

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5929068号
(P5929068)

(45) 発行日 平成28年6月1日(2016.6.1)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 59/17

(2006.01)

C08G 59/17

C08F 290/14

(2006.01)

C08F 290/14

H05K 3/28

(2006.01)

H05K 3/28

D

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願2011-205954 (P2011-205954)

(22) 出願日

平成23年9月21日 (2011.9.21)

(65) 公開番号

特開2013-67696 (P2013-67696A)

(43) 公開日

平成25年4月18日 (2013.4.18)

審査請求日

平成26年7月18日 (2014.7.18)

(73) 特許権者 000002886

D I C 株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100124970

弁理士 河野 通洋

(72) 発明者 小椋 一郎

千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C

株式会社 千葉工場内

(72) 発明者 長江 教夫

千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C

株式会社 千葉工場内

(72) 発明者 中村 信哉

千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C

株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂、その製造方法及びソルダーレジスト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格 (Ph 1)、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格 (Ph 2)、並びに、下記一般式 (1) および (2) で表わされるいずれか一つの 2 個の基 (X) の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素骨格 (Ph 1) 及び前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格 (Ph 2) からなる群から選択される芳香族炭化水素骨格の複数が、前記 2 個の基 (X) を介して結合した構造を有するフェノール系樹脂 (I-1) にエピハロヒドリン (a-1) を反応させ、得られたエポキシ樹脂 (I-2) に(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物 (a-2) を反応させ、得られたエポキシアクリレート (I-3) の水酸基に多塩基酸無水物 (a-3) を反応させることを特徴とする硬化性樹脂の製造方法。
【化 1】



(1)



(2)

10

20

(式中、R₁及びR₂は、各々独立的に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～18のメチル基、メトキシ基又は水酸基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R₃は、独立的に、水素原子又はメチル基を表わし、Arは、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基を表わす。)

【請求項2】

前記フェノール系樹脂(I-1)が前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格(Ph1)と前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)の総数を100とした場合に、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の総数が10～200となる割合にある請求項1記載の硬化性樹脂の製造方法。

10

【請求項3】

複数のフェノール性水酸基を有する芳香族骨格(Ph)が下記一般式(1)および(2)で表わされるいずれか1つの2価の基(X)を介して結合した構造を基本骨格とするフェノール系樹脂(i)に、ナフチルメチルクロリド又はアントラニルメチルクロリド(ii)を反応させて、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格(Ph1)、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)、並びに、下記一般式(1)および(2)で表わされるいずれか一つの2価の基(X)の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph1)及び前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)からなる群から選択される芳香族炭化水素骨格の複数が、前記2価の基(X)を介して結合した構造を有するフェノール系樹脂(I-1)を製造する第一工程。

20

第一工程で得たフェノール系樹脂(I-1)にエピハロヒドリン(a-1)を反応させて、エポキシ樹脂(I-2)を製造する第二工程。

第二工程で得たエポキシ樹脂(I-2)に(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物(a-2)を反応させてエポキシアクリレート(I-3)を製造する第三工程。

第三工程で得たエポキシアクリレート(I-3)の水酸基に多塩基酸無水物(a-3)を反応させる第四工程

からなることを特徴とする硬化性樹脂の製造方法。

【化2】

30



(式中、R₁及びR₂は、各々独立的に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～18のメチル基、メトキシ基又は水酸基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R₃は、独立的に、水素原子又はメチル基を表わし、Arは、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基を表わす。)

40

【請求項4】

前記フェノール系樹脂(I-1)が前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格(Ph1)と前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)の総数を100とした場合に、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の総数が10～200となる割合にある請求項3記載の硬化性樹脂の製造方法。

【請求項5】

多塩基酸無水物(a-3)がテトラヒドロ無水フタル酸である請求項3記載の硬化性樹脂の製造方法。

50

【請求項 6】

複数のフェノール性水酸基を有する芳香族骨格 (Ph) が下記一般式 (1) および (2) で表わされるいずれか 1 つの 2 倍の基 (X) を介して結合した構造を基本骨格とするフェノール系樹脂 (I) に、ナフチルメチルクロリド又はアントラニルメチルクロリド (II) を反応させて、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格 (Ph1)、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格 (Ph2)、並びに、下記一般式 (1) および (2) で表わされるいずれか一つの 2 倍の基 (X) の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素骨格 (Ph1) 及び前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格 (Ph2) からなる群から選択される芳香族炭化水素骨格の複数が、前記 2 倍の基 (X) を介して結合した構造を有するフェノール系樹脂 (I-1) を製造する第一工程。
10

【化 2】



(式中、R₁ 及び R₂ は、各々独立的に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のメチル基、メトキシ基又は水酸基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R₃ は、独立的に、水素原子又はメチル基を表わし、Ar は、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基を表わす。)

20

第一工程で得たフェノール系樹脂 (I-1) にエピハロヒドリン (a-1) を反応させて、エポキシ樹脂 (I-2) を製造する第二工程、

第二工程で得たエポキシ樹脂 (I-2) に(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物 (a-2) を反応させてエポキシアクリレート (I-3) を製造する第三工程、

第三工程で得たエポキシアクリレート (I-3) の水酸基に多塩基酸無水物 (a-3) を反応させる第四工程

30

を経て得られた硬化性樹脂に、希釈剤、光重合開始剤、及び熱反応性硬化剤を混合するソルダーレジストの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルプリント配線板に用いるソルダーレジストとして有用な硬化性樹脂に關し、更に詳しくは、硬化物自体に可撓性を有すると共に、フレキシブルプリント配線板用途における基板である基板フィルムに対する密着性に優れ、プリント配線板としての可撓性が充分で、更に、はんだ耐熱性に優れるソルダーレジストとして有用な硬化性樹脂に關する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、プリント配線板の技術分野では、表面実装技術の向上に伴い、プリント配線板の高集積化が加速度的に進んでおり、その結果、高密度、高信頼性に加えて、量産性と経済性を兼ね備えたレジストパターンの形成方法が求められている。そのようなレジストパターンの形成方法に用いるソルダーレジストにおいても、高密度化に対する要求も一層厳しくなっており、スクリーン印刷によるプリント配線板のレジストパターン形成法から、より高精細なレジストパターンを形成できるアルカリ現像性のソルダーレジストインキが広く使用されるようになっている。

【0003】

50

一方、近年、電子機器の小型化からフレキシブルプリント配線板が広く用いられており、その結果、フレキシブルプリント配線板に適用できる可撓性を有し、かつ、高解像度の写真現像に使用可能なアルカリ現像可能なソルダーレジストインキが求められている。

【0004】

かかる要求特性に応える材料として、メチレン基、アルキリデン基及び芳香族炭化水素構造を有するメチレン基から選択される2価の炭化水素基を介してアルコキシ基を有する縮合多環式芳香族炭化水素基が他の構造部位と結合した化学構造を分子内に部分的に有するカルボキシル基含有光硬化性樹脂からなるソルダーレジスト（特許文献1参照）が知られている。

【0005】

しかしながら、このソルダーレジストは、その硬化物自体は、可撓性を有し、フレキシブルプリント配線板用途における基板である基板フィルムに対する密着性にも優れ、その結果、プリント配線板としての可撓性が充分であり、更に、はんだ耐熱性に優れるものとされているが、近年のプリント配線板の加速度的な高集積化と量産性の要求に対し、決して満足できるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-184536

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、硬化物自体に可撓性を有すると共に、フレキシブルプリント配線板用途における基板である基板フィルムに対する密着性に優れ、プリント配線板としての可撓性が充分で、更に、はんだ耐熱性に、より優れたソルダーレジストを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、複数のフェノール性水酸基を有する芳香族骨格（Ph）が特定の基を介して結合した構造を基本骨格とするフェノール樹脂構造を有し、かつ、該芳香核にナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有するフェノール系樹脂（I-1）から誘導される硬化性樹脂が、基板フィルムに対する密着性並びに可撓性、はんだ耐熱性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0009】

即ち、本発明は上記課題を解決するために、（I）複数のフェノール性水酸基を有する芳香族骨格（Ph）が下記一般式（1）および（2）で表わされるいずれか1つの2価の基（X）を介して結合した構造を基本骨格とするフェノール樹脂構造を有し、かつ、該フェノール性水酸基を有する芳香核にナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有するフェノール系樹脂（I-1）にエピハロヒドリン（a-1）を反応させ、得られたエポキシ樹脂（I-2）に（メタ）アクリル酸又はそのハロゲン化物（a-2）を反応させ、得られたエポキシアクリレート（I-3）の水酸基に多塩基酸無水物（a-3）を反応させて得られる硬化性樹脂を提供する。

40

【0010】

【化1】



【0011】

(式中、R₁及びR₂は、各々独立的に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～18のメチル基、メトキシ基又は水酸基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R₃は、独立的に、水素原子又はメチル基を表わし、Arは、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基を表わす。)

10

【0012】

また、本発明は上記課題を解決するために、(II)複数のフェノール性水酸基を有する芳香族骨格(Ph)が下記一般式(1)および(2)で表わされるいずれか1つの2価の基(X)を介して結合した構造を基本骨格とするフェノール系樹脂(i)に、ナフチルメチルクロリド又はアントラニルメチルクロリド(ii)を反応させて、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格(Ph1)、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)、並びに、下記一般式(1)および(2)で表わされるいずれか一つの2価の基(X)の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph1)及び前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)からなる群から選択される芳香族炭化水素骨格の複数が、前記2価の基(X)を介して結合した構造を有するフェノール系樹脂(I-1)を製造する第一工程、

