此處，使柱塞11前進而將熱硬化性組合物填充至模具20之模腔21內，將填充所需之時間設為 t_1 。若填充完成，則柱塞11停止。又，若熱硬化性組合物開始硬化，則同時熱硬化性組合物發生收縮，故填充步驟完成

後停止之柱塞11再次開始前進。將自填充步驟完成至因收縮而柱塞11再次開始前進為止所需之時間設為 t_2 。將進一步進行加熱而使熱硬化性組合物完全硬化所需之時間設為 t_3 ，於此情形時， $t_1 + t_2 + t_3$ (填充步驟及熱硬化步驟所需之合計時間)較佳為設為0.2分鐘～3分鐘。再佳為0.2分鐘～2分鐘。於0.2分鐘以下之情形時，有產生未硬化部分之虞，於3分鐘以上之情形時，就量產性之觀點而言欠佳。

【0179】 脫模步驟例如示於圖2(D)中。

藉由使可動模具23自固定模具22分離，能夠將模腔內之硬化物取出。於脫模性較差之情形時，可適當將頂出機構設置於模具內。

【0180】 本發明之硬化物可使用上述熱硬化性組合物來製作。

本發明之硬化物較佳為成形品。

【0181】 就防止伴隨著基板變形而密封材破損、防止伴隨著基板變形而產生龜裂、以及吸收振動之衝擊之觀點而言，本發明之硬化物較佳為較為柔軟。於本發明之硬化物中，硬度較佳為較低，以依照JIS K7215之A型硬度計之硬度計，較佳為20～80，更佳為20～70。

【0182】 本發明之硬化物例如適宜用作電路裝置之密封、電路基板之密封等。使用本發明之硬化物之電路裝置、電路基板之防水性、水蒸氣阻隔性、及阻燃性優異。

實施例

【0183】 以下例舉本發明之實施例，更詳細地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

【0184】 實施例1～11及比較例1～18

(熱硬化性組合物之製備)

以表1及2所示之調配量調配成分(A)、成分(A')、成分(B)、成分(D)、成分(E)、及成分(F)，而製備各熱硬化性組合物。於表1及2中，成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)之調配量表示以成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)之調配量之合計100質量%為基準的成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)各自之調配量(質量%)。

【0185】 於表1及2中，成分(B)之調配量係以成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)之調配量之合計100質量份為基準，以質量份表示。

【0186】 於表1及2中，成分(E)之調配量係以成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)之調配量之合計100質量份為基準，以質量份表示。

【0187】 於表1及2中，成分(F)之調配量係以成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)之調配量之合計100質量份為基準，以質量份表示。

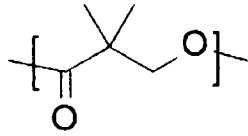
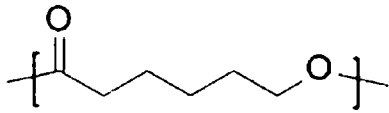
【0188】 具體而言，熱硬化性組合物之製備係首先分別計量成分(A)(或成分(A'))、及成分(D)，並將該等混合、攪拌。繼而，計量並添加成分(B)、成分(E)、及成分(F)，最後進行攪拌而製成熱硬化性組合物。

作為攪拌裝置，使用能夠藉由自轉及公轉進行攪拌之攪拌裝置。關於轉速，設為自轉1000 rpm，且設為公轉2000 rpm。旋轉時間設為1分鐘。

【0189】 使用以下化合物作為成分(A)。

A1：CN2283(聚酯二丙烯酸酯，Arkema公司製造；具有下述2個式子所表示之結構單元之聚合物)

【0190】 [化14]



【0191】 使用以下化合物作為成分(A')。

A'1：KE-200(信越化學工業股份有限公司製造，矽酮材料)

A'2：KE-1282-A/B(信越化學工業股份有限公司製造，矽酮材料)

A'3：KE-1012-A/B(信越化學工業股份有限公司製造，矽酮材料)

