



(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 I482797 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：099101481

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08G64/02 (2006.01)

C08G18/44 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2009/01/20 日本

2009-010238

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：大賀一彥 OOGA, KAZUHIKO (JP)；東律子 AZUMA, RITSUKO (JP)；海野篤
UMINO, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200718720A

JP 10-251398A

WO 2006/109816A1

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：16 共 104 頁

(54)名稱

(聚)碳酸酯多元醇及以該(聚)碳酸酯多元醇為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯

(57)摘要

本發明係以提供硬化時的彎曲性較小，硬化物之電絕緣特性及硬化物之可撓性優良的含有羧基的聚胺基甲酸酯、可得到含有前述含有羧基的聚胺基甲酸酯，電絕緣特性良好之硬化物的硬化性組成物、由該組成物所得之硬化物、經該硬化物被覆的撓性配線板、及撓性配線板之製造方法為目的。前述含有羧基的聚胺基甲酸酯係以(聚)碳酸酯多元醇(a)、聚異氰酸酯(b)及含有羧基的多元醇(c)作為原料的含有羧基的聚胺基甲酸酯，前述(聚)碳酸酯多元醇為含有由二聚物二醇所衍生的有機殘基、及由具有碳數 10 ~ 20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基的(聚)碳酸酯多元醇。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99101481

C08G 64/2 (2006.01)

※申請日：99年01月20日

※IPC分類：

C08G 17/44 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08L 17/04 (2006.01)

(聚)碳酸酯多元醇及以該(聚)碳酸酯多元醇為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯

H05K 3/28 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係以提供硬化時的彎曲性較小，硬化物之電絕緣特性及硬化物之可撓性優良的含有羧基的聚胺基甲酸酯、可得到含有前述含有羧基的聚胺基甲酸酯，電絕緣特性良好之硬化物的硬化性組成物、由該組成物所得之硬化物、經該硬化物被覆的撓性配線板、及撓性配線板之製造方法為目的。前述含有羧基的聚胺基甲酸酯係以(聚)碳酸酯多元醇(a)、聚異氰酸酯(b)及含有羧基的多元醇(c)作為原料的含有羧基的聚胺基甲酸酯，前述(聚)碳酸酯多元醇為含有由二聚物二醇所衍生的有機殘基、及由具有碳數10~20的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基的(聚)碳酸酯多元醇。

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：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於（聚）碳酸酯多元醇、將該（聚）碳酸酯多元醇作為原料的含有羧基的聚胺基甲酸酯、含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液、含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法、包含含有羧基的聚胺基甲酸酯之硬化性組成物、由該組成物所得之硬化物、經該硬化物被覆的撓性配線板、及撓性配線板之製造方法。

【先前技術】

過去撓性配線電路的表面保護膜係為將稱為 COVER RAY FILM 的聚醯亞胺薄膜配合圖型做成模具並脫型後，使用接著劑貼著型式、或具有可撓性之紫外線硬化型、或將熱硬化型保護膜劑藉由網版印刷法進行塗佈的型式者，特別後者因具有作業性故較為有用。作為這些硬化型保護膜劑，已知主要有環氧樹脂系、丙烯酸樹脂系、或由這些複合系所成之樹脂組成物。這些特別將進行丁二烯骨架、矽氧烷骨架、聚碳酸酯二醇骨架、長鏈脂肪族骨架等導入等變化過程的樹脂作為主成分為多，藉此一邊儘可能壓抑表面保護膜原先所具備的耐熱性、或耐藥品性、電絕緣性的降低，一邊進行柔軟性之提高、或藉由硬化收縮的彎曲產生之抑制。

然而，近年來，隨著電子機器之輕量小型化，撓性基板亦往輕薄化進行，隨之作為保護膜（over coat）的樹脂

組成物之柔軟性或硬化收縮的影響變的更顯著地表現。因此，於現狀硬化型式保護膜劑中，柔軟性或藉由硬化收縮之彎曲的點上，逐漸不能滿足所要求之性能。

例如於特開平 11-61038 號公報（專利文獻 1）中，揭示使用聚丁二烯的嵌段異氰酸酯與多元醇之樹脂組成物，但該硬化物為柔軟性或收縮率雖優良，但耐熱性並未充分。

特開 2004-137370 號公報（專利文獻 2）中揭示將聚碳酸酯二醇與二異氰酸酯化合物進行反應所得之兩末端二異氰酸酯聚胺基甲酸酯再與偏苯三酸進行反應之聚醯胺亞胺樹脂，該硬化物的電氣特性之長期信賴性並未充分係為缺點。

又，特開 2004-182792 號公報（專利文獻 3）中雖揭示具備有機矽氧烷骨架的聚醯胺亞胺樹脂，該硬化物與基材之密著性並非良好，且必須使用如 N-甲基-2-吡咯烷酮的特殊溶劑，特別是網版印刷時必須溶解乳劑，故成為問題。

又，特開 2006-348278 號公報（專利文獻 4）中揭示具有選自聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇所成群的多元醇單位之含有羧基的聚胺基甲酸酯。例如若著重於使用於 COF（Chip on Film）實際組裝方式之電路圖型形成方法時，現今在 COF 實際組裝方式中廣泛地一般所使用的配線係以移除法（subtractive method）所生產者。作為這些移除法所生產之配線用絕緣

被膜，在專利文獻 4 所揭示的含有羧基的聚胺基甲酸酯已充分表現其絕緣性能。

然而，隨著半加成法之發展，可預想到撓性配線板之配線間距離會更狹隘（例如 $20\ \mu\text{m}$ 間距以下）。

隨著該更狹隘之間距化，必須開發更良好電絕緣性能之樹脂。

另一方面，將二聚物二醇使用於原料（即，具有由二聚物二醇所衍生之結構單位）之聚碳酸酯二醇為公知（例如，特開平 10-231360 號公報（專利文獻 5）或特開平 10-251398 號公報（專利文獻 6））。

又，將具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇使用於原料（即，具有由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之結構單位）之聚碳酸酯二醇亦為公知（例如，特開 2006-312729 號公報（專利文獻 7））。

然而，於專利文獻 5~專利文獻 7 之任一文獻中，對於具有由二聚物二醇所衍生之結構單位、及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之結構單位之聚碳酸酯二醇並無任何記載。

另一方面，將二聚物二醇作為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯為公知（例如特開 2000-7909 號公報（專利文獻 8）或特開 2007-100037 號公報（專利文獻 9））。

又，將具有由二聚物二醇所衍生之結構單位的聚碳酸酯二醇作為原料之聚胺基甲酸酯亦為公知（例如，特開平 10-273514 號公報（專利文獻 10）、特開平 10-251369 號

公報（專利文獻 11））。

但，專利文獻 8~11 之任一文獻中，對於具有由二聚物二醇所衍生的結構單位、及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生的結構單位之聚碳酸酯二醇作為原料的含有羧基的聚胺基甲酸酯並無任何記載。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開平 11-61038 號公報

[專利文獻 2] 特開 2004-137370 號公報

[專利文獻 3] 特開 2004-182792 號公報

[專利文獻 4] 特開 2006-348278 號公報

[專利文獻 5] 特開平 10-231360 號公報

[專利文獻 6] 特開平 10-251398 號公報

[專利文獻 7] 特開 2006-312729 號公報

[專利文獻 8] 特開 2000-7909 號公報

[專利文獻 9] 特開 2007-100037 號公報

[專利文獻 10] 特開平 10-273514 號公報

[專利文獻 11] 特開平 10-251369 號公報

【發明內容】

本發明為有鑑於具有上述過去技術之課題所得者，以提供硬化時的彎曲性較小，硬化物之電絕緣特性及硬化物之可撓性優良的化合物、可得到含有前述化合物且電絕緣

特性良好的硬化物之硬化性組成物、由該組成物所得之硬化物、經該硬化物被覆之撓性配線板、及撓性配線板的製造方法為目的。

本發明者們，欲解決上述課題進行重複研究結果，發現含有將具有特定結構之碳酸酯作為原料的聚胺基甲酸酯之硬化性組成物於硬化時，彎曲較小，藉由硬化該硬化性組成物所得之硬化物的可撓性及電絕緣特性優良，進而完成本發明。

即，本發明（I）係關於含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生的有機殘基之（聚）碳酸酯多元醇。

本發明（II）係關於將至少為以下成分（a）、成分（b）及成分（c）作為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯。

成分（a）：本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇

成分（b）：聚異氰酸酯

成分（c）：含有羧基的多元醇

本發明（III）係關於含有本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯與沸點為 120~300℃之溶劑為特徵之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液。

本發明（IV）係關於在含有選自二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、茴香醚、乙

二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、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、十氫萘、環己酮及 γ -丁內酯所成群之至少 1 種的溶劑中，將至少以下成分 (a)、成分 (b) 及成分 (c) 在 30°C ~ 160°C 的溫度範圍下進行反應為特徵之含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法。

成分 (a)：本發明 (I) 的 (聚) 碳酸酯多元醇

成分 (b)：聚異氰酸酯

成分 (c)：含有羧基的多元醇

本發明 (V) 係關於含有本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯、沸點為 120 ~ 300°C 之溶劑及硬化劑的硬化性組成物。

本發明 (VI) 係關於硬化本發明 (V) 的硬化性樹脂組成物後所得之硬化物。

本發明 (VII) 係關於以於撓性基板上形成配線所成的撓性配線板中，形成配線之表面一部或全部經本發明 (VI) 之硬化物被覆所成特徵之經硬化物被覆的撓性配線板。

本發明 (VIII) 係關於以藉由將本發明 (V) 的硬化性組成物於經撓性配線板的錫鍍敷處理之配線圖型部進行印刷而於該圖型上形成印刷膜，將該印刷膜在 80 ~ 130°C

進行加熱硬化而形成保護膜為特徵之經保護膜被覆之撓性配線板的製造方法。

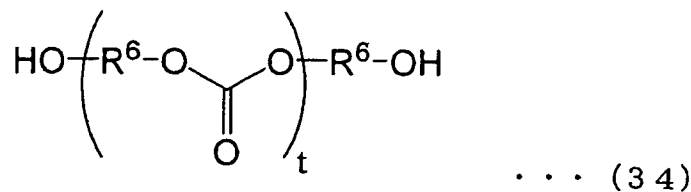
進一步而言，本發明係關於以下〔1〕～〔14〕。

〔1〕一種（聚）碳酸酯多元醇，其為含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基及由具有碳數 10～20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基。

〔2〕如〔1〕所記載的（聚）碳酸酯多元醇，其特徵為具有前述碳數 10～20 的脂環結構之多元醇為三環癸烷二甲醇。

〔3〕一種下述式（34）所表示之（聚）碳酸酯多元醇。

[化1]



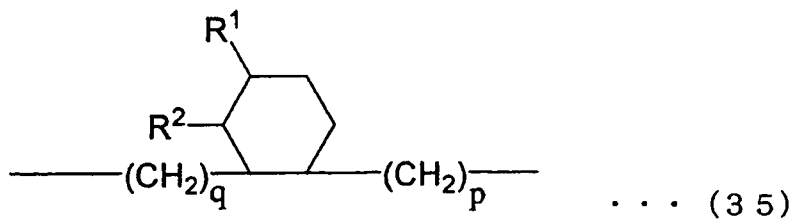
（式（34）中， R^6 各獨立，表示下述（A）群、（B）群或（C）群的伸烷基， t 為 1 以上之整數， $(t+1)$ 個的 R^6 中，至少 1 個 R^6 為下述（A）群所表示之伸烷基， $(t+1)$ 個 R^6 中，至少 1 個 R^6 為下述（B）群所表示之伸烷基。）

（A）群：下述式（35）或（36）所表示之伸烷基

（B）群：下述式（37）或（38）所表示之伸烷基

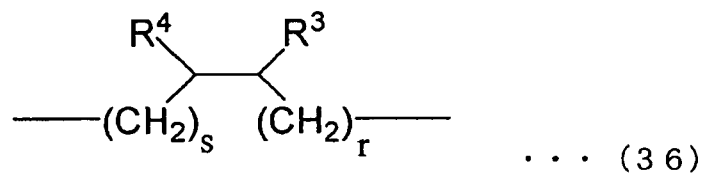
（C）群：碳數 9～12 的鏈狀脂肪族伸烷基

[化2]



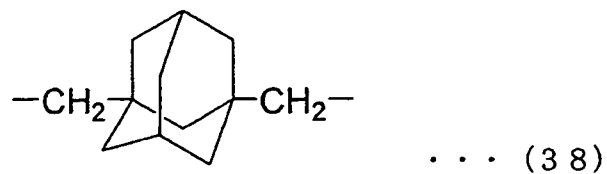
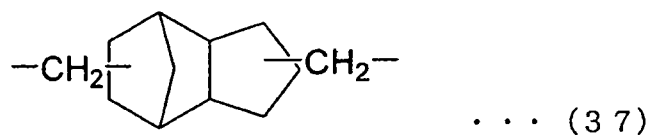
(式(35)中， R^1 及 R^2 皆為烷基，且 R^1 及 R^2 所含之各碳數以及 p 及 q 的合計為30。)

[化3]



(式(36)中， R^3 及 R^4 皆為烷基，且 R^3 及 R^4 所含之各碳數以及 r 及 s 的合計為34。)

[化4]



[4] 至少將以下成分(a)、成分(b)及成分(c)作為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯。

成分(a)：〔1〕～〔3〕中任一所記載的(聚)碳酸酯多元醇

成分(b)：聚異氰酸酯

成分(c)：含有羧基的多元醇

〔5〕至少將以下成分（a）、成分（b）、成分（c）及成分（d）作為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯。