20

第一工程で得たフェノール系樹脂(I-1)にエピハロヒドリン(a-1)を反応させて、エポキシ樹脂(I-2)を製造する第二工程、

第二工程で得たエポキシ樹脂(I-2)に(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物(a-2)を反応させてエポキシアクリレート(I-3)を製造する第三工程、

第三工程で得たエポキシアクリレート(I-3)の水酸基に多塩基酸無水物(a-3)を反応させる第四工程

30

からなることを特徴とする硬化性樹脂の製造方法を提供する。

【0013】

更に、本発明は上記課題を解決するために、(III)前記(I)記載の硬化性樹脂を必須成分とするソルダーレジストを提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の硬化性樹脂を必須成分として含有するソルダーレジストは、フレキシブルプリント配線板用途における基板である基板フィルムに対する密着性に優れ、プリント配線板としての可撓性が充分で、更に、はんだ耐熱性に優れる。本発明の硬化性樹脂を必須成分として含有するソルダーレジストは、例えば、プリント配線板等の回路基板のソルダーレジストや層間絶縁層等として有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、合成例1で得たナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)のGPCチャートである。

【図2】図2は、合成例1で得たナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)のC¹³NMRチャートである。

【図3】図3は、合成例1で得たナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)のMSスペクトルである。

50

【図4】図4は、合成例2で得たナフチルメチルオキシ基を有するエポキシ樹脂(2)のGPCチャートである。

【図5】図5は、合成例2で得たナフチルメチルオキシ基を有するエポキシ樹脂(2)のC¹³NMRチャートである。

【図6】図6は、合成例2で得たナフチルメチルオキシ基を有するエポキシ樹脂(2)のMSスペクトルである。

【図7】図7は、合成例3で得たナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂(3)のGPCチャートである。

【図8】図8は、合成例3で得たナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂(3)のC¹³NMRチャートである。 10

【図9】図9は、合成例3で得たナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂(3)のMSスペクトルである。

【図10】図10は、合成例4で得たナフチルメチルオキシ基を有するエポキシ樹脂(4)のGPCチャートである。

【図11】図11は、合成例4で得たナフチルメチルオキシ基を有するエポキシ樹脂(4)のC¹³NMRチャートである。

【図12】図12は、合成例4で得たナフチルメチルオキシ基を有するエポキシ樹脂(4)のMSスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

20

本発明で使用するフェノール系樹脂(I-1)は、複数のフェノール性水酸基を有する芳香族骨格(Ph)が、下記一般式(1)および(2)で表わされるいずれか1つの2価の基(X)を介して結合した構造を基本骨格とするフェノール樹脂構造を有し、かつ、該フェノール性水酸基を有する芳香核にナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基が導入されたものである。前記フェノール系樹脂(I-1)は、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格(Ph1)と前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)の総数を100とした場合に、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の総数が10~200となる割合であることが望ましい。

【0017】

30

【化2】



【0018】

(式中、R₁及びR₂は、各々独立的に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~18のメチル基、メトキシ基又は水酸基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R₃は、独立的に、水素原子又はメチル基を表わし、Arは、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基を表わす。) 40

【0019】

本発明の使用するフェノール系樹脂(I-1)は、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素骨格(Ph1)、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)、並びに、上記一般式(1)および(2)で表わされるいずれか一つの2価の基(X)の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph1)及び前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素骨格(Ph2)からなる群から選択される芳香族

40

50

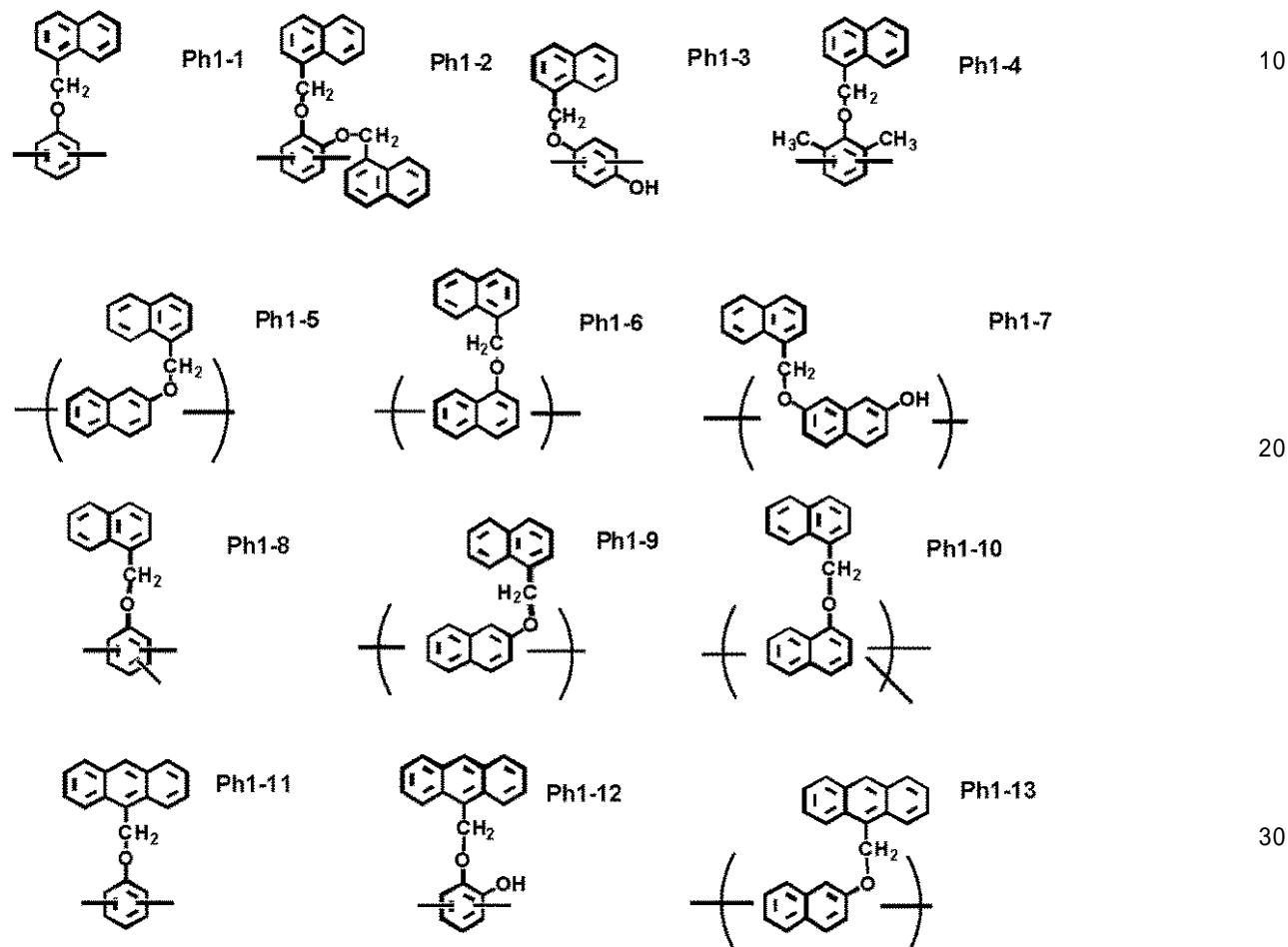
炭化水素骨格の複数が、前記2価の基(X)を介して結合した構造を有することを特徴とする。

【0020】

ここで、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素基(Ph1)としては、例えば、下記構造式 Ph1 - 1 ~ Ph1 - 13 で表わされるものが挙げられる。

【0021】

【化3】



【0022】

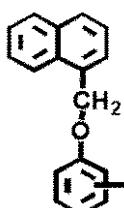
ここで、上掲した構造のうちナフタレン骨格上に他の構造部位との結合位置を二つ以上有するものは、それらの結合位置は同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。また、1つの芳香族骨格にフェノール性基とナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の両方を含有していてもよいが、密着性、半田耐熱性の改善効果が顕著となるため、(メタ)アクリロイル化される可能性があるフェノール性水酸基を含有しないものが好ましい。

【0023】

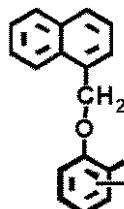
本発明では、これらの中でも、密着性、可撓性、半田耐熱性に優れる点では前記構造式 Ph1 - 1 のフェニル骨格を有するものが好ましい。また、前記構造式 Ph1 - 4 に代表わされるようにフェニル骨格にメチル基を有するものは、可撓性の改善効果が顕著なものとなり好ましい。また、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基(p h1)が分子末端に位置する場合には、下記構造式 Ph1 - 14 ~ Ph1 - 22 で表わされるものが挙げられる。

【0024】

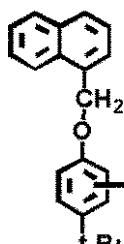
【化4】



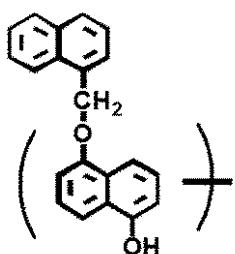
Ph1-14



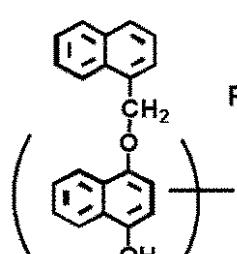
Ph1-15



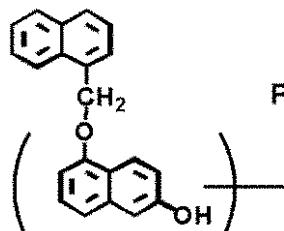
Ph1-16



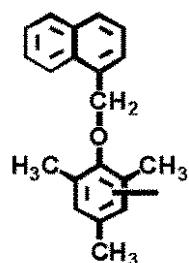
Ph1-17



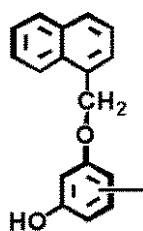
Ph1-18



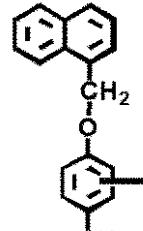
Ph1-19



Ph1-20



Ph1-21



Ph1-22

ここで、上掲した構造のうちナフタレン骨格の場合、メチレンエーテル基と他の構造部位との結合は、同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。

