

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成23年6月30日(2011.6.30)

【公開番号】特開2006-199942(P2006-199942A)

【公開日】平成18年8月3日(2006.8.3)

【年通号数】公開・登録公報2006-030

【出願番号】特願2005-363100(P2005-363100)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/28 (2006.01)

C 0 8 F 299/00 (2006.01)

G 0 3 F 7/027 (2006.01)

C 0 9 D 11/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 65/28

C 0 8 F 299/00

G 0 3 F 7/027 5 1 5

C 0 9 D 11/00

【手続補正書】

【提出日】平成23年5月18日(2011.5.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2)、

(1-2) (1-2-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1)

および／または

(1-2-2) 前記 (A 1) および (A 2) 以外の

芳香族二官能エポキシ樹脂 (B)、

および

(1-3) リン系触媒 (C)

を含有する混合物中の芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) 中の水酸基とアクリロイル基とを、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) 中の水酸基とアクリロイル基とを反応させて、

(1-A) 水酸基、アクリロイル基およびエポキシ基を有する

分岐ポリエーテル樹脂 (X) ならびに

(1-B) (1-B-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2)、

(1-B-2) 芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) および

(1-B-3) 前記 (A 1) および (A 2) 以外の

芳香族二官能エポキシ樹脂 (B)

からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂成分

を含有する反応混合物を得る第一工程と、

前記反応混合物と不飽和モノカルボン酸とを混合し、前記反応混合物中のエポキシ基と前記不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基とを反応させる第二工程とを含有することを特徴とする分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記第一工程で用いる混合物を、芳香族二官能エポキシ樹脂（b）とアクリル酸（a）とを、リン系触媒（C）の存在下、芳香族二官能エポキシ樹脂（b）中のエポキシ基がアクリル酸（a）中のカルボキシル基に対して過剰となる条件で反応させることにより得る請求項 1 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記第一工程が、混合物として芳香族二官能エポキシ樹脂（b）とアクリル酸（a）とを、リン系触媒（C）の存在下、芳香族二官能エポキシ樹脂（b）中のエポキシ基がアクリル酸（a）中のカルボキシル基に対して過剰となる条件で反応させて、

（1-1）芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート（A2）、

（1-2-1）芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート（A1）

および

（1-3）リン系触（C）

を含有する混合物を用い、該混合物中の芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート（A2）および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート（A1）中の水酸基とアクリロイル基とを反応させて

（1-A）水酸基、アクリロイル基およびエポキシ基を有する

分岐ポリエーテル樹脂（X）ならびに

（1-B）（1-B-1）芳香族二官能エポキシ樹脂の

ジアクリレート（A2）および

（1-B-2）芳香族二官能エポキシ樹脂の

モノアクリレート（A1）

からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂成分

を含有する反応混合物を得る工程である請求項 1 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記第二工程が、反応混合物と不飽和モノカルボン酸とを、前記反応混合物中のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基の当量比（エポキシ基／カルボキシル基）が 0.9／1～1／0.9 となる範囲で反応させる工程である請求項 1 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記不飽和モノカルボン酸としてアクリル酸および／またはメタクリル酸を用いる請求項 1 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂（B）および／または芳香族二官能エポキシ樹脂（b）としてエポキシ当量 135～500 g／当量の芳香族二官能エポキシ樹脂（B1）を用いる請求項 1 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂（B1）としてジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂またはビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる請求項 6 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂（b）とアクリル酸（a）とを、芳香族二官能エポキシ樹脂（b）中のエポキシ基とアクリル酸（a）中のカルボキシル基との当量比〔（エポキシ基当量）／（カルボキシル基当量）〕が 1.1～5.5 となる範囲で反応させる請求項 2 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記リン系触媒（C）としてホスフィン類系触媒を用いる請求項 1 に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記反応混合物中の樹脂成分〔分岐ポリエーテル樹脂（X）ならびに芳香族二官能ジアクリレート（A2）、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート（A1）および芳香族エポキシ化合物（B）からなる群から選ばれる1種以上の樹脂成分〕の重量平均分子量が1,000～50,000で、かつ、エポキシ当量が250～10,000となるように芳香族二官能ジアクリレート（A2）および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート（A1）中の水酸基とアクリロイル基とを反応させる請求項1に記載の分岐型ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】

請求項1に記載の分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法で得られる分岐ポリエーテル樹脂組成物とポリカルボン酸無水物とを混合し、前記分岐ポリエーテル樹脂組成物中の水酸基と、ポリカルボン酸無水物中の無水酸基とを反応させることを特徴とする酸ペンダント型分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】

前記分岐ポリエーテル樹脂組成物中の水酸基と前記ポリカルボン酸無水物中の無水酸基とを樹脂固形分の酸価が50～120mg KOH/gとなるまで反応させる請求項11に記載の酸ペンダント型分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項13】

