



(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 I520973 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：100128405

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 09 日

(51) Int. Cl. : C08F290/04 (2006.01)

C08F20/10 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

(30) 優先權：2010/09/01 日本

2010-195831

(71) 申請人：鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：一柳典克 (JP)；小谷準 (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

JP 2010-126680A

審查人員：張芝敏

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 49 頁

(54) 名稱

電氣、電子元件材料用組合物及其硬化物

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種低黏度、速硬化性之電氣、電子元件材料用組合物，及除耐熱性、機械物性以外，於高溫高濕度下，絕緣性、耐電極變色亦優異之硬化物，本發明係關於一種含有下述(A)成分、(B)成分及(C)成分之硬化性組合物：

(A) 成分為每 1 分子於分子末端具有至少 1 個以上(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物，

(B) 成分為具有(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體 25 重量%以上、45 重量%以下，

(C) 成分為起始劑。

特徵化學式：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100128405

※申請日：100.8.9

※IPC 分類：H01H

C08F 290/04 (2006.01)

20/0 (2006.01)

G03F 7/028 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電氣、電子元件材料用組合物及其硬化物

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種低黏度、速硬化性之電氣、電子元件材料用組合物，及除耐熱性、機械物性以外，於高溫高濕度下，絕緣性、耐電極變色亦優異之硬化物，本發明係關於一種含有下述(A)成分、(B)成分及(C)成分之硬化性組合物：

(A)成分為每1分子於分子末端具有至少1個以上(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物，

(B)成分為具有(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體25重量%以上、45重量%以下，

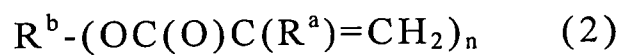
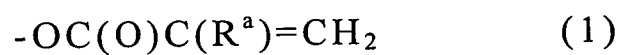
(C)成分為起始劑。

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電氣、電子元件材料用組合物及電氣、電子元件材料。更詳細而言，係關於一種含有：具有(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物、具有(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體、及起始劑，且組合物為低黏度、速硬化性，硬化物於高溫高濕條件下，電氣絕緣性、耐電極變色亦優異的電氣、電子元件材料用組合物，及使該組合物硬化而成之電氣、電子元件材料。

【先前技術】

於廣泛的用途中使用各種硬化性樹脂作為電氣、電子元件材料用組合物。例如，於半導體密封用樹脂、旋轉用含浸樹脂、絕緣用清漆、印刷配線基板用絕緣材料、印刷配線基板用含浸樹脂、電子元件用塗層劑、敷形塗層用途、電子元件用灌封劑、電氣、電子元件用接著劑、電子元件散熱用化合物等用途中使用環氧樹脂、醯亞胺樹脂、醯胺醯亞胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、酚樹脂等硬化性樹脂。然而，該等樹脂之硬化物較硬，而有因線膨脹係數之差異而造成接線之斷裂等不良影響等問題方面。作為無該等問題方面之提供橡膠狀之硬化性樹脂之聚合物，已知有作為具有鍵結於矽原子之羥基或水解性基，且至少具有一個可藉由形成矽氧鍵而交聯之含矽之基(以下，亦稱為交聯性矽烷基)之聚合物的聚矽氧系聚合物、聚醚系聚合物、烴系聚合物、乙烯系聚合物等。然而，由於該等聚合物之硬化

係利用交聯性矽烷基之縮合反應，故而具有硬化時未必必需加熱之特徵，但有硬化速度較慢、深部硬化性不充分等共同的問題方面。

作為無該等問題者，揭示有聚矽氧系、聚醚系及烴系者。聚矽氧系有硬化物中存在之低分子量聚矽氧化合物引起電接點故障等電氣特性方面之問題(參照專利文獻1)，聚醚系及不飽和烴系有耐熱性較差之情形，飽和烴系由於樹脂本身為高黏度，故而操作性方面有問題。本發明等人報告指出製成藉由活性自由基聚合獲得主鏈之乙烯系聚合物，於其末端具有(甲基)丙烯醯基之聚合物(專利文獻2~4)，該等聚合物之硬化物之耐熱性、耐油性等優異，但另一方面電氣絕緣性、耐電極變色方面有問題，而有無法於電氣構件之密封、接著劑用途中使用之情形。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[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2000-72816號公報

[專利文獻3]日本專利特開2000-95826號公報

[專利文獻4]日本專利特開2007-77182號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

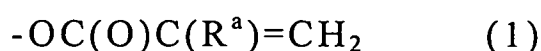
本發明之目的在於提供一種低黏度、速硬化性之電氣、電子元件材料用組合物，及除耐熱性以外，電氣絕緣性、耐電極變色亦優異之硬化物。

[解決問題之技術手段]

鑒於上述現狀，為改善電氣絕緣性及耐電極變色，本發明者等人考慮使用含有長鏈脂肪族烴基或環狀脂肪族烴基等之疏水性化合物。已知若空氣中之水分接觸於電極金屬(銅、銀、錫、鉛、鎳、金、焊料等)，則會產生離子遷移，電極金屬變色並短路。即，考慮到藉由使用疏水性化合物而使硬化物為低吸濕性。作為使用疏水性化合物之方法，首先，考慮到使乙烯系聚合物本身與具有疏水性烴基之乙烯系單體共聚合之方法，但擔心聚合反應後難以使未反應之高沸點之具有烴基的乙烯系單體去揮發，或所獲得之乙烯系單體之黏度較高，進而硬化性組合物之黏度變高，因此操作性不良之課題。另一方面，發現於將具有疏水性烴基之乙烯系單體摻混於硬化性組合物中之方法中，易於使硬化性組合物為低黏度，因此操作性良好，藉由組合乙烯系單體之取代基結構或複數種乙烯系單體，可容易地控制硬化物性，進而所獲得之硬化物可實現電氣絕緣性、耐電極變色，從而完成本發明。即，本發明係關於下述電氣、電子元件材料用組合物及其硬化物。

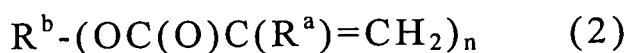
本發明係關於一種電氣、電子元件材料用組合物，其特徵在於含有：

(A)每1分子於分子末端具有至少1個以上通式(1)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物，

(B)具有通式(2)：



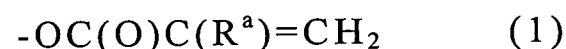
(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^b 表示碳數6~20之有機基， n 表示2~6之整數)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，及

(C)起始劑，且

相對於(A)成分與(B)成分之合計100重量%，含有25重量%以上、45重量%以下之(B)成分。

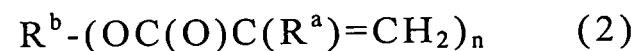
本發明係關於一種電氣、電子元件材料用組合物，其含有：

(A)每1分子於分子末端具有至少1個以上通式(1)：



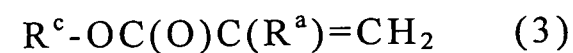
(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物，

(B)具有通式(2)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^b 表示碳數6~20之有機基， n 表示2~6之整數)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，

(D)具有通式(3)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^c 表示碳數6~20之有機基)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，及
(C)起始劑，且

相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為25重量%以上、65重量%以下，且含有5重量%以上之(B)成分。

較佳為相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為30重量%以上、55重量%以下，且含有15重量%以上之(B)成分。

較佳為(C)成分之量相對於(A)成分、(B)成分、(D)成分之合計100重量份為0.001~10重量份。

較佳為(A)成分之主鏈係使丙烯酸酯系單體聚合而製造。

較佳為(A)成分之主鏈係藉由活性自由基聚合法而製造，更佳為藉由原子轉移自由基聚合法而製造。

較佳為(A)成分之主鏈係藉由使用鏈轉移劑之乙烯系單體之聚合而製造。

較佳為(A)成分之數量平均分子量為3000以上。

較佳為(A)成分之乙烯系聚合物利用凝膠滲透層析法測定之重量平均分子量與數量平均分子量之比值為未達1.8。

較佳為(B)成分係一分子中具有2個(甲基)丙烯酸酯基系基之乙烯系單體。

較佳為(C)成分為光自由基起始劑。

本發明係關於一種使上述所記載之電氣、電子元件材料用組合物與電極金屬相接觸之電氣、電子元件材料用組合物。

本發明係關於一種使上述所記載之電氣、電子元件材料用組合物硬化而獲得之電氣、電子元件材料。

本發明係關於一種藉由活性能量線或熱使上述所記載之電氣、電子元件材料用組合物硬化而獲得之硬化物。

[發明之效果]