成分（a）：〔1〕～〔3〕中任一所記載的（聚）碳酸酯多元醇

成分（b）：聚異氰酸酯

成分（c）：含有羧基的多元醇

成分（d）：成分（a）及成分（c）以外的多元醇。

〔6〕進一步將單羥基化合物（成分（e））作為原料之〔4〕或〔5〕所記載的含有羧基的聚胺基甲酸酯。

〔7〕進一步將單異氰酸酯化合物（成分（f））作為原料之〔4〕～〔6〕中任一所記載的含有羧基的聚胺基甲酸酯。

〔8〕一種含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液，其特徵為含有〔4〕～〔7〕中任一所記載的含有羧基的聚胺基甲酸酯與沸點為120～300℃之溶劑者。

〔9〕一種含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法，其特徵為在含有選自二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、茴香醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇

單甲基醚乙酸酯、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、十氫萘、環己酮及 γ -丁內酯所成群之至少 1 種的溶劑中，至少將以下成分 (a)、成分 (b) 及成分 (c) 在 $30^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍進行反應者。

成分 (a) : [1] ~ [3] 中任一所記載的 (聚) 碳酸酯多元醇

成分 (b) : 聚異氰酸酯

成分 (c) : 含有羧基的多元醇

[10] 一種硬化性組成物，其中含有 [4] ~ [7] 中任一所記載的含有羧基的聚胺基甲酸酯、沸點為 $120 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溶劑及硬化劑。

[11] 如 [10] 所記載的硬化性組成物，其特徵為硬化劑為於 1 分子中具有 2 個以上環氧基之化合物。

[12] 一種硬化物，將 [10] 或 [11] 所記載的硬化性樹脂組成物經硬化所得者。

[13] 一種經硬化物被覆之撓性配線板，其特徵為於撓性基板上形成配線所成的撓性配線板中，形成配線的表面一部或全部經 [12] 所記載的硬化物被覆者。

[14] 一種經保護膜被覆的撓性配線板之製造方法，其特徵為藉由將 [10] 或 [11] 所記載的硬化性組成物印刷於撓性配線板之經錫鍍敷處理的配線圖型部，於該圖型上形成印刷膜，將該印刷膜在 $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 進行加熱硬化而形成保護膜者。

[發明的效果]

本發明的硬化物為無黏性，處理性良好，可撓性及耐濕性良好，更具有高水準下的長期電絕緣信賴性，且具有低彎曲性與基材或底部填充材之密著性良好，耐溶劑性亦良好。因此，於如撓性配線板或聚醯亞胺薄膜之撓性基材塗佈本發明之硬化性組成物，其後藉由硬化反應作成硬化物（保護膜）時，附有保護膜的撓性配線板或附有保護膜的撓性基材的彎曲會變小，其後可容易進行 IC 晶片搭載步驟之定位。

又，本發明的硬化物因具有可撓性，故不易產生龜裂，可提供作為電絕緣附有保護膜的撓性配線板（例如，COF 等撓性印刷配線板）使用。

[實施發明之形態]

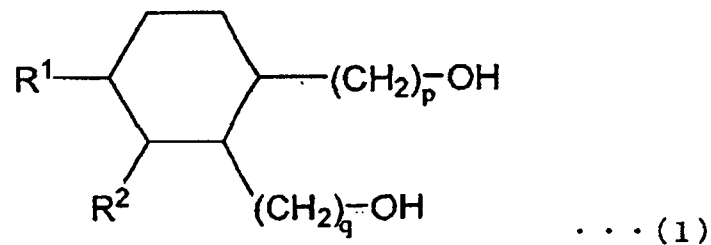
以下具體地說明本發明。

且，所謂本發明中之「二聚物二醇」為，將二聚物酸及／或該低級醇酯在觸媒存在下使其還原，將二聚物酸的羧酸部分作為醇之以碳數 36 的二醇為主成分者。其中所謂二聚物酸為，藉由不飽和脂肪酸的分子間聚合反應所得之已知二鹵酸，例如將碳數為 11~22 的不飽和脂肪酸以黏土觸媒等進行 2 量化而得。工業上所得之二聚物酸中，含有碳數 36 程度的 2 鹵酸以外，亦含有配合純化程度的任意量三聚物酸、單體酸。其中所謂主成分為存在 50 質

量%以上者之意，有著碳數 36 的二醇以外，亦存在碳數 22~44 但非碳數 36 的二醇之情況。作為本發明中之二聚物二醇，以來自二聚物酸的碳-碳雙鍵經氫化的氫化二聚物二醇為特佳。作為二聚物二醇之販賣品，例如可舉出 PRIPOL2033 等（Croda 公司製）或 Sovermol908（Cognis 公司製）。PRIPOL2033 係以後述式（1）及式（2）所表示之化合物的混合物為主成分。作為二聚物酸之販賣品，例如可舉出 PRIPOL1006、同 1009、同 1015、同 1025 等（Croda 公司製）、EMPOL1062（Cognis 公司）。

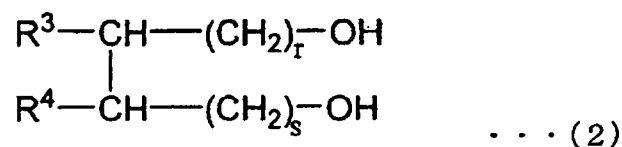
作為二聚物二醇的代表性化合物之結構，例如可舉出以下式（1）、（2）。

[化5]



（式中， R^1 及 R^2 皆為烷基，且 R^1 及 R^2 所含之各碳數以及 p 及 q 的合計為 30。）

[化6]



（式中， R^3 及 R^4 皆為烷基，且 R^3 及 R^4 所含之各碳數以及 r 及 s 的合計為 34。）

且，本發明中之「由二聚物二醇所衍生之有機殘基」

表示除去前述二聚物二醇的至少 1 個醇性羥基之氫的結構之意。

又，本發明中之「由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生的有機殘基」表示除去具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇的至少 1 個醇性羥基之氫的結構之意。

首先，對於本發明 (I) 做說明。

本發明 (I) 的 (聚) 碳酸酯多元醇為含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基、及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基者。

本發明 (I) 的 (聚) 碳酸酯多元醇若為含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基、及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基的 (聚) 碳酸酯多元醇即可，並無特別限制。

且，本說明書所記載的 (聚) 碳酸酯多元醇中之「(聚) 碳酸酯」表示於分子中具有 1 個以上碳酸酯鍵之意。因此，所謂本說明書所記載的「(聚) 碳酸酯多元醇」為，於分子中具有 1 個以上碳酸酯鍵，具有 2 個以上醇性羥基之化合物。作為 (聚) 碳酸酯多元醇，例如可舉出羥基於 1 分子中具有 2 個之 (聚) 碳酸酯二醇、羥基於 1 分子中具有 3 個之 (聚) 碳酸酯三醇、羥基於 1 分子中具有 4 個之 (聚) 碳酸酯四醇。(聚) 碳酸酯多元醇一般為將原料多元醇介著碳酸酯鍵進行聚合物化而生成。

作為原料多元醇，使用含有二聚物二醇及具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇的多元醇。作為使用這些多

元醇生成碳酸酯鍵之方法，例如這些多元醇、與二烷基碳酸酯、二芳基碳酸酯或伸烷基碳酸酯等碳酸酯在觸媒之存在下進行酯交換反應而可合成。

又，製造（聚）碳酸酯多元醇時，含有所得之（聚）碳酸酯多元醇中殘存作為原料之多元醇成分的情況，但本說明書中對於殘存之該多元醇成分定義為未含於「（聚）碳酸酯多元醇」者。

例如使用二聚物二醇、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇及二乙基碳酸酯於原料，在觸媒存在下，藉由酯交換反應，製造（聚）碳酸酯二醇時，作為原料之二聚物二醇與三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇於作為產物之（聚）碳酸酯二醇中各殘存 5 質量%時，該殘存之二聚物二醇及三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇表示並未含於「（聚）碳酸酯多元醇」，而含於後述成分（d）。

作為具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇的例子，例如可舉出三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇、三環〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷-1,3-二甲醇等三環癸烷二甲醇、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二醇、三環〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷-1,3-二醇等三環癸烷二醇、十氫萘二醇、十氫萘二甲醇、2,2-雙（4-羥基環己基）丙烷、雙（4-羥基環己基）甲烷、雙（4-羥基環己基）。

進行酯交換反應時，1 級羥基比 2 級羥基更具有反應性，故具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇中的複數醇性羥基中，至少 1 個以上之醇性羥基為 1 級羥基時為佳。

因此，作為上述具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇，以三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇、三環〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷-1,3-二甲醇等三環癸烷二甲醇及十氫萘二甲醇為佳，以三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇及三環〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷-1,3-二甲醇等三環癸烷二甲醇為較佳，考慮到入手容易度時，以三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇為最佳。

作為製造本發明（I）之（聚）碳酸酯多元醇的方法，可舉出如前述，在酯交換反應觸媒之存在下將含有二聚物二醇及具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇的多元醇，與二烷基碳酸酯、二芳基碳酸酯或仲烷基碳酸酯等碳酸酯進行酯交換反應而製造之方法。

更詳細為將含有二聚物二醇及具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇的多元醇與前述碳酸酯，在酯交換反應觸媒之存在下，在 110~280℃之溫度且常壓下，一邊餾去副產物的醇類或酚類，一邊進行酯交換反應，且在 110~280℃之溫度且減壓下，一邊餾出副產物的醇類或酚類，一邊進行酯交換反應而可製造。

本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇為，含有如前述含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基、及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基，但亦可含有由其他多元醇所衍生之有機殘基。

即，製造本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇時，視必要可除去二聚物二醇與具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇，併用其他多元醇成分而進行酯交換反應。

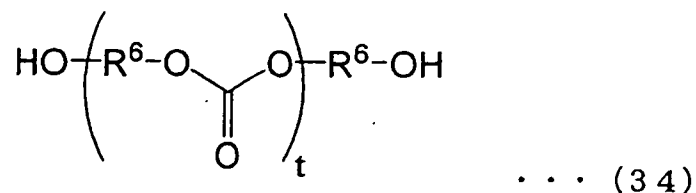
作為可供用之其他多元醇成分，例如可使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、2-甲基-1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇、1,10-癸烷二醇、1,12-十二烷二醇等二聚物二醇以外的鏈狀脂肪族多元醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、2-甲基環己烷-1,1-二甲醇等具有碳數 9 以下的脂環結構之多元醇、對苯二甲醇、雙酚 A 環氧乙烷加成物、雙酚 F 環氧乙烷加成物、聯酚環氧乙烷加成物等具有芳香環之多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四甲二醇等聚醚多元醇、聚六伸甲基己二酸酯、聚六伸甲基琥珀酸酯、聚己內酯等聚酯多元醇、聚（1,6-六伸甲基碳酸酯）、聚〔（1,6-六伸甲基：3-甲基-1,5-伸戊基）碳酸酯〕、聚〔（1,6-六伸甲基：環己烷-1,4-二伸甲基）碳酸酯〕、聚〔（1,9-伸壬基：2-甲基-1,8-伸辛基）碳酸酯〕等如聚碳酸酯二醇之分子量比較高之多元醇。

這些中，欲維持後述本發明（VI）的硬化物之高度電絕緣性能，且可充分表現本發明（VI）的硬化物之可撓性，作為較佳者為 2-甲基-1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇、1,10-癸烷二醇、1,12-十二烷二醇等碳數 9~12 的鏈狀脂肪族多元醇。

作為本發明（I）之（聚）碳酸酯多元醇，具體以下

述式 (34) 所表示之 (聚) 碳酸酯多元醇為佳。

[化7]



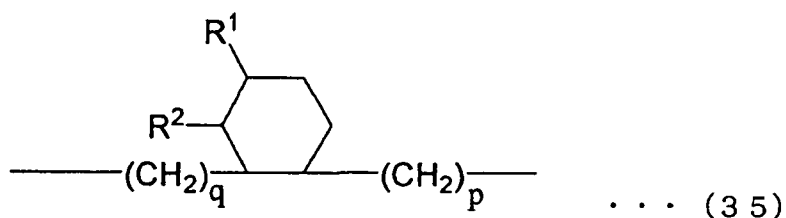
(式 (34) 中, R^6 各獨立, 表示下述 (A) 群、(B) 群或 (C) 群的伸烷基, t 為 1 以上之整數, $(t+1)$ 個 R^6 中, 至少 1 個 R^6 為下述 (A) 群所表示之伸烷基, $(t+1)$ 個 R^6 中至少 1 個 R^6 為下述 (B) 群所表示之伸烷基。)

(A) 群: 下述式 (35) 或 (36) 所表示之伸烷基

(B) 群: 下述式 (37) 或 (38) 所表示之伸烷基

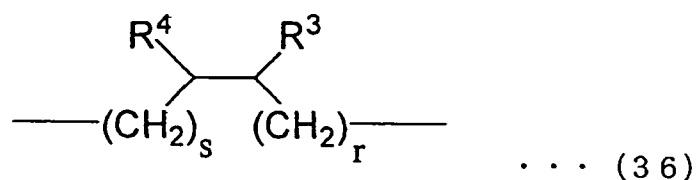
(C) 群: 碳數 9~12 的鏈狀脂肪族伸烷基

[化8]



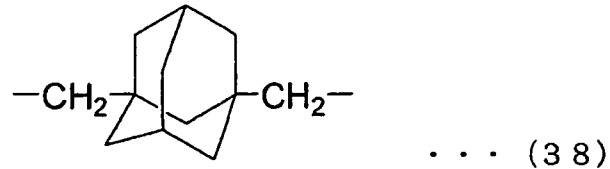
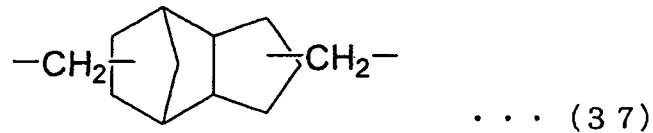
(式 (35) 中, R^1 及 R^2 皆為烷基, 且 R^1 及 R^2 所含之各碳數以及 p 及 q 的合計為 30。)