【0025】

本発明では、これらのなかでも、低粘度で、硬化性、耐熱性、耐湿耐半田性に優れる点では前記構造式 Ph 1 - 1 4 のフェニル骨格を有するものが好ましい。また、前記構造式 Ph 1 - 1 5 、 Ph 1 - 2 0 、 Ph 1 - 2 2 に代表されるようにフェニル骨格にメチル基を有するものは、耐熱性と耐湿耐半田性の改善効果が顕著なものとなり好ましい。

【0026】

一方、前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素基 (ph2) は、具体的には、下記構造式 Ph 2 - 1 ~ Ph 2 - 1 7 で表わされるものが挙げられる、フェノール、ナフトール、及びこれらの芳香核上の置換基としてアルキル基を有する化合物から形成される芳香族炭化水素基であることが、耐熱性と耐湿耐半田性に優れる点から好ましい。

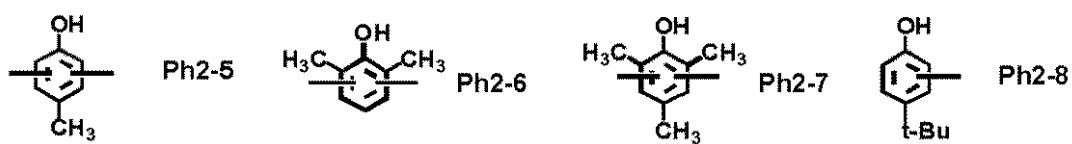
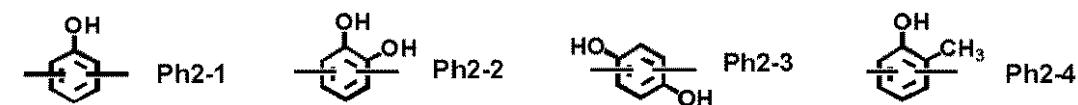
【0027】

10

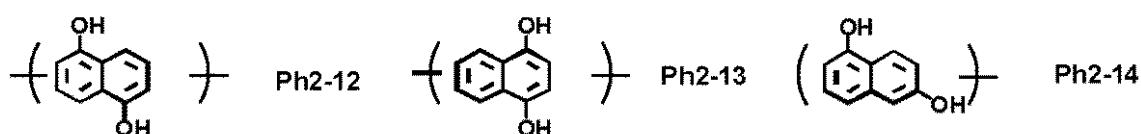
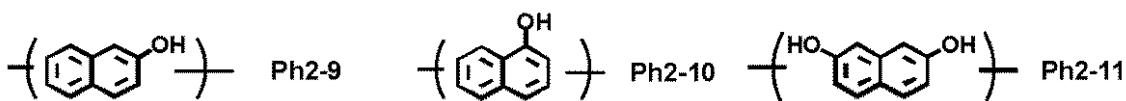
20

30

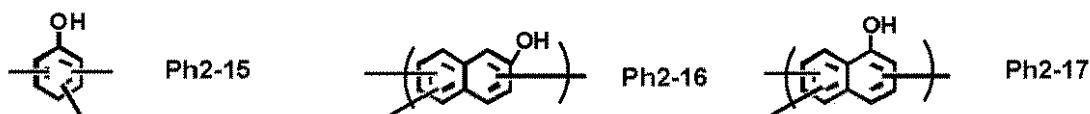
【化5】



10



20



【0028】

ここで、上掲した構造のうちナフタレン骨格上に他の構造部位との結合位置を二つ以上有するものは、それらの結合位置は同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。

【0029】

本発明では、これらの中でも、特に、硬化性に優れる点では Ph2-1、耐湿耐半田性の点からは Ph2-4 が好ましい。

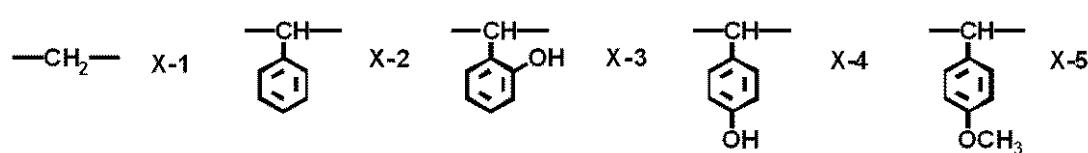
30

【0030】

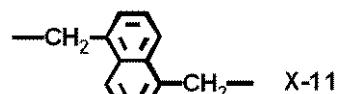
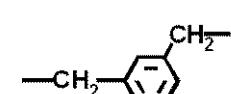
次に、硬化性樹脂の樹脂構造中に有する、2価の基(X)は、前記した一般式(1)および(2)で表わされるから選ばれる少なくとも1種であり、具体的には、下記X-1～X-11で表わされる構造のものが挙げられる。

【0031】

【化6】



40



【0032】

これらの中でも、最終的に得られる硬化性樹脂からなるソルダーレジストの、特に密着性

50

と半田耐熱性に優れる点から、X - 1、X - 6、可撓性と半田耐熱性に優れる点ではX - 7が好ましい。

【0033】

本発明の硬化性樹脂は、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基(Ph 1)及びビニルエステル基含有芳香族骨格(Ph 2')からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複数が、2価の基(X)を介して結合された樹脂構造を有するものであり、これらの結合の形態は任意の組み合わせを探ることができる。なお、ビニルエステル基含有芳香族骨格(Ph 2')は、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素基(Ph 2)にエビハロヒドリンを反応させ、得られたエポキシ基に(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物(a-2)を反応させ、得られたエポキシアクリレートの水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるものである。このような各構成部位から構成される硬化性樹脂の分子構造は、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基(Ph 1)を「Ph 1」、ビニルエステル基含有芳香族炭化水素基(Ph 2')を「Ph 2'」、2価の基(X)を「X」で表わした場合、下記部分構造式B1及びB2で表わされる構造部位

【0034】

【化7】

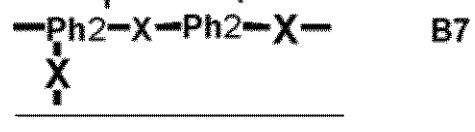
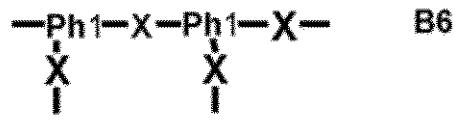
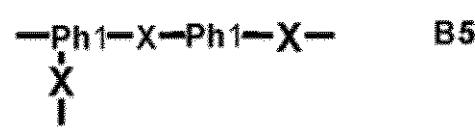
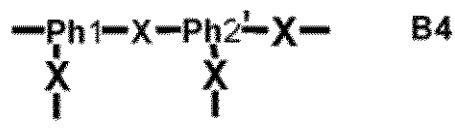
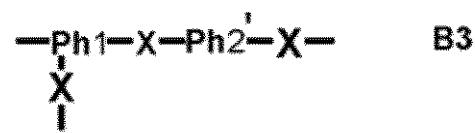


【0035】

を繰り返し単位とするランダム共重合体、若しくはブロック共重合体、B2を繰り返し単位とする重合体ブロックの分子鎖中にB1が存在する重合体、或いは、下記構造式B3~B8

【0036】

【化8】



【0037】

で表わされる構造部位を分岐点として樹脂構造中に有する重合体、或いは、これら自体を繰り返し単位とする重合体であって、その樹脂構造の末端に下記構造式B9又はB10

【0038】

【化9】



【0039】

10

20

30

40

50

で表わされる構造を有するものが挙げられる。

【0040】

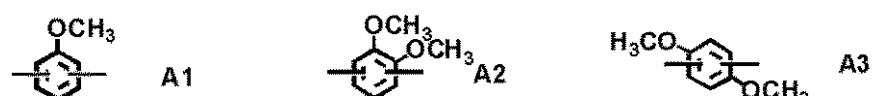
本発明では、このような特徴的な化学構造を有することから、分子構造中の芳香族含有率が高くなり、硬化物に優れた可撓性と半田耐熱性を付与することができる。特に、本発明の硬化性樹脂の基本骨格となるナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基(Ph 1)又はビニルエステル基含有芳香族骨格(Ph 2')を構成する芳香核がフェニル基又はアルキル置換フェニル基で構成されるものが半田耐熱性の改善効果が大きくなる点から好ましい。フェニル基又はアルキル置換フェニル基で構成されることにより、硬化物に韌性をもたらし、また、側鎖として配置された縮合多環骨格が低熱膨張を発現させる為、密着性を改善して耐湿耐半田性が飛躍的に改善される他、可撓性を向上させることができる。
10