本發明提供一種低黏度、速硬化性之電氣、電子元件材料用組合物，及除耐熱性以外，電氣絕緣性、耐電極變色亦優異之硬化物。

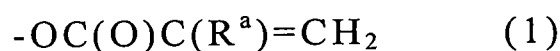
【實施方式】

以下，對本發明之硬化性組合物進行詳細說明。

<<(A)成分>>

本發明之所謂(A)成分，係指

每1分子於分子末端具有至少1個以上通式(1)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物。

於製造(A)成分時，有時未反應或引起副反應，因此有時導入至乙烯系聚合物中之(甲基)丙烯醯基系基之平均值偏離設定。於本發明中，於導入至乙烯系聚合物之末端的(甲基)丙烯醯基系基之平均值為0.8個以上之情形時，將該混合物稱為(A)成分。

導入至乙烯系聚合物中之(甲基)丙烯醯基系基之平均值較佳為0.8個以上、2.3個以下，更佳為1.5個以上、2.5個以下，進而較佳為1.8個以上、2.2個以下。於未達0.8個之情

形時，硬化物之未反應成分增多，因此有時耐熱性、機械物性降低。於多於3.0個之情形時，硬化物之交聯點增多，因此有時硬化物之伸長率減小、變得易產生龜裂。

進而，導入至乙烯系聚合物中之(甲基)丙烯酸酯基系基之1個以上存在於分子末端，但其他(甲基)丙烯酸酯基系基之位置並無特別限定。就可增長交聯點間距離，改善硬化物之伸長率物性之方面而言，較佳為接近另一分子末端側之形態，尤其較佳為在另一分子末端之形態。即，導入至乙烯系聚合物中之(甲基)丙烯酸酯基系基在每1分子內於分子末端至少為1個以上，較佳為於分子兩末端為2個。

(甲基)丙烯酸酯基系基中之 R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基，較佳為氫原子或碳數1~20之烴基。所謂有機基係指以下所示之基。

作為上述碳數1~20之烴基，可列舉：碳數1~20之烷基、碳數6~20之芳基、碳數7~20之芳烷基、腈基等，該等亦可具有羥基等取代基。

作為上述碳數1~20之烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。

作為碳數6~20之芳基，例如可列舉：苯基、萘基等。

作為碳數7~20之芳烷基，例如可列舉：苄基、苯基乙基等。

作為 R^a 之較佳之具體例，例如可列舉： $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n 表示2~19之整數)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等，較佳為 $-H$ 、 $-CH_3$ 。

作為構成(A)成分之主鏈之乙烯系單體，並無特別限定，可使用各種。若例示，則可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(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)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯甲醜酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-胺基乙酯、 γ -(甲基丙烯酸醜氧基丙基)三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸之環氧乙烷加成物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等(甲基)丙烯酸系單體；苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯

乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其鹽等芳香族乙烯系單體；全氟乙烯、全氟丙烯、偏二氟乙烯等含氟乙烯單體；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等含矽乙烯系單體；順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、順丁烯二酸之單烷基酯及二烷基酯；反丁烯二酸、反丁烯二酸之單烷基酯及二烷基酯；順丁烯二醯亞胺、甲基順丁烯二醯亞胺、乙基順丁烯二醯亞胺、丙基順丁烯二醯亞胺、丁基順丁烯二醯亞胺、己基順丁烯二醯亞胺、辛基順丁烯二醯亞胺、十二烷基順丁烯二醯亞胺、十八烷基順丁烯二醯亞胺、苯基順丁烯二醯亞胺、環己基順丁烯二醯亞胺等順丁烯二醯亞胺系單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基之乙烯系單體；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等含醯胺基之乙烯系單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等乙烯酯類；乙烯、丙烯等烯烴類；丁二烯、異戊二烯等共軛二烯類；氯乙烯、偏二氯乙烯、烯丙基氯、烯丙醇等。該等可單獨使用，亦可組合複數種而使用。

其中，就生成物之物性等之方面而言，較佳為芳香族乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體。更佳為丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸酯系單體，進而較佳為丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯。

就耐熱性之方面而言，構成主鏈之乙烯系單體尤其較佳為丙烯酸丁酯。

就耐吸水性及耐吸濕性之方面而言，構成主鏈之乙烯系單體尤其較佳為丙烯酸丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯。

於本發明中，亦可使該等較佳之單體與其他上述單體共聚合，此時，較佳為含有40重量%以上之該等較佳之單體。再者，於上述表現形式中，例如，所謂(甲基)丙烯酸，係表示丙烯酸及/或甲基丙烯酸。

(A)成分之分子量分佈[利用凝膠滲透層析法(GPC, Gel Permeation Chromatography)測定之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)之比]並無特別限定，較佳為未達1.8，更佳為1.5以下，進而較佳為1.3以下。再者，於本發明中之GPC測定時，通常使氯仿或四氫呋喃為流動相，使用聚苯乙烯凝膠管柱，分子量之值係以聚苯乙烯換算值求出。

本發明中之乙烯系聚合物(A)之數量平均分子量並無特別限制，但於利用GPC測定之情形時，較佳為3,000~100,000，更佳為5,000~80,000，進而較佳為8,000~50,000。若分子量過低，則有不易表現出乙烯系聚合物(A)之原本之特性的傾向，另一方面，若過高，則有操作變得困難之傾向。

<乙烯系聚合物(A)之合成法>

本發明中所使用乙烯系聚合物(A)可藉由各種聚合法獲得，並無特別限定，但就單體之通用性、控制之容易性等之方面而言，較佳為自由基聚合法，於自由基聚合之中，更佳為控制自由基聚合。該控制自由基聚合法可分類為「鏈轉移劑法」與「活性自由基聚合法」。進而較佳為容易控制所獲得之乙烯系聚合物(A)之分子量、分子量分佈

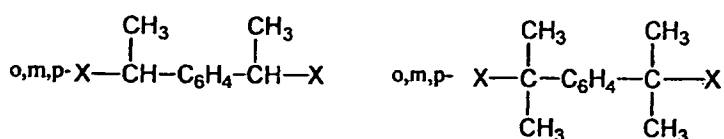
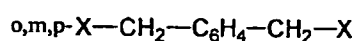
之活性自由基聚合，就原料之獲取性、官能基向聚合物末端之導入之容易度而言，尤其較佳為原子轉移自由基聚合。上述自由基聚合、控制自由基聚合、鏈轉移劑法、活性自由基聚合法、原子轉移自由基聚合為公知之聚合法，關於該等各聚合法，例如可參照日本專利特開 2005-232419 公報或日本專利特開 2006-291073 公報等之記載。

以下對本發明中之乙烯系聚合物(A)的較佳之合成法之一即原子轉移自由基聚合進行簡單說明。

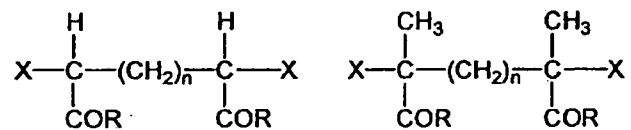
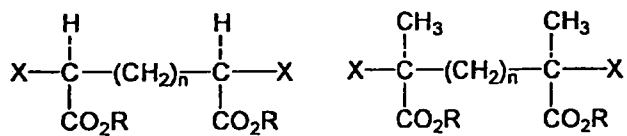
於原子轉移自由基聚合中，較佳為使用有機鹵化物、尤其是具有反應性較高之碳-鹵鍵之有機鹵化物(例如， α 位具有鹵素之羰基化合物、或苄基位具有鹵素之化合物)、或磺醯鹵化合物等作為起始劑。具體而言，可列舉日本專利特開 2005-232419 公報段落 [0040]~[0064] 記載之化合物。

為獲得 1 分子內具有 2 個以上官能基之乙烯系聚合物，較佳為使用具有 2 個以上之起始點之有機鹵化物或磺醯鹵化合物作為起始劑。若具體地例示，則可列舉：

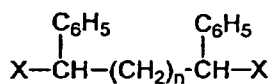
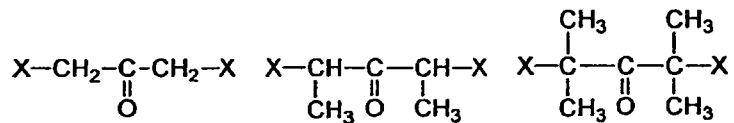
[化 1]



(式中， C_6H_4 為伸苯基，X 為氯、溴、或碘)