[化9]



(式 (36) 中, R^3 及 R^4 皆為烷基, 且 R^3 及 R^4 所含之各碳數以及 r 及 s 的合計為 34。)

[化10]



對於本發明 (I) 的 (聚) 碳酸酯多元醇中所含之「由二聚物二醇所衍生之有機殘基」的比率及「由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基」的比率則僅含有即可並無特別限定。

但，製造本發明 (II) 的含有羧基的聚胺基甲酸酯時，對於由 (聚) 碳酸酯多元醇中的多元醇成分所衍生之有機殘基的總量、與成分 (d) 的總量之和，「由二聚物二醇所衍生之有機殘基」與二聚物二醇之和的比率以 10~70 質量% 為佳，更佳為 15~65 質量%，最佳為 20~60 質量%。

又，對於製造本發明 (II) 的含有羧基的聚胺基甲酸酯時，對於由 (聚) 碳酸酯多元醇中的多元醇成分所衍生之有機殘基的總量、與成分 (d) 之總量的和，「由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基」與具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇的和之比率以 10~50 質量% 為佳，更佳為 13~45 質量%，最佳為 15~40 質量%。

本發明 (I) 的 (聚) 碳酸酯多元醇之羥基價並無特

別限定。但，製造後述本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯時，本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇與後述成分（d）之混合物的羥基價以 30~200 為佳，更佳為 40~180，特佳為 45~160。

且此所謂「本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇與成分（d）之混合物的羥基價」為，將本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇與成分（d），使用製造後述本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯時所使用的比率下進行混合的混合物，經 JIS K0070 之中和滴定法所求得之羥基價的值。

又，製造本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯時，於未使用成分（d）之情況時，使用本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇，藉由 JIS K0070 的中和滴定法所求得之羥基價的值作為「本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇與成分（d）之混合物的羥基價」。

其次對於本發明（II）做說明。

本發明（II）為至少將以下成分（a）、成分（b）及成分（c）作為原料之含有羧基的聚胺基甲酸酯。

成分（a）：本發明（I）的（聚）碳酸酯多元醇

成分（b）：聚異氰酸酯

成分（c）：含有羧基的多元醇

本發明（II）的原料之 1 的成分（a）係為本發明（I）之（聚）碳酸酯多元醇，如前述。前述（聚）碳酸酯多元醇可單獨使用、亦可組合 2 種以上使用。

如前述，本發明（II）的原料之成分（a）的羥基價雖無特別限制，但成分（a）與後述成分（d）之混合物的羥基價以 30~200 為佳，更佳為 40~180，特佳為 45~160。

且，其中所謂的「成分（a）與成分（d）之混合物的羥基價」為，使用以製造本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯時所使用的比率，混合成分（a）與成分（d）之混合物，藉由 JIS K0070 的中和滴定法所求得之羥基價的值。

又，於本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯中未使用成分（d）時，使用成分（a），藉由 JIS K0070 的中和滴定法所求得之羥基價的值作為「成分（a）與成分（d）之混合物的羥基價」。

本發明（II）的原料之成分（b）為聚異氰酸酯，若為具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物即可，並無特別限定。作為本發明（II）的原料之成分（b）的具體例，例如可舉出、1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、伸甲基雙（4-環己基異氰酸酯）、1,3-雙（異氰酸基甲基）環己烷、1,4-雙（異氰酸基甲基）環己烷、2,4-甲次苯基二異氰酸酯、2,6-甲次苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,3-二甲苯二異氰酸酯、1,4-二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯的縮二脲體、六伸甲基二異氰酸酯的縮二脲體、異佛爾酮二異氰酸酯的三聚異氰酸酯體、六伸甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯體、賴胺酸三

異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷伸甲基二異氰酸酯及原菠烷二異氰酸酯等，這些聚異氰酸酯可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

欲維持高電絕緣性能，作為成分 (b)，以 1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、伸甲基雙 (4-環己基異氰酸酯)、1,3-雙 (異氰酸基甲基) 環己烷、1,4-雙 (異氰酸基甲基) 環己烷、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,3-二甲苯二異氰酸酯、1,4-二甲苯二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷伸甲基二異氰酸酯及原菠烷二異氰酸酯為佳，較佳為伸甲基雙 (4-環己基異氰酸酯)、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯及原菠烷二異氰酸酯。

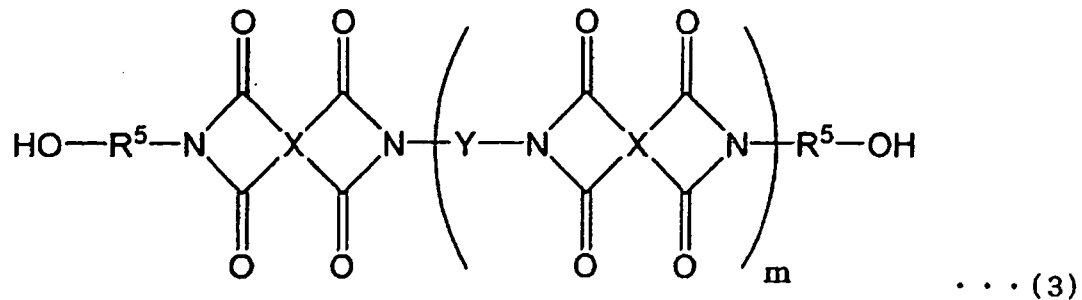
本發明 (II) 的原料之成分 (c) 為含有羧基的多元醇，例如可舉出、二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁烷酸、N,N-雙 (羥基乙基) 甘胺酸、N,N-雙 (羥基乙基) 甘胺酸等。這些中亦以對溶劑的溶解度來看，以二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁烷酸為特佳。這些含有羧基的多元醇可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

本發明 (II) 的含有羧基的聚胺基甲酸酯之原料雖僅可為前述成分 (a)、成分 (b) 及成分 (c) 之 3 成分，但以達到含有羧基的聚胺基甲酸酯的物性平衡為目，作為原料使用除成分 (a) 及成分 (c) 以外的多元醇 (亦可稱為成分 (d)) 為佳。即，本發明 (II) 的含有羧基的聚

胺基甲酸酯係至少將成分 (a) 、成分 (b) 、成分 (c) 及成分 (d) 作為原料為佳。

作為成分 (d) ，例如可舉出二聚物二醇、三聚物三醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、2-甲基-1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇等鏈狀脂肪族多元醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇、三環〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷-1,3-二甲醇、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二醇、三環〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷-1,3-二醇等、十氫萘二醇、十氫萘二甲醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、雙(4-羥基環己基)甲烷、雙(4-羥基環己基)、2-甲基環己烷-1,1-二甲醇等具有脂環結構之多元醇、對苯二甲醇、雙酚 A 環氧乙烷加成物、雙酚 F 環氧乙烷加成物、聯酚環氧乙烷加成物等具有芳香環之多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四甲二醇等聚醚多元醇、聚六伸甲基己二酸酯、聚六伸甲基琥珀酸酯、聚己內酯等聚酯多元醇、聚(1,6-六伸甲基碳酸酯)、聚〔(1,6-六伸甲基：3-甲基-1,5-伸戊基)碳酸酯〕、聚〔(1,6-六伸甲基：環己烷-1,4-二伸甲基)碳酸酯〕、聚〔(1,9-伸壬基：2-甲基-1,8-伸辛基)碳酸酯〕等聚碳酸酯二醇、下述式 (3) 所示羥基末端亞胺化合物等。

[化11]



(式中，2 個 R^5 各獨立，表示 2 價脂肪族或芳香族烴基， $(m+1)$ 個 X 各獨立，表示除四羧酸之羧基以外的殘基， m 個 Y 各獨立，表示除二胺之胺基以外的殘基， m 表示 $0 \sim 20$ 的整數。)

作為這些中之較佳為 2-甲基-1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇等碳數 9 以上的鏈狀脂肪族多元醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸烷二甲醇、2-甲基環己烷-1,1-二甲醇等具有脂環結構之多元醇及二聚物二醇。這些多元醇可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

且，如前述製造(聚)碳酸酯多元醇(成分(a))時，雖於所得之(聚)碳酸酯多元醇中殘存含有原料之多元醇成分(例如，二聚物二醇、具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇)的情況，本說明書中，殘存之該多元醇成分未含於「(聚)碳酸酯多元醇」而含於成分(d)者。

本發明(II)的含有羧基的聚胺基甲酸酯為前述成分(a)、成分(b)、成分(c)，視必要將成分(d)的 3 成分或 4 成分作為原料而可進行合成，但於含有羧基的聚胺基甲酸酯之末端存在異氰酸酯基時，欲去除末端之異氰

酸酯基的影響為目的下，可進一步反應單羥基化合物（成分（e））。即，本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯亦可進一步將單羥基化合物（成分（e））作為原料。

又，同樣理由下，本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯之末端上存在羥基時，以去除末端之羥基的影響為目的下，可進一步反應單異氰酸酯化合物（成分（f））。即，本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯亦可進一步將單異氰酸酯化合物（成分（f））作為原料。

作為成分（e），可舉出甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、sec-丁醇、t-丁醇、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單異丙基醚、二乙二醇單異丁基醚、二丙二醇單丙基醚。又，若考慮到單羥基化合物的沸點及反應性時，作為其中較佳者為乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單異丙基醚、二乙二醇單異丁基醚及二丙二醇單丙基醚。

這些單羥基化合物可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

又，作為成分（f），可使用環己基異氰酸酯、十八烷基異氰酸酯及苯基異氰酸酯及甲苯醯基異氰酸酯等。若考慮到耐熱性，以環己基異氰酸酯及十八烷基異氰酸酯為佳。

這些單異氰酸酯化合物可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯的數平均分子量以 1,000~100,000 為佳，較佳為 3,000~50,000，特佳為 5,000~30,000。

此所謂的「含有羧基的聚胺基甲酸酯之數平均分子量」為，經凝膠滲透層析儀（以下稱為 GPC）所測定之聚苯乙烯換算的值。分子量未達 1,000 時，如後述之硬化膜的伸度、可撓性、以及強度會受到損害，超過 100,000 時，對於溶劑之溶解性會降低，且即使溶解其黏度過高而在使用面上受到很大的限制。

本說明書中，若無特別說明，GPC 之測定條件如以下

裝置名：日本分光（股）製 HPLC 單位 HSS-2000

管柱：連接 3 根 Shodex 管柱 LF-804（直列）

移動相：四氫呋喃

流速：1.0mL/min

檢測器：日本分光（股）製 RI-2031Plus

溫度：40.0℃

試料量：樣品迴圈 100 μ L

試料濃度：調製成約 0.1 質量%

本發明 (II) 的含有羧基的聚胺基甲酸酯之酸價以 5~120mgKOH/g 為佳，較佳為 10~50mgKOH/g。酸價未達 5mgKOH/g 時，與後述之硬化劑等其他硬化性樹脂的反應性會降低而損害到耐熱性。超過 120mgKOH/g 時，後述的硬化膜會變硬而過度脆。

作為本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯，數平均分子量為 1,000~100,000，且酸價為 5~120mgKOH/g 之含有羧基的聚胺基甲酸酯為佳，更佳為數平均分子量為 3,000~50,000，且酸價為 10~50mgKOH/g。

且，本說明書中，本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯的酸價係以 JIS K0070 的電位差滴定法所測定之酸價值。

其次，對於本發明（III）之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液做說明。

本發明（III）為以含有本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯與沸點為 120~300℃之溶劑為特徵之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液。

本發明（III）之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液之構成成分的本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯如前述記載。

又，本發明（III）之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液的構成成分之溶劑的沸點為 120~300℃，若為可溶解本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯的溶劑即可，並無特別限定，但製造本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯時所使用的溶劑可無取代下，直接作為本發明（III）之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液的構成成分之溶劑使用時，必須為與異氰酸酯之反應性低者。

本發明（III）之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液的構成成分之溶劑以沸點為 150~250℃之溶劑的溶劑為佳，更

佳為沸點為 170~230°C 之溶劑。

且，本說明書中，溶劑之沸點若無特別說明，則表示 1 氣壓下之沸點。

作為本發明 (III) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液的構成成分之溶劑，例如可舉出含有選自茴香醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚等醚系溶劑、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、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、 γ -丁內酯等酯系溶劑、十氫萘等烴系溶劑、環己酮等位之酮系溶劑、及丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚、乙二醇單苯基醚三乙二醇單甲基醚等醇系溶劑所成群之至少 1 種的溶劑。

若考慮到本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯之溶解性、印刷時之滲染出抑制效果、溶劑之乾燥性 (即，溶劑之沸點)、及製造本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯時所使用之溶劑無須取代，可直接作為本發明 (III) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液的構成成分之溶劑

使用的情況時，作為這些溶劑中之較佳者，可舉出含有選自二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、及 γ -丁內酯所成群之至少1種的溶劑。

上述溶劑之中，作為特佳的溶劑為含有選自二乙二醇二乙基醚、及 γ -丁內酯所成群之至少1種的溶劑。

作為本發明(III)之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液的較佳固體成分濃度為10~90質量%。較佳為15~70質量%，特佳為20~60質量%。又，使用固體成分濃度為20~60質量%之溶液而製造本案硬化性組成物時，含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液之溶液黏度於實施例所記載的測定條件下，例如由均勻分散之觀點來看以5千~百萬mPa·s為佳。

其次對於本發明(IV)之含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法做說明。

本發明(IV)之含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法的特徵為，在含有選自二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、茴香醚、乙二醇單甲基醚

乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、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、十氫萘、環己酮及 γ -丁內酯所成群之至少 1 種的溶劑中，至少將以下成分 (a)、成分 (b) 及成分 (c) 在 30°C ~ 160°C 之溫度範圍下進行反應者。