【0041】

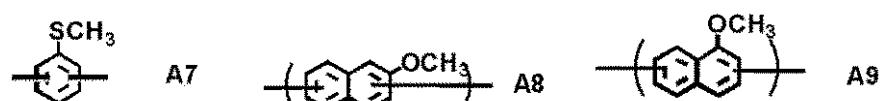
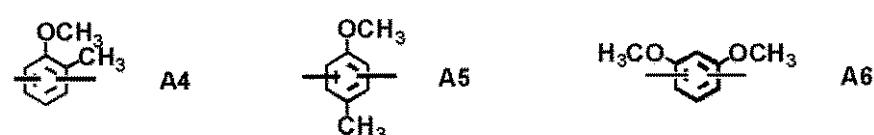
更に、前記2価の基(X)を介して結合する構造部位としては、アルコキシ基含有芳香族炭化水素基またはアルキルチオ基含有芳香族炭化水素基を含んでいてもよく、例えば、下記構造式A1～A13で表わされるものが挙げられる。

【0042】

【化10】



20



30



40

【0043】

本発明においては、前記硬化性樹脂は、アルコキシ基含有芳香族炭化水素基をその樹脂構造中に含む場合、該アルコキシ基含有芳香族炭化水素基は、前記構造式A8で表わされる構造を有するものが硬化物の可撓性、半田耐熱性に優れる点から好ましい。

【0044】

更に、ナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の存在割合は、ビニルエステル基とナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基が10:90～99:1の割合であることが密着性、可撓性、及び半田耐熱性の改善効果が高くなる点から好
50

ましく、更に 60 : 40 ~ 90 : 10、更に 65 : 35 ~ 80 : 15 の割合であることが、シリカ等の充填材の親和性やガラス基材への含浸性に優れ本発明の効果を顕著することから好ましい。

【0045】

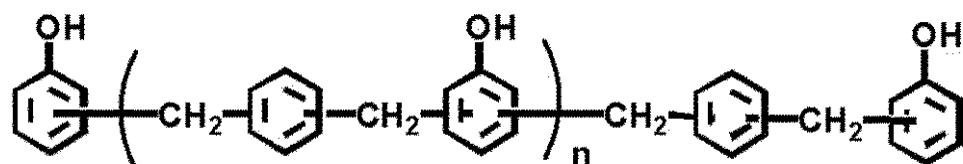
これらの中でも、密着性と半田耐熱性の改善効果が著しいことから、Ph 1 が Ph 1 - 1 と Ph 1 - 2、Ph 2' が Ph 2' - 1 と Ph 2' - 4、2 倍の基 (X) が X - 1、X - 6 、X - 7 である硬化性樹脂が好ましい。Ph 2' - 1 と Ph 2' - 4 は、Ph 2 - 1、Ph 2 - 4 で示されるフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素基 (ph 2) にエピハロヒドリンを反応させ、得られたエポキシ基に (メタ) アクリル酸又はそのハロゲン化物 (a - 2) を反応させ、得られたエポキシアクリレートの水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるものである。
10

【0046】

また、本発明で用いる上記フェノール系樹脂 (I - 1) は、例えば、以下の方法で製造することができる。即ち、下記構造式

【0047】

【化11】



10

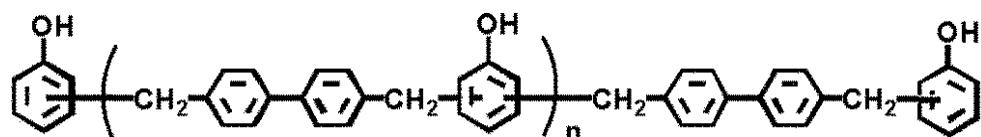
【0048】

(式中、n は 0 以上の整数である。)

で表わされるフェノールアラルキル樹脂、下記構造式

【0049】

【化12】



20

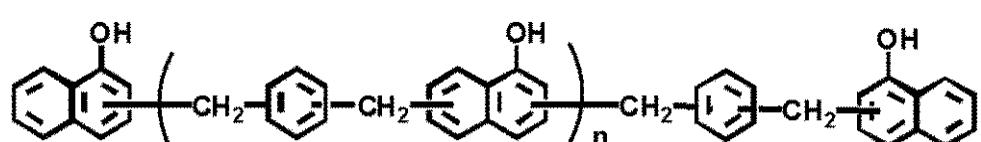
【0050】

(式中、n は 0 以上の整数である。)

で表わされるビフェニルノボラック樹脂、又は下記構造式

【0051】

【化13】



30

【0052】

(式中、n は 0 以上の整数である。)

で表わされるナフトールアラルキル樹脂などの 2 倍アラルキル基を有するフェノール樹脂と、ナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤 (ii) とを反応させる方法 (方法 1)、フェノール化合物 (Ph 1') を 2 倍のアラルキル化剤 (X') と反応させてアラルキル型フェノール樹脂を製造した後、これをナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤 (ii) と反応させる方法 (方法 2)、ノボラック樹脂と、ナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤 (ii) とを反応させる方法 (方法 3)、などが挙げられる。

【0053】

40

50

方法2において使用できるフェノール化合物(Ph 1')としては、例えば、フェノール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの無置換フェノール系化合物、クレゾール、フェニルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、iso-プロピルフェノール、t-ブチルフェノールなどの一置換フェノール系化合物、キシレノール、メチルプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、メチルヘキシリフェノール、ジプロピルフェノール、ジブチルフェノールなどの二置換フェノール系化合物、メシトール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール等の三置換フェノール系化合物、1-ナフトール、2-ナフトール、メチルナフトールなどのナフトール類などのフェノール系化合物等が挙げられる。

【0054】

10

これらのなかでも、硬化物の難燃性と耐湿耐半田性及び組成物が流動性に優れる点から1-ナフトール、2-ナフトール、クレゾール、フェノールが特に好ましい。

【0055】

また、2価のアラルキル化剤(X')は、具体的には、1,2-ジ(クロロメチル)ベンゼン、1,2-ジ(プロモメチル)ベンゼン、1,3-ジ(クロロメチル)ベンゼン、1,3-ジ(フルオロメチル)ベンゼン、1,4-ジ(クロロメチル)ベンゼン、1,4-ジ(プロモメチル)ベンゼン、1,4-ジ(フルオロメチル)ベンゼン、1,4-ジ(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ジ(クロロメチル)-4,6-ジメチルベンゼン、1,3-ジ(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン、4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、2,2'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、2,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、2,3'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス(プロモメチル)ビフェニル、4,4'-ビス(クロロメチル)ジフェニルエーテル、2,7-ジ(クロロメチル)ナフタレン、p-キシリレングリコール、m-キレングリコール、1,4-ジ(2-ヒドロキシ-2-エチル)ベンゼン、4,4'-ビス(ジメチロール)ビフェニル、2,4'-ビス(ジメチロール)ビフェニル、4,4'-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ビフェニル、2,4'-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ビフェニル、1,4'-ジ(メトキシメチル)ベンゼン、1,4'-ジ(エトキシメチル)ベンゼン、1,4'-ジ(イソプロポキシ)ベンゼン、1,4'-ジ(ブトキシ)ベンゼン、1,3'-ジ(メトキシメチル)ベンゼン、1,3'-ジ(エトキシメチル)ベンゼン、1,3'-ジ(イソプロポキシ)ベンゼン、1,3'-ジ(ブトキシ)ベンゼン、1,4-ジ(2-メトキシ-2-エチル)ベンゼン、1,4-ジ(2-エトキシ-2-エチル)ベンゼン、4,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、2,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、2,2'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、2,3'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、3,3'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、3,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、4,4'-ビス(エトキシメチル)ビフェニル、2,4'-ビス(エトキシメチル)ビフェニル、4,4'-ビス(イソプロポキシ)メチルビフェニル、2,4'-ビス(イソプロポキシ)メチルビフェニル、ビス(1-メトキシ-1-エチル)ビフェニル、ビス(1-イソプロポキシ-1-エチル)ビフェニル、ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ビフェニル、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ビフェニル、ビス(2-イソプロポキシ-2-プロピル)ビフェニル、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、4,4'-ビス(ビニル)ビフェニルが挙げられる。

【0056】

30

ここで、フェノール化合物(Ph 1')と2価のアラルキル化剤(X')との反応はアラルキル化剤に対して過剰量のフェノール性化合物が使用される。縮合剤の使用量は、フェノール性化合物1モルに対して0.01~1.0モルの範囲であるが、0.01~0.7モル、0.05~0.5モルの範囲である。これより多いと、ナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤(i.i.)を反応させた後の樹脂の粘度が高くなり成形性、含浸性に支障をきたし、本発明の効果を十分発揮することができない。

40

50

【0057】

この反応は酸触媒の存在下に行なうことがよく、この酸触媒としては、周知の無機酸、有機酸より適宜選択することができる。このような酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、磷酸等の鉱酸や、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、ジエチル硫酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸あるいは、活性白土、シリカ・アルミナ、ゼオライト等の固体酸等が挙げられる。

【0058】

方法2における上記反応は、10～250度（摂氏）で1～20時間行なうことができる。更に、反応溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を使用してもよい。10

【0059】

反応終了後、場合により、中和、水洗等の方法により、触媒を除去し、必要に応じて残存する溶媒及び未反応フェノール性化合物を減圧留去等の方法により系外に除き、多価ヒドロキシ樹脂とする。未反応フェノール性化合物は、通常、3%以下、好ましくは1%以下とする。これより多いと硬化物とした場合の耐熱性が低下する。但し、反応に2価以上のフェノール性化合物を用いる場合は、反応後、残存するフェノール性化合物を除かなくてよい。

【0060】

次に、前記方法1～方法3において用いられるナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤（i i）は、具体的には、1-ナフチルメチルクロリド、2-ナフチルメチルクロリド、（9-アントラニルメチル）クロリド、1-メトキシメチルナフタレン、1-ナフチルメタノール、2-メトキシメチルナフタレン、2-ナフチルメタノール、9-(メトキシメチル)アントラセンが挙げられる。20

