

I403525

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

第 095124363 號專利申請案

中文說明書(含申請專利範圍)修正本

民國 101 年 12 月 6 日修正 762289

101年12月6日修正本

# 發明專利說明書

公告本

1/1

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：095124363

※申請日期：95 年 07 月 04 日

※IPC 分類：

C08G 67/24 (2006.01)

C08G 67/32 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 含有羧基之聚胺基甲酸乙酯及其用途  
(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平

(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 內田博

(英) UCHIDA, HIROSHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 平川律子

(英) HIRAKAWA, RITSUKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/07/04 ; 2005-194821 ☒ 有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：含有羧基之聚胺基甲酸乙酯及其用途

[課題]

提供可形成與基材之密黏性、低彎曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期信賴性優良之硬化物之可作為焊料光阻油墨原料之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯。

[解決手段]

具有來自

(B)(i)數平均分子量為 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數為 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇構造之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，更詳言之，係關於可提供與基材之密黏性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期信賴性優良之硬化物之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯。

### 【先前技術】

以往，可撓性配線電路的表面保護膜，具有將所謂之覆蓋層薄膜的聚醯亞胺薄膜，於作成配合圖案之金屬模具且打穿後，使用接黏劑予以張貼的類型，和將具有可撓性之紫外線硬化型、或熱硬化型之塗層劑以網版印刷法予以塗佈之類型，特別以後者為於作業性方面為有用。此些硬化型之塗層劑已知主要由環氧樹脂系、丙烯酸樹脂系、或其複合系所構成的樹脂組成物。其特別多以丁二烯骨架、矽氧烷骨架、聚碳酸酯二醇骨架、長鏈脂肪族骨架等之導入等進行改質的樹脂作為主成分，如此，一邊不會壓抑表面保護膜本來具備的耐熱性、耐藥品性、和電性絕緣性的降低，且一邊可提高柔軟性、和進行抑制硬化收縮、熱收縮所造成之翹曲的發生。

但是，近年來，隨著電子機器的輕量小型化，可撓性基板亦發展成輕薄化，作為覆蓋之樹脂組成物的柔軟性和硬化收縮的影響變得更加顯著出現。因此，於硬化型之塗層劑，對於柔軟性和硬化收縮所造成之翹曲方面，其現狀

為無法滿足所要求之性能。

例如，於日本特開 2004-137370 號公(專利文獻 1)中，揭示令碳數 6 個以下之二醇作為原料之聚碳酸酯二醇與二異氰酸酯化合物反應所得之兩終端二異氰酸酯聚胺基甲酸乙酯、與偏苯三酸反應的聚醯胺醯亞胺樹脂，但其硬化物之電性特性之長基信賴性有不夠充分之缺點。

又，於日本特開 2004-182792 號公報(專利文獻 2)中揭示具備有機基矽氧烷骨架的聚醯胺醯亞胺樹脂，但其硬化物與基材的密黏性為不良，加上必須使用 N-甲基-2-吡咯烷酮般之特殊的溶劑，特別於網版印刷時因乳劑溶解，故成為問題。

[專利文獻 1]日本特開 2004-137370 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2004-182792 號公報

## 【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

本發明為欲解決如上述先前技術所伴隨的問題點，以提供可形成與基材之密黏性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期信賴性優良之硬化物之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯、含有該含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的溶液、及含有該溶液之焊料光阻油墨為其目的。

又，本發明係以提供與基材之密黏性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期信賴性優良之硬化物為其目的。

(解決課題之手段)

本發明者等人爲了解決前述課題而致力研究之結果，發現具有來自具有特定構造之碳數 8 個以上 18 個以下之二醇作爲原料之聚碳酸酯二醇構造之含有之羧基之聚胺基甲酸乙酯、或至少含有令該多元醇、和聚異氰酸酯、和含有羧基之羥基化合物反應而成之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯而成之焊料光阻油墨硬化而成的硬化物，與基材的密黏性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期絕緣特性優良，並且達到完成本發明。即，本發明爲關於以下之[1]至[19]。

[1] 一種含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其特徵爲具有來自

(B) (i)數平均分子量爲 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數爲 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇的構造。

[2] 如前述[1]之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其爲令[A]

聚異氰酸酯化合物、

(B) (i)數平均分子量爲 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數爲 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇。

(C) 具有羧基之二羥基化合物、

視需要

(D) 單羥基化合物、及視需要

(E) 單異氰酸酯化合物

反應而成。

[3] 如前述[2]之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中前述聚異氰酸酯化合物(A)為相對於該化合物(A)之總量(100莫耳%)，異氰酸酯基(NCO基)中之碳原子以外的碳數為6~30個之芳香族化合物及/或脂環式化合物至少含有10莫耳%以上。

[4] 如前述[2]或[3]之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中前述聚異氰酸酯化合物(A)為由1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、氫化1,3-二甲苯二異氰酸酯、氫化1,4-二甲苯二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯及二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯所組成群中選出一種或二種以上之聚異氰酸酯化合物。

[5] 如[1]~[4]中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中前述聚碳酸酯二醇(B)為使用含有30莫耳%以上碳數8個以上18個以下之二醇的原料二醇所得的聚碳酸酯二醇。

[6] 如[1]~[5]中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中構成前述聚碳酸酯二醇(B)之骨架之伸烷基中的至少一部分為碳數9個的伸烷基。

[7] 如前述[6]含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中前述碳

數 9 個之伸烷基為  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$  及 / 或  $-(\text{CH}_2)_9-$  所示之伸烷基。

[8] 如前述 [2]~[7] 中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中具有二羥基化合物 (C) 為 2,2-二羥甲基丙酸及 / 或 2,2-二羥甲基丁酸。

[9] 如前述 [2]~[8] 中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中具有單羥基化合物 (D) 為 2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、烯丙醇、乙醇酸及羥基特戊酸所組成群中選出一種或二種以上之單羥基化合物。

[10] 如前述 [2]~[8] 中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中前述單羥基化合物 (D) 為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇及第三丁醇所組成群中選出一種或二種以上之單羥基化合物

[11] 如前述 [1]~[10] 中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中數平均分子量為 1,000~100,000，酸值為 5~120 mgKOH/g。