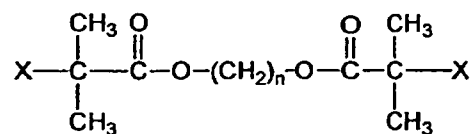
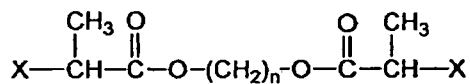
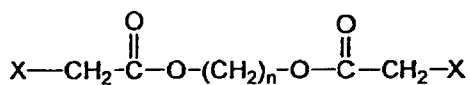


(式中, R為碳數1~20之烷基、芳基、或芳烷基, n為0~20之整數, X為氯、溴、或碘)

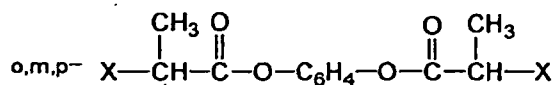
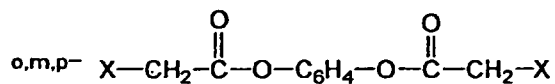
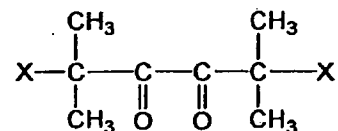
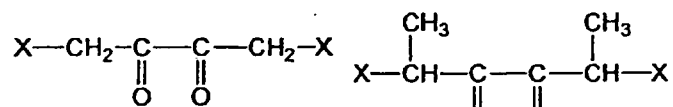


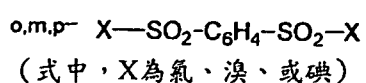
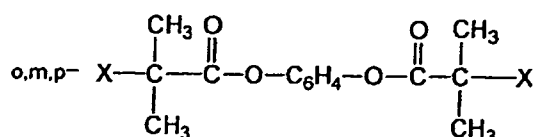
(式中, X為氯、溴、或碘, n為0~20之整數)

[化 2]



(式中, n為1~20之整數, X為氯、溴、或碘)





等。

作為原子轉移自由基聚合時所使用之乙烯系單體，並無特別限制，可較佳地使用上述所例示之所有乙烯系單體。

作為用作聚合觸媒之過渡金屬錯合物，並無特別限定，可列舉：較佳為以週期表第7族、8族、9族、10族、或11族元素為中心金屬之金屬錯合物，更佳為以0價銅、1價銅、2價鈦、2價鐵或2價鎳為中心金屬之過渡金屬錯合物，尤其較佳為銅錯合物。若具體地例示用以形成銅錯合物之1價之銅化合物，則有氯化亞銅、溴化亞銅、碘化亞銅、氰化亞銅、氧化亞銅、過氧酸亞銅等。於使用銅化合物之情形時，為提高觸媒活性，而添加2,2'-聯吡啶或其衍生物、1,10-啡啉或其衍生物、四甲基乙二胺、五甲基二乙炔三胺或六甲基三(2-胺基乙基)胺等聚胺等作為配位體。

聚合反應可無溶劑進行，亦可於各種溶劑中進行。作為溶劑之種類，並無特別限定，可列舉日本專利特開2005-232419公報段落[0067]記載之溶劑。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。又，亦可於乳液系或以超臨界流體CO₂為介質之系統中進行聚合。

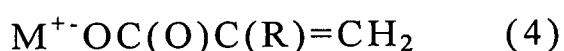
聚合溫度並無限定，可於0~200°C之範圍內進行，較佳為室溫~150°C之範圍。

<聚合性碳-碳雙鍵導入法>

聚合性碳-碳雙鍵導入可利用公知之方法。例如可列舉日本專利特開2004-203932公報段落[0080]~[0091]記載之方法。該等方法中，就更容易控制之方面而言，較佳為藉由以具有聚合性碳-碳雙鍵之化合物取代乙烯系聚合物之末端鹵基而製造者。

具有末端鹵基之(甲基)丙烯酸系聚合物係藉由以上述有機鹵化物或磺醯鹵化合物為起始劑、以過渡金屬錯合物為觸媒使乙烯系單體聚合之方法，或以鹵化物為鏈轉移劑使乙烯系單體聚合之方法而製造，但較佳為前者。

作為具有聚合性碳-碳雙鍵之化合物，並無特別限定，可使用下述通式(4)所示之化合物，



作為上述式(4)中之R之具體例，例如可列舉：-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(n表示2~19之整數)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN等，較佳為-H、-CH₃。

上述式(4)中之M⁺係氧基陰離子之抗衡陽離子，M⁺之種類為鹼金屬離子，具體而言，可列舉：鋰離子、鈉離子、鉀離子、及四級銨離子。作為四級銨離子，可列舉：四甲基銨離子、四乙基銨離子、四苄基銨離子、三甲基十二烷基銨離子、四丁基銨離子及二甲基哌啶鎘離子等，較佳為鈉離子、鉀離子。

通式(4)之氧基陰離子之使用量相對於鹵基較佳為1~5當量，進而較佳為1.0~1.2當量。

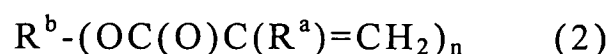
作為實施該反應之溶劑，並無特別限定，但就親核取代反應而言，較佳為極性溶劑，例如可使用四氫呋喃、二噁烷、二乙醚、丙酮、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、六甲基磷酸三胺、乙腈等。

進行反應之溫度並無限定，通常係於0~150°C下，為保持聚合性末端基，較佳為於室溫~100°C下進行。

<<(B)成分>>

本發明之(B)成分係具有

通式(2)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^b 表示碳數6~20之有機基， n 表示2~6之整數)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，於(A)成分與(B)成分之混合物中含有25重量%以上、45重量%以下。就硬化物之機械物性(伸長率、強度)優異之方面而言，通式(2)之 n 較佳為3以下，更佳為2。

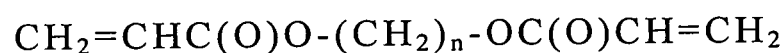
R^a 可同樣使用上述通式(1)之 R^a 。

R^b 較佳為碳數6~20之有機基，更佳為碳數8~18之有機基，進而更佳為碳數12~15之有機基。於碳數未達6之情形時，有(B)成分成為揮發性而高溫時之重量變化增大之傾向。另一方面，於碳數多於20之情形時，有(B)成分成為高黏度而使組合物之低黏度化效果降低之傾向。

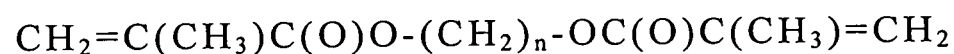
就硬化物之機械物性(伸長率、強度)良好，耐吸水性、耐吸濕性優異之方面而言， R^b 較佳為鏈狀脂肪族結構，較

佳為碳數為8以上，更佳為碳數為12以上。

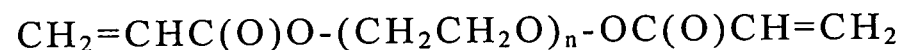
作為具有鏈狀脂肪族結構之(B)成分之具體例，可列舉：三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,7-庚二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等。又，亦可列舉下式所示之化合物等。



(n為6~20之整數)



(n為6~20之整數)



(n為3~10之整數)



(n為3~10之整數)

作為具有鏈狀脂肪族結構之(B)成分，就耐熱性及絕緣性良好之方面而言，較佳為不具有醚結構之乙烯系單體。作為不具有醚結構之乙烯系單體，可列舉：3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,7-庚二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

就硬化物之耐吸水性、耐吸濕性尤其優異之方面而言，

R^b較佳為環狀結構，更佳為脂環式脂肪族結構，進而更佳為多環式脂肪族結構。

作為具有脂環式脂肪族結構之(B)成分之具體例，可列舉：環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金剛烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。作為耐吸水性、耐吸濕性、低揮發性、低黏度效果之平衡尤其良好之(B)成分，可列舉：1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯。

作為具有3~6個(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，並無特別限定，但就低黏度、高反應性、獲取性良好之方面而言，較佳為三羥甲基丙烷三(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、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

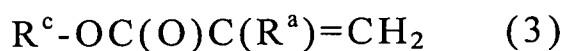
(B)成分亦可併用2種以上。

(B)成分之添加量相對於(A)成分與(B)成分之合計100重量%為25重量%以上、45重量%以下，更佳為30重量%以上、40重量%以下。於(B)成分之添加量未達25重量%之情形時，耐電極變色及低黏度化之效果下降。另一方面，於(B)成分之添加量多於45重量%之情形時，硬化物之機械物性(伸長率、強度)下降。