【0061】

方法1～方法3における、フェノール系樹脂（i）と、ナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤（i i）との反応は、アルカリ触媒を用いる必要がある。ここで用いられるアルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、金属ナトリウム、金属リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムとの無機アルカリ類などが挙げられる。その使用量はナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤（i i）のモル数に対して1.0～2.0倍となる範囲のモル数が好ましい。テトラエチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩などを併用してもよいが、特に使用しなくても反応は進行する。該反応に際し、反応温度は20～150、好ましくは40～120の反応条件下がよい。また、ナフチルメチル化剤又はアントラニルメチル化剤（i i）の使用量はフェノール系樹脂（i）中の水酸基1モルに対して0.01モル～2モルの範囲、好ましくは0.03モル～1モルの範囲である。30

【0062】

この反応を行う際、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。使用できる有機溶剤の具体例としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。但し、1-ナフチルメチルクロリド、2-ナフチルメチルクロリド、(9-アントラニルメチル)クロリドを用いる場合は、副反応が起こるためアルコール系有機溶剤は使用しない方が好ましい。有機溶剤の使用量としては仕込み原料の総質量に対して通常10～500質量%、好ましくは30～250質量%である。40

【0063】

また得られる該多価ヒドロキシ化合物の着色が大きい場合は、それを抑制するために、酸化防止剤や還元剤を添加しても良い。前記酸化防止剤としては特に限定されないが、例えば、2,6-ジアルキルフェノール誘導体などのヒンダードフェノール系化合物や2価のイオウ系化合物や3価のリン原子を含む亜リン酸エステル系化合物などを挙げることができる。前記還元剤としては特に限定されないが、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、チオ硫50

酸、亜硫酸、ハイドロサルファイトまたはこれら塩や亜鉛などが挙げられる。

【0064】

反応終了後、必要に応じて反応混合物のpH値が5～9、好ましくは6～8になるまで中和あるいは水洗処理を行う。中和処理や水洗処理は常法にしたがって行えばよい。中和剤としては、酢酸、磷酸、磷酸ナトリウム等の酸性物質を中和剤として用いることができる。中和或いは水洗処理を行った後、減圧加熱下で、未反応のナフチルメチル化剤やアントラニルメチル化剤、有機溶剤、副生物を留去し生成物の濃縮を行い本発明のフェノール系樹脂(I-1)を得ることができる。また反応終了後の処理操作の中に、精密濾過工程を導入することが無機塩や異物を精製除去することができる点からより好ましい。

【0065】

次に、本発明で使用するエポキシ樹脂(I-2)は、前記した方法で得られるフェノール系樹脂(I-1)中のフェノール性水酸基をグリシジル化することによって製造することができる。即ち、前記した方法で得られるフェノール系樹脂(I-1)をエピハロヒドリン(a-1)と反応させる方法が挙げられる。具体的には、前記フェノール系樹脂(I-1)中のフェノール性水酸基1モルに対し、エピハロヒドリン(a-1)2～10モルを添加し、更に、フェノール性水酸基1モルに対し0.9～2.0モルの塩基性触媒を一括添加または徐々に添加しながら20～120の温度で0.5～10時間反応させる方法が挙げられる。この塩基性触媒は固形でもその水溶液を使用してもよく、水溶液を使用する場合は、連続的に添加すると共に、反応混合物中から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリンを留出せしめ、更に分液して水は除去しエピハロヒドリンは反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

10

【0066】

なお、工業生産を行う際、エポキシ樹脂生産の初バッチでは仕込みに用いるエピハロヒドリンの全てが新しいものであるが、次バッチ以降は、粗反応生成物から回収されたエピハロヒドリンと、反応で消費される分で消失する分に相当する新しいエピハロヒドリンとを併用することが好ましい。この際、グリシドール等、エピクロルヒドリンと水、有機溶剤等との反応により誘導される不純物を含有していても良い。この時、使用するエピハロヒドリン(a-1)は特に限定されないが、例えば、エピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン、-メチルエピクロルヒドリン等が挙げられる。これらの中でも、工業的に入手が容易なことからエピクロルヒドリンが好ましい。

20

【0067】

また、前記塩基性触媒は、具体的には、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。特にエポキシ樹脂合成反応の触媒活性に優れる点からアルカリ金属水酸化物が好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。使用に際しては、これらの塩基性触媒を10～55質量%程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用しても構わない。また、有機溶媒を併用することにより、エポキシ樹脂の合成における反応速度を高めることができる。このような有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、テトラヒドロフラン、1、4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいし、また、極性を調整するために適宜二種以上を併用してもよい。

30

【0068】

前述のエポキシ化反応の反応物を水洗後、加熱減圧下、蒸留によって未反応のエピハロヒドリンや併用する有機溶媒を留去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアル

40

50

カリ金属水酸化物の水溶液を加えてさらに反応を行うこともできる。この際、反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を存在させてもよい。相関移動触媒を使用する場合のその使用量としては、用いるエポキシ樹脂に対して0.1~3.0質量%の範囲が好ましい。反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより高純度のエポキシ樹脂を得ることができる。

【0069】

次に、このようにして得られたエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物を反応させた後、多塩基酸無水物(a-3)を反応させることによって、本発明の硬化性樹脂を製造する。

10

【0070】

前記エポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物との反応は、反応触媒として芳香族ホスフィン化合物を、通常は溶剤の使用のもと、反応中の重合(ゲル化)防止の目的で、空気あるいは窒素ガスで希釈された空気中で、ハイドロキノンあるいはハイドロキノンモノメチルエーテルの如き重合防止剤の存在下、例えば、80~120の反応温度で逐次2段階の付加反応で行なうことが好ましい。この反応に用いる溶剤は、反応に対して不活性なものが好ましく、具体的には、例えば、セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、芳香族炭化水素類あるいはこれらの混合物などが挙げられる。更に、反応終了後に、セロソルブあるいはカルビトール類などの活性な溶剤を添加することもできる。

20

【0071】

反応触媒として用いる芳香族ホスフィン化合物は、空気存在下、高温での本反応に耐えるものが好ましく、そのような芳香族ホスフィン化合物としては、1個のりん原子に対して2個以上のフェニル基を有する3級ホスフィン化合物が挙げられ、より具体的には、例えば、トリフェニルホスフィン(以下、TPPとする)、トリトリルホスフィン、ビスジフェニルホスフィノエタンなどが挙げられる。これらのホスフィン化合物は、引き続き行う多塩基酸無水物(a-3)との反応に対して触媒作用を示すため、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物との反応の際に添加しておくことが好ましい。

【0072】

反応触媒の添加量は、エポキシ樹脂(I-2)と、(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物との混合物との合計量に対して、0.18~1.5重量%の範囲が好ましく、0.20~0.80重量%の範囲が特に好ましい。反応触媒の添加量が0.18重量%よりも少ない場合、反応に極めて長時間を要したり、条件によっては反応系のゲル化を起こす傾向にあるので、好ましくない。一方、反応触媒の添加量が1.5重量%よりも多い場合、反応後の後処理に多量の過酸化水素水の添加を必要とし、結果として製品中の水分の増加などの問題を起こす傾向があるので、好ましくない。

30

【0073】

本発明の硬化性樹脂は、前記エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物との反応物が有する水酸基と多塩基酸無水物(a-3)とを反応させることによって得られる。この反応は、前段階で用いた反応溶媒ならびに反応触媒を引き続き使用すればよい。

40

【0074】

本発明で使用する多塩基酸無水物(a-3)としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ドデシル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3,4-ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-(4-メチル-3-ペンテニル)テトラヒドロ無水フタル酸、3-ブチニル-5,6-ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸、7-メチル-3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、無水クロレンド酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾ

50

フェノンテトラカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、得られる硬化性樹脂の感度の点からテトラヒドロ無水フタル酸およびヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0075】

多塩基酸無水物(a-3)の使用割合は、エポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸又はそのハロゲン化物との反応物が有する水酸基1当量に対して、0.3~1.0当量の範囲が好ましく、0.4~1.0当量の範囲が特に好ましい。多塩基酸無水物(a-3)の使用割合が0.3当量よりも少ない場合、本発明の硬化性樹脂を必須成分とするソルダーレジストのアルカリ現像性が劣る傾向にあるので、好ましくない。

【0076】

このようにして得られた本発明の硬化性樹脂は、反応後に残留する芳香族ホスフィン化合物を除去して、製品の粘度安定性を向上させるために、反応生成物に過酸化水素水を添加して50~100で処理するのが好ましい。ここで使用される過酸化水素水は、通常、10~40重量%の濃度のものが好ましい。過酸化水素水の添加量は、触媒として用いたホスフィン化合物、例えば、TPP(当量262)に対してモル比で0.5~10.0の範囲が好ましい。過酸化水素水の添加量が0.5よりも少ない場合、効果が不充分であり、一方、過酸化水素水の添加量が10.0よりも多い場合、得られる硬化性樹脂が劣化する傾向があるので、好ましくない。

【0077】

このようにして合成及び精製した本発明の硬化性樹脂の酸価は、40~100mgKOH/gの範囲が好ましく、50~85mgKOH/gの範囲が特に好ましい。また、本発明の硬化性樹脂のGPC測定による重量平均分子量が1万~5万の範囲のものが好ましく、長期保存安定性の点から1万~3万の範囲のものが特に好ましく、1万~2万の範囲のものが更に好ましい。