A'4：SU-2180A/B(Sanyu Rec Co., Ltd製造，胺基甲酸酯材料)

A'5：UF-705A/B(Sanyu Rec Co., Ltd製造，胺基甲酸酯材料)

A'6：SU-3900A/B(Sanyu Rec Co., Ltd製造，胺基甲酸酯材料)

A'7：Light acrylate PBD-A(共榮社化學股份有限公司製造，聚丁二烯丙烯酸酯材料)

【0192】 使用以下化合物作為成分(D)。

D1：SR423(Arkema公司製造，甲基丙烯酸異苜酯)

D2：A-DOD-N(新中村化學工業股份有限公司製造，1,10-癸二醇二丙烯酸酯)

D3：Lightester L(共榮社化學股份有限公司製造，甲基丙烯酸1-月桂酯)

D4：Blemmer GH(日油股份有限公司製造，甲基丙烯酸縮水甘油酯)

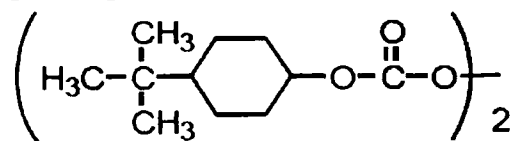
D5：Lightester IB-X(共榮社化學股份有限公司製造，甲基丙烯酸1-異苜酯)

【0193】 使用以下化合物作為成分(B)。

B1：PEROYL TCP(日油股份有限公司製造，下述式所表示之化合

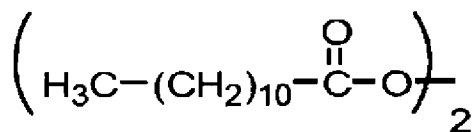
物)

[化15]



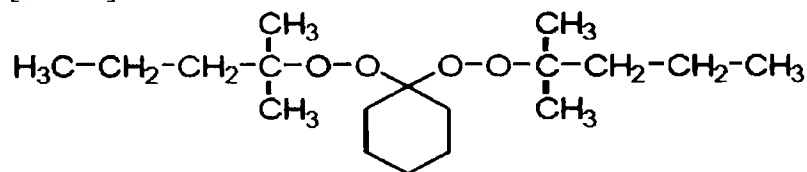
【0194】 B2：PEROYL L(日油股份有限公司製造，下述式所表示之化合物)

[化16]



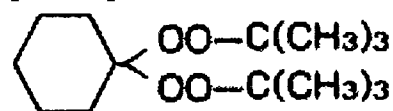
【0195】 B3：Perhexa HC(日油股份有限公司製造，下述式所表示之化合物)

[化17]



【0196】 B4：Luperox 331(ARKEMA Yoshitomi股份有限公司製造，下述式所表示之化合物)

[化18]



【0197】 使用以下化合物作為成分(E)。

E1：KISUMA5A(協和化學工業股份有限公司製造，氫氧化鎂，平均粒徑：0.8 μm，形狀：球形)

E2：KISUMA5B(協和化學工業股份有限公司製造，氫氧化鎂，平均粒徑：0.8 μm，形狀：球形)

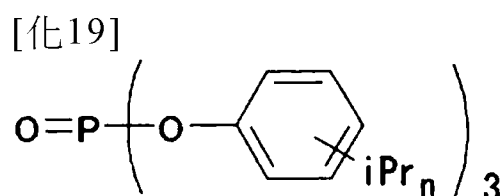
E3：BW103(日本輕金屬股份有限公司製造，氫氧化鋁，平均粒徑：10 μm，形狀：球形)

E4：BF103(日本輕金屬股份有限公司製造，氫氧化鋁，平均粒徑：1 μm，形狀：球形)