<<(D)成分>>

本發明之(D)成分係具有

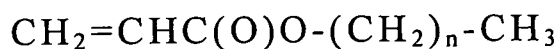
通式(3)：



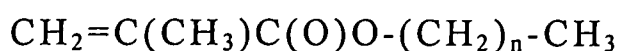
(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^c 表示碳數6~20之有機基)所示之(甲基)丙烯酸酯基系基之乙烯系單體，相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為25重量%以上、65重量%以下，且含有5重量%以上之範圍之(B)成分。 R^a 可同樣地使用上述通式(1)之 R^a 。

R^c 較佳為碳數6~20之有機基，更佳為碳數8~18之有機基，進而更佳為碳數12~15之有機基。於碳數未達6之情形時，有(D)成分成為揮發性而高溫時之重量變化增大之傾向。另一方面，於碳數多於20之情形時，有(D)成分成為高黏度而使組合物之低黏度化效果下降之傾向。

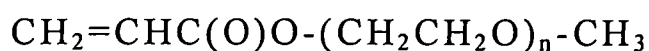
就硬化物之機械物性(伸長率、強度)良好，耐吸水性、耐吸濕性優異之方面而言， R^c 較佳為鏈狀脂肪族結構，較佳為碳數為8以上，更佳為碳數為12以上。作為具有鏈狀脂肪族結構之(D)成分之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸異十八烷基酯等。又，亦可列舉下式所示之化合物等。



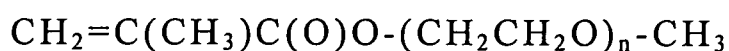
(n 為 5~19 之 整 數)



(n 為 5~19 之 整 數)



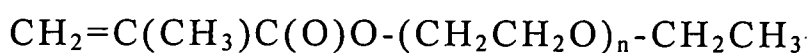
(n 為 3~9 之 整 數)



(n 為 3~9 之 整 數)



(n 為 2~9 之 整 數)



(n 為 2~9 之 整 數)

作為具有鏈狀脂肪族結構之(D)成分，就耐熱性及絕緣性良好之方面而言，較佳為不具有醚結構之乙烯系單體。作為不具有醚結構之乙烯系單體，可列舉：(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸異十八烷基酯等。

就硬化物之耐吸水性、耐吸濕性尤其優異之方面而言，R^c較佳為環狀結構，更佳為脂環式脂肪族結構，進而更佳為多環式脂肪族結構。

作為具有脂環式脂肪族結構之(D)成分之具體例，可列

舉：(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、3,3,5-三甲基環己烷(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸三環戊酯、(甲基)丙烯酸三環戊烯酯、N-(甲基)丙烯醯基- ϵ -己內醯胺、(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、(甲基)丙烯酸3-乙基-3-氧雜環丁酯。

作為具有多環式脂肪族結構之(D)成分之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸三環戊酯、(甲基)丙烯酸三環戊烯酯。

作為具有脂環式脂肪族結構以外之環狀結構之(D)成分之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲苯甲醯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、O-苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯。作為耐吸水性、耐吸濕性、低揮發性、低黏度效果之平衡優異之(D)成分，可列舉：丙烯酸異壬酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸異十八烷基酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸二環戊酯。

(D)成分亦可併用2種以上。

作為(D)成分，就硬化物之機械物性(伸長率、強度)變良好，而且獲得電氣絕緣性、耐電極變色、低黏度化之效果之方面而言，較佳為與(B)成分併用。

作為將(B)成分與(D)成分併用之情形之添加量，相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為25重量%以上、65重量%以下，且(B)成分為5重量%以上，較佳為(B)成分與(D)成分之合計為30重量%以上、55重量%以下，且(B)成分為5重量%以上，更佳為(B)成分與(D)成分之合計為35重量%以上、45重量%以下，且(B)成分為5重量%以上。

於(B)成分與(D)成分之添加量未達25重量%之情形時，耐電極變色及低黏度化之效果降低。另一方面，於(B)成分與(D)成分之添加量多於65重量%之情形時，有硬化物之機械物性(伸長率、強度)下降，或黏性增強，或耐熱性下降之情況。

又，上述記載之將(B)成分與(D)成分併用之情形之(B)成分的添加量為5重量%以上，較佳為10重量%以上，更佳為15重量%以上。於(B)成分之添加量未達5重量%之情形時，耐電極變色之效果降低。

又，作為上述記載之將(B)成分與(D)成分併用之情形之(B)成分的添加量，較佳為45重量%以下，更佳為40重量%以下，進而更佳為35重量%以下。於(B)成分之添加量多於45重量%之情形時，硬化物之機械物性(伸長率、強度)下降。

<<(C)成分>>

作為本發明之(C)成分之例，可列舉：光聚合起始劑、熱聚合起始劑、氧化還原起始劑等。

光聚合起始劑、熱聚合起始劑、氧化還原起始劑可分別單獨使用，亦可以2種以上之混合物形式而使用，於以混合物之形式而使用之情形時，各起始劑之使用量較佳為在下述之各自之範圍內。

於藉由活性能量線硬化之情形時，並無特別限制，較佳為光自由基起始劑與光陰離子起始劑，尤其較佳為光自由基起始劑。

作為光自由基起始劑，可列舉：苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、Xanthol、蒽酮、苯甲醛、蒽醌、三苯基胺、吡啶、3-甲基苯乙酮、4-甲基苯乙酮、3-戊基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、3-溴苯乙酮、4-烯丙基苯乙酮、對二乙醯苯、3-甲氧基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-氯-4'-苄基二苯甲酮、3-氯氧雜蒽酮、3,9-二氯氧雜蒽酮、3-氯-8-壬基氧雜蒽酮、安息香、安息香甲醚、安息香丁醚、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、苄基甲氧基縮銅、2-氯噻噸酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、二苯甲醯等。該等之中，作為紫外線硬化性良好之光自由基起始劑，較佳為 α -羥基酮化合物(例如，安息香、安息香甲醚、安息香丁醚、1-羥基-環己基-苯基-酮等)、苯基酮衍生物(例如，苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、3-甲基苯乙酮、4-甲基苯乙酮、3-戊基苯乙酮、

2,2-二乙氧基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、3-溴苯乙酮、4-烯丙基苯乙酮、3-甲氧基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-氯-4'-苄基二苯甲酮、雙(4-二甲基胺基苯基)酮等)。

又，作為可抑制硬化物表面之氧氣阻聚之光自由基起始劑，例如可列舉：分子內具有2個以上光分解性基之2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮(商品名IRGACURE127，Ciba Japan製造)、1-[4-(4-苯甲醯氧基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-(4-甲基苯基磺醯基)丙烷-1-酮(商品名ESURE1001M)、甲基苯甲醯基甲酸酯(商品名SPEEDCURE MBF，LAMBSON製造)、O-乙氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮(商品名SPEEDCURE PDO，LAMBSON製造)、低聚[2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮(商品名ESCURE KIP150，LAMBERTI製造)、及作為分子內具有3個以上芳香環之奪氫型光自由基起始劑的1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯肟)]、乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯肟)、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯基二苯甲酮、4,4',4''-(六甲基三胺基)三苯甲烷等。

又，可列舉：以深部硬化性之改善為特徵之2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等醯基氧化膦系光自由基起始劑。

又，就本發明之硬化性組合物之活性能量線硬化性與儲存穩定性的平衡之方面而言，更佳為1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮(商品名IRGACURE127，Ciba Japan製造)、1-[4-(4-苯甲醯氧基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-(4-甲基苯基磺醯基)丙烷-1-酮(商品名ESURE1001M)、甲基苯甲醯基甲酸酯(商品名SPEEDCURE MBF，LAMBSON製造)、O-乙氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮(商品名SPEEDCURE PDO，LAMBSON製造)、低聚[2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮(商品名ESCURE KIP150，LAMBERTI製造)、1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯肟)]、乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯肟)、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯基二苯甲酮、4,4',4''-(六甲基三胺基)三苯甲烷、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化磷、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化磷、雙(2,6-二甲基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化磷、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化磷。

作為近紅外光聚合起始劑，可使用近紅外光吸收性陽離子染料等。作為近紅外光吸收性陽離子染料，較佳為使用以650~1500 nm之區域之光能量激發的例如日本專利特開平3-111402號公報、日本專利特開平5-194619號公報等中揭示之近紅外光吸收性陽離子染料-硼酸鹽陰離子錯合物等，進而較佳為併用硼系增感劑。

該等光聚合起始劑可單獨使用或混合2種以上使用，亦可與其他化合物組合使用。

作為與用以提高硬化性之其他化合物之組合，具體而言，可列舉：與二乙醇甲胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等胺之組合，進而於其中組合二苯基氯化碘等碘鹽者，與亞甲基藍等色素及胺組合者等。