[12] 如前述 [1]~[11] 中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，其中數平均分子量為 3,000~50,000，酸值為 10~70 mgKOH/g。

[13] 一種含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液，其特徵為含有如前述 [1]~[12] 中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯、和不含有鹼性化合物、沸點為 120℃ 以上之溶劑。

[14] 如前述 [13] 之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液，其中前述溶劑為由甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、異佛

爾酮、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇甲醚醋酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸異戊酯、乳酸乙酯、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯及二甲基亞碲所組成群中選出一種或二種以上之溶劑。

[15] 如前述[13]或[14]之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液，其中固形成分濃度為30~80重量%、

[16] 一種料光阻油墨，其特徵為含有如前述[13]~[15]中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液。

[17] 一種覆蓋用油墨，其特徵為含有如前述[13]~[15]中任一項之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液。

[18] 一種硬化物，其特徵為令如前述[16]之焊料光阻油墨或如前述[17]之覆蓋用油墨予以硬化而成。

[19] 如前[18]之硬化物，其為於前述硬化使用環氧樹脂。

#### (發明之效果)

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，含有該聚胺基甲酸乙酯而成的溶液、及含有該溶液而成的焊料光阻油墨為適於作為與基材之密黏性、低翹曲性、可撓性、耐蝕性、焊料耐熱性、長期信賴性優良之硬化物，例如作為硬化膜的原料。

將含有本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的焊料光阻油墨予以硬化而成的硬化物，為與基材之密黏性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期信賴性優良。

### 【實施方式】

以下，進一步詳細說明本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯、含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶、焊料光阻油墨及硬化物。

#### [含有羧基之聚胺基甲酸乙酯]

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為具有來自

(B) (i)數平均分子量為 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數為 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇的構造。

又，本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為令下列原料反應而合成；

(A) 聚異氰酸酯化合物

(B) (i)數平均分子量為 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數為 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇。

(C) 具有羧基之二羥基化合物、

視需要

(D) 單羥基化合物、及

視需要

(E) 單異氰酸酯化合物

(A) 聚異氰酸酯化合物；

本發明所用之聚異氰酸酯化合物(A)，具體而言可列舉 2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,3-三亞甲基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,9-九亞甲基二異氰酸酯、1,10-十亞甲基二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、2,2'-二乙醚二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、(o、m 或 p)-二甲苯二異氰酸酯、亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,4-二亞甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、對-苯二異氰酸酯、3,3'-亞甲基二甲基-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二苯醚二異氰酸酯、四氯苯二異氰酸酯、原冰片烷二異氰酸酯、氫化(1,3-或 1,4-)伸苳基二異氰酸酯等之二異氰酸酯。此等二異氰酸酯可單獨一種或組合使用二種以上。

前述聚異氰酸酯化合物(A)之每一分子的異氰酸酯基通常為 2 個，但在本發明之聚胺基甲酸乙酯不會膠化之範圍下，亦可使用少量三苯基甲烷三異氰酸酯之具有三個以上異氰酸酯基的聚異氰酸酯。

其中特別於使用異氰酸酯基(NCO 基)中之碳原子以外的碳數為 6~30 個之脂環式化合物或芳香族化合物之情形中，本發明之硬化物特別於高溫高濕時之長期絕緣信賴性表現出優良的性能。此等脂環式化合物或芳香族化合物相對於前述聚異氰酸酯化合物(A)之總量(100 莫耳%)，期望含有 10 莫耳%以上、較佳為 20 莫耳%、更佳為 30 莫耳%以上。此等芳香族及/或脂環式化合物可列舉 1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,4-二亞甲基二異氰酸酯、氫化(1,3-或 1,4-)伸萘基二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯。

(B)聚碳酸酯二醇；

本發明所用之聚碳酸酯二醇(B)為數平均分子量為 500~50,000，於其骨架中具有碳數為 8 個以上 18 個以下之伸烷基(-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-)，且於其兩終端具有羥基。

此處，分子量為以後述條件以 GPC 測定之換算成聚苯乙烯之值。

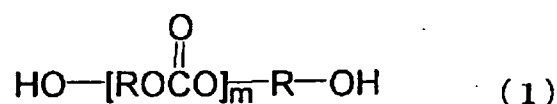
此聚碳酸酯二醇(B)為於其骨架中具有碳數 8 個以上 18 個以下之伸烷基(-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-)，此類構造之聚碳酸酯二醇(B)可使用至少碳數為 8 個以上 18 個以下之二醇作為其原料而形成。

聚碳酸酯二醇(B)的製造方法可列舉原料二醇(以下亦

稱為「原料二醇」)與碳酸酯類的酯交換、原料二醇與光氣的脫氯化氫反應。

如此處理所製造之前述聚碳酸酯二醇(B)為以下述式(1)表示。

[化 1]



[此處，R 為由原料二醇 HO-R-OH 中除去 OH 基後的殘基，複數的 R 可相互相同或相異亦可。又，m 為正整數]。

前述聚碳酸酯二醇(B)期望上述式(1)中之 R(但，其總量視為 100 莫耳%)中之 30 莫耳%以上、較佳為 50 莫耳%以上、更佳為 95 莫耳%以上為碳數 8 個以上 18 個以下之伸烷基的聚碳酸酯二醇。此類聚碳酸酯二醇為相對於其總量，使用 30 莫耳%以上為碳數 8 個以上 18 個以下之二醇作為原料二醇則可製造。

於原料二醇中，除了碳數為 8 個以上 18 個以下之二醇以外，於不損害本發明目的之範圍下，亦可含有碳數為 7 個以下之二醇、碳數為 19 個以上之二醇、聚醚二醇、兩終端羥基化聚丁二烯、聚酯二醇等。

經由酯交換製造聚碳酸酯二醇(B)之情形中，原料之碳酸酯可列舉例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等之碳酸二烷基酯；碳酸二苯酯等之碳酸二芳酯；及碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之碳酸伸烷基酯。

令此等原料二醇與碳酸酯，於  $100\sim 230^{\circ}\text{C}$  下經由酯交換反應則可製造聚碳酸酯二醇(B)。此酯交換反應為根據反應的進行狀況等而在常壓或減壓之任意壓力下進行。