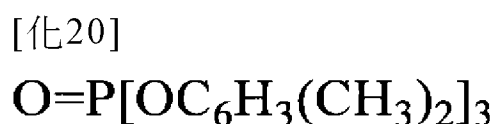
【0198】對於成分(E)，平均粒徑係藉由雷射繞射式粒度分佈測定裝置進行測定。

【0199】使用以下化合物作為成分(F)。

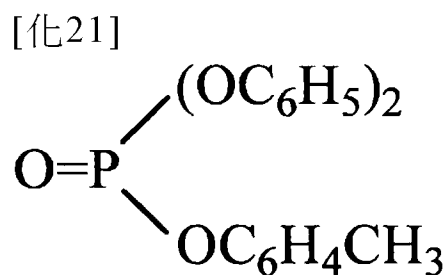
F1：Reofos 35(Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.製造，下述式所表示之化合物)



【0200】F2：TXP(大八化學工業股份有限公司製造，下述式所表示之化合物)

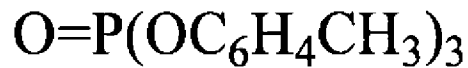


【0201】F3：CDP(大八化學工業股份有限公司製造，下述式所表示之化合物)



【0202】F4：TCP(大八化學工業股份有限公司製造，下述式所表示之化合物)

[化22]



【0203】 (熱硬化性組合物之黏度測定)

對於所獲得之熱硬化性組合物，基於JIS K7117-2，使用黏彈性測定裝置Physica MCR301(Anton Paar公司製造)，以下述條件，於剪切速度 10 s^{-1} 下測定黏度。

將結果示於表1及2中。

測定法：圓筒型旋轉黏度測定法

溫度： 25°C

剪切速度區域： 10 s^{-1}

【0204】 (成形品1之製造)

對於上述熱硬化性組合物，以如下條件進行LIM成形(Liquid Injection Molding)，獲得成形品(硬化物)1。

成形中使用如下模具，該模具具有寬度 10 mm 、長度 50 mm 、厚度 1 mm 之模腔尺寸，且於流動末端部具有寬度 5 mm 、長度 10 mm 、厚度 0.03 mm 之排氣孔部。

【0205】 LIM成形係以如下條件進行。

成形機：液態熱硬化性樹脂射出成形機LA-40S(Sodick Co., Ltd製造)

成形機之柱塞之計量： 1.1 g

低溫部之流路溫度： 15°C

流路及熱阻斷方法：使用截流噴嘴

高溫部之流路溫度及模腔溫度：表1及2所示之溫度

填充時壓力： 10 MPa 以下

保壓時間：15秒

保壓時壓力：15 MPa

硬化時間：表1及2所示之時間

【0206】 (流動通路中之液體洩漏之評價)

於上述成形品1之製造時之熱硬化性組合物之填充中，藉由目視，確認於成形機射出噴嘴與模具相接之部分(澆道襯套)或模具分模面有無液體洩漏。將未發生液體洩漏之情形設為「無」。將發生液體洩漏之情形設為「有」。

【0207】 (成形性之評價)

關於上述成形品1之製造時之硬化時間，將以未達3分鐘便硬化之情形設為○，將以3分鐘以上且未達60分鐘硬化之情形設為△，將以60分鐘以上且未達120分鐘硬化之情形設為×，將以120分鐘以上硬化之情形設為××。

【0208】 (填充性之評價)

於上述成形品1之製造時之熱硬化性組合物之填充中，藉由目視確認填充性。將未產生空隙且未產生未填充部分之情形設為○。將產生空隙或未填充部分之情形設為△。將產生空隙且產生未填充部分之情形設為×。

【0209】 (硬度之測定)

對於上述成形品1，使用AskerP2-A型(高分子計器股份有限公司製造)，並依照JIS K7215測定A型硬度計之硬度(無單位)。表中，「-」表示未進行測定。

將結果示於表1及2中。

【0210】 (成形品2之製造)

除使用以下模具以外，以與成形品1之製造同樣之方式製造成形品。

將所獲得之成形品設為成形品2。

模具使用具有縱50 mm、橫50 mm、厚度2 mm之模腔尺寸者。

【0211】 (水蒸氣透過性之評價)