ポリカルボン酸無水物として脂肪族ジカルボン酸無水物を用いる請求項11に記載の酸ペンダント型分岐ポリエーテル樹脂組成物の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0063
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正9】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0064
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正10】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0065
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正11】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0066
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正12】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0067
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正13】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0068
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正14】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0069
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正15】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0070
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正16】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0078
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0078】

また、前記工程1～4での反応は、無溶剤、有機溶剤存在下および／または反応性希釈剤存在下で行うことが可能である。なお、前記(X)と、前記(A2)、(A1)および(B)からなる群から選ばれる1種以上の未反応樹脂成分とからなる樹脂成分に対する有機溶剤、反応性希釈剤量が多くなることで工程1～4での反応速度は遅くなる為、合成中の樹脂成分の割合は50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることが

より好ましい。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

また、前記工程 1 及び工程 2 の反応時間は温度との影響を受ける。前記した温度範囲では、工程 1 が 0.5～10 時間、好ましくは 1～5 時間である。工程 2 が 1～20 時間、好ましくは 2～15 時間である。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0190

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0192

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0193

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0194

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0197

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0198

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0205

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0205】

応用例 1 ～ 5 および比較応用例 1 ～ 2

実施例 2 ～ 6 で得た酸ペンダント型分岐ポリエーテル樹脂組成物（I I I - 2）～（I I I - 6）、比較例 1 と 3 で得た樹脂（R Z - 1）と樹脂（R Z - 3）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔E P I C L O N N - 6 8 0 : エポキシ当量 2 1 4 g / 当量（以下、N 6 8 0 と略す。）〕のエチルカルビトールアセテート不揮発分 7 0 % 溶液、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（以下、D P H A と略す。）、および、イルガキュア 9 0 7（チバガイギー社製光重合開始剤）を用いて、下記表 8 および表 9 に示す配合のレジストインキ組成物（W - 1）～（W - 5）および（R W - 1）～（R W - 2）を調製した。なお、比較例 2 での樹脂はゲル化した為、比較応用例としての評価はできなかった。

【手続補正 28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0206

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0206】

【表 27】

表8

項目	応用例				
	1	2	3	4	5
Ⅲ-2(固形分)(部)	62				
Ⅲ-3(固形分)(部)		62			
Ⅲ-4(固形分)(部)			62		
Ⅲ-5(固形分)(部)				62	
Ⅲ-6(固形分)(部)					62
RZ-1(固形分)(部)					
RZ-3(固形分)(部)					
N680(固形分)(部)	23	23	23	23	23
DPHA(部)	8	8	8	8	8
イルガキュア907(部)	7	7	7	7	7
レジストインキ組成物の呼称	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5

【手続補正 29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0207

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0207】

【表28】

表9

項目	比較応用例	
	1	2
Ⅲ-2(固形分)(部)		
Ⅲ-3(固形分)(部)		
Ⅲ-4(固形分)(部)		
Ⅲ-5(固形分)(部)		
Ⅲ-6(固形分)(部)		
RZ-1(固形分)(部)	62	
RZ-3(固形分)(部)		62
N680(固形分)(部)	23	23
DPHA(部)	8	8
イルガキュア907(部)	7	7
レジストインキ組成物の呼称	RW-1	RW-2

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0216

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0216】

【表 2 9】

表10

		応用例				
		1	2	3	4	5
レジストインキ組成物の呼称		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
指触乾燥性1		○	○	○	○	○
指触乾燥性2		○	○	○	○	○
現像性		○	○	○	○	○
感度	400mj/cm ²	8	7	7	7	7
	600mj/cm ²	9	8	7	8	8
	800mj/cm ²	10	8	8	8	9
乾燥管理幅	30分間	○	○	○	○	○
	40分間	○	○	○	○	○
	50分間	○	○	○	○	○
エリクセン(mm)		4.5	5.2	4.2	2.1	3.9
塗膜の耐熱性		○	○	○	○	○

【手続補正 3 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 1 8】

また、実施例 2 ～ 6 で得た酸ペンダント型分岐ポリエーテル樹脂組成物（I I I - 2）～（I I I - 6）を用いて得られたレジストインキ組成物（W-1）～（W-5）は、指触乾燥性ですべての配合物が良好な結果を示し、現像性についても良好な結果であった。さらに感度に関しては、合格のレベルにあり、乾燥管理幅に関しても、ほぼ 5 0 分間以上の現像が可能であるという結果が得られている。エリクセンに関しては、実施例で 4 mm 以上あり、付着性や塗膜の伸度に優れる結果が得られている。一方、比較例 1 および 3 で得た樹脂（R Z - 1）と樹脂（R Z - 3）を用いて得られたレジストインキ組成物（R W - 1）および（R W - 2）は、上記の項目でバランスのとれた組成は得られなかった。