又，前述之酯交換反應中，並非必要有觸媒，但於加速反應之情形中，期望使用觸媒。此觸媒可使用通常之聚碳酸酯製造中所使用的酯交換觸媒，可例示四異丙氧基鈦、四-正丁氧基鈦等之鈦化合物；二正丁基錫二月桂酸酯、二正丁基錫氧化物、二丁基錫二醋酸酯等之錫化合物；醋酸鎂、醋酸鈣、醋酸鋅等之醋酸的金屬鹽與氧化銻或上述鈦化合物之組合。此些觸媒為相對於產物使用  $1\sim 300\text{ppm}$  範圍內之份量為佳。

前述聚碳酸酯二醇(B)可列舉例如於其骨架中具有  $-(\text{CH}_2)_9-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$  或  $-\text{CH}((\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  等之伸烷基的聚碳酸酯二醇，其可使用 1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇或 1,2-十四烷二醇作為原料二醇則可製造。

前述聚碳酸酯二醇(B)為於其骨架中具有複數種類之伸烷基的聚碳酸酯二醇(共聚聚碳酸酯二醇)亦可，市售品可列舉例如 Kuraray Polyol C-1015N、Kuraray Polyol C-1065N、Kuraray Polyol C-2015N、Kuraray Polyol C-2065N(Kuraray 股份有限公司製)等。共聚聚碳酸酯二醇的使用，由防止生成之聚胺基甲酸乙酯結晶化之觀點而言，有利的情況多。

又，特別若考慮本發明之聚胺基甲酸乙酯對於溶劑的

溶解性，則以具有分支骨架之聚碳酸酯二醇作為前述聚碳酸酯二醇(B)為佳。此類聚碳酸酯二醇可列舉於其骨架中具有  $-C(CH_2)_9-$  (以下亦稱「1,9-壬烷骨架」) 及  $-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-$  (以下亦稱為「2-甲基-1,8-辛烷骨架」) 所示之伸烷基的共聚聚碳酸酯二醇。

其中，上述式(1)中之 R (但，其總量視為 100 莫耳%) 中之 5 莫耳%以上、較佳為 10 莫耳%以上、更佳為 15 莫耳%以上為 2-甲基-1,8-辛烷骨架之聚碳酸酯二醇為佳。

前述聚碳酸酯二醇(B)的分子量若頗低，則硬化物無法表現所欲的物性值，相反地若頗高，則聚胺基甲酸乙酯對於溶劑之溶解性，於溶劑中溶解後之黏度等方面表現出不佳之性質。因此，聚碳酸酯二醇(B)的數平均分子量之範圍較佳為 500~5,000，更佳為 1,000~4,000。

又，於改良本發明之聚胺基甲酸乙酯對於溶劑之溶解性和本發明之硬化物之耐熱性的目的下，除了前述聚碳酸酯二醇(B)以外，亦可將碳數 7 個以外之二醇作為原料之聚碳酸酯二醇、聚丁二烯二醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、低分子量二醇 (但，化合物(C)除外)，相對於前述聚碳酸酯二醇 100 重量份例如以 5~80 重量份之份量使用。

又，於上述之酯交換反應中，亦副生成僅單端具有羥基之聚碳酸酯，於本發明中，使用含有少量，例如 5 重量%以下份量之此類副生成物的聚碳酸酯二醇(B)亦可。

(C)含有羧基之二羥基化合物

本發明所用之含有羧基二羥基化合物(C)，具體而言可列舉 2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、N,N-雙羥乙基甘胺酸、N,N-雙羥乙基苯胺等，其中由對於溶劑之溶解度而言以 2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸為特佳。

此些含有羧基之二羥基化合物可單獨使用一種或組合二種以上。

(D)單羥基化合物、(E)單異氰酸酯化合物；

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯雖可僅由上述之三成分((A)、(B)及(C))而合成，但在對此聚胺基甲酸乙酯再賦予自由基聚合性和陽離子聚合性之目的下，或者於不受到聚胺基甲酸乙酯終端之異氰酸酯殘基和羥基之影響的目的下，再令單羥基化合物(D)及/或單異氰酸酯化合物(E)反應則可合成。

對本發明之聚胺基甲酸乙酯再賦予自由基聚合性和陽離子聚合性之目的下所使用的單羥基化合物(D)，若為具有自由基聚合性雙鍵之化合物即可，可列舉 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、羥丙基(甲基)丙烯酸酯、羥丁基(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、前述各(甲基)丙烯酸酯的己內酯或氧化伸烷基加成物、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基)丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇、芳氧基乙醇等。又，具有羧酸之化合物為乙醇酸、羥基特戊酸等。

此些單羥基化合物可單獨使用一種或組合二種以上。又，此些化合物中，以 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、羥丙基(甲基)丙烯酸酯、羥丁基(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇、乙醇酸、羥基特戊酸為佳，且以 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯為更佳。

又，在本發明之聚胺基甲酸乙酯不受到終端之異氰酸酯殘基之影響的目的中所用的單羥基化合物(D)，除了上述之單羥基化合物以外，可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、辛醇等。

前述單異氰酸酯化合物(E)為具有自由基性雙鍵者，可列舉(甲基)丙烯酸醯氧乙基異氰酸酯、二異氰酸酯化合物之 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、羥丙基(甲基)丙烯酸酯、羥丁基(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、前述各(甲基)丙烯酸酯的己內酯或氧化伸烷基加成物、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基)丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇、烷氧基乙醇之單加成體等。

又，在不受到終端之羥基殘基影響之目的中所用的單異氰酸酯羥基化合物，可列舉異氰酸苯酯、異氰酸己酯、異氰酸十二烷酯、二異氰酸酯化合物的甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三醇、戊醇、己醇、辛醇之單加成體等。

<含有羧基之聚胺基甲酸乙酯>

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 1,000~100,000 為佳，且以 3,000~50,000 為更佳。此處，分子量為以膠滲透層析所測定之換算成聚苯乙烯的值。分子量未滿 1,000，則損害硬化膜的伸度，可撓性、及強度，若超過 100,000 則聚胺基甲酸乙酯對於溶劑的溶解性變低，加上即使溶解亦為黏度過高，故於使用面的限制變大。