對於上述成形品2，依照JIS K7129之B法評價水蒸氣透過性。將所獲得之值為 $30 \text{ g/m}^2 \cdot 1\text{天}$ 以下之情形設為○。將超過 $30 \text{ g/m}^2 \cdot 1\text{天}$ 之情形設為×。

將結果示於表1及2中。

【0212】 (成形品3之製造)

除使用以下模具以外，以與成形品1之製造同樣之方式製造成形品。將所獲得之成形品設為成形品3。

模具使用具有縱125 mm、橫13 mm、厚度3 mm之模腔尺寸者。

【0213】 (阻燃性1之評價)

對於上述成形體3，使用阻燃性評價試驗機(Atlas公司製造，HVUL 塑膠UL(Underwriters Laboratories Inc.，美國保險商實驗室)燃燒測試腔室)，並依照UL94標準進行垂直燃燒試驗(UL94試驗)。具體而言，對5個試驗片，分別基於第1次與第2次之燃燒時間、及棉有無著火等進行判定。此處，將第一次之殘焰時間為10秒以下且5片之合計殘焰時間為50秒以下之情形設為○。將第一次之殘焰時間超過10秒之情形或5片之合計殘焰時間超過50秒之情形設為×。

【0214】 (阻燃性2之評價)

對於上述成形體3，使用阻燃性評價試驗機(Atlas公司製造，HVUL 塑膠UL燃燒測試腔室)，並依照UL94標準進行垂直燃燒試驗(UL94試驗)。具體而言，對5個試驗片，分別根據第1次與第2次之燃燒時間、及棉有無著火等，並依照UL94標準以阻燃性之等級進行判定。判定為V-0等級

之情形設為○，判定為V-1、V-2、或Not等級之情形設為×。表中，「-」表示未進行測定。

將結果示於表1及2中。

【0215】 [表1]

		實施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
成分(A)	A1	100	80	70	60	60	80	80	60	60	60	60
成分(A')	A'1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分(B)	B1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	B2	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	B3	1	-	1	-	1	-	-	1	1	1	1
	B4	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
成分(E)	E1	200	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	-	150	-	-	-	-	
	E3	-	100	120	-	-	-	-	-	-	-	
	E4	-	-	-	100	120	-	-	100	100	100	100
成分(F)	F1	-	-	-	-	-	50	50	10	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	20	15	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
成分(D)	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	10	-	-	10	-	10	10
	D3	-	20	30	40	30	20	20	30	30	30	30
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
硬化時間(分鐘)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
熱硬化性組合物之黏度(Pa · s)	10 s ⁻¹	550	0.92	0.83	1.00	0.91	31	72	0.60	0.66	0.63	0.63
流動通路中之液體洩漏		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
高溫部之流路溫度及模腔溫度(°C)		130	120	120	140	130	120	120	130	130	130	130
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
填充性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬度		65	45	50	40	55	40	45	40	45	45	45
水蒸氣透過性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
阻燃性1		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
阻燃性2		-	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○

【0216】 [表2]

		比較例																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
成分	A1	100	80	70	70	90	70	70	40	70	60	-	-	-	-	-	-	-	100	
成分	A'1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
	A'2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	
	A'3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	
	A'4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	
	A'5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	
	A'6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	A'7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
成分	B1	-	1	-	-	1	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	B2	1	-	-	0.8	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	B3	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	B4	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
成分	E1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	E2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	E3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	E4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
成分	F1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	F2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
成分	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	D2	-	-	-	-	-	-	-	20	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	
	D3	-	-	-	-	10	30	-	20	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	
	D4	-	-	-	-	-	-	-	20	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	
	D5	-	20	30	30	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
硬化時間 (分鐘)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4210	120	30	60	180	120	2	120	
熱硬化性 組合物之 黏度 (Pa·s)	10 s ⁻¹	0.1	0.06	0.04	0.04	0.07	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	2.80	2.10	0.90	1.10	2.40	6.40	4.50	0.10	
流動通路 中之液體 洩漏		無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無	無	無	無	無	無	無	
高溫部之 流路溫度 及模腔溫 度(°C)		90	90	130	120	90	90	90	120	120	90	50	90	110	80	80	80	90	160	
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	××	××	△	×	××	××	○	××	
填充性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	×	
硬度		30	50	70	70	25	20	40	35	55	50	25	10	-	50	40	70	50	30	
水蒸氣透 過性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○	○	×	
阻燃性1		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	
阻燃性2		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	