成分 (a)：本發明 (I) 之 (聚) 碳酸酯多元醇

成分 (b)：聚異氰酸酯

成分 (c)：含有羧基的多元醇

對於本發明 (IV) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法，進一步亦可將視必要所選出的成分 (d)、成分 (e)、成分 (f) 與前述成分 (a)、成分 (b) 及成分 (c) 同時反應。

成分 (d)：成分 (a) 及成分 (c) 以外之多元醇、

成分 (e)：單羥基化合物、

成分 (f)：單異氰酸酯化合物。

在本發明 (IV) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法所使用之溶劑為含有選自二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、茴香醚、乙二醇單甲

基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、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、十氫萘、環己酮及 γ -丁內酯所成群之至少 1 種溶劑。

考慮到本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯之溶解性、印刷時之滲染出抑制效果、溶劑之乾燥性 (即, 溶劑之沸點) 時, 作為這些溶劑中較佳者為含有選自二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、及 γ -丁內酯所成群之至少 1 種的溶劑。

上述溶劑中作為特佳的溶劑為含有選自二乙二醇二乙基醚、及 γ -丁內酯所成群之至少 1 種的溶劑。

本發明 (IV) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法中, 在如二丁基錫二月桂酸酯之公知胺基甲酸酯化觸媒的存在下或非存在下, 使用上述溶劑, 反應成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) 及視必要選出的成分 (d)、成分 (e)、成分 (f) 而可合成, 但在無觸媒下進行反應時, 可提高最終作為硬化膜之實際使用時的物性值而較佳。

對於進行原料裝入的順序雖無特別限定, 一般先裝入

成分 (a) 、成分 (c) 及視必要之成分 (d) ，溶解於溶劑後，在 30 ~ 140℃，較佳為在 60 ~ 120℃，一邊滴入而添加成分 (b) ，其後在 50 ~ 160℃，較佳為在 60℃ ~ 150℃反應這些。

原料之裝入莫耳比，可配合目的之含有羧基的聚胺基甲酸酯之分子量及酸價而調節。作為含有羧基的聚胺基甲酸酯之原料使用成分 (e) 時，藉由前述方法製造中之含有羧基的聚胺基甲酸酯達到目的之數平均分子量時（或接近目的之數平均分子量時），製造中之含有羧基的聚胺基甲酸酯之末端的異氰酸酯基被封鎖，進一步抑制數平均分子量上昇為目的下添加成分 (e) 。

使用成分 (e) 時，即使令成分 (b) 之異氰酸酯基的數比成分 (a) 、成分 (c) 及成分 (d) 之總羥基數少、相同或多皆沒有問題。

又，使用過剩成分 (e) 時，雖會有殘存未反應成分 (e) 之結果，此時，將該過剩成分 (e) 可直接作為溶劑的一部分使用、或亦可藉由蒸餾等除去。

將成分 (e) 作為含有羧基的聚胺基甲酸酯之原料使用的目的為，抑制含有羧基的聚胺基甲酸酯之分子量的增大（即停止反應），溶液中將成分 (e) 在 30 ~ 150℃，較佳為在 70 ~ 140℃下滴入，其後保持在同溫度下完成反應。

又，作為含有羧基的聚胺基甲酸酯之原料使用成分 (f) 時，欲使使用成分 (f) 於反應前的製造中含有羧基的

聚胺基甲酸酯之末端成爲羥基，必須使成分（b）的異氰酸酯基之數減少至少於成分（a）、成分（c）及成分（d）之總羥基的數後使用。在成分（a）、成分（c）及成分（d）的總羥基、與成分（b）之異氰酸酯基的反應幾乎終了的時間點，欲使殘存於製造中含有羧基的聚胺基甲酸酯之末端的羥基與成分（f）進行反應，於製造中之含有羧基的聚胺基甲酸酯之溶液中將成分（f）在 30~150℃，較佳爲在 70~140℃下滴入，其後保持於同溫度下完成反應。

含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法中的各成分配合量如以下所示。成分（c）之量對於成分（a）+成分（b）+成分（c）+成分（d）之總量而言，以 1~32 質量% 爲佳，較佳爲 2~15 質量%。又，成分（a）+成分（b）+成分（c）中之羥基總數與成分（b）之異氰酸酯基數的比以 1:0.9~0.9:1 爲佳，更佳爲 1:0.92~0.95:1。進一步對於成分（a）+成分（d）之總量而言，成分（a）的量以 50 質量% 以上爲佳，更佳爲 60 質量% 以上。

其次，對於本發明（V）之硬化性組成物做說明。

本發明（V）爲含有本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯、沸點爲 120~300℃之溶劑及硬化劑的硬化性組成物。

本發明（V）之硬化性組成物的構成成分之本發明（II）的含有羧基的聚胺基甲酸酯如前述所示。

又，有關本發明（V）的硬化性組成物之構成成分的

沸點為 120~300°C 之溶劑，與前述本發明 (III) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液之構成成分的溶劑相同。

本發明 (V) 的硬化性樹脂組成物中之溶劑濃度較佳為 10~90 質量%，更佳為 20~70 質量%。

本發明 (V) 的硬化性組成物之構成成分的硬化劑中，一般使用 1 分子中具有 2 個以上環氧基之化合物。作為 1 分子中具有 2 個以上環氧基之化合物的例子，可舉出以苯酚酚醛型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛型環氧樹脂為主的苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、兒茶酚、酚類及 / 或 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚類、與具有甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、水楊醛等醛基之化合物在酸性觸媒下進行縮合或共縮合所得之酚醛樹脂經環氧化之酚醛型環氧樹脂、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、烷基取代或非取代之聯酚、芪系酚類等二環氧丙基醚（雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 S 型環氧化合物、聯苯基型環氧化合物、芪型環氧化合物）、丁烷二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇類之環氧丙基醚、苯二酸、異苯二酸、四氫苯二酸等羧酸類環氧丙基酯型環氧樹脂、苯胺、雙（4-胺基苯基）甲烷、異三聚氰酸等鍵結於氮原子之活性氫以環氧丙基取代者等環氧丙基型或甲基環氧丙基型之環氧樹脂、p-胺基苯酚等胺基酚類之鍵結於氮原子的活性氫及苯酚性羥基之活性氫以環氧丙基取代者等環氧丙基型或甲基環氧丙基型之環氧樹脂、分子內的烯烴鍵經環氧化所得之乙烯基環己烯二環氧化物、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸

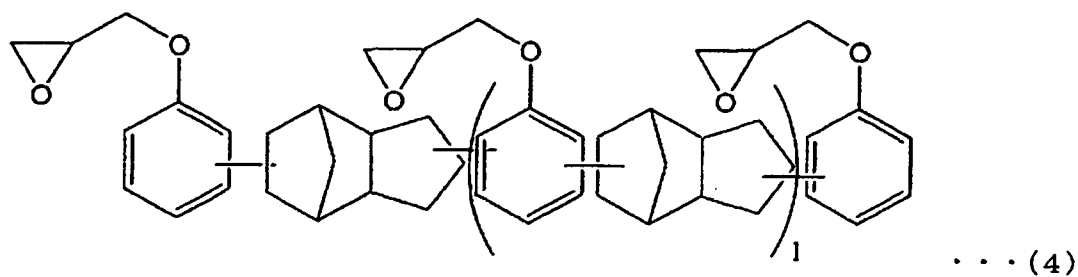
酯、2-(3,4-環氧)環己基-5,5-螺(3,4-環氧)環己烷-m-二噁烷等脂環型環氧樹脂、對二甲苯及/或間二甲苯改性苯酚樹脂之環氧丙基醚、萘改性苯酚樹脂之環氧丙基醚、二環戊二烯改性苯酚樹脂之環氧丙基醚、環戊二烯改性苯酚樹脂的環氧丙基醚、多環芳香環改性苯酚樹脂的環氧丙基醚、含有萘環的苯酚樹脂的環氧丙基醚、鹵化苯酚酚醛型環氧樹脂、氫醌型環氧樹脂、三羥甲基丙烷型環氧樹脂、將烯烴鍵以過乙酸等過酸經氧化所得之線狀脂肪族環氧樹脂、二苯基甲烷型環氧樹脂、苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型苯酚樹脂的環氧化物、含有硫原子之環氧樹脂、三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸烷二甲醇之二環氧丙基醚、1,3-雙(1-金剛烷基)-4,6-雙(環氧丙醯基)苯、1-[2',4'-雙(環氧丙醯基)苯基]金剛烷、1,3-雙(4'-環氧丙醯基苯基)金剛烷及1,3-雙〔2',4'-雙(環氧丙醯基)苯基〕金剛烷等具有金剛烷結構之環氧樹脂。

作為前述1分子中具有2個以上的環氧基之化合物，以1分子中具有2個以上的環氧基且具有芳香環結構及/或脂環結構之化合物為佳。

重視後述本發明(VI)的硬化物之長期電絕緣性能時，於1分子中具有2個以上的環氧基且具有芳香環結構及/或脂環結構的化合物之中，二環戊二烯改性苯酚樹脂的環氧丙基醚(即，具有三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸烷結構及芳香環結構且具有2個以上的環氧基之化合物)、1,3-雙(1-金剛烷基)-4,6-雙(環氧丙醯基)苯、1-[2',4'-雙(環

氧丙醯基) 苯基) 金剛烷、1,3-雙(4'-環氧丙醯基苯基) 金剛烷及 1,3-雙[2',4'-雙(環氧丙醯基) 苯基] 金剛烷等具有金剛烷結構之環氧樹脂(即, 具有三環[3,3,1,1^{3,7}] 癸烷結構及芳香環結構且具有 2 個以上的環氧基之化合物) 等具有三環癸烷結構及芳香環結構且具有 2 個以上的環氧基之化合物可提供吸水率低之硬化物故較佳, 特佳為下述式(4)所記載的化合物。

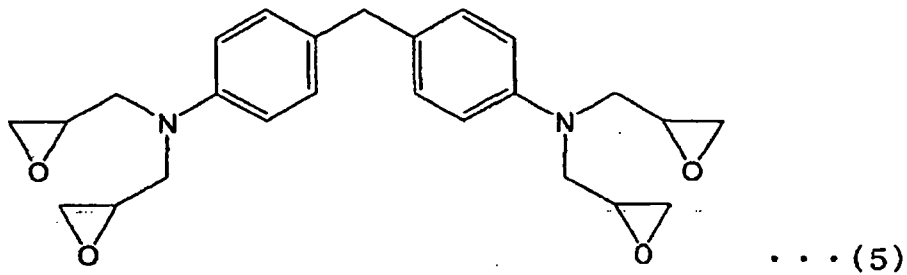
[化12]



(式中之 1 表示整數。)

另一方面, 重視與本發明(II)之含有羧基的聚胺基甲酸酯之反應性時, 於 1 分子中具有 2 個以上的環氧基且具有芳香環結構及/或脂環結構的化合物中, 苯胺、雙(4-胺基苯基) 甲烷之氮原子所鍵結的活性氫由環氧丙基所取代者等環氧丙基型或甲基環氧丙基型的環氧樹脂、p-胺基苯酚等胺基酚類的氮原子所鍵結的活性氫及苯酚性羥基之活性氫由環氧丙基所取代者等環氧丙基型或甲基環氧丙基型的環氧樹脂等具有胺基及芳香環結構且具有 2 個以上的環氧基之化合物為佳, 特佳為下述式(5)所記載的化合物。

[化13]



於 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物可單獨使用 1 種類或亦可組合 2 種類以上後使用。

對於本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯 100 質量份而言，硬化劑之配合量因依據本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯之酸價而不同故無法一概而論。

然而，本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯中所含之羧基的數與 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物中的環氧基數的比以 $1/3 \sim 2/1$ 之範圍為佳，較佳為 $1/2.5 \sim 1.5/1$ 之範圍。本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯中所含之羧基的數與 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物中的環氧基的數之比若比 $1/3$ 小時，未反應之 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物多量殘存的可能性變高而不佳。又，該比若比 $2/1$ 大時，含有羧基的聚胺基甲酸酯中之未反應羧基會大量殘存，對於電絕緣性能而言並不佳。

本發明 (V) 的硬化性組成物中可進一步含有硬化促進劑為佳。作為硬化促進劑，進為促進環氧基與羧基之反應的化合物即可，並無特別限定，例如可舉出三聚氰胺、乙醯胍胺、苯並胍胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙

基-S-三嗪、2,4-甲基丙烯醯氧基乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三嗪·異三聚氰酸加成物等三嗪系化合物、咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1-苯甲基-2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-胺基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-胺基乙基-2-甲基咪唑、1-(氰乙基胺基乙基)-2-甲基咪唑、N-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]尿素、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑鎊偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-苯基咪唑鎊偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑鎊偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎊偏苯三酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')] -乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')] -乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')] -乙基-s-三嗪、1-十二烷基-2-甲基-3-苯甲基咪唑鎊氯化物、N,N'-雙(2-甲基-1-咪唑基乙基)尿素、N,N'-雙(2-甲基-1-咪唑基乙基)己二酸二醯胺、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-甲基咪唑·異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑·異三聚氰酸加成物、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')] -乙基-s-三嗪·異三聚氰酸加成物、2-甲基-4-甲醯基咪唑、2-乙基-4-甲基-5-甲醯基咪唑、2-苯基-4-甲基甲醯基咪唑、1-苯甲基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-(2-羥基乙基)咪唑、乙烯基咪唑、1-甲基咪唑、