於本說明書中，只要無特別限定，則 GPC 的測定條件為如下。

裝置名：日本分光(股)製 HPLC Unit HSS-2000

柱：Shodex 柱 LF-804

移動相：四氫呋喃

流速：1.0 毫升/分鐘

檢測器：日本分光(股)製 RI-2031 Plus

溫度：40.0℃

試料量：樣品環 100 微升

試料濃度：調製成 0.1wt%左右

前述之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的酸值為 5~120 mgKOH/g 為佳，且以 10~70 mgKOH/g 為更佳。酸值未滿 5 mgKOH/g，則與環氧樹脂等之其他硬化性樹脂的反應性降低且損害耐熱性，若超過 120 mgKOH/g 則硬化膜變成過硬且脆。

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為數平均分子量為 1000~100,000，且酸值為 5~120 mgKOH/g 之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為佳，以數平均分子量為 3,000~50,000，且酸值為 10-70 mgKOH/g 之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為更佳。

另外，於本說明書中，樹脂的酸值為以下列方法測定之值。

於 100 毫升三角燒瓶中以精密天平精稱試料約 0.2 克左右，並於其中加入乙醇/甲苯=1/2(重量比)之混合溶劑 10 毫升且溶解。更且，於此容器中添加 1~3 滴酚酞乙醇溶液作為指示劑，充分攪拌直到試料為均勻為止。以 0.1N 氫氧化鉀-乙醇溶液予以滴定，且將指示劑之微紅色為持續 30 秒時視為中和之終點。由此結果使用下述計算式所得之值，視為樹脂的酸值。

$$\text{酸值 (mgKOH/g)} = [B \times f \times 5.611] / S$$

B：0.05N 氫氧化鉀-乙醇溶液的使用量(毫升)

f：0.05N 氫氧化鉀-乙醇溶液的因子

S：試料的採取量(克)。

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為於二丁基錫二月桂酸酯般之公知的胺基甲酸乙酯化觸媒存在下或非存在下，使用適切的有機溶劑，令前述聚異氰酸酯(A)、前述聚碳酸酯二醇(B)、前述二羥基化合物(C)、及視需要之前述單羥基化合物(D)和前述單異氰酸酯化合物(E)反應則可合成，但以無觸媒反應者較可提高最終作為硬化膜之實際

使用時的物性值。

前述有機溶劑若為與異氰酸酯反應性低者則可使用，不含有胺等之鹼性化合物、沸點為 30℃ 以上、較佳為 120℃ 以上，以網版印刷等成形之情形中，以 200℃ 以上之溶劑為佳。此類溶劑可列舉例如甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、環己烷、異佛爾酮、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇甲醚醋酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸異戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、氯仿及二氯甲烷等。

另外，若考慮生成之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的溶解性低的有機溶劑為不佳、及電子材料用途中將聚胺基甲酸乙酯作成油墨之原料，則其中特別以丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、 $\gamma$ -丁內酯為佳。

又，於網版印刷必須使用某程度高沸點之溶劑，但於必須根據原料之溶解度等之情事使用低沸點溶劑作為反應溶劑時，以低沸點溶劑合成後，以高沸點溶劑更換亦可。

關於進行原料裝入的順序並無特別限制，通常將前述聚碳酸酯二醇(B)及前述二羥基化合物(C)先裝入，於溶劑

中溶解後，以  $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，將前述二異氰酸酯化合物(A)一邊滴下一邊加入，其後，以  $30\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $50^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$  進行反應。

原料的裝入莫耳比為根據目的聚胺基甲酸乙酯的分子量及酸值而調整，但於聚胺基甲酸乙酯中導入前述單羥基化合物(D)之情形中，必須令聚胺基甲酸乙酯的終端為異氰酸酯基般，使用二異氰酸酯化合物(A)比前述聚碳酸酯二醇(B)及前述二羥基化合物(C)更為過剩(異氰酸酯比羥基之合計更為過剩)。

具體而言，其裝入莫耳比為二異氰酸酯化合物(A)：(聚碳酸酯二醇(B)+二羥基化合物(C))為  $0.5\sim 1.5:1$ ，較佳為  $0.8\sim 1.2:1$ 。

又，聚碳酸酯二醇(B)：二羥基化合物(C)為  $1:0.1\sim 30$ 、較佳為  $1:0.3\sim 10$ 。

於使用單羥基化合物(D)之情形中，令二異氰酸酯化合物(A)之莫耳數比(聚碳酸酯二醇(B)+二羥基化合物(C))之莫耳數更為過剩，且單羥基化合物(D)相對於 NCO 基之過剩莫耳數為  $0.5$  至  $1.5$  倍莫耳量、較佳為  $0.8\sim 1.2$  倍莫耳量供使用為佳。

於使用單異氰酸酯化合物(E)之情況中，令(聚碳酸酯二醇(B)+二羥基化合物(C))之莫耳數比二異氰酸酯化合物(A)之莫耳數更為過剩，且相對於羥基之過剩莫耳數為  $0.5$  至  $1.5$  倍莫耳量，較佳為  $0.8\sim 1.2$  倍莫耳量供使用為佳。

為了將前述單羥基化合物(D)導入聚胺基甲酸乙酯，

在前述聚碳酸酯二醇(B)及前述二羥基化合物(C)與前述二異氰酸酯(A)之反應大約終了的時候，爲了令聚胺基甲酸乙酯之兩終端殘存的異氰酸酯基與前述單羥基化合物(D)反應，於聚胺基甲酸乙酯之溶液中將單羥基化合物(D)於20~150℃、更佳爲70~120℃滴下，其後於同溫下保持令反應完成。

爲了將前述單異氰酸酯化合物(E)導入聚胺基甲酸乙酯，乃在前述聚碳酸酯二醇(B)及前述二羥基化合物(C)與前述二異氰酸酯(A)之反應大約終了的時候，爲了令聚胺基甲酸乙酯之兩終端殘存的羥基與前述單異氰酸酯化合物(E)反應，於聚胺基甲酸乙酯之溶液中將單異氰酸酯化合物(E)於20~150℃，更佳爲50~120℃滴下，其後於同溫下保持令反應完成。