【0078】

本発明の硬化性樹脂は、希釈剤、光重合開始剤、及び熱反応性硬化剤と混合することによって目的とするソルダーレジストに調製することができる。

【0079】

ソルダーレジスト中の本発明の硬化性樹脂の割合は、特に制限されるものではないが、感度、タック性の改善効果が良好なものとなり、更に硬化物の耐熱性、耐溶剤性に優れる点から10~70重量%の範囲が好ましく、30~60重量%の範囲が特に好ましい。

【0080】

前記希釈剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤や、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、メラミン(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、あるいはヘキサンジオール、ト

10

20

30

40

50

リメチロールプロパン、ペンタエリスリトールジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス・ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール、又はこれらのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物の多価(メタ)アクリレート類等の光重合性反応性希釈剤等を挙げることができる。これらのなかでも、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエーテルアセテートの単独使用、またはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート若しくはジエチレングリコールモノエーテルアセテートと芳香族炭化水素類との併用が予備乾燥後の平滑性が良好となる点から好ましく、更に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又はジエチレングリコールモノエーテルアセテートに芳香族炭化水素類を併用すること、更に、これに光重合性反応性希釈剤を併用することが形成塗膜の平滑性の点から好ましい。10

【0081】

前記希釈剤は、単独または2種以上の混合物として用いられ、その含有量は、本発明の硬化性樹脂100重量部当り、30～300重量部の範囲が好ましく、50～200重量%の範囲が特に好ましい。

【0082】

前記光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、シクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等のアセトフェノン類、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、P,P-ビスジエチルアミノベンゾヘエノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイト等のベンゾフェノン類、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アントラキノン、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、2,4,6-トリス-S-トリアジン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。30

【0083】

本発明のソルダーレジストにおける光重合開始剤の使用量は、特に制限されるものではないが、硬化性樹脂100重量部に対して、0.5～50重量部の範囲が好ましい。光重合開始剤を0.5重量部以上用いることにより、硬化性樹脂の光硬化反応が良好に進行し、また、光重合開始剤を50重量部以下とすることにより、硬化塗膜の機械物性が良好なものとなるので、好ましい。感度、硬化塗膜の機械物性などの面から、この光重合開始剤のより好ましい配合量は、硬化性樹脂100重量部に対して、2～30重量部の範囲である。

【0084】

次に、前記熱反応性硬化剤としては、エポキシ樹脂やブトキシ化メラミン樹脂、メトキシ化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン系共縮合樹脂等のアミノ樹脂が挙げられる。これらの中でも、特に硬化物の耐熱性及び耐溶剤性が良好なものとなる点からエポキシ樹脂が好適である。このエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、ジフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルジフェニルジグリシジルエーテル等が挙げられる。40

【0085】

また、熱反応性硬化剤として、上記エポキシ樹脂を使用する場合、硬化促進剤を併用することが好ましい。硬化促進剤としては、例えば、メラミン誘導体、イミダゾール誘導体、50

ジアンジアミド、フェノール誘導体などの公知のエポキシ硬化促進剤等が挙げられる。

【0086】

このような熱反応性硬化剤は、硬化性樹脂100重量部に対して5～40重量部配合することが好ましい。即ち、熱反応性硬化剤の配合量を5重量部以上用いることにより、最終的に得られる硬化塗膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性等の諸物性に優れたものとなる他、絶縁抵抗等の電気特性に十分な性能が得られ、一方、熱反応性硬化剤の配合量を40重量部以下とすることにより、感光性、現像性に優れたものとなる。

【0087】

本発明のソルダーレジストには、耐熱性向上、流動性調整などの目的で、無機質粉末を含有することも可能であり、そのような無機質粉末としては、例えば、非結晶シリカ、アモルファスシリカ、高純度結晶シリカ、タルク、クレー、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、硫酸バリウム、含水珪酸、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、マイカ粉、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等が挙げられる。

【0088】

本発明のソルダーレジストには、更に必要に応じて、着色剤、シリコン化合物やアクリレート共重合体、フッ素系界面活性剤等のレベリング剤、シランカップリング剤等の密着付与剤、アエロジル等のチクソトロピー剤、また、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ターシャリブチルカテコール、フェノチアジン等の重合禁止剤、また、各種界面活性剤や高分子分散剤等の分散安定剤、さらにハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、酸化防止剤等の各種添加剤を加えることもできる。

【0089】

本発明のソルダーレジストは、本発明の硬化性樹脂、希釈剤、光重合開始剤、熱反応性硬化剤及びその他無機質粉末、各種添加剤を加えて混合し、その混合物を、三本ロールミル等を用いて、例えば、0.5時間混合する等により固形分の分散を行ない、分散液として得られる。

【0090】

このようにして得られたソルダーレジストは、スクリーン印刷、カーテンコート法、ロールコート法、スピンドルコート法、ディップコート法等によりプリント基板上に10～150 μm （液膜厚）の厚さに塗布した後、60～80℃で15～60分予備乾燥し有機溶剤等の揮発分を揮発させた後、その乾燥塗膜に所望のソルダーマスクパターンのネガフィルムを密着させ、その上から紫外線又は電子線などの放射線を照射する。その後、ネガフィルムを取り除き、希アルカリ水溶液を現像液として現像することにより非露光領域の塗膜は除去されるが、露光部分の塗膜は光硬化しているので除去されず残留する。この際の希アルカリ水溶液としては、0.5～5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的であるが、他のアルカリ溶液も使用可能である。次いで、130～160℃で20～90分熱風乾燥機等で熱硬化させることにより硬化物を得ることができる。

【実施例】

【0091】

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。尚、GPC測定、NMR、MSスペクトルは以下の条件にて測定した。

【0092】

1) GPC:

- ・装置：東ソー株式会社製 HLC-8220 GPC、カラム：東ソー株式会社製 TSK-GEL G2000HXL + G2000HXL + G3000HXL + G4000HXL

- ・溶媒：テトラヒドロフラン

- ・流速：1ml/min

- ・検出器：RI

【0093】

10

20

30

40

50

2) NMR : 日本電子株式会社製 NMR GSX 270

【0094】

3) MS : 日本電子株式会社製 二重収束型質量分析装置 AX 505H (FD 505H)
)

【0095】

<合成例1>

(ナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)の合成)

温度計、冷却管、分留管、窒素ガス導入管及び攪拌器を取り付けたフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、フェノールアラルキル樹脂(三井化学製の「XLC-4L」)168.0 g(水酸基1.00当量)、1-クロロメチルナフタレン45.9 g(0.26モル)及びメチルイソブチルケトン300.0 gを仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら攪拌した。内容物を60まで昇温させた後、49%水酸化ナトリウム水溶液23.3 g(0.29モル)を1時間要して滴下した。滴下終了後、昇温し、70で2時間、95で2時間、更にリフラックスさせながら5時間反応させた。反応終了後、内容物の温度を80とし、有機層を水100 gで4回水洗を繰り返した後、メチルイソブチルケトンを加熱減圧下に除去してナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)を得た。得られたフェノール樹脂誘導体(1)の軟化点は72(B&R法)、溶融粘度(測定法: ICI粘度計法、測定温度: 150)は1.3 dPa·s、水酸基当量は276 g/eq.であった。

【0096】

20

得られたフェノール樹脂誘導体(1)のGPCチャートを図1に、C¹³NMRチャートを図2に、MSスペクトルを図3にそれぞれ示した。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の比率は74:26であった。

【0097】

<合成例2>

(ナフチルメチルオキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)のエポキシ化)

温度計、滴下ロート、冷却管及び攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、第一工程で得たナフチルメトキシ基を有するフェノール樹脂誘導体(1)276 g(水酸基1当量)、エピクロルヒドリン463 g(5.0モル)、n-ブタノール139 g及びテトラエチルベンジルアンモニウムクロライド2 gを仕込んだ後、内容物を溶解させた。内容物を65に昇温させた後、共沸する圧力まで減圧して、49%水酸化ナトリウム水溶液90 g(1.1モル)を5時間かけて滴下した。その後、同条件で0.5時間攪拌を続けた。この間、共沸によって留出してきた留出分をディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら、反応を行った。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留によって留去させて粗エポキシ樹脂を得た。粗エポキシ樹脂に、メチルイソブチルケトン590 g及びn-ブタノール177 gを加えて溶解した。更に、この溶液に10%水酸化ナトリウム水溶液10 gを添加して80で2時間反応させた後、洗浄液のpHが中性となるまで水150 gで水洗を3回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してナフチルメトキシ基を有するエポキシ樹脂(2)299 gを得た。得られたエポキシ樹脂(2)の軟化点は62(B&R法)、溶融粘度(測定法: ICI粘度計法、測定温度: 150)は1.2 dPa·s、エポキシ当量は363 g/eq.であった。

30

【0098】

40

得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図4に、C¹³NMRチャートを図5に、MSスペクトルを図6にそれぞれ示した。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基又はアントラニルメチルオキシ基の比率は74:26であった。