再者，於使用上述光聚合起始劑之情形時，視需要，亦可添加對苯二酚、對苯二酚單甲醚、苯醌、對第三丁基鄰苯二酚等聚合抑制劑類。

(C)成分之添加量並無特別限制，但就硬化性與儲存穩定性之方面而言，相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量份較佳為0.001~10重量份，進而較佳為0.01~5重量份。

作為熱聚合起始劑，並無特別限制，可列舉：偶氮系起始劑、過氧化物起始劑、過硫酸鹽起始劑等。作為偶氮系起始劑，並無限定，可列舉：2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(VAZO33)、2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)二鹽酸鹽(VAZO50)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(VAZO52)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)(VAZO64)、2,2'-偶氮雙-2-甲基丁腈(VAZO67)、1,1-偶氮雙(1-環己甲腈)(VAZO88)(全部可自DuPont Chemical獲取)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、及2,2'-偶氮雙(甲基異丁酸酯)(V-601)(可自和光純藥獲取)等。

作為過氧化物起始劑，並無限定，可列舉：過氧化苯甲

醯、過氧化乙醯、過氧化月桂醯、過氧化癸醯、二鯨蠟基過氧化二碳酸酯、二(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯(Perkadox16S)(可自 Akzo Nobel 獲取)、二(2-乙基己基)過氧化二碳酸酯、第三丁基過氧化特戊酸酯(Lupersol11)(可自 Elf Atochem 獲取)、過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯(Trigonox 21-C50)(可自 Akzo Nobel 獲取)、及過氧化二異丙苯等。

作為過硫酸鹽起始劑，並無限定，可列舉：過硫酸鉀、過硫酸鈉、及過硫酸銨等。

較佳之熱聚合起始劑係選自由偶氮系起始劑及過氧化物起始劑所組成之群。進而較佳者為2,2'-偶氮雙(甲基異丁酸酯)、第三丁基過氧化特戊酸酯、二(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、及該等之混合物。

熱聚合起始劑可單獨使用，亦可併用2種以上。

於使用熱聚合起始劑作為(C)成分之情形時，熱聚合起始劑係作為觸媒以有效之量而存在，其添加量並無特別限定，但相對於本發明之(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量份較佳為0.01~5重量份，更佳為0.025~2重量份。

氧化還原(redox)系起始劑可於廣泛的溫度區域中使用。尤其有利的是可於常溫下使用下述起始劑種類。

作為適當之氧化還原系起始劑，並無限定，可列舉：上述過硫酸鹽起始劑與還原劑(甲基亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫鈉等)之組合；有機過氧化物與三級銨之組合，例如，過氧化苯甲醯與二甲基苯胺之組合、氫過氧化異丙苯與苯胺

類之組合；有機過氧化物與過渡金屬之組合，例如，氫過氧化異丙苯與環烷酸鈷之組合等。

作為較佳之氧化還原系起始劑，為有機過氧化物與三級胺之組合、有機過氧化物與過渡金屬之組合，更佳為氫過氧化異丙苯與苯胺類之組合、氫過氧化異丙苯與環烷酸鈷之組合。

氧化還原系起始劑可單獨使用，亦可併用2種以上。

於使用氧化還原系起始劑作為(C)成分之情形時，氧化還原系起始劑係作為觸媒以有效之量而存在，其添加量並無特別限定，相對於本發明之(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量份較佳為0.01~5重量份，更佳為0.025~2重量份。

<<硬化性組合物>>

本發明之硬化性組合物係含有(A)成分之乙烯系聚合物、(B)成分之乙烯系單體、(C)成分之起始劑，視需要含有(D)成分之乙烯系單體而成，為調整物性，亦可進而視需要適當地調配各種添加劑，例如，聚合性單體及/或低聚物、硬化調整劑、金屬皂、填充材料、微小中空粒子、塑化劑、接著性賦予劑、溶劑、阻燃劑、抗氧化劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、物性調整劑、自由基抑制劑、金屬鈍化劑、抗臭氣劑、磷系過氧化物分解劑、潤滑劑、顏料、發泡劑、光硬化性樹脂等。該等各種添加劑可單獨使用，亦可併用2種以上。

此種添加物之具體例記載於例如日本專利特公平4-

69659號、日本專利特公平7-108928號、日本專利特開昭63-254149號、日本專利特開昭64-22904號之各說明書等中。

<聚合性單體及/或低聚物>

本發明之硬化性組合物於無損本發明之效果的範圍內可添加(B)成分、(D)成分以外之單體及/或低聚物。就硬化性之方面而言，較佳為具有自由基聚合性之基的單體及/或低聚物。

作為上述自由基聚合性之基，可列舉：(甲基)丙烯酸等(甲基)丙烯酸酯系基、苯乙烯基、丙烯腈基、乙烯酯基、N-乙烯基吡咯烷酮基、丙烯醯胺基、共軛二烯基、乙烯基酮基、氯乙烯基等。其中，較佳為具有與本發明所使用之乙烯系聚合物類似之(甲基)丙烯酸酯系基者。

作為上述單體之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸酯系單體、環狀丙烯酸酯、苯乙烯系單體、丙烯腈、乙烯酯系單體、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯醯胺系單體、共軛二烯系單體、乙烯基酮系單體、鹵化乙烯-偏二鹵乙烯系單體、多官能單體等。

作為(甲基)丙烯酸酯系單體，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(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)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸縮

水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-胺基乙酯、N-(甲基)丙烯醯基嗎啉、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸之環氧乙烷加成物、(甲基)丙烯酸之環氧丙烷加成物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等。

作為苯乙烯系單體，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。

作為乙烯酯系單體，可列舉：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等。

作為丙烯醯胺系單體，可列舉：丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺等。

作為共軛二烯系單體，可列舉：丁二烯、異戊二烯等。

作為乙烯基酮系單體，可列舉：甲基乙烯基酮等。

作為鹵化乙烯基-偏二鹵乙烯系單體，可列舉：氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯、偏二氯乙烯、偏溴乙烯等。

作為多官能單體，可列舉：新戊二醇聚丙氧基二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基(甲基)三丙烯酸酯、雙酚F聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述低聚物，可列舉：雙酚A型環氧丙烯酸酯樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧丙烯酸酯樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧丙烯酸酯樹脂、COOH基改性環氧丙烯酸酯系樹脂等環氧丙烯酸酯系樹脂；使由多元醇(聚丁二醇、乙二醇與己二酸之聚酯二醇、 ϵ -己內酯改性聚酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸酯二醇、末端具有羥基之氫化聚異戊二烯、末端具有羥基之聚丁二烯、末端具有羥基之聚異丁烯等)與有機異氰酸酯(甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、苯二亞甲基二異氰酸酯等)獲得之胺基甲酸酯樹脂，與含羥基之(甲基)丙烯酸酯{(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、季戊四醇三丙烯酸酯等}反應而獲得之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂；經由酯鍵於上述多元醇中導入(甲基)丙烯基而成之樹脂；聚酯丙烯酸酯系樹脂、聚(甲基)丙烯基丙烯酸酯系樹脂(具有聚合性反應基之聚(甲基)丙烯酸酯系樹脂)等。

上述之中，較佳為具有(甲基)丙烯醯基系基之單體及/或低聚物。又，具有(甲基)丙烯醯基系基之單體及/或低聚物之數量平均分子量較佳為5000以下。進而，為提高表面硬化性或為提高作業性而降低黏度，於使用單體之情形時，分子量為1000以下，就相溶性良好之理由而言，進而較佳。

作為聚合性單體及/或低聚物之使用量，就表面硬化性之提高、韌性之賦予、利用黏度降低之作業性之觀點而

言，相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量份(以下，亦簡稱為份)較佳為1~200份，更佳為5~100份。

為提高絕緣性，可添加具有疏水性主鏈之自由基反應性之低聚物類。例如可列舉：具有丁二烯骨架之二(甲基)丙烯酸酯(商品名：BAC-45，大阪有機化學工業製造)、具有雙A骨架之丙烯酸胺基甲酸酯、具有雙A骨架之環氧丙烯酸酯、具有雙A骨架之聚酯丙烯酸酯、各自之氫化物等。

於本發明之硬化性組合物中可併用除利用(A)成分、(B)成分及(D)成分之乙烯基之聚合進行之硬化反應以外的硬化反應。作為併用硬化反應之優點，例如，於使用光自由基聚合起始劑作為(C)成分使本發明之(A)成分、(B)成分及(D)成分硬化之情形時，光未照射之陰影部分會硬化不良。於此種情形時，可藉由併用硬化反應，使陰影部分硬化。