1-烯丙基咪唑、2-乙基咪唑、2-丁基咪唑、2-丁基-5-羥基甲基咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯並〔1,2-a〕苯並咪唑、1-苯甲基-2-苯基咪唑溴化氫鹽、1-十二烷基-2-甲基-3-苯甲基咪唑鎘氯化物等咪唑化合物、1,5-二氮雜雙環(4.3.0)壬烯-5及其鹽、1,8-二氮雜雙環(5.4.0)十一碳烯-7及其鹽等二氮雜雙環鏈烯等環脒化合物及環脒化合物之衍生物、三仲甲基二胺、苯甲基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、參(二甲基胺基甲基)苯酚等胺系化合物、三苯基膦、二苯基(p-甲苯基)膦、參(烷基苯基)膦、參(烷氧基苯基)膦、參(烷基·烷氧基苯基)膦、參(二烷基苯基)膦、參(三烷基苯基)膦、參(四烷基苯基)膦、參(二烷氧基苯基)膦、參(三烷氧基苯基)膦、參(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦等膦系化合物、二氰二疊氮等。

這些硬化促進劑可單獨使用、或可併用2種類以上。

這些硬化促進劑中，若考慮到兼具硬化促進作用及電絕緣性能，作為較佳者為三聚氰胺、咪唑化合物、環脒化合物、環脒化合物之衍生物、膦系化合物及胺系化合物，較佳者為三聚氰胺、1,5-二氮雜雙環(4.3.0)壬烯-5及其鹽、1,8-二氮雜雙環(5.4.0)十一碳烯-7及其鹽。

這些硬化促進劑之配合量僅可達到硬化促進效果即可，並無特別限定。但，由本發明(V)的硬化性組成物之硬化性及硬化本發明(V)的硬化性組成物所得之硬化物的電絕緣特性或耐水性之觀點來看，對於本發明(V)的

硬化性組成物中之含有羧基的聚胺基甲酸酯與硬化劑之總量 100 質量份而言，以 0.05~5 質量份之範圍下添加為佳，較佳為 0.1~3.0 質量份。配合量若未達 0.05 質量份時，在短時間難以使其硬化，若超過 5 質量份時，將組成物硬化所得之硬化物的電絕緣特性或耐水性會有惡化之情況產生。

本發明 (V) 的硬化性組成物中，在調節流動性之目的下，可添加無機微粒子及／或有機微粒子，且添加為佳。

且，本說明書中，所謂「無機微粒子及／或有機微粒子」為不僅無機微粒子、有機微粒子，亦可定義為包含於粉末狀無機化合物以有機化合物進行物理性被覆或以有機化合物進行化學性表面處理之有機·無機之複合物系微粒子。

以添加於本發明 (V) 之硬化性組成物為目的所使用的無機微粒子及／或有機微粒子，僅為本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯、本發明 (III) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液、硬化劑或分散於硬化劑溶液而形成糊料者即可，並無特別限定。

作為如此無機微粒子，例如可舉出二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鈦 (TiO_2)、氧化鉭 (Ta_2O_5)、氧化鋯 (ZrO_2)、氮化矽 (Si_3N_4)、鈦酸鋇 ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、碳酸鋇 (BaCO_3)、鈦酸鉛 ($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、鈦酸鋯酸鉛 (PZT)、鈦酸鋯酸、鑷鉛 (PLZT)、氧化鎵 (

Ga_2O_3)、尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、模來石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、鈦酸鋁 ($\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$)、含有三氧化二鉍之氧化鋯 ($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$)、矽酸鋇 ($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、氮化硼 (BN)、碳酸鈣 (CaCO_3)、硫酸鈣 (CaSO_4)、氧化鋅 (ZnO)、鈦酸鎂 ($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、硫酸鋇 (BaSO_4)、有機膨潤土、碳 (C) 等，這些可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

作為如此有機微粒子，以具有醯胺鍵、亞胺鍵、酯鍵或醚鍵之耐熱性樹脂的微粒子為佳。作為該樹脂，由耐熱性及機械特性之觀點來看，較佳可舉出聚醯亞胺樹脂或其前驅體、聚醯胺亞胺樹脂或其前驅體、或聚醯胺樹脂。

這些無機微粒子及／或有機微粒子之平均粒子徑較佳為 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

又，無機微粒子及／或有機微粒子之配合量對於前述硬化性樹脂組成物所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯、溶劑及硬化劑的總量 100 質量份而言為 $1 \sim 150$ 質量份，較佳為 $1 \sim 120$ 質量份，更佳為 $1 \sim 60$ 質量份。

本發明 (V) 之硬化性組成物係為可得到電絕緣特性良好之硬化物的硬化性組成物，故例如可作為阻焊 (Solder Resist) 等絕緣性保護膜用之組成物而使用。

將本發明 (V) 的硬化性組成物作為阻焊用之組成物 (即阻焊油墨組成物) 使用時，以消除或抑制印刷時之泡沫產生為目的下，可使用消泡劑，且使用為佳。

上述消泡劑如敘述一般，印刷阻焊油墨組成物時，具有將所產生的氣泡之消除或抑制作用即可，並無特別限定。

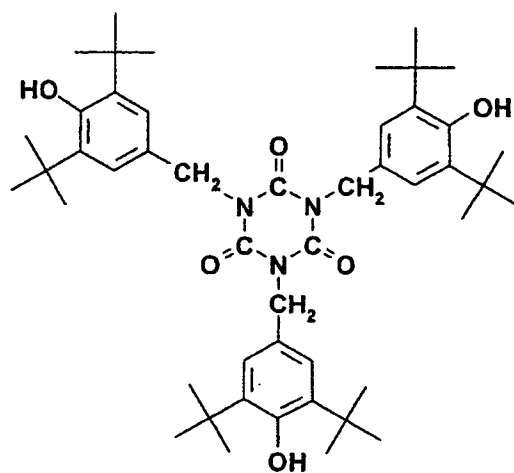
作為於本發明（V）之硬化性組成物所使用的消泡劑之具體例，例如可舉出 BYK-077（BYK-Chemie Japan 製）、SNdefoamer470（Sannopco 製）、TSA750S（Momentive Performance Materials 製）、矽油 SH-203（Dow Corning Toray 製）等聚矽氧系消泡劑、DappoSN-348（Sannopco 製）、DappoSN-354（Sannopco 製）、DappoSN-368（Sannopco 製）、Disparlon230HF（楠本化成公司製）等丙烯酸聚合物系消泡劑、Surfynol DF-110D（日清化學工業公司製）、Surfynol DF-37（日清化學工業公司製）等乙炔二醇系消泡劑、FA-630 等含氟聚矽氧系消泡劑等。

且本發明（V）之硬化性組成物中，視必要可添加塗平劑等界面活性劑類、酞花青綠、酞花青藍、碘綠、雙偶氮黃、結晶紫、碳黑、萘黑等公知之著色劑。

又，必須壓抑樹脂之酸價劣化及加熱時之變色時，於本發明（V）之硬化性組成物可添加苯酚系抗氧化劑、亞磷酸酯系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等抗氧化劑，且添加為佳。

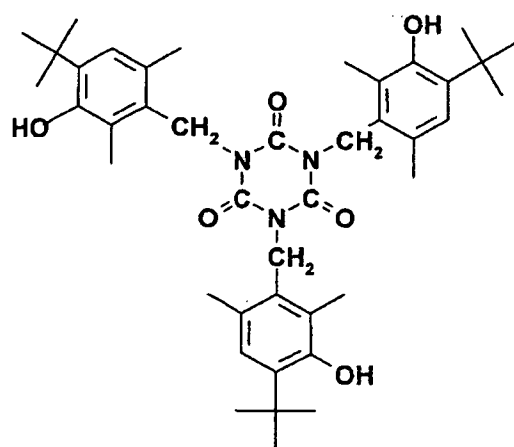
作為苯酚系抗氧化劑，例如可舉出如下述式（6）～式（16）之化合物。

[化14]



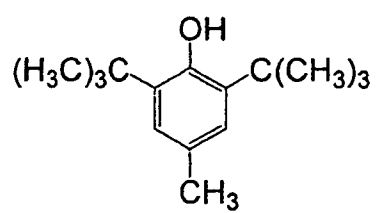
... (6)

[化15]



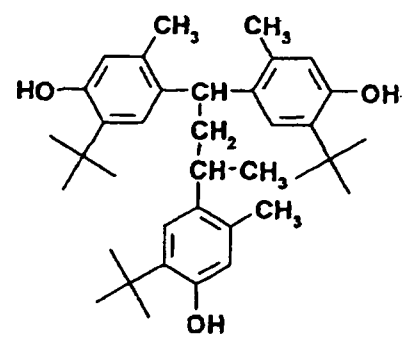
... (7)

[化16]



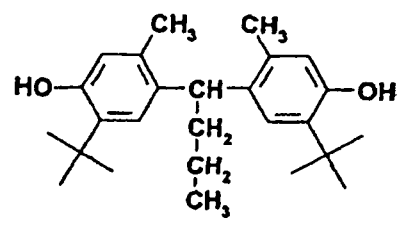
... (8)

[化17]



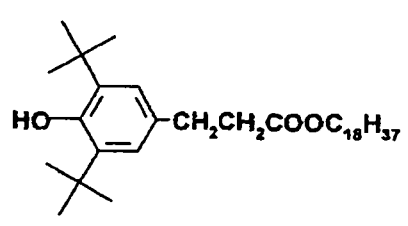
... (9)

[化18]



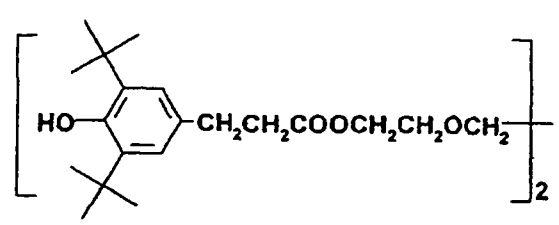
... (10)

[化19]



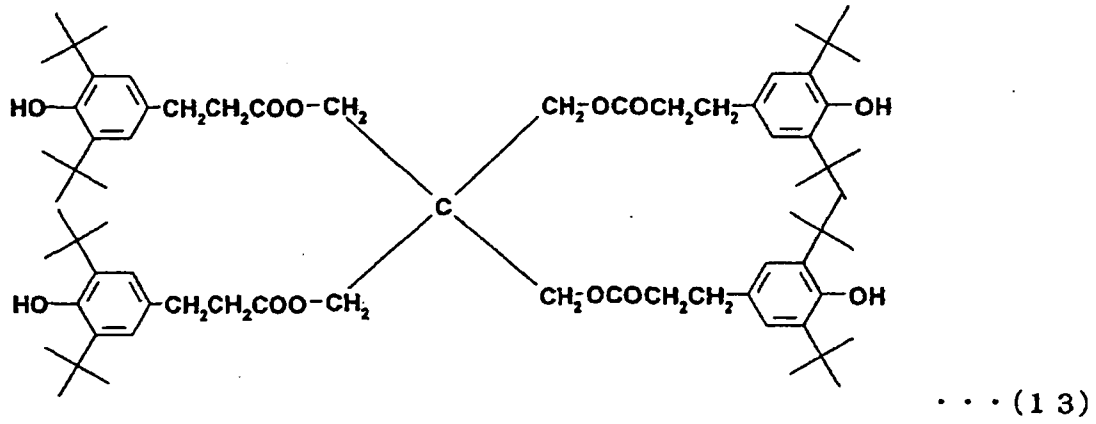
... (11)

[化20]

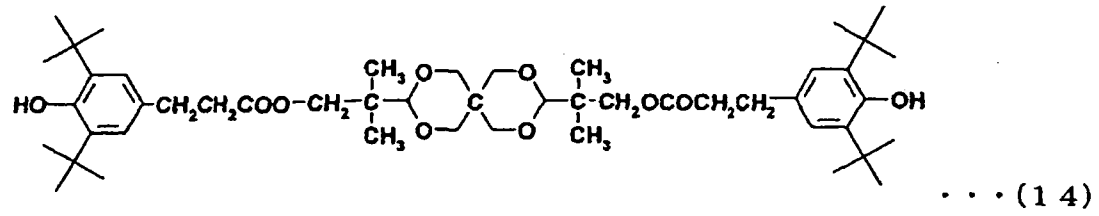


... (12)

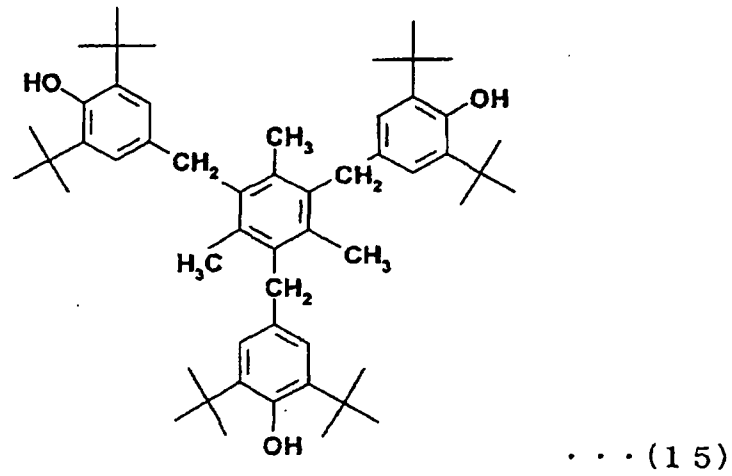
[化21]



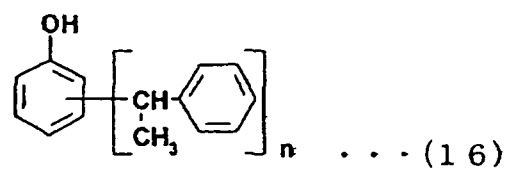
[化22]



[化23]



[化24]

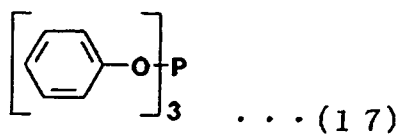


式 16 中，n 爲 1~5 之整數。

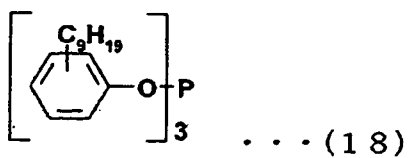
作爲亞磷酸酯系抗氧化劑，例如可舉出如下述式 (17)