#### [含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液]

本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液(熱硬化性聚胺基甲酸乙酯樹脂組成物)爲含有上述本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯和溶劑而成，該含有羧基之聚胺基甲酸乙酯爲溶解於該溶劑。

此溶劑較佳使用前述有機溶劑。

此含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液中之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯濃度(固形成分濃度)較佳爲10~90重量%，更佳爲30~80重量%。

令本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液硬化上，

視需要進一步配合環氧樹脂等之其他的熱硬化性樹脂、硬化觸媒、消泡劑等調製焊料光阻油墨，並且以網版印刷等予以塗佈後使用乾燥、加熱等之硬化方法。

此處組合之環氧樹脂可列舉例如，

Japan Epoxy Resin(股)製之商品名 Epicoat 828、1002、1004 等之雙酚 A 型環氧樹脂；  
Japan Epoxy Resin(股)製之商品名 Epicoat 806、807、4005P、東部化成(股)製之商品名 YDF-170 等之雙酚 F 型環氧樹脂；

Japan Epoxy Resin(股)製之商品名 Epicoat 152、154、日本化藥(股)製之商品名 EPPN-201 等之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂；

日本化藥(股)製之商品名 EOCN-125S、103S、104S 等之鄰-甲酚酚醛清漆型環氧樹脂；

Japan Epoxy Resin(股)製之商品名 Epicoat YX-4000、YL-6640 等之聯苯型環氧樹脂；

Japan Epoxy Resin(股)製之商品名 Epicoat 1031S、Ciba Specialty Chemicals(股)製之商品名 Araldite 0163、Nagase 化成(股)製之商品名 Denacol EX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、E-411、EX-321 等之多官能環氧樹脂；

Japan Epoxy Resin(股)製之商品名 Epicoat 604、東都化成(股)製之商品名 YH-434、三菱瓦斯化學(股)製之商品名 TETRAD-X、TETRAD-C、日本化藥(股)製之商品名

GAN、住友化學(股)製之商名品 ELM-120 等之胺基型環氧樹脂；

Ciba Specialty Chemicals(股)製之商品名 Ararudite PT 810 等之含有雜環的環氧樹脂；

Daicel 化學工業(股)製之 EHPE3150、EHPE3150CE、celloxiide 2000、celloxiide 2021、celloxiide 2081、Epolite PB3600、Epolite GT401、UCC 公司製之 ERL 4234、4299、4221、4206 等之脂環式環氧樹脂；

Daicel 化學工業(股)製之 Epicoat PB3600 等之環氧化聚丁二烯，其可單獨使用一種或組合二種以上。

此等環氧樹脂中，於機械特性、密黏性及耐翹曲性方面以雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂為佳，且環氧當量為 120~120,000，更佳為 150~2,000 為更佳。

前述環氧樹脂之使用量，相對於本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯 100 重量份為 1~100 重量份，較佳為 5~50 重量份。環氧樹脂之配合量未滿 1 重量份，則耐熱性、密黏性及耐翹曲性降低，若超過 100 重量份則低翹曲性和機械強度降低。

又，前述環氧樹脂為相對於本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的酸值，前述環氧樹脂之環氧為 0.2~2 當量、更佳為使用 0.5~1.5 當量之份量為佳。若少於 0.2 當量則硬化性降低，若多於 2 當量則保存安定性降低。

如此處理所得之本發明的硬化物為與基材的密黏性、

低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、長期信賴性優良。

#### [實施例]

以下列舉實施例說明本發明，但本發明不被此些實施例所限定。

#### [實施例 1]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1065N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=65：35，分子量 991)70.7 克、作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)13.5 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)128.9 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)42.4 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 2 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.46 克，再於 105℃ 中進行 1.5 小時反應。

所得之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯為數平均分子量為 6800、固形成分之酸值為 39.9 mgKOH/g。

## [實施例 2]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-2015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85、分子量 1945)305.0 克、作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)52.4 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)494.9 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W(住友 Bayer Urethane 股份有限公司製)133.8 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)3.92 克，再於 105℃ 中進行 2 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 9080、固形成分酸值為 40.1 mgKOH/g。

## [實施例 3]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)718.2 克、作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)136.6 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(Daicel

化學股份有限公司製)1293 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)237.5 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)2.13 克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯為數平均分子量為 6090、固形成分之酸值為 40.0 mgKOH/g。

#### [實施例 4]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-2065N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=65：35，分子量 1931)62.2 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)10.4 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)100.4 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)26.8 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.52 克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 10300、固形成分之酸值爲 39.1 mgKOH/g。

[實施例 5]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作爲聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)67.5 克、作爲具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羧甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)10.8 克、作爲溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)117.4 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 爲止，以滴下漏斗，將作爲聚異氰酸酯的 Desmodule-W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)37.6 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.49 克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 7930、固形成分之酸值爲 34.9 mgKOH/g。

[實施例 6]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作爲聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-

辛二醇 = 15 : 85 , 分子量 964) 60.7 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羧甲基丁酸 (日本化成股份有限公司製) 13.9 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯 (Daicel 化學股份有限公司製) 117.0 克, 並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止, 以滴下漏斗, 將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W (住化 Bayer Urethane 股份有限公司製) 41.2 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後, 於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應, 大約確認異氰酸酯消失後, 滴下異丁醇 (和光純藥股份有限公司製) 1.43 克, 再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 8060、固形成分之酸值為 44.9 mgKOH/g。

#### [實施例 7]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中, 裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N (Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇 : 2-甲基-1,8-辛二醇 = 15 : 85, 分子量 964) 71.3 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羧甲基丙酸 (日本化成股份有限公司製) 12.1 克、作為溶劑之二乙二醇甲醚醋酸酯 (Daicel 化學股份有限公司製) 126.4 克, 令反應液之溫度 70℃ 下以滴下漏斗, 將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W (住化 Bayer Urethane 股份有限公司製) 43.0 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後, 於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 3 小時進行反應