於併用硬化反應之情形時，可使用本發明之(A)成分之於分子末端具有(甲基)丙烯酸酯基系基之乙烯系聚合物中分子末端官能基為環氧基、烯基、水解性矽烷基之乙烯系聚合物。該等官能基之導入方法如下所示。

[環氧基]

環氧基向乙烯系聚合物中之導入可利用公知之方法。例如可列舉日本專利特開 2000-154212 公報段落 [0039]~[0056]中記載之方法。較佳之例亦記載於該段落中。

[烯基]

作為可進行矽氫化反應之烯基向所獲得之乙烯系聚合物中導入的方法，可利用公知之方法。例如可列舉日本專利特開 2004-059783 公報段落 [0042]~[0086] 中記載之方法。進而，較佳之例亦記載於該段落中。

[水解性矽烷基]

作為水解性矽烷基向所獲得之乙烯系聚合物中導入之方法，可利用公知之方法。例如可列舉日本專利特開 2000-191912 公報段落 [0076]~[0138] 中記載之方法。進而，較佳之例亦記載於該段落中。

作為使用末端官能基為環氧基、烯基、水解性矽烷基之乙烯系聚合物之情形的聚合起始劑或聚合觸媒，可使用以下者。

作為末端官能基為環氧基之乙烯系聚合物之情形的聚合起始劑或聚合觸媒，例如可使用日本專利特開 2000-154212 公報段落 [0059] 中記載者。

於末端官能基為烯基之乙烯系聚合物之情形時，較佳為進而併用含氫矽烷基之化合物，例如可列舉日本專利特開 2004-059783 公報 [0087]~[0091] 中記載者。為促進矽氫化反應，較佳為併用矽氫化觸媒，可列舉該公報 [0092] 中記載者。

於末端官能基為水解性矽烷基之乙烯系聚合物之情形時，較佳為硬化觸媒，例如可列舉日本專利特開 2000-191912 公報段落 [0147]~[0150] 中記載者。

<抗氧化劑>

本發明之硬化性組合物中亦可視需要使用各種抗氧化劑。作為該等抗氧化劑，可列舉：胺系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等。

該等之中，就硬化物之變色較少之方面而言，較佳為受阻酚系抗氧化劑。

具體而言，可列舉：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚、單(或二或三)(α -甲基苄基)苯酚、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,5-二-第三丁基對苯二酚、2,5-二-第三戊基對苯二酚、三乙二醇-雙-[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苄基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]、2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯胺)-1,3,5-三吡、季戊四醇-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]、2,2-硫基-二伸乙基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯丙醯胺)、3,5-二-第三丁基-4-羥基-苄基膦酸-二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基膦酸乙酯)鈣、三-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、2,4,2,4-雙[(辛硫基)甲基]鄰甲酚、N,N'-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙醯基]胍、三(2,4-二-第三丁基苄基)亞磷酸酯、2-(5-甲基-2-羥基苄

基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙(α,α -二甲基苄基)苄基]-2H-苯并三唑、2-(3,5-二-第三丁基-2-羥基苄基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苄基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二-第三丁基-2-羥基苄基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二-第三戊基-2-羥基苄基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三辛基苄基)-苯并三唑、甲基-3-[3-第三丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羥基苄基]丙酸酯-聚乙二醇(分子量約300)之縮合物、羥基苄基苯并三唑衍生物、2-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-2-正丁基丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、2,4-二-第三丁基苄基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸酯等。

該等受阻酚系抗氧化劑可單獨使用，亦可併用2種以上。就更提高耐熱性之方面而言，更佳為受阻酚系抗氧化劑之分子量為600以上的四-[亞甲基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]甲烷、三-[N-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)]異氰尿酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、3,9-雙{2-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧雜[5,5]十一烷。再者，該分子量可使用GC-MS或LC-MS而測定。

受阻酚系抗氧化劑之使用量較佳為相對於乙烯系聚合物(A)及(B)之合計100重量份為0.1~5重量份。於未達0.1重量份時，耐熱性之改善效果較小，即便超過5重量份效果亦無較大差別且就經濟方面而言不利。

<<硬化性組合物之製作方法>>

本發明之硬化性組合物可製備成預先調配全部調配成分

並密封之1液型，又，亦可製備成在即將成形之前將僅選取起始劑或硬化觸媒或交聯劑之A液與將起始劑或硬化觸媒或交聯劑與填充材料、塑化劑、溶劑等混合而成之B液加以混合的2液型。

<<硬化物>>

本發明之硬化物係使上述硬化性組合物硬化而獲得者。

作為使該硬化性組合物硬化之方法，並無特別限定。

於併用熱聚合起始劑作為起始劑成分之情形時，其硬化溫度根據所使用之熱聚合起始劑、(A)成分、(B)成分、(D)成分及其他添加成分之種類而有所不同，但通常較佳為 $50^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $70^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

硬化可藉由活性能量線源照射光或電子束而進行硬化。作為活性能量線源，並無特別限定，根據所使用之光聚合起始劑之性質，例如可列舉：高壓水銀燈、低壓水銀燈、電子束照射裝置、鹵素燈、發光二極體、半導體雷射、金屬鹵素燈等。其硬化溫度較佳為 100°C 以下，更佳為 80°C 以下，進而更佳為 50°C 以下。於以 100°C 以上硬化之情形時，由於硬化物與基材間之線膨脹差而使應變增大。

於使用氧化還原系起始劑作為其他起始劑之情形時，硬化溫度較佳為 $-50^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

<<成形方法>>

作為使用本發明之硬化性組合物作為成形體之情形的成形方法，並無特別限定，可使用通常所使用之各種成形方法。例如可列舉：澆鑄成形、壓縮成形、轉注成形、射出

成形、擠出成形、旋轉成形、中空成形、熱成形等。尤其是就能夠自動化、連續化，生產性優異之方面而言，較佳為利用輥成形、壓延成形、擠出成形、液狀射出成形、射出成形。

<<用途>>

本發明之硬化性組合物及硬化物可較佳地用於與電極金屬相接觸之電氣、電子元件材料，並無特別限定，可用於電線、電纜用絕緣被覆材料等電氣絕緣材料、密封材料、接著劑、黏著劑、敷形塗層劑、電氣電子用灌封劑、散熱材料、防水材料、防振/制振/免振材料、薄膜、船隻甲板填隙材料(marine deck caulking)、澆鑄材料、或成形材料。

於電氣、電子元件領域中，可用於塗層、灌封料、襯墊、O形圈、皮帶等。具體而言，可列舉：高電壓用厚膜電阻器、併合積體電路(Hybrid IC)之電路元件、HIC(Hybrid Integrated Circuit，併合積體電路)、電氣絕緣元件、半導體元件、導電元件、模組、印刷電路、陶瓷基板、二極體、電晶體或接線之緩衝材料、半導體體元件、或光通信用光學纖維等之塗層材料、變壓高壓電路、印刷基板、附有可變電阻部之高電壓用變壓器、電氣絕緣元件、半導體元件、導電元件、太陽電池或電視用馳回變壓器等之灌封材料，重電元件、弱電元件、太陽電池之背面密封、電氣、電子機器之電路或基板等之密封材料，照明器具用裝飾類、防水襯墊類、防振橡膠類、防蟲襯墊類、

清潔器用防振、吸音與空氣密封材料、電熱水器用防滴漏頂蓋、加熱部襯墊、電極部襯墊、安全閥膜片、溫酒器用之軟管類、防水襯墊、電磁閥、蒸氣烤箱及電飯鍋用之防水襯墊、給水槽襯墊、吸水閥、盛水襯墊、連接軟管、皮帶、保溫加熱部襯墊、蒸氣噴出口密封等、燃燒機器用之浸油襯墊、O形圈、排水襯墊、加壓管、送風管、送、吸氣襯墊、防振橡膠、進油口襯墊、油量計襯墊、送油管、膜片閥、送氣管等、音響機器用之揚聲器墊片、揚聲器稜邊、轉盤片、皮帶、滑輪等之橡膠元件。又，亦可用於布朗管楔、管頸、電氣絕緣元件、半導體元件或導電元件等之接著劑、電線被覆之維護材料、電線接頭元件之絕緣密封材料、OA機器(Office Automation Equipment, 辦公自動化設備)用輓、油墨用擦拭紙、振動吸收劑、凝膠等。

[實施例]