) ~ 式 (27) 之化合物。

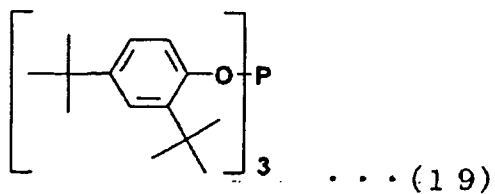
[化25]



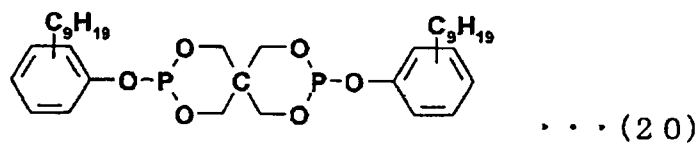
[化26]



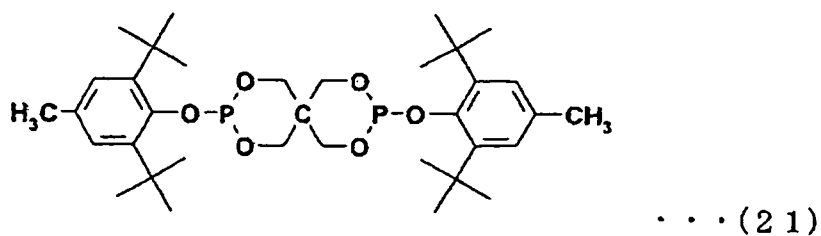
[化27]



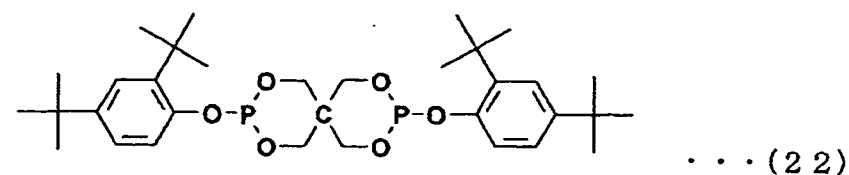
[化28]



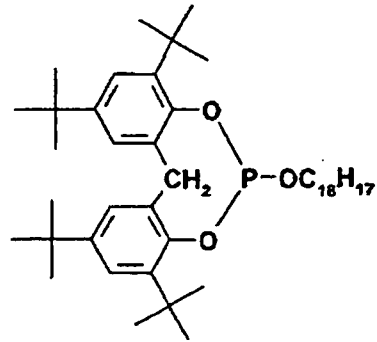
[化29]



[化30]

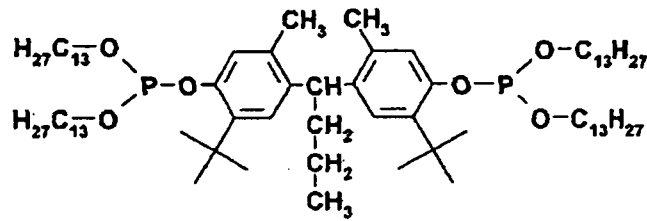


[化31]



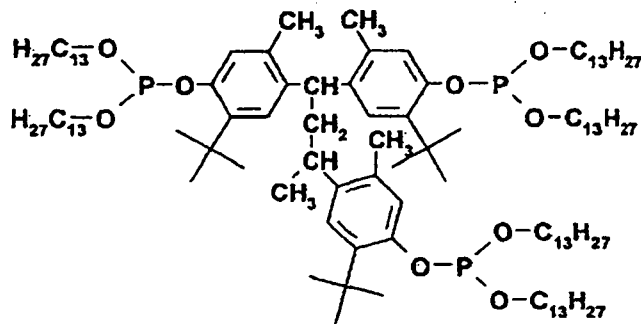
... (23)

[化32]



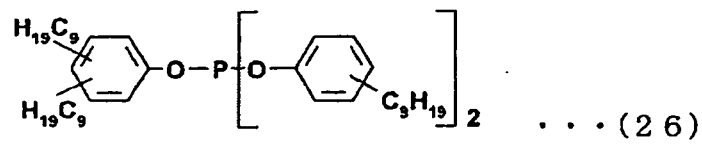
... (24)

[化33]



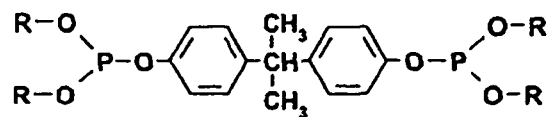
... (25)

[化34]



... (26)

[化35]



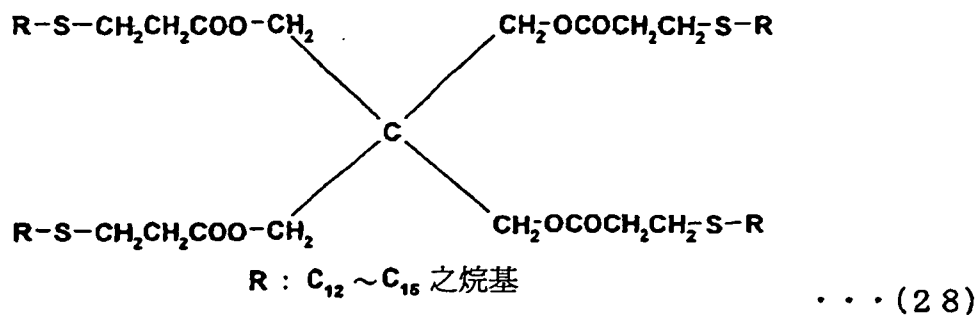
R : C₁₂ ~ C₁₅ 之烷基

... (27)

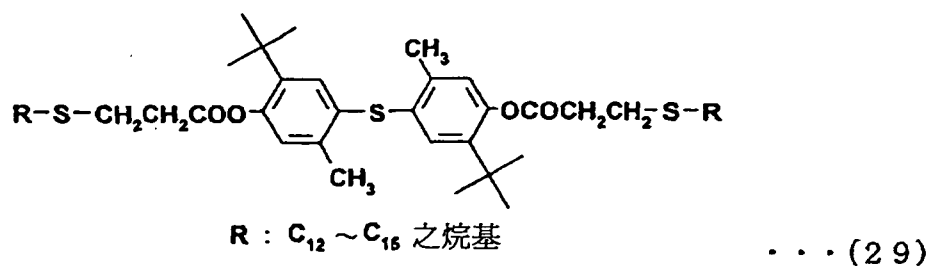
作為硫醚系抗氧化劑，例如可舉出如下述式 (28) ~

式 (33) 之化合物。

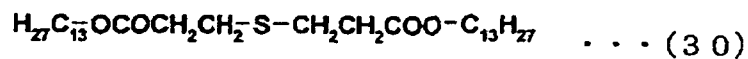
[化36]



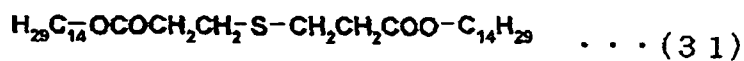
[化37]



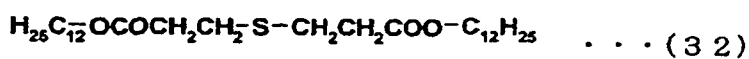
[化38]



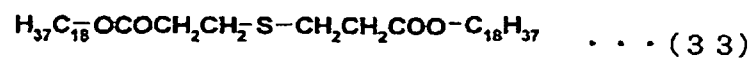
[化39]



[化40]



[化41]



又，視必要可添加難燃劑或滑劑。

本發明 (V) 之硬化性組成物可藉由將配合成分之一部份或全部以輾研磨機、珠子研磨機等均勻地混煉、混合而得到。混合配合成分之一部份時，剩下成分可於實際使用時再混合。

且，將本發明（V）之硬化性組成物作為阻焊油墨組成物使用時，欲使本發明（V）之硬化性組成物的印刷性良好，具有一定範圍之觸變性指數為佳。

且，所謂本說明書所記載的「觸變性指數」為使用圓錐平板型黏度計（Brookfield 製 型式；DV-II+Pro 紡錘之型號；CPE-52）進行測定，定義為在 25℃之迴轉數 1rpm 時的黏度與在 25℃之迴轉數 10rpm 時的黏度比。

將本發明（V）之硬化性組成物作為阻焊油墨組成物使用時，欲使本發明（V）之硬化性組成物的印刷性良好，該組成物在 25℃之觸變性指數以 1.1~3.0 之範圍為佳，更佳為 1.1~2.5 之範圍。將本發明（V）之硬化性組成物作為阻焊油墨組成物使用時，硬化性組成物在 25℃之觸變性指數未達 1.1 時，印刷硬化性組成物後，會使該組成物流動，無法成為一定膜厚、或無法維持印刷圖型。又，硬化性組成物在 25℃之觸變性指數比 3.0 大時，經印刷之該組成物的塗膜之消泡性會變差。

其次，對於本發明（VI）之硬化物做說明。

本發明（VI）係關於硬化本發明（V）之硬化性樹脂組成物所得之硬化物。

本發明（VI）之硬化物一般為除去本發明（V）之硬化性組成物中的一部份或全量溶劑，其後藉由加熱進行硬化反應而得到硬化物。例如將本發明（VI）之硬化物作為塗膜得到時，藉由經以下第一步驟~第三步驟，可得到由硬化物所成之塗膜。

第一步驟：印刷本發明（V）之硬化性組成物後得到塗膜之步驟。

第二步驟：將第一步驟所得之塗膜在 20°C ~ 100°C 的環境下使溶劑蒸發，除去一部份或全量溶劑而得到塗膜之步驟。

第三步驟：將第二步驟所得之塗膜，在 100°C ~ 250°C 的環境下進行熱硬化，得到經熱硬化之塗膜（即由硬化物所成之塗膜）的步驟。

第一步驟係為印刷本發明（V）之硬化性組成物而得到塗膜之步驟，但本發明（V）之硬化性組成物的印刷方法並無特別限定，例如可藉由網版印刷法、輥塗佈法、噴霧法、垂流塗佈法等進行塗佈而得到塗膜。

第二步驟為將第一步驟所得之塗膜在 20°C ~ 100°C 的環境下蒸發溶劑，除去一部份或全量溶劑後得到塗膜之步驟。除去溶劑之時間以 4 小時以下為佳，較佳為 2 小時以下。

又，第三步驟為，將第二步驟所得之塗膜在 100°C ~ 250°C 的環境下進行熱硬化，得到經熱硬化之塗膜（即硬化物之塗膜）的步驟。熱硬化之時間以 20 分鐘 ~ 4 小時之範圍為佳，更佳為 30 分鐘 ~ 2 小時之範圍。

最後對於藉由本發明（VII）之撓性配線板及本發明（VIII）之保護膜所被覆之撓性配線板的製造方法做說明。

本發明（VII）的經硬化物被覆之撓性配線板的特徵

為，於撓性基板上形成配線所成之撓性配線板中，形成配線之表面一部份或全部藉由本發明（VI）之硬化物經被覆者。

本發明（VIII）的經保護膜被覆之撓性配線板的製造方法之特徵為，將本發明（V）之硬化性組成物於撓性配線板經錫鍍敷處理之配線圖型部進行印刷後於該圖型上形成印刷膜，將該印刷膜在 80~130℃下進行加熱硬化而形成保護膜。

本發明（V）之硬化性組成物，例如可作為阻焊油墨使用，本發明（VI）之硬化物可作為絕緣保護被膜使用。例如特別可藉由將如薄膜覆晶封裝之撓性配線板的配線之全面或一部進行被覆，作為阻焊（Solder Resist）使用。

以下記載本發明（VIII）的製造方法之具體步驟。例如經由以下步驟 A~步驟 C，可形成撓性配線板之保護膜。

步驟 A：將本發明（V）之硬化性組成物於撓性配線板之預先經錫鍍敷處理的配線圖型部進行網版印刷，得到塗膜之步驟。以該步驟所得之塗膜稱為印刷膜。

步驟 B：將步驟 A 所得之塗膜在 20~100℃的環境下蒸發溶劑，得到除去一部份或全量溶劑後塗膜之步驟。

步驟 C：將步驟 B 所得之塗膜在 80~130℃的環境下進行熱硬化，得到經熱硬化之撓性配線板的保護膜之步驟。

蒸發步驟 B 之溶劑的溫度，若考慮到溶劑之蒸發速度

及可快速移至下個步驟（步驟 C）時為 20~100℃，較佳為 60~100℃，更佳為 70~90℃。蒸發步驟 B 之溶劑的時間並無特別限定，較佳為 10~120 分鐘，更佳為 20~100 分鐘。且，前述步驟 B 之操作為視必要所進行的操作，步驟 A 之操作後馬上進行步驟 C 之操作，硬化反應與溶劑之除去可同時進行。

在步驟 C 所進行的熱硬化之條件由防止鍍敷層之擴散，且作為保護膜得到較佳彎曲性、柔軟性之觀點來看，在 80~130℃ 之範圍下進行。較佳為 90~130℃，更佳為 110~130℃。在步驟 C 所進行的熱硬化之時間並無特別限定，較佳為 20~150 分鐘，更佳為 30~120 分鐘。

【實施方式】

[實施例]

其次對於本發明藉由實施例更詳細說明，但本發明並未受到此限定。

< 酸價之測定 >

將本發明（III）之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液中之溶劑在加熱下經減壓餾去而得到本發明（II）之含有羧基的聚胺基甲酸酯。