【0099】

<実施例1>

50

温度計、滴下ロート、冷却管及び搅拌機を取り付けたフラスコに、合成例 1 で得たフェノール樹脂(1) 276 g、エクソン化学株式会社製「ソルベッソ 150」190 g を仕込み溶解させた後、テトラヒドロ無水フタル酸 106 g (フェノール性水酸基の数 : 酸無水物の数 = 1 : 1) を加えて、110 で 4 時間反応させた。その後、グリシジルメタクリレート 71 g (エポキシ基の数 : カルボキシル基の数 = 0.5 : 1)、ハイドロキノン 0.14 g、トリフェニルホスフィン 0.86 g を仕込み、110 で 2 時間反応後、トリフェニルホスフィン 0.29 g を追加し 120 に加熱し 10 時間反応させて、酸価が 62 mg KOH / g、不揮発分のエポキシアクリレートを 70 % 含有する樹脂溶液(C-1)を得た。得られた樹脂は、マスペクトルの理論構造に相当する $M^+ = 878$ のピークにより目的の硬化性樹脂(C-1)であることが確認された。

10

【0100】

<実施例 2>

温度計、滴下ロート、冷却管及び搅拌機を取り付けたフラスコに、合成例 2 で得たエポキシ樹脂(2) 363 g とアクリル酸 72.0 g (エポキシ基の数 : カルボキシル基の数 = 1 : 1)、ハイドロキノン 0.14 g を仕込み、100 に加熱搅拌して均一溶解した。ついでトリフェニルホスフィン 0.86 g を仕込み、110 に加熱して 2 時間反応後、トリフェニルホスフィン 0.29 g を追加し、120 に加熱して更に 10 時間反応を行った。その樹脂は、マスペクトルで理論構造に相当する $M^+ = 546$ 、 $M^+ = 870$ のピークが得られたことから目的の硬化性樹脂であることが確認された。

20

【0101】

得られた反応液にエクソン化学株式会社製の「ソルベッソ 150」230 g、テトラヒドロ無水フタル酸 106.4 g (0.7 mol) (水酸基の数 : 酸無水物基の数 = 1 : 0.7) を仕込み 110 で 4 時間反応を行い、酸価が 73 mg KOH / g、不揮発分のエポキシアクリレートを 70 % 含有する樹脂溶液(C-2)を得た。この樹脂溶液(C-2)にはマスペクトルで理論構造に相当する $M^+ = 850$ 、 $M^+ = 1326$ のピークにより目的の硬化性樹脂(C-2)を含有することが確認された。

【0102】

<合成例 3>

温度計、冷却管、分留管、窒素ガス導入管及び搅拌器を取り付けたフラスコに、窒素ガスバージを施しながら、フェノールノボラック樹脂(軟化点 70) 103.0 g (水酸基 1.00 当量) と 1-クロロメチルナフタレン 65.3 g (0.37 モル)、メチルイソブチルケトン 200.0 g を仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら搅拌した。60 まで昇温した後、49 % 水酸化ナトリウム水溶液 33.5 g (0.41 モル) を 1 時間要して滴下した。添加終了後昇温し、70 で 2 時間、95 で 2 時間、更にリフラックスさせながら 5 時間反応させた。反応終了後、温度を 80 とし、有機層を水 100 g で 4 回水洗を繰り返した後にメチルイソブチルケトンを加熱減圧下に除去してフェノール樹脂(3)を得た。得られたフェノール樹脂(3)の軟化点は 90 (B & R 法)、溶融粘度(測定法 : I C I 粘度計法、測定温度 : 150) は 3.0 dPa · s、水酸基当量は 245 g / eq. であった。

30

【0103】

得られたフェノール樹脂(3)の GPC チャートを図 7 に、 C^{13} NMR チャートを図 8 に、MS スペクトルを図 9 にそれぞれ示した。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基の比率は 63 : 37 であった。

40

【0104】

<合成例 4>

温度計、滴下ロート、冷却管及び搅拌機を取り付けたフラスコに、窒素ガスバージを施しながら、実施例 1 で得られたフェノール樹脂(A-1)を 245 g (水酸基 1 当量)、エピクロルヒドリン 463 g (5.0 モル)、n-ブタノール 139 g、テトラエチルベンジルアンモニウムクロライド 2 g を仕込み溶解させた。65 に昇温した後、共沸する圧

50

力まで減圧して、49%水酸化ナトリウム水溶液90g(1.1モル)を5時間かけて滴下した。その後、同条件で0.5時間攪拌を続けた。この間、共沸によって留出してきた留出分をディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら、反応を行った。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留によって留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン590gとn-ブタノール177gとを加え溶解した。更にこの溶液に10%水酸化ナトリウム水溶液10gを添加して80℃で2時間反応させた後に洗浄液のPHが中性となるまで水150gで水洗を3回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してエポキシ樹脂(4)271gを得た。得られたエポキシ樹脂(4)の軟化点は76℃(B&R法)、溶融粘度(測定法: ICI粘度計法、測定温度: 150℃)は2.3dPa·s、エポキシ当量は335g/eq.であった。

【0105】

得られたエポキシ樹脂(4)のGPCチャートを図10に、 C^{13} NMRチャートを図11に、MSスペクトルを図12にそれぞれ示した。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基の比率は63:37であった。

【0106】

<実施例3>

温度計、滴下ロート、冷却管及び攪拌機を取り付けたフラスコに、合成例3で得たフェノール樹脂(3)245g、エクソン化学株式会社製「ソルベッソ150」200gを仕込み溶解させた後、テトラヒドロ無水フタル酸106g(フェノール性水酸基の数:酸無水物の数=1:1)を加えて、110℃で4時間反応させた。その後、グリシジルメタクリレート71g(エポキシ基の数:カルボキシル基の数=0.5:1)、ハイドロキノン0.14g、トリフェニルホスフィン0.86gを仕込み、110℃で2時間反応後、トリフェニルホスフィン0.29gを追加し120℃に加熱し10時間反応させて、酸価が66mgKOH/g、不揮発分のエポキシアクリレートを70%含有する樹脂溶液(C-1)を得た。得られた樹脂は、マススペクトルの理論構造に相当するM⁺=788のピークにより目的の硬化性樹脂(C-3)であることが確認された。

【0107】

<実施例4>

温度計、滴下ロート、冷却管及び攪拌機を取り付けたフラスコに、合成例4で得たエポキシ樹脂(4)335gとアクリル酸72.0g(エポキシ基の数:カルボキシル基の数=1:1)、ハイドロキノン0.14gを仕込み、100℃に加熱攪拌して均一溶解した。ついでトリフェニルホスフィン0.86gを仕込み、110℃に加熱して2時間反応後、トリフェニルホスフィン0.29gを追加し、120℃に加熱して更に10時間反応を行った。その樹脂は、マススペクトルで理論構造に相当するM⁺=456、M⁺=690のピークが得られたことから目的の硬化性樹脂であることが確認された。

【0108】

得られた反応液にエクソン化学株式会社製「ソルベッソ150」250g、テトラヒドロ無水フタル酸106.4g(0.7mol)(水酸基の数:酸無水物基の数=1:0.7)を仕込み110℃で4時間反応を行い、酸価が76mgKOH/g、不揮発分のエポキシアクリレートを70%含有する樹脂溶液(C-2)を得た。この樹脂溶液(C-2)にはマススペクトルで理論構造に相当するM⁺=760、M⁺=1146のピークにより目的の硬化性樹脂(C-4)を含有することが確認された。

【0109】

<比較例>

ブチルカルビトールアセテート84.0gに、エポキシ当量が250g/eq.のエポキシ樹脂「EPICLON HP-5000」(DIC(株)製)250.0gとアクリル酸72.0g(エポキシ基の数:カルボキシル基の数=1:1)、ハイドロキノン0.14gを仕込み、100℃に加熱攪拌して均一溶解した。ついでトリフェニルホスフィン0

10

20

30

40

50

.86 g を仕込み、110 ℃に加熱して2時間反応後、トリフェニルホスフィン0.29 g を追加し、120 ℃に加熱して更に10時間反応を行った。得られた反応液にエクソン化学株式会社製「ソルベッソ150」84.0 g、テトラヒドロ無水フタル酸106.4 g (0.7 mol) (水酸基の数 : 酸無水物基の数 = 1 : 0.7) を仕込み110 ℃で4時間反応を行い、酸価が92 mg KOH / g、不揮発分のエポキシアクリレートを70% 含有する硬化性樹脂溶液 (C-5)を得た。

【0110】

<合成例5> (反応性硬化剤の調整)

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート230 g を100 ℃に加熱し、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製、EPICL ON N-695、軟化点95 ℃、エポキシ当量214 g / eq) 535 g を均一溶解し固体分70% の樹脂溶液を得た。この樹脂を (D-1) とする。

10

【0111】

<評価>

表1に示す配合組成(数値は重量部である)に従って配合し、3本ロールで混合分散させて、ソルダーレジストの溶液を調製した。このようにして得たソルダーレジストの密着性、可撓性、半田耐熱性を表1に示した。なお、ソルダーレジストの密着性、可撓性、半田耐熱性は、以下に示す方法で評価した。ただし、試験塗膜は、ポリイミドフィルム上に、前記インキ組成物を60 μm の厚さ(乾燥前)に塗布し、80 ℃で30分間予備乾燥させた後、200 mJ / cm² の露光量で紫外線を照射し、次いで1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、2.0 kg / cm² のスプレー圧で60秒間現像処理した後、150 ℃で30分ポストキュアすることにより、硬化塗膜を作成し、これを試験用フレキシブルプリント配線板とし、このものについて評価を行った。