以下，列舉具體之實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。

又，下述實施例中，「數量平均分子量」及「分子量分佈(重量平均分子量與數量平均分子量之比)」係藉由使用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算法而算出。其中，使用填充有聚苯乙烯交聯凝膠者(shodex GPC K-804及K-802.5；昭和電工(股)製造)作為GPC管柱，使用氯仿作為GPC溶劑。

下述實施例中，「導入至聚合物每1分子中之(甲基)丙烯醯基數」係由藉由¹H-NMR分析及GPC而求出之數量平均

分子量算出。

(其中， $^1\text{H-NMR}$ 係使用Bruker公司製造之ASX-400，使用氘氣仿作為溶劑於 23°C 下測定)

(黏度)

所獲得之聚合物及調配部之黏度係依據JIS K 7117-2圓錐-平板系統，使用東機產業製造之E型黏度計，於測定溫度 23°C 下測定。

(絕緣值)

絕緣值係使用HIOKI公司製造之型號SM-8213之超絕緣計，將DC(direct current，直流)100 V下30秒後之測定值設為絕緣值。

(電極變色)

通電高溫高濕試驗後，以目視觀察梳狀基板。梳狀基板上陽極、陰極、不帶電荷之電極，將該等電極金屬間無變色差者設為○，將電極金屬間有變色差者設為×。

(機械物性)

依據JIS K 6251，將硬化物切成厚度2 mm、3號啞鈴之尺寸，於拉伸速度200 mm/分、 $23^\circ\text{C} \times 55\% \text{ RH}$ 之條件下測定。拉伸試驗中使用島津製作之自動立體測圖儀(autograph)AG-2000A。

(通電高溫高濕試驗)

依據JIS K 3197之8.5.4項之電壓施加耐濕性試驗，使用梳狀基板進行試驗。將梳狀基板之導體設為銅，基材設為環氧玻璃(FR4)，導體寬度設為0.318 mm，導體間隔設為

0.318 mm，重疊餘量設為15.75 mm。於梳狀基板上製作厚度50 μm 之塗膜後，焊接導線。導線係使用可於高溫高濕條件下使用之被覆導線(氟樹脂被覆電線，1.2 mm Φ ，額定600 V)。

於恆溫恆濕機內設置梳狀基板，將導線延伸至恆溫恆濕機外，進行額定通電。特定時間後，梳狀基板於高溫高濕狀態下，於延伸至恆溫恆濕機外之導線末端測定絕緣值。通電高溫高濕試驗條件係設為DC 50 V、85 $^{\circ}\text{C}$ 85% RH、500小時。

(紫外線硬化)

使用Fusion UV Systems Japan股份有限公司製造之型號LH6之H閥。紫外線硬化條件係設為1500 mW/cm^2 、3000 mJ/cm^2 。

<製造例1：兩末端具有丙烯醯基之聚(丙烯酸正丁酯)之合成>

使丙烯酸正丁酯100份脫氧。使反應容器之內部脫氧，添加溴化亞銅0.17份、丙烯酸正丁酯中之20份、乙腈4.4份、2,5-二溴己二酸二乙酯3.5份，並於70 $^{\circ}\text{C}$ 下進行混合，添加五甲基二乙烯三胺(以下，簡稱為三胺)0.010份，開始聚合反應。逐次添加單體混合物80份，使聚合反應進行。聚合中途，適當地追加三胺來調整聚合速度，一面將內部溫度調整為約80 $^{\circ}\text{C}$ ~約90 $^{\circ}\text{C}$ 一面使聚合進行。在單體轉化率(聚合反應率)為約95%以上之時間點向反應容器氣相部中導入氧-氮混合氣體，一面使內部溫度保持於約80 $^{\circ}\text{C}$ ~約

90°C 一面進行加熱攪拌。減壓除去揮發成分並進行濃縮。以乙酸丁酯對其進行稀釋，添加過濾助劑並進行過濾。於濾液中添加吸附劑(協和化學工業製造之 Kyowaad 700SEN、Kyowaad 500SH)加熱攪拌後，進行過濾使濾液濃縮。將其溶解於N,N-二甲基乙醯胺中，添加丙烯酸鉀(相對於末端Br基為約2莫耳當量)、熱穩定劑(H-TEMPO：4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-正煙氧酯)、吸附劑(Kyowaad 700SEN)，於約70°C下進行加熱攪拌。減壓餾去揮發成分後，以乙酸丁酯稀釋，添加過濾助劑進行過濾。使濾液濃縮，而獲得兩末端具有丙烯醯基之「聚合物II」。

「聚合物I」之數量平均分子量為12,000，分子量分佈為1.2，導入至聚合物每1分子中之平均之丙烯醯基數為1.8。

<製造例2：兩末端具有丙烯醯基之聚(丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯)之合成>

使包含丙烯酸正丁酯2份及丙烯酸2-乙基己酯98份之單體混合物脫氧。使反應容器之內部脫氧，添加溴化亞銅0.29份、單體混合物中之20份、乙腈8.9份、2,5-二溴己二酸二乙酯2.5份，於80°C下進行混合，添加五甲基二乙烯三胺(以下，簡稱為三胺)0.014份，開始聚合反應。逐次添加單體混合物80份，使聚合反應進行。聚合中途，適當地追加三胺來調整聚合速度，一面將內部溫度調整為約80°C~約90°C一面使聚合進行。於單體轉化率(聚合反應率)為約95%以上之時間點向反應容器氣相部中導入氧-氮混合氣體，一面使內部溫度保持於約80°C~約90°C一面加

熱攪拌。減壓除去揮發成分並進行濃縮。以乙酸丁酯對其進行稀釋，添加過濾助劑並進行過濾。於濾液中添加吸附劑(協和化學工業製造之Kyowaad 700SEN、Kyowaad 500SH)並加熱攪拌後，進行過濾使濾液濃縮。將其溶解於N,N-二甲基乙醯胺中，添加丙烯酸鉀(相對於末端Br基為約2莫耳當量)、熱穩定劑(H-TEMPO：4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-正煙氧酯)、吸附劑(Kyowaad 700SEN)，於約70°C下進行加熱攪拌。減壓餾去揮發成分後並以乙酸丁酯稀釋，添加過濾助劑進行過濾。使濾液濃縮，而獲得兩末端具有丙烯醯基之「聚合物II」。

「聚合物II」之數量平均分子量為13500，分子量分佈為1.3，導入至聚合物每1分子中之平均之丙烯醯基數為1.6。

<實施例1~9、比較例1~9、參照例1~2>

對調配方法進行說明。於製造例1或2中獲得之(A)成分之「聚合物I」或「聚合物II」中添加抗氧化劑，於120°C下加熱混合2小時，使抗氧化劑溶解於「聚合物I」或「聚合物II」中。冷卻至50°C以下後，添加(B)成分、(D)成分、(C)成分、其他成分，利用攪拌脫泡裝置(Thinky(股)製造，ARE-250)使其均勻。再者，(C)成分係使用預先加熱溶解DAROCUR1173(Ciba Japan製造)與IRGACURE819(Ciba Japan製造)而成者。將調配量(「重量份」)示於表1~3。再者，表中(B)成分之Light acrylate DCP-A表示二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、V#260表示1,9-壬二醇二丙烯

酸酯、(D)成分之ISTA表示丙烯酸異十八烷基酯、IBXA表示丙烯酸異冰片酯、FA-513A表示丙烯酸二環戊酯、抗氧化劑之Naugard445表示4,4'-雙(α,α' -二甲基苄基)二苯基胺、IRGANOX1010表示四-[亞甲基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]甲烷。

繼而，對紫外線硬化方法進行說明。準備將調配物於梳狀基板上塗佈成厚度50 μm 而成者，及以厚度成為約2 mm之方式流入模框者，利用紫外線照射裝置(Fusion UV Systems Japan(股)製造，型號LH6、H閥)，於1500 mW/cm^2 、3000 mJ/cm^2 下硬化。將試驗結果示於表1~3。

[表 1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A)成分	聚合物I	70	65	60	60	60	100	100	80	50	
(B)成分	Light acrylate DCP-A，共榮社化學製造	30	35	40	40				20	50	100
	V#260，大阪有機化學製造					40					
(C)成分	DAROCUR1173，Ciba Japan製造	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	IRGACURE819，Ciba Japan製造	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
抗氧化劑	IRGANOX1010，Ciba Japan製造	2	2		2	2		2	2	2	2
	Naugard445，SHIRAIISHI CALCIUM製造			2			2				
黏度	黏度，Pa·s，23°C	8.8	6.7	5.2	5.2	0.8	61.0	61.2	15.9	2.8	0.2
絕緣值	絕緣值，試驗前	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	1.5E+11	1.6E+12	O.R.	O.R.	O.R.
	絕緣值，85°C 85% RH，500 h試驗後	1.2E+10	1.4E+10	1.4E+10	1.4E+10	1.2E+10	7.1E+09	8.1E+09	1.2E+10	3.1E+10	4.5E+10
電極外觀	絕緣值，85°C 85% RH，500 h試驗後	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
機械物性	最大強度(MPa)	5.1	7.7	-	3.8	2.1	-	0.3	2.7	無法測定	無法測定
	最大伸長率(%)	11.0	9.7	-	3.4	4.8	-	29.6	18.8	無法測定	無法測定