【0217】 關於實施例1~11之熱硬化性組合物，獲得填充性良好、

於短時間內硬化且水蒸氣透過性及阻燃性1亦良好之成形品。

另一方面，相較於實施例1~11，比較例11~16及18之熱硬化性組合物之硬化更耗費時間。又，相較於實施例1~11，比較例1~10及17~18之熱硬化性組合物之阻燃性1欠佳。進而，實施例1~11中，氫氧化鎂之含量較多之實施例7以及使用氫氧化鋁之實施例2~5及8~11於阻燃性2中，判定為UL94標準中之V-0等級。

【0218】 上述中對本發明之若干實施方式及/或實施例進行了詳細說明，但業者容易於不實質上脫離本發明之新穎之教導及效果之情況下，對該等作為例示之實施方式及/或實施例施加諸多變更。因此，該等諸多變更包含於本發明之範圍內。

援引本說明書所記載之文獻、及作為本申請案之巴黎公約之優先權之基礎之申請案之全部內容。

【符號說明】

【0219】

10:填充裝置

11:柱塞

12:止回防止閥

20:模具

21:模腔

22:固定模具

22A:加熱部

22B:冷卻部

23:可動模具

221:導入通路

222:開口部

223:針

224:彈性構件

232:模具

238:彈性構件

240:減壓管

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

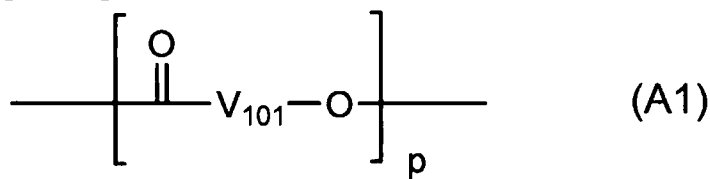
一種熱硬化性組合物，其包含：

(A)具有下述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)熱聚合起始劑、及

(E)無機填充材，

[化23]



(式(A1)中，

V_{101} 為經取代或未經取代之成環碳數6~12之二價芳香族烴基、經取代或未經取代之成環碳數5~12之二價脂環式烴基、經取代或未經取代之碳數2~30之二價脂肪族烴基；

p 表示平均結構單元數；

於 p 為2以上時，2個以上之 V_{101} 彼此可相同亦可不同)。

【請求項2】

如請求項1之熱硬化性組合物，其中上述成分(A)之基於JIS K7117-2測得之於25°C、10 s⁻¹之剪切速度下的黏度為0.001 Pa·s以上80 Pa·s以下。

【請求項3】

如請求項1或2之熱硬化性組合物，其中上述成分(E)為選自氫氧化鎂及氫氧化鋁所組成之群中之1種以上。

【請求項4】

如請求項1或2之熱硬化性組合物，其中上述成分(E)為氫氧化鋁。

【請求項5】

如請求項1或2之熱硬化性組合物，其中以上述成分(B)及上述成分(E)以外之成分之合計100質量份為基準，上述成分(E)之含量為40質量份以上250質量份以下。

【請求項6】

如請求項1或2之熱硬化性組合物，其進而包含(F)磷酸酯系阻燃劑。

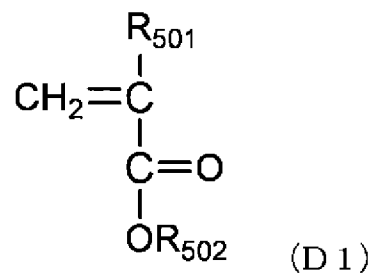
【請求項7】

如請求項6之熱硬化性組合物，其中以上述成分(B)、上述成分(E)、及上述成分(F)以外之成分之合計100質量份為基準，上述成分(F)之含量為1質量份以上50質量份以下。