使用該含有羧基的聚胺基甲酸酯，依據 JIS K0070 之電位差滴定法測定酸價。

且，在電位差滴定法所使用的裝置如以下所示。

裝置名：京都電子工業公司製 電位差自動滴定裝置

AT-510

電極：京都電子工業公司製 複合玻璃電極 C-173

< 成分 (a) 與成分 (d) 之混合物的羥基價之測定 >

依據 JIS K0070 之中和滴定法，測定成分 (a) 與成分 (d) 之混合物的羥基價。

< 含有羧基的聚胺基甲酸酯之數平均分子量的測定 >

其為以 GPC 所測定之聚苯乙烯換算的值，GPC 之測定條件如以下所示。

裝置名：日本分光 (股) 製 HPLC 單位 HSS-2000

管柱：連結 3 根 Shodex 管柱 LF-804 (直列)

移動相：四氫呋喃

流速：1.0mL/min

檢測器：日本分光 (股) 製 RI-2031Plus

溫度：40.0℃

試料量：樣品迴圈 100 μ L

試料濃度：調製為 0.1 質量 %

< 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液之黏度測定 >

含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液之黏度藉由以下方法測定。

使用含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液約 0.8g，使用圓錐

平板型黏度計（ Brookfield 製 型式； DV-II+Pro 紡錘之型號； CPE-52 ），在溫度 25.0℃，迴轉數 5rpm 之條件下測定自測定開始至 7 分鐘經過後的黏度。

< 觸變性指數之測定 >

硬化性組成物之觸變性指數藉由以下方法測定。

使用硬化性組成物約 0.6g，將觸變性指數使用圓錐平板型黏度計（ Brookfield 製 型式； DV-II+Pro 紡錘之型號； CPE-52 ），在溫度 25.0℃、迴轉數 10rpm 的條件下測定自測定開始至 7 分鐘經過後之黏度。其後，在溫度 25.0℃、迴轉數 1rpm 的條件下測定自測定開始至 7 分鐘經過後之黏度。

且觸變性指數之計算如以下方法求得。

求得觸變性指數之方法：

$$\text{觸變性指數} = [1\text{rpm 之黏度}] \div [10\text{rpm 之黏度}]$$

< 含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基及由具有碳數 10 ~ 20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基之（聚）碳酸酯多元醇的合成 >

[實施例 1]

於附有攪拌機、溫度計及精餾塔之 1000ml 四口圓底燒瓶，放入 2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇與 2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇之混合物（協和發酵化學公司製 商品名：

PD-9) 150.2g (0.937mol)、三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷二甲醇 (東京化成工業公司製) 128.7g (0.656mol)、PRIPOL2033 (二聚物二醇 98.2 質量%、單醇 0.6 質量%、三聚物三醇 1.2 質量%、羥基價; 205mgKOH/g) 150.2g、二乙基碳酸酯 (和光純藥工業公司製) 166.3g (1.408mol) 及四 n-丁基鈦酸酯 (三菱氣體化學公司製) 1.717g (5.04mmol), 保持 30 分鐘氮氣流, 其後停止供給氮, 設定油浴 150°C 中進行加熱。與反應進行之同時, 將所生成之含有少量二乙基碳酸酯的乙醇自精餾塔使其餾出, 在 300ml 茄型燒瓶取得。觀察乙醇之餾出速度變小, 徐徐提高油浴之設定溫度, 最終昇溫至 200°C。其後, 隨著反應之進行, 徐徐將 1000ml 四口圓底燒瓶內減壓, 最終減壓至 5333Pa, 進行共計 8 小時之反應。其後, 將取得之含有少量二乙基碳酸酯之乙醇中的二乙基碳酸酯之質量藉由氣體層析法進行分析。其後, 添加餾出質量之新二乙基碳酸酯, 將油浴之溫度設定為 190°C, 再次開始反應, 在常壓下繼續進行 2 小時反應。其間徐徐將油浴溫度提昇至 200°C。其後, 再次徐徐將 1000ml 四口圓底燒瓶內減壓, 最終減壓至 5333Pa, 自反應開始進行合計 12 小時之反應。反應終了後, 於 1000ml 四口圓底燒瓶內得到微黃色黏稠液狀物 (以下稱為產物 A1)。

將產物 A1 藉由氣體層析法進行分析結果, 確認 2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇及三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷二甲醇各於產物 A1 中為 7.1 質量%

、0.3 質量%、4.2 質量% 殘存。將產物 A1 藉由液體層析法進行分析結果，確認於產物 A1 中有二聚物二醇 5.5 質量% 殘存，單醇及三聚物三醇為檢測極限以下。

又，產物 A1 之羥基價為 123mgKOH/g。

將產物 A1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜（溶劑； CDCl_3 ）及 IR 光譜各表示於圖 1 及圖 2。

[實施例 2]

於附有攪拌機、溫度計及精餾塔之 500ml 四口圓底燒瓶，放入三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇（東京化成工業公司製）117.8g（0.600mol）、PRIPOL2033（二聚物二醇 98.2 質量%、單醇 0.6 質量%、三聚物三醇 1.2 質量%、羥基價；205mgKOH/g）162.6g、二乙基碳酸酯（和光純藥工業公司製）70.878g（0.600mol）及四 n-丁基鈦酸酯（三菱氣體化學公司製）1.405g（4.1mmol），保持 30 分鐘氮氣流後，停止氮之供給，於設定為油浴 150℃ 中進行加熱。反應之進行同時，將所生成之含有少量二乙基碳酸酯之乙醇自精餾塔使其餾出，在 300ml 茄型燒瓶取得。觀察乙醇之餾出速度變小，徐徐提高油浴之設定溫度，最終昇溫至 200℃。其後，隨著反應之進行，徐徐將 500ml 四口圓底燒瓶內減壓，最終減壓至 5333Pa，進行共計 8 小時之反應。其後將所取得之含有少量二乙基碳酸酯之乙醇中的二乙基碳酸酯之質量藉由氣體層析法進行分析。其後，重新添加餾出質量之新二乙基碳酸酯，將油浴之溫度設

定為 190℃ 而再次開始反應，在常壓繼續進行 2 小時反應。其間徐徐地將油浴之溫度昇溫至 200℃。其後再次徐徐將 500ml 四口圓底燒瓶內減壓，最終減壓至 5333Pa，自反應開始進行共計 12 小時之反應。反應終了後於 500ml 四口圓底燒瓶內得到微黃色黏稠液狀物（以下稱為產物 A2）。

將產物 A2 藉由氣體層析法進行分析之結果，確認三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇於產物 A2 中為 16.3 質量% 殘存。將產物 A1 藉由液體層析法進行分析結果，確認產物 A2 中之二聚物二醇為 5.9 質量% 殘存，單醇及三聚物三醇為檢測極限以下。

又，產物 A2 之羥基價為 123mgKOH/g。

將產物 A2 之 ¹H-NMR 光譜（溶劑；CDCl₃）及 IR 光譜各表示於圖 3 及圖 4。

[實施例 3]

於附有攪拌機、溫度計及精餾塔之 500ml 四口圓底燒瓶，放入 2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇與 2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇之混合物（協和發酵化學公司製 商品名：PD-9）68.6g（0.426mol）、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇（東京化成工業公司製）68.6g（0.349mol）、PRIPOL2033（二聚物二醇 98.2 質量%、單醇 0.6 質量%、三聚物三醇 1.2 質量%、羥基價；205mgKOH/g）68.6g、二乙基碳酸酯（和光純藥工業公司製）81.8g（0.693mol）及四 n-

丁基鈦酸酯（三菱氣體化學公司製）0.823g（2.42mmol），保持30分鐘氮氣流，其後停止氮供給，於設定油浴150℃中進行加熱。反應進行的同時，將生成之含有少量二乙基碳酸酯的乙醇由精餾塔使其餾出，在300ml茄型燒瓶取得。觀察乙醇之餾出速度變小，徐徐提高油浴之設定溫度，最終昇溫至200℃。其後，隨著反應之進行，徐徐將500ml四口圓底燒瓶內減壓，最終減壓至5333Pa，進行共計8小時之反應。其後將取得之含有少量二乙基碳酸酯的乙醇中之二乙基碳酸酯的質量藉由氣體層析法進行分析。其後重新添加餾出之質量的二乙基碳酸酯，將油浴之溫度設定為190℃再次開始反應，在常壓下繼續進行2小時反應。其間徐徐地將油浴的溫度昇溫至200℃。其後再次徐徐地將500ml四口圓底燒瓶內減壓，最終減壓至5333Pa，進行自反應開始共計12小時之反應。反應終了後於500ml四口圓底燒瓶內得到微黃色黏稠液狀物（以下稱為產物A3）。

將產物A3藉由氣體層析法進行分析結果，確認2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇及三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇各於產物A3中為4.2質量%、0.3質量%、4.5質量%殘存。將產物A3藉由液體層析法進行分析結果，確認產物A3中之二聚物二醇為5.0質量%殘存，單醇及三聚物三醇為檢測極限以下。

又產物A3之羥基價為110mgKOH/g。

將產物A3之¹H-NMR光譜（溶劑；CDCl₃）及IR光

譜各表示於圖 5 及圖 6。

[實施例 4]

於附有攪拌機、溫度計及精餾塔之 1000ml 四口圓底燒瓶，放入 2-甲基-1,8-辛烷二醇與 1,9-壬烷二醇之混合物（Kuraray 製 商品名：ND-15）150.2g（0.937mol）、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇（東京化成工業公司製）150.2g（0.765mol）、PRIPOL2033（二聚物二醇 98.2 質量%、單醇 0.6 質量%、三聚物三醇 1.2 質量%、羥基價；205mgKOH/g）150.2g、二乙基碳酸酯（和光純藥工業公司製）179.2g（1.517mol）及四 n-丁基鈦酸酯（三菱氣體化學公司製）1.802g（5.30mmol），保持 30 分鐘氮氣流，其後停止氮之供給，於設定為油浴 150℃中進行加熱。反應進行之同時，將生成之含有少量二乙基碳酸酯之乙醇由精餾塔餾出，在 300ml 茄型燒瓶取得。觀察乙醇之餾出速度變小，徐徐提高油浴之設定溫度，最終昇溫至 200℃。其後，隨著反應之進行，徐徐地將 1000ml 四口圓底燒瓶內減壓，最終減壓至 5333Pa，進行共計 8 小時之反應。其後將取得之含有少量的二乙基碳酸酯之乙醇中的二乙基碳酸酯之質量藉由氣體層析法進行分析。其後，重新添加經餾出之質量的新二乙基碳酸酯，將油浴之溫度設定為 190℃並再次開始反應，在常壓下繼續進行 2 小時反應。其間徐徐將油浴之溫度昇溫至 200℃。其後再次徐徐地將 1000ml 四口圓底燒瓶內減壓，最終減壓至 5333Pa，進

行自反應開始共計 12 小時之反應。反應終了後於 1000ml 四口圓底燒瓶內得到微黃色黏稠液狀物（以下稱為產物 A5）。

將產物 A5 藉由氣體層析法進行分析結果，確認 2-甲基-1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇及三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷二甲醇各於產物 A5 中為 0.2 質量%、0.1 質量%、10.1 質量% 殘存。將產物 A5 藉由液體層析法進行分析之結果，確認於產物 A5 中二聚物二醇為 5.0 質量% 殘存，單醇及三聚物三醇為檢測極限以下。

又，產物 A5 之羥基價為 116mgKOH/g。

將產物 A5 之 ¹H-NMR 光譜（溶劑：CDCl₃）及 IR 光譜各表示於圖 7 及圖 8。

< 含有羧基的聚胺基甲酸酯之合成 >

[實施例 5]

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，裝入 271.4g 之實施例 1 所得之產物 A1、作為含有羧基之二醇的 2,2-二羥甲基丁烷酸（日本化成公司製）35.7g、作為溶劑之 γ -丁內酯（三菱化學公司製）330.0g 與二乙二醇二乙基醚（日本乳化劑公司製）220.0g，在 100℃ 進行加熱，溶解所有原料。反應液之溫度降至 90℃，藉由滴液漏斗將作為聚異氰酸酯之伸甲基雙（4-環己基異氰酸酯）（住化拜爾胺基甲酸酯公司製 商品名：Desmodur-W）139.0g 經 30 分鐘滴入。在 120℃ 進行 6 小時反應，確認

異氰酸酯幾乎消失後，滴入異丁醇（和光純藥工業公司製）4.0g 再在 120℃ 進行 3 小時反應，得到含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液（以下稱爲「含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B1」）。

所得之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B1 之黏度爲 11500mPa·s。又，含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B1 中所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯（以下稱爲「含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU1」）之數平均分子量爲 14000，含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU1 之酸價爲 30.0mgKOH/g。

又，含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B1 中之固體成分濃度爲 45.0 質量%。

含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜（溶劑； CDCl_3 ）及 IR 光譜各如圖 9 及圖 10 所示。

[實施例 6]

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，放入 204.5g 之實施例 2 所得之產物 A2 及 2,4-二乙基-1,5-戊烷二醇與 2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇之混合物（協和發酵化學公司製 商品名：PD-9）33.1g、作爲含有羧基之二醇的 2,2-二羥甲基丁烷酸（日本化成公司製）35.7g、作爲溶劑之 γ -丁內酯（三菱化學公司製）250.0g 與二乙二醇二乙基醚（日本乳化劑（股）製）250.0g，於 100℃ 進行加熱溶解所有原料。將反應液之溫度降至 90℃，藉由滴液漏斗，作爲聚異氰酸酯之伸甲基雙（4-環己基異氰酸

酯) (住化拜爾胺基甲酸酯公司製 商品名: Desmodur-W) 176.5g 經 30 分鐘滴入。在 120°C 進行 6 小時反應, 確認異氰酸酯幾乎消失後, 滴入異丁醇 (和光純藥工業公司製) 4.0g, 再在 120°C 進行 3 小時反應, 得到含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B2」)。