相對於(A)成分與(B)成分之合計100重量%含有25重量%以上、45重量%以下之(B)成分的實施例1~5中未發現高溫高濕試驗後之電極金屬間之變色。於(B)成分未達25重量%之情形時，發現高溫高濕試驗後之電極金屬間之變色。於含有多於45重量%之(B)成分之情形時，為硬質硬化物而無法切成啞鈴。此種硬質硬化物有塗膜之端自基材剝離之傾

向。再者，絕緣值之O.R.表示超出範圍。

[表 2]

		實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(A)成分	聚合物I	60	60	40		60	60	80	60	
	聚合物II				70					
(B)成分	Light acrylate DCP-A, 共榮社化學製造	20	20	10	10			10	20	10
(D)成分	ISTA, 大阪有機化學製造	20				40				
	IBXA, 大阪有機化學製造		20	50			40	10		90
	FA-513A, 日立化成工業製造				20					
其他成分	丙烯酸丁酯								20	
(C)成分	DAROCUR1173, Ciba Japan製造	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	IRGACURE819, Ciba Japan製造	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
抗氧化劑	IRGANOX1010, Ciba Japan製造	2	2	2	2	2	2	2	2	2
黏度	黏度, Pa·s, 23°C	2.9	2.4	0.3	8.5	1.7	1.2	10.1	0.5	-
絕緣值	絕緣值, 試驗前	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.	O.R.
	絕緣值, 85°C 85% RH, 500 h試驗後	2.2E+10	1.9E+10	1.4E+10	4.5E+10	1.9E+10	2.5E+10	1.4E+10	1.3E+10	4.9E+10
電極外觀	絕緣值, 85°C 85% RH, 500 h試驗後	○	○	○	○	×	×	×	×	○
機械物性	最大強度(MPa)	4.2	7.9	14.2	4.5	0.7	3.6	1.8	2.9	無法測定
	最大伸長率(%)	14.2	13.5	14.2	34.0	134.4	192.1	33.2	15.8	無法測定

又，相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為25重量%以上、65重量%以下，且(B)成分為5重量%以上之實施例6~9中未發現高溫高濕試驗後之電極金屬間的變色。又，伸長率較僅使用(B)成分之情形更長。僅使用(D)成分之情形(比較例6、7)時於高溫高濕試驗後發現電極金屬間之變色。於(B)成分與(D)成分之合計未達25重量%之情形(比較例8)時，發現高溫高濕試驗後之電極金屬間之變色。於使用取代基之碳數未達6之丙烯酸丁酯之情形(比較例9)時，發現高溫高濕試驗後之電極金屬間之變色。於不使用(A)成分且(B)成分與(D)成分之合計多於65重量%之情形(比較例10)時，為硬質硬化物而無法切成啞鈴。此種硬質硬化物有塗膜之端自基材剝離之傾向。

[表 3]

		參照例1	參照例2
(A)成分	聚合物I	100	60
(B)成分	Light acrylate DCP-A, 共榮社化學製造		40
(C)成分	DAROCUR1173, Ciba Japan製造	0.1	0.1
	IRGACURE819, Ciba Japan製造	0.05	0.05
抗氧化劑	Naugard445	2	2
絕緣值	試驗前	1.5E+11	O.R.
	85°C 500 h試驗後	2.5E+10	3.2E+11
電極外觀	85°C 500 h試驗後	○	○

表 3 係對表 1 之比較例 1 與實施例 3 之梳狀基板於 85°C、10% RH 以下同樣地進行通電試驗之結果。參照例 1 及 2 均無電極金屬間之變色，一般認為於濕度較高之情形時，電極會變色。一般認為藉由使用本發明之 (B) 成分及 (D) 成分，可提高塗膜之耐吸濕性，改善電極變色。

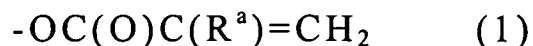
[產業上之可利用性]

本發明之硬化性組合物為低黏度，能速硬化，硬化物具有源自乙烯系聚合物之良好的耐熱性、耐候性、耐油性、壓縮永久應變、機械物性等，並且耐吸濕性得到改善，因此較佳用於要求耐吸濕性之電氣、電子元件材料、電氣絕緣材料、密封材料、接著劑、黏著劑、灌封劑、散熱材料、防水材料、防振/制振/免振材料、薄膜、船隻甲板填隙材料、澆鑄材料、塗層材料、成形材料等用途。

七、申請專利範圍：

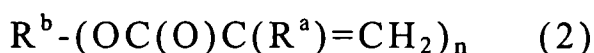
1. 一種電氣、電子元件材料用組合物，其特徵在於含有：

(A)每1分子於分子末端具有至少1個以上通式(1)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物，

(B)具有通式(2)：



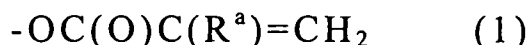
(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^b 表示碳數6~20之有機基， n 表示2~6之整數)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，及

(C)起始劑；且

相對於(A)成分與(B)成分之合計100重量%，含有25重量%以上、45重量%以下之(B)成分。

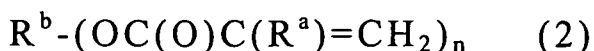
2. 一種電氣、電子元件材料用組合物，其含有：

(A)每1分子於分子末端具有至少1個以上通式(1)：



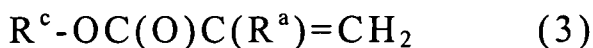
(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系聚合物，

(B)具有通式(2)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^b 表示碳數6~20之有機基， n 表示2~6之整數)所示之(甲基)丙烯醯基系基之乙烯系單體，

(D)具有通式(3)：



(式中， R^a 表示氫原子或碳數1~20之有機基， R^c 表示碳數6~20之有機基)所示之(甲基)丙烯酸酯系基之乙烯系單體，及

(C)起始劑；且

相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為25重量%以上、65重量%以下，且含有5重量%以上之(B)成分。

3. 如請求項2之電氣、電子元件材料用組合物，其中相對於(A)成分、(B)成分及(D)成分之合計100重量%，(B)成分與(D)成分之合計為30重量%以上、55重量%以下，且含有15重量%以上之(B)成分。
4. 如請求項1之電氣、電子元件材料用組合物，其中(C)成分之量相對於(A)成分、(B)成分、(D)成分之合計100重量份為0.001~10重量份。
5. 如請求項2之電氣、電子元件材料用組合物，其中(C)成分之量相對於(A)成分、(B)成分、(D)成分之合計100重量份為0.001~10重量份。
6. 如請求項3之電氣、電子元件材料用組合物，其中(C)成分之量相對於(A)成分、(B)成分、(D)成分之合計100重量份為0.001~10重量份。
7. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(A)成分之主鏈係使丙烯酸酯系單體聚合而製

造。

8. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(A)成分之主鏈係藉由活性自由基聚合法而製造。
9. 如請求項8之電氣、電子元件材料用組合物，其中(A)成分之主鏈係藉由原子轉移自由基聚合法而製造。
10. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(A)成分之主鏈係藉由使用鏈轉移劑之乙烯系單體之聚合而製造。
11. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(A)成分之數量平均分子量為3000以上。
12. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(A)成分之乙烯系聚合物利用凝膠滲透層析法測定之重量平均分子量與數量平均分子量之比值為未達1.8。
13. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(B)成分為一分子中具有2個(甲基)丙烯醯基系之乙烯系單體。
14. 如請求項1至6中任一項之電氣、電子元件材料用組合物，其中(C)成分為光自由基起始劑。
15. 一種電氣、電子元件材料用組合物，其係如請求項1至14中任一項之電氣、電子元件材料用組合物與電極金屬相接觸者。
16. 一種電氣、電子元件材料，其係使如請求項1至15中任

一項之電氣、電子元件材料用組合物硬化而獲得者。

17. 一種硬化物，其係藉由活性能量線或熱使如請求項1至15中任一項之電氣、電子元件材料用組合物硬化而獲得者。