，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.21克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 7460、固形成分之酸值為 40.0 mgKOH/g。

#### [實施例 8]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)79.5 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羧甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)13.3 克、作為溶劑之  $\gamma$ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)126.3 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Takenate 600(三井武田 Chemical 股份有限公司製)33.5 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.26 克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 9200、固形成分之酸值為 40.3 mgKOH/g。

#### [實施例 9]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝

入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)71.6 克、作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)13.3 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)125.9 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將溫度降低至室溫為止，並將作為聚異氰酸酯之熔融的 Cosmonate PH(三井武田 Chemical 股份有限公司製)41.0 克。其後，於 50℃ 1 小時，60℃ 1 小時、80℃ 3 小時進行反應、大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)2.00 克，再於 100℃ 中進行 1 小時。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 10800、固形成分之酸值為 39.8 mgKOH/g。

#### [實施例 10]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)147.3 克、作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)26.8 克、作為溶劑之二乙二醇甲醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)253.2 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Cosmonate T-80(三井武田 Chemical 股份

有限公司製)64.5 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 70℃ 1 小時、80℃ 1 小時、100℃ 1 小時進行反應。其後滴下環己烷二甲醇單丙烯酸酯(日本化成股份有限公司製)14.7 克及作為抑聚劑之 Irganox1010(Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)0.127 克，再於 100℃ 進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 6530、固形成分之酸值為 40.1 mgKOH/g。

#### [實施例 11]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)72.5 克、作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丙酸(日本化成股份有限公司製)14.0 克、作為溶劑之二乙二醇甲醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)132.8 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-I(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)41.9 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，90℃ 1 小時、100℃ 3 小時進行反應。其後滴下 2-羥乙基丙烯酸酯(大阪有機股份有限公司製)4.38 克及作為抑聚劑之 Irganox 1010(Ciba Specialty Chemeicals 股份有限公司製)0.0664 克，再於 105℃ 進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為

7040、固形成分之酸值為 38.6 mgKOH/g。

[實施例 12]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)83.3 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羥甲基丙酸(日本化成股份有限公司製)8.71 克、作為溶劑之二乙二醇甲醚醋酸酯(Daicel 化學股份有限公司製)127.8 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的原冰片烷二異氰酸酯(三井武田 Chemical 股份有限公司製)33.3 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1 小時進行反應。其後將乙醇酸(東京化成股份有限公司製)2.45 克就固體原樣投入，再於 100℃ 進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 6710、固形成分之酸值為 42.3 mgKOH/g。

[實施例 13]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 946)35.7 克，UC-CARB100(宇部

興產股份有限公司製、以 1,4-環己烷二甲醇作為基劑之聚碳酸酯二醇、分子量 1005)36.1 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)13.6 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(DaiceI 化學股份有限公司製)128.2 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至 70℃ 為止，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule-W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)43.3 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.74 克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 6050、固形成分之酸值為 39.6 mgKOH/g。

#### [實施例 14]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 C-1015N(Kuraray 股份有限公司製聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比 1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85，分子量 964)42.4 克，G-1000(日本曹達股份有限公司製兩終端羧基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548)41.7 克、作為具有羧基之二羧基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸(日本化成股份有限公司製)13.9 克、作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯(DaiceI 化學股份有限公司製)128.2 克，並於 90℃ 令全部原料溶解。將反應液的溫度降低至

70℃ 爲止，以滴下漏斗，將作爲聚異氰酸酯的 Takenate 600(三井武田 Chemical 股份有限公司製)31.4 克歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.18 克，再於 105℃ 中進行 1 小時反應。

所得之含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 8520、固形成分之酸值爲 40.5 mgKOH/g。

#### [比較例 1]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作爲聚碳酸酯二醇的 Kuraray Polyol C-1090(1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇之 10:90 莫耳比的共聚聚碳酸酯二醇、Kuraray 股份有限公司製)56.1 克，作爲具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 10.4 克(0.070 莫耳)，作爲溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯 100.0 克，並於 90℃ 令全部原料溶解後，以滴下漏斗，將作爲聚異氰酸酯的 Desmodule W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)33.6 克(0.13 莫耳)歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)2.4 克(0.032 莫耳)，再於 100℃ 中進行 30 分鐘反應。

所得之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 9500、固形成分之酸值爲 40.0 mgKOH/g。

## [比較例 2]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 UC-CARB100(將環己烷二甲醇使用於原料二醇之聚碳酸酯二醇、宇部興產股份有限公司製聚碳酸酯二醇)38.7 克，作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 18.5 克(0.125 莫耳)，作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯 102.5 克，並於 90℃ 令全部原料溶解後，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Desmodule W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)42.9 克(0.16 莫耳)歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)2.5 克(0.034 莫耳)，再於 100℃ 中進行 30 分鐘反應。

所得之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 12600、固形成分之酸值為 68.3 mgKOH/g。

## [比較例 3]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚碳酸酯二醇的 PTXG-1800(1,4-丁二醇與新戊二醇的光聚聚醚、旭化成纖維股份有限公司製)65.5 克，作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 11.3 克(0.076 莫耳)，作為溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯 106.3 克，並於 90℃ 令全部原料溶解後，以滴下漏斗，將作為聚

異氰酸酯的 Desmodule W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)29.3 克(0.11 莫耳)歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.7 克(0.023 莫耳)，再於 100℃ 中進行 1.5 小時反應。

所得之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 9000、固形成分之酸值爲 39.7 mgKOH/g。

#### [比較例 4]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作爲聚酯多元醇的 Kuraray Polyol P-2030(間苯二酸與 3-甲基-1,5-戊二醇的共聚聚酯多元醇，Kuraray 股份有限公司製)62.5 克、作爲具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 10.4 克(0.070 莫耳)，作爲溶劑之二乙二醇乙醚醋酸酯 101.5 克，並於 90℃ 令全部原料溶解後，以滴下漏斗，將作爲聚異氰酸酯的 Desmodule W(住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)26.8 克(0.10 莫耳)歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下異丁醇(和光純藥股份有限公司製)1.5 克(0.021 莫耳)，再於 100℃ 中進行 30 分鐘反應。