【請求項8】

如請求項1或2之熱硬化性組合物，其進而包含(D)下述式(D1)所表示之化合物，

[化24]



(式(D1)中，

R₅₀₁為氫原子或甲基；

R₅₀₂為經取代或未經取代之碳數1~30之脂肪族烴基；

但，具有上述式(A1)所表示之結構單元之二(甲基)丙烯酸酯化合物除外)。

【請求項9】

如請求項1或2之熱硬化性組合物，其基於JIS K7117-2測得之於25°C、10 s⁻¹之剪切速度下的黏度為0.001 Pa·s以上600 Pa·s以下。

【請求項10】

一種成形品之製造方法，其包括如下步驟：將如請求項1至9中任一項之熱硬化性組合物供給至柱塞內；

藉由上述柱塞，將所供給之上述熱硬化性組合物填充至模具之成形品部中，該模具之成形品部係表壓為-90 kPa以下(真空壓力10 kPa)、氧量為0.2×模腔體積/22.4 mol以下、或表壓為-90 kPa以下(真空壓力10 kPa)且氧量為0.2×模腔體積/22.4 mol以下；及

於上述成形品部內，對所填充之熱硬化性組合物進行熱硬化。

【請求項11】

如請求項10之成形品之製造方法，其中構成上述成形品部之模具部分之溫度為40～150°C。

【請求項12】