20

【0112】

試験方法及び評価方法

(1) 密着性

硬化塗膜に巾1mmで10×10のクロスカットを入れ、セロハンテープで剥離テストを行い剥がれの状態を目視観察した。

: 剥がれが認められないもの

: 1~10箇所に剥がれが認められるもの

30

× : 10箇所以上剥がれたもの

【0113】

(2) 可撓性

硬化塗膜を180° 折り曲げた後に、逆側に180° 折り曲げる事を3回繰り返した時の折り曲げ部の状態を目視観察した。

: 3回折り曲げ後、割れ、白化等の外観変化がないもの。

: 2回折り曲げ後、割れ、白化等の外観変化がないもの。

: 1回折り曲げ後、割れ、白化等の外観変化がないもの。

× : 1回折り曲げで白化や割れが発生するもの。

40

【0114】

(3) 半田耐熱性

試験用フレキシブルプリント配線板を用い、JIS C 6481の試験方法に従って、260 ℃で半田浴へ10秒間浸漬を繰り返し行い、試験塗膜に変色、浮き、剥れ、半田潜りなどの変化が認められた段階における繰り返し回数で評価した。

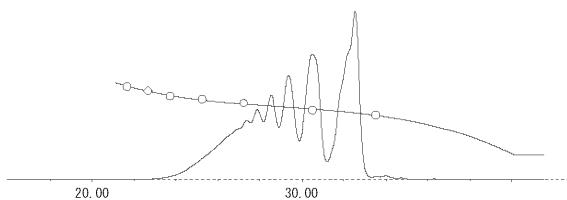
【0115】

【表 1】

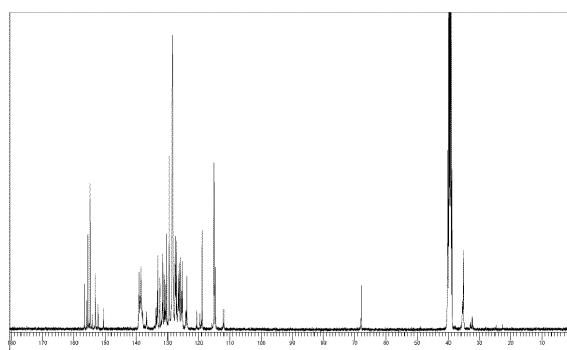
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
エチレン性不飽和結合含有樹脂	C-1 100				
	C-2	100			
	C-3		100		
	C-4			100	
	C-5				100
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン	8	8	8	8	8
2,4-ジエチルチオキサントン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
DPHA (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)	8	8	8	8	8
反応性硬化剤 (D-1)	40	40	40	40	40
フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タルク	8	8	8	8	8
密着性	○	○	○	○	○
可撓性 (折り曲げ回数)	◎	◎	◎	◎	△
半田耐熱性 (サイクル)	62	59	56	57	28

10

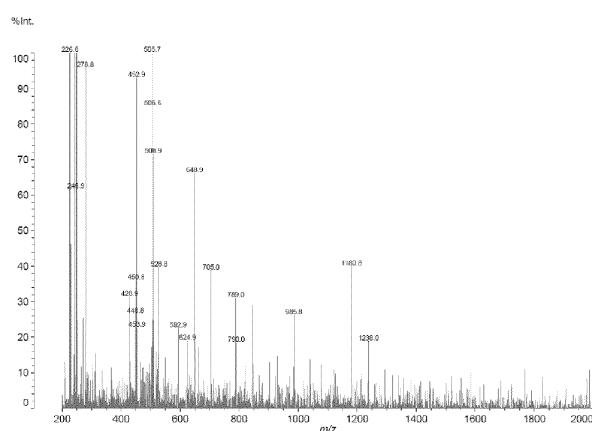
【図 1】



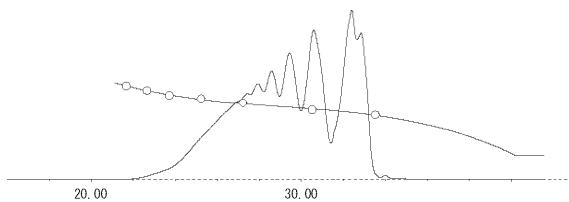
【図 2】



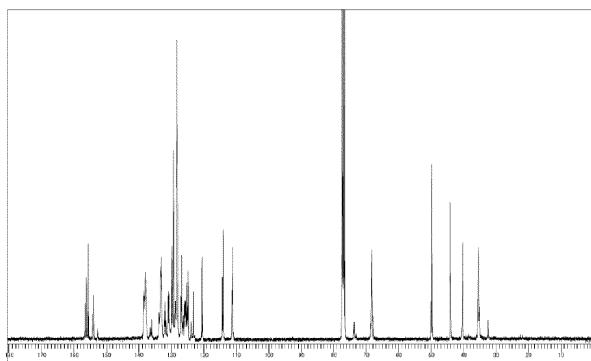
【図 3】



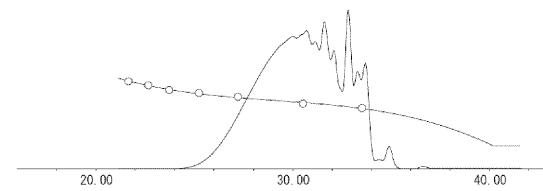
【図 4】



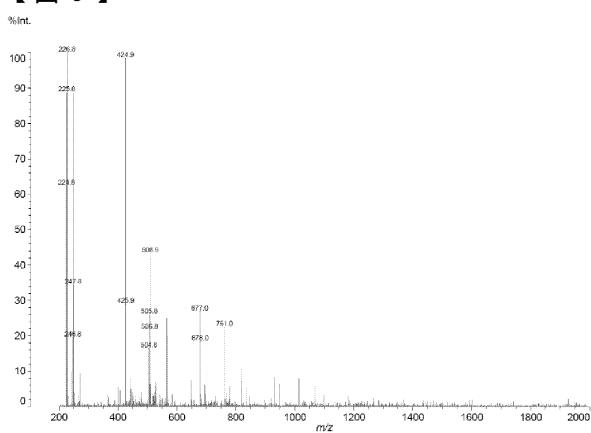
【図5】



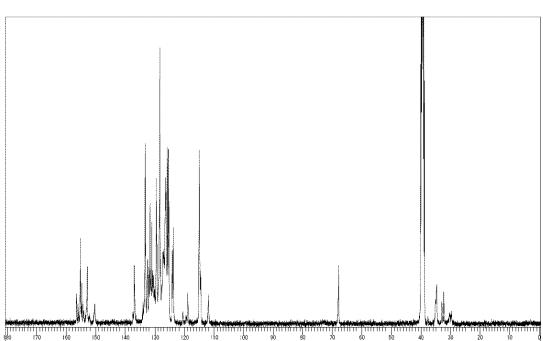
【図7】



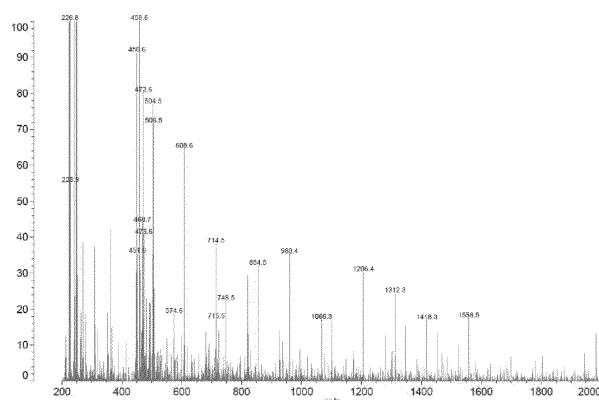
【図6】



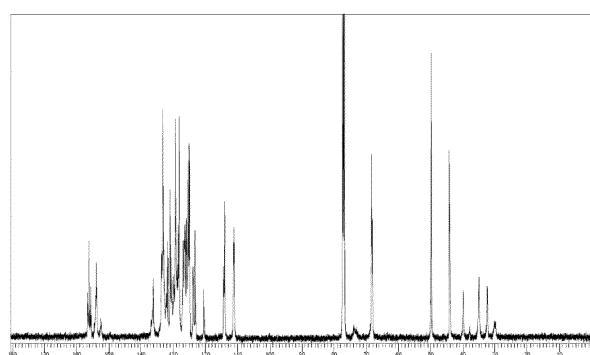
【図8】



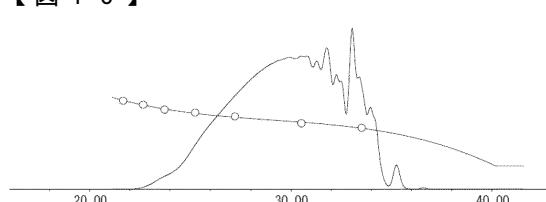
【図9】



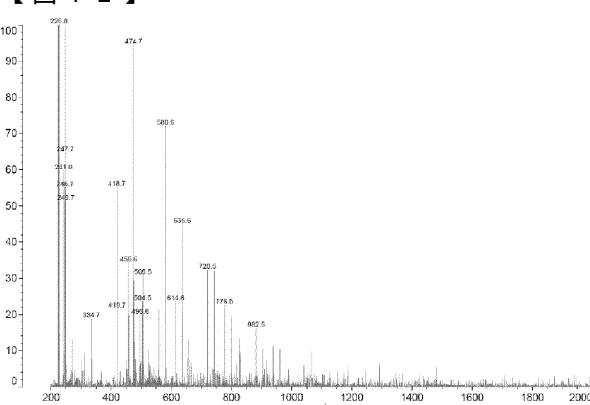
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 芳行
千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内
(72)発明者 広田 陽祐
千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内

審査官 藤井 黙

(56)参考文献 特開2004-151456(JP,A)
特開2004-059792(JP,A)
特開2009-286949(JP,A)
特開2005-060469(JP,A)
特開2008-184536(JP,A)
特開2009-185192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72
C08F 290/00 - 290/14
Caplus / REGISTRY (STN)