所得之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 10400、固形成分之酸值爲 40.3 mgKOH/g。

## [比較例 5]

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，裝入作為聚酯多元醇的 PCDL T5651(1,6-己二醇、1,5-戊二醇之共聚聚碳酸酯二醇、旭化成 Chemical 股份有限公司製)59.9 克，作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 50.5 克(0.34 莫耳)，作為溶劑之二乙二醇甲醚醋酸酯 209.0 克，並於 90℃ 令全部原料溶解後，以滴下漏斗，將作為聚異氰酸酯的 Takenate 600(三井武田 Chemical 住化 Bayer Urethane 股份有限公司製)87.4 克(0.45 莫耳)歷 30 分鐘滴下。滴下終了後，於 80℃ 1 小時、90℃ 1 小時、100℃ 1.5 小時進行反應，大約確認異氰酸酯消失後，滴下丙烯酸 2-羥乙酯(大阪有機化學股份有限公司製)11.6 克(0.10 莫耳)，再於 100℃ 中進行 30 分鐘反應。

所得之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量為 10400、固形成分之酸值為 40.3 mgKOH/g。

## [作為光阻組成物的評價]

## &lt;焊料光阻油墨的調製&gt;

將實施例 1 所得之聚胺基甲酸乙酯溶液(固形成分濃度 50 質量%)(熱硬化性聚胺基甲酸乙酯樹脂組成物)、相對於該聚胺基甲酸乙酯之羧基的環氧基為 1.1 當量份量的環氧樹脂[Epicoat 828 EL(Japan Epoxy Resin 股份有限公司製)]，作為硬化觸媒之產胺相對於聚胺基甲酸乙酯固形成分 100 重量%以 4 重量%、作為消泡劑之 BYK-

051(BYKEMI-Japan 股份有限公司製)相對於聚胺基甲酸乙酯固形成分 100 重量%以 0.75 重量%之比例配合各成分的組成物，以三根輥磨((股)小平製作所製型式，RIII-1RM-2)通過 3 次混練調製焊料光阻油墨。

由實施例 2~7、14、比較例 1~5 所得聚胺基甲酸乙酯溶液(熱硬化性聚胺基甲酸乙酯樹脂組成物)，亦同樣處理調製焊料光阻油墨。

#### <硬化物之評價>

如以下實施之密黏性、翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性及長期信賴性的評價結果示於表 1。

#### [密黏性]

將焊料光阻油墨，以 #100 篩孔聚酯版，於 75 $\mu$ m 厚聚醯亞胺薄膜 [Capton(註冊商標)300H、東雷 Dupont(股)製] 以網版印刷予以塗佈。印刷後的薄膜以 80℃ 乾燥 30 分鐘後，於 150℃ 熱硬化 1 小時。關於熱硬化後之薄膜根據 JIS K5600 進行交叉切割試驗。

#### [翹曲性]

將焊料光阻油墨，以 #100 篩孔聚酯板，於 25 $\mu$ m 厚聚醯亞胺薄膜 [Capton(註冊商標)300H、東雷 Dupont(股)製] 以網版印刷予以塗佈。印刷後的薄膜以 80℃ 乾燥 30 分鐘後，於 150℃ 熱硬化 1 小時。將熱硬化後之薄膜切出直徑

50mm 之圓形，以印刷面朝上放置並以下列基準評價。

○：最大的翹曲高度為未滿 5mm

x：最大的翹曲高度為 5mm 以上。

#### [可撓性]

將焊料光阻油墨，以 #100 篩孔 1 聚酯版，於基板上以網版印刷予以塗佈，以 80℃ 乾燥 30 分鐘後，於 150℃ 熱硬化 1 小時。基板為使用 25 $\mu$ m 厚聚醯亞胺薄膜 [Capton(註冊商標)100H、東雷 Dupont(股)製]。將焊料光阻油墨塗佈。熱硬化的聚醯亞胺薄膜，以塗佈面為外側折彎 180° 調查硬化膜有無白化。以下列基準評價可撓性。

○：硬化膜無白化

x：硬化膜白化、或發生龜裂。

#### [耐鍍性]

對銅箔(厚度 35 $\mu$ m)單面層合聚醯胺亞胺薄膜(厚度 50 $\mu$ m)所構成之印刷基板 [Upise(註冊商標)N、字部興產(股)製]以酸性脫脂劑 AC-401 予以洗淨、水洗後，於 70℃ 乾燥 3 分鐘者，將焊料光阻油墨以 #100 篩孔聚酯版經由網版印刷予以塗佈。其以 80℃ 乾燥 30 分鐘後，於 150℃ 熱硬化 1 小時，水洗後，於 23℃ 之酸脫脂劑 ICP Clean 91 中浸漬 1 分鐘，水洗並於 23℃ 之 10% 硫酸水溶液中浸漬 1 分鐘後水洗。將洗淨後之基板於 70℃ 之鍍錫液 (TINPOSIT LT-34、Rohm & Haas 公司製)中浸漬 3 分鐘

，水洗後於 70℃ 之溫水中浸漬 3 分鐘。鍍層後之基板於 120℃ 熱處理 2 小時後，以目視觀察硬化膜，並以下列基準評價耐鍍性。

○：硬化膜之變色、鍍層潛入均無

△：雖有鍍層潛入，但無硬化膜之變色

x：硬化膜之變色或有鍍層潛入

#### [焊料耐熱性]

根據 JIS C-6481 之試驗法，將焊料光阻油墨以 #100 篩孔聚酯版經由網版印刷予以塗佈。於 80℃ 乾燥 30 分鐘後，於 150℃ 熱硬化 1 小時。基板為使用將銅箔(厚度 35 $\mu$ m)單面層合聚醯亞胺薄膜(厚度 50 $\mu$ m)所構成之印刷基板 [Upise(註冊商標)N、宇部興產(股)製]以 1%硫酸水溶液予以洗淨，水洗後，以空氣流予以乾燥者。將焊料光阻油墨塗佈，熱硬化的基板於 260℃ 之焊料浴中漂浮 10 秒鐘，以目視觀察硬化膜，並以下列基準評價焊料耐熱性。