如請求項10或11之成形品之製造方法，其中於上述柱塞及上述成形品部之間具有溫度控制於50°C以下之流動通路，經由上述流動通路進行上述填充。

【請求項13】

如請求項12之成形品之製造方法，其中於上述流動通路中，具有阻斷上述熱硬化性組合物之流動及熱之交換之澆口系統。

【請求項14】

如請求項13之成形品之製造方法，其中藉由打開上述澆口系統之澆

□而進行上述填充，且

於上述熱硬化步驟中，進行保壓，並於上述保壓後，關閉上述澆口系統之澆口而完成熱硬化。

【請求項15】

如請求項10或11之成形品之製造方法，其中以0.2~3分鐘進行上述填充步驟及上述熱硬化步驟。

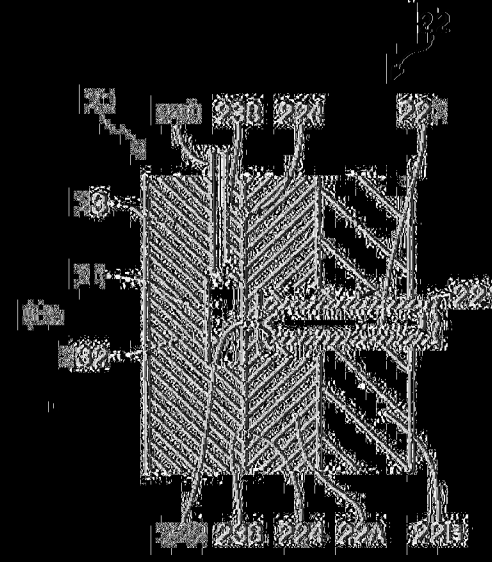
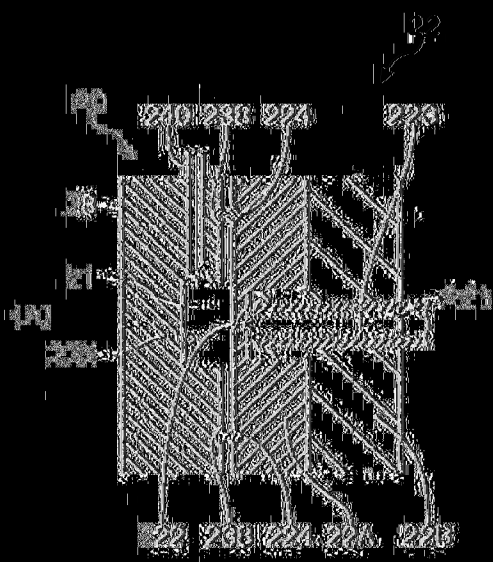
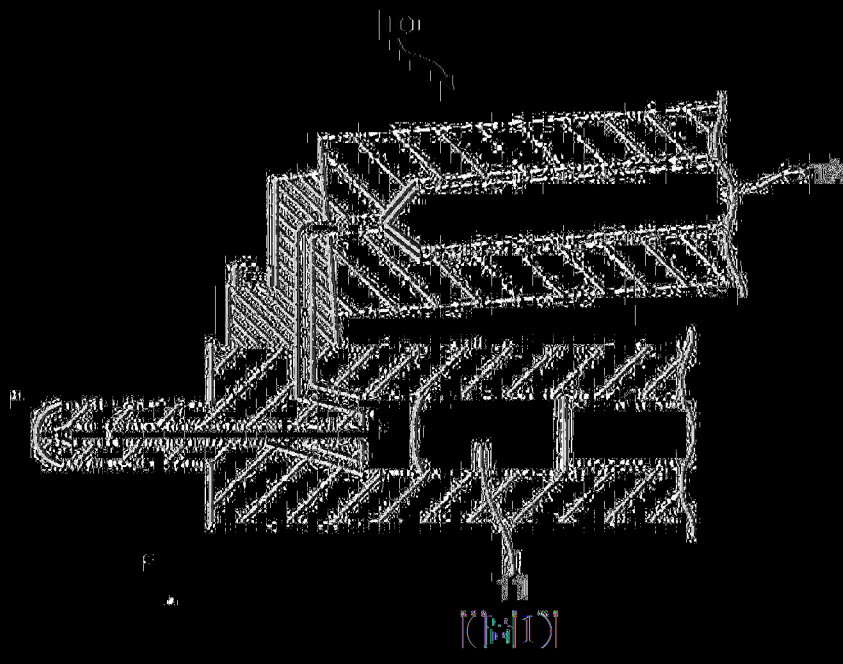
【請求項16】

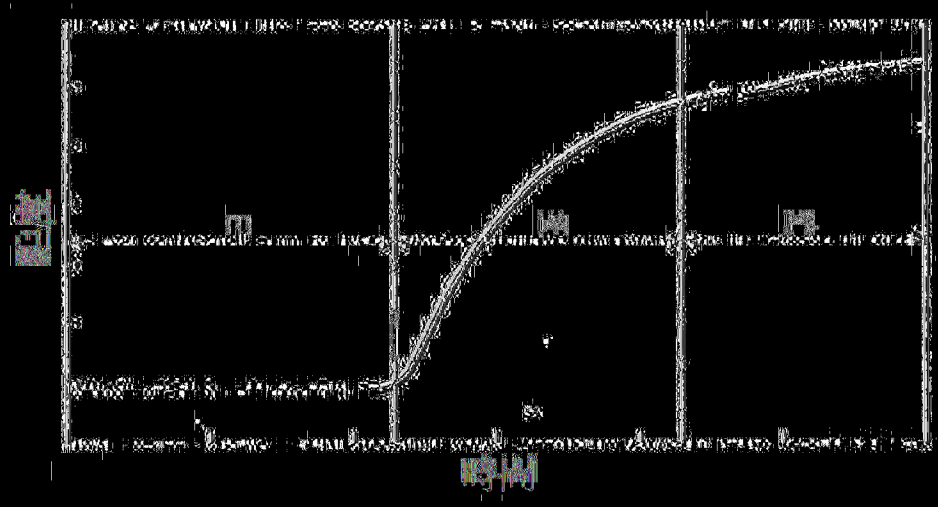
一種硬化物，其係使用如請求項1至9中任一項之熱硬化性組合物而製作。

【請求項17】

如請求項16之硬化物，其係成形品。

(發明圖式)





(圖3)