○：硬化膜之膨脹、焊料潛入均無

x：有硬化膜之膨脹或焊料潛入

#### [長期信賴性]

使用 200 篩孔之不銹鋼製網版，對可撓性貼銅層合板(商品名：UPISEL-N BE-1310(等級名)、宇部興產(股)製)予以蝕刻的梳形基板(銅配線寬/銅配線間隔寬=50 $\mu$ m/50 $\mu$ m)，將焊料光阻油墨以 #100 篩孔聚酯版經由網

版印刷予以塗佈，以 80℃ 乾燥 30 分鐘後，於 150℃ 熱硬化 1 小時。將此基板於 85℃，相對濕度 85% 之環境氣體下外加 100V 的偏壓電壓並放置 500 小時，以下列基準評價電性絕緣性。

○：遷移、絕緣電阻值的降低均無

△：於 200~500 小時有遷移或絕緣電阻值降低

x：於 200 小時以下有遷移或絕緣電阻值降低。

表 1：硬化物評價結果

|         | 實施例1 | 實施例2 | 實施例3 | 實施例4 | 實施例5 | 實施例6 | 實施例7 | 實施例14 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 密黏性     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 翹曲性     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | ○    | ×    | ○    | ×    | ○    |
| 可撓性     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | ○    | ×    | ○    | ○    | ○    |
| 耐鍍性(鍍層) | △    | △    | △    | △    | △    | △    | △    | ○     | ×    | ○    | ×    | ×    | ×    |
| 焊料耐熱性   | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | ×    | ○    | ○    | ○    | ×    |
| 長期信賴性   | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | △    | △    | ×    | ×    | △    |

[產業上之可利用性]

如上述，若根據本發明，則可提供可作為形成與基材之密黏性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、焊料耐熱性、高溫高濕時之長期信賴性優良之硬化物的焊料光阻油墨原料之具有優良特性之含有羧基的聚胺基甲酸乙酯。因此，本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯可利用於柔軟性方面優良之熱硬化的可撓性電路覆蓋用樹脂、絕緣特性優良之熱硬化的焊料光阻和層間絕緣膜等之電性絕緣材料、IC 和超 LSI 封裝材料、層合板等之領域。

將本發明之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯及含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶液使用作為光阻油墨時，可比先前使用之液狀聚醯亞胺油墨較為廉價生產。更且，由先前之光阻油墨所形成的保護膜因硬化收縮及硬化後之冷卻收縮大，故產生翹曲，其乃成為產率降低的原因，但若使用本發明之光阻油墨，則可在低費用下以良好生產性形成與低翹曲性具有權衡關係之高溫高濕時之長期絕緣信賴性均優良的保護膜，加上可同時達成耐鍍性、焊料耐熱性。

## 十、申請專利範圍

1.一種可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其特徵為含有含羧基之聚胺基甲酸乙酯及有機溶劑；

該含羧基之聚胺基甲酸乙酯係具有來自

(B)(i)數平均分子量為 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數為 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇的構造。

2.如申請專利範圍第 1 項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述含羧基之聚胺基甲酸乙酯為令

(A)聚異氰酸酯化合物、

(B)(i)數平均分子量為 500~50,000、

(ii)骨架中具有碳數為 8 個以上 18 個以下之伸烷基、

(iii)兩終端具有羥基

之聚碳酸酯二醇、

(C)具有羧基之二羥基化合物、

及視需要之

(D)單羥基化合物、

及視需要之

(E)單異氰酸酯化合物

反應而成者。

3.如申請專利範圍第 2 項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中相對於該化合物(A)之總量(100 莫耳%)，前述聚異氰酸酯化合物(A)至少含有 10 莫耳%以上之異氰酸酯

基(NCO基)中之碳原子以外的碳數為6~30個之芳香族化合物及/或脂環式化合物。

4.如申請專利範圍第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述聚異氰酸酯化合物(A)為由1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、氫化1,3-二甲苯二異氰酸酯、氫化1,4-二甲苯二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯及二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯所組成群中選出一種或二種以上之聚異氰酸酯化合物。

5.如申請專利範圍第1項或第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述聚碳酸酯二醇(B)為使用含有30莫耳%以上碳數8個以上18個以下之二醇的原料二醇所得的聚碳酸酯二醇。

6.如申請專利範圍第1項或第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中構成前述聚碳酸酯二醇(B)之骨架之伸烷基中的至少一部分為碳數9個的伸烷基。

7.如申請專利範圍第6項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述碳數9個之伸烷基為-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-及/或-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-所示之伸烷基。

8.如申請專利範圍第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述二羥基化合物(C)為2,2-二羥甲基丙酸及/或2,2-二羥甲基丁酸。

9.如申請專利範圍第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述單羥基化合物(D)為由2-羥乙基丙烯酸酯

、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、烯丙醇、乙醇酸及羥基特戊酸所組成群中選出一種或二種以上之單羥基化合物。

10.如申請專利範圍第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述單羥基化合物(D)為由甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇及第三丁醇所組成群中選出一種或二種以上之單羥基化合物。

11.如申請專利範圍第1項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述含羧基之聚胺基甲酸乙酯之數平均分子量為1,000~100,000，前述含羧基之聚胺基甲酸乙酯之酸值為5~120mgKOH/g。

12.如申請專利範圍第1項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述含羧基之聚胺基甲酸乙酯之數平均分子量為3,000~50,000，前述含羧基之聚胺基甲酸乙酯之酸值為10~70mgKOH/g。

13.如申請專利範圍第1項或第2項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述有機溶劑為不含有鹼性化合物且沸點為120℃以上之溶劑。

14.如申請專利範圍第13項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述溶劑為由二甲苯、乙基苯、硝基苯、異佛爾酮、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇甲醚醋酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙

酯、醋酸正丁酯、醋酸異戊酯、乳酸乙酯、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯及二甲基亞碸所組成群中選出一種或二種以上之溶劑。

15.如申請專利範圍第 14 項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中前述溶劑為由丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯及 $\gamma$ -丁內酯所組成群中選出之至少一種。

16.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之可撓性配線電路之覆蓋用油墨，其中固形成分濃度為 30~80 重量%。