所得之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B2 的黏度為 301000mPa·s。又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B2 中所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU2」) 之數平均分子量為 14000, 含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU2 之酸價為 30.0mgKOH/g。

又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B2 中之固體成分濃度為 45.0 質量%。

含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑: CDCl_3) 及 IR 光譜各如圖 11 及圖 12 所示。

[實施例 7]

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中, 放入 277.7g 之實施例 3 所得之產物 A3, 作為含有羧基之二醇的 2,2-二羥甲基丁烷酸 (日本化成公司製) 35.7g、作為溶劑之 γ -丁內酯 (三菱化學公司製) 330.0g 與二乙二醇二乙基醚 (日本乳化劑 (股) 製) 220.0g, 於 100°C 進行加熱溶解所有原料。將反應液之溫度降至 90°C, 藉由滴液漏斗, 將作為聚異氰酸酯之伸甲基雙 (4-環己基異氰

酸酯) (住化拜爾胺基甲酸酯公司製 商品名: Desmodur-W) 132.6g 經 30 分鐘滴入。在 120°C 進行 6 小時反應, 確認異氰酸酯幾乎消失後, 滴入異丁醇 (和光純藥工業公司製) 4.0g, 再在 120°C 進行 3 小時反應, 得到含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B3」)。

所得之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B3 的黏度為 12000mPa·s。又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B3 中所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU3」) 之數平均分子量為 14000, 含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU3 之酸價為 30.0mgKOH/g。

又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B3 中之固體成分濃度為 45.0 質量%。

將含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU3 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑: CDCl_3) 及 IR 光譜各如圖 13 及圖 14 所示。

[實施例 8]

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中, 放入 274.6g 之實施例 4 所得之產物 A5、作為含有羧基之二醇的 2,2-二羥甲基丁烷酸 (日本化成公司製) 35.7g、作為溶劑之 γ -丁內酯 (三菱化學公司製) 330.0g 與二乙二醇二乙基醚 (日本乳化劑公司製) 220.0g, 於 100°C 進行加熱溶解所有原料。將反應液之溫度降至 90°C, 藉由滴液漏斗, 將作為聚異氰酸酯之伸甲基雙 (4-環己基異氰酸

酯) (住化拜爾胺基甲酸酯公司製 商品名: Desmodur-W) 135.7g 經 30 分鐘滴入。在 120°C 進行 6 小時反應, 確認異氰酸酯幾乎消失後, 滴入異丁醇 (和光純藥 (股) 製) 4.0g, 再在 120°C 進行 3 小時反應, 得到含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B4」)。

所得之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B4 之黏度為 12000 mPa·s。又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B4 中所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU4」) 之數平均分子量為 14000, 含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU4 之酸價為 30.0 mgKOH/g。

又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B4 中之固體成分濃度為 45.0 質量%。

含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU4 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑: CDCl_3) 及 IR 光譜各如圖 15 及圖 16 所示。

[比較例 1]

於具備攪拌機、溫度計、冷凝器之反應容器中, 放入 C-1065N (Kuraray 製 (聚) 碳酸酯二醇與原料二醇 (即, 1,9-壬烷二醇及 2-甲基-1,8-辛烷二醇) 之混合物、原料二醇的裝入莫耳比: 1,9-壬烷二醇: 2-甲基-1,8-辛烷二醇 = 65: 35、羥基價 113.2 mgKOH/g、1,9-壬烷二醇之殘存濃度 7.5 質量%、2-甲基-1,8-辛烷二醇之殘存濃度 4.4 質量%) 70.7g、作為含有羧基之二醇的 2,2-二羥甲基丁烷

酸（日本化成公司製）13.5g、二乙二醇單乙基醚乙酸酯（Daicel 化學工業公司製）128.9g，在 90℃ 溶解所有原料。反應液之溫度降至 70℃，藉由滴液漏斗，將作為聚異氰酸酯之伸甲基雙（4-環己基異氰酸酯）（住化拜爾胺基甲酸酯公司製 商品名；Desmodur-W）42.4g 經 30 分鐘滴入。滴入終了後，在 80℃ 進行 1 小時、在 90℃ 進行 1 小時、在 100℃ 進行 2 小時之反應，確認異氰酸酯幾乎消失後，滴入異丁醇（和光純藥工業公司製）1.46g，再進行於 105℃ 之 1.5 小時反應，得到含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液（以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 C1」）。

所得之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 C1 中所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯（以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯 CU1」）之數平均分子量為 6800，含有羧基的聚胺基甲酸酯 CU1 之酸價為 39.9mgKOH/g。

又，含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 C1 中之固體成分濃度為 49.5 質量%。

[比較例 2]

於具備攪拌機、溫度計及冷凝器之反應容器中，放入 C-1015N（Kuraray 製（聚）碳酸酯二醇與原料二醇（即，1,9-壬烷二醇及 2-甲基-1,8-辛烷二醇）之混合物、原料二醇的裝入莫耳比；1,9-壬烷二醇：2-甲基-1,8-辛烷二醇 = 15：85、羥基價 116.4mgKOH/g、1,9-壬烷二醇之殘存

濃度 2.1 質量 %、2-甲基-1,8-辛烷二醇之殘存濃度 9.3 質量 %) 660.6g、G-1000 (日本曹達公司製, 兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、數平均分子量 1548) 73.39g、作為含有羧基之二醇的 2,2-二羥甲基丁烷酸 (日本化成公司製) 138.4g、及二乙二醇單乙基醚乙酸酯 (Daicel 化學工業公司製) 1303g, 在 90°C 溶解前述 2,2-二羥甲基丁烷酸。

將反應液之溫度降至 70°C, 藉由滴液漏斗, 將作為聚異氰酸酯之伸甲基雙 (4-環己基異氰酸酯) (住化拜爾胺基甲酸酯公司製 商品名: Desmodur-W) 437.3g 經 30 分鐘滴入。滴下終了後在 80°C 進行 1 小時、其次在 100°C 進行 1 小時, 其次在 120°C 進行 2 小時反應, 藉由 IR 確認異氰酸酯幾乎消失後, 滴入異丁醇 (和光純藥工業公司製) 5g, 再在 120°C 進行 1.5 小時反應, 得到含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 C2」)。

所得之含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 C2 中所含之含有羧基的聚胺基甲酸酯 (以下稱為「含有羧基的聚胺基甲酸酯 CU2」) 之數平均分子量為 13800, 含有羧基的聚胺基甲酸酯 CU2 之酸價為 40.2mgKOH/g。

又, 含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 C2 中之固體成分濃度為 50.1 質量 %。

< 包含含有羧基的聚胺基甲酸酯之配合物的製造 >

(實施配合例 1)

混合含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B1 111.1g、二氧化矽粉（NIPPON AEROSIL 製 商品名；AEROSIL R-974）5.0g、作為硬化促進劑之三聚氰胺（日產化學工業公司製）0.36g 及消泡劑（Momentive Performance Materials 製 商品名；TSA750S）0.70g，使用三根輥研磨機（井上製作所公司製 型式：S-4×11），進行對含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液 B1 之二氧化矽粉、硬化促進劑及消泡劑的混合。將該配合物作為主劑配合物 D1。

（實施配合例 2～4 及比較配合例 1～2）

藉由實施配合例 1 之相同方法，依據表 1 所示配合組成進行調配。將以實施配合例 2～4 所調整之配合物，作為各主劑配合物 D2～D4，將以比較配合例 1 及比較配合例 2 所調整之配合物作為各主劑配合物 E1 及主劑配合物 E2。

且，表 1 中所記載的實施配合例 1～4 及比較配合例 1 及比較配合例 2 之各成分的數字單位為「g」。

[表 1]

表 1

	實施配合例 1 (主劑配合物 D1)	實施配合例 2 (主劑配合物 D2)	實施配合例 3 (主劑配合物 D3)	實施配合例 4 (主劑配合物 D4)	比較配合例 1 (主劑配合物 E1)	比較配合例 2 (主劑配合物 E2)
含有羧基的溶液 B1 (固體成份濃度 45.0 質量%)	111.1					
含有羧基的溶液 B2 (固體成份濃度 45.0 質量%)		11.1				
含有羧基的溶液 B3 (固體成份濃度 45.0 質量%)			111.1			
含有羧基的溶液 B4 (固體成份濃度 45.0 質量%)				111.1		
含有羧基的溶液 C1 (固體成份濃度 49.5 質量%)					101.0	
含有羧基的溶液 C2 (固體成份濃度 50.1 質量%)						99.79
二氧化矽粉 AEROSIL R-974	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
硬化促進劑 三聚氰胺	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
消泡劑 TSA750S	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
二乙二醇單乙醚乙酸酯					10.1	11.31

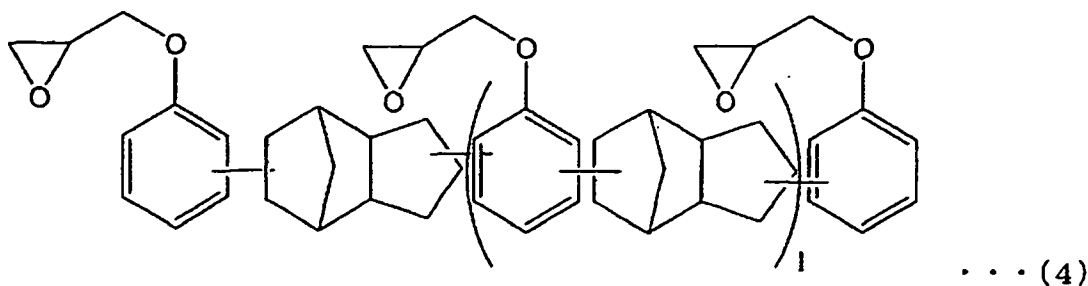
< 含有硬化劑之溶液的製造 >

於具備攪拌機、溫度計及冷凝器之容器中，添加具有下述式(4)之結構的環氧樹脂(DIC公司製 等級名；HP-7200H 環氧當量 278g/eq) 300g、 γ -丁內酯(三菱化學公司製) 180g 及二乙二醇二乙基醚(東邦化學工業公司製) 120g，開始攪拌。一邊繼續攪拌，一邊使用油浴，將容器內之溫度昇溫至 70℃。將內溫昇溫至 70℃後，繼續攪拌 30 分鐘。其後，確認 HP-7200H 完全溶解，冷卻至室溫，取得濃度 50 質量%之含有 HP-7200H 的溶液。該溶液作為硬化劑溶液 F1。

於具備攪拌機及冷凝器之容器，添加具有下述式(5)之結構的環氧樹脂(日本環氧樹脂公司製 等級名；jER604 環氧當量 120g/eq) 300g、 γ -丁內酯(三菱化學公司製) 180g 及二乙二醇二乙基醚(東邦化學工業公司製) 120g，開始攪拌。繼續攪拌 1 小時。其後確認 jER604 完全被溶解，取得濃度 50 質量%之含有 jER604 的溶液。將該溶液作為硬化劑溶液 F2。

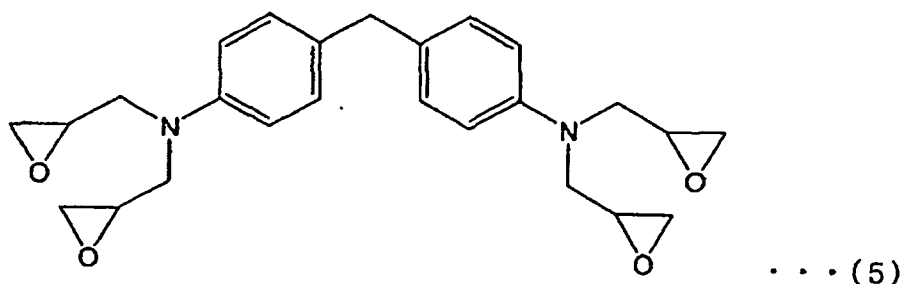
又，將 F1 與 F2 以 1:1(質量比)之比率進行混合的溶液作為硬化劑溶液 F3。

[化42]



(式中之 1 表示整數。)

[化43]



● < 硬化性組成物之配合 >

[實施例 9]

混合 200.0g 之主劑配合物 D1 及 25.4g 之硬化劑溶液 F1，使用抹刀，充分地攪拌混合。其後添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2（質量比）的混合溶劑，進行黏度調整，得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 G1」）。

● [實施例 10]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2（質量比）的混合溶劑，進行黏度調整，得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 G2」）。

[實施例 11]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪

拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2（質量比）的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 G3」）。

[實施例 12]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2（質量比）的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 G4」）。

[實施例 13]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2（質量比）的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 G5」）。

[實施例 14]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2（質量比）的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物（以下稱爲「硬

化性組成物 G6」)。

[實施例 15]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2 (質量比) 的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物 (以下稱爲「硬化性組成物 G7」)。

[實施例 16]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2 (質量比) 的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物 (以下稱爲「硬化性組成物 G8」)。

[實施例 17]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量 γ -丁內酯：二乙二醇二乙基醚 = 3：2 (質量比) 的混合溶劑，進行黏度調整後得到硬化性組成物 (以下稱爲「硬化性組成物 G9」)。

[比較例 3]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量乙二醇單乙基醚乙酸酯，進行黏度調整，得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 H1」）。

[比較例 4]

以表 2 所記載的配合比進行混合，使用抹刀充分地攪拌混合。其後，添加欲使觸變性指數成爲 1.3 之必要量乙二醇單乙基醚乙酸酯，進行黏度調整，得到硬化性組成物（以下稱爲「硬化性組成物 H2」）。

[表 2]

表 2

	硬化性組成物 G1	硬化性組成物 G2	硬化性組成物 G3	硬化性組成物 G4	硬化性組成物 G5	硬化性組成物 G6	硬化性組成物 G7	硬化性組成物 G8	硬化性組成物 G9	硬化性組成物 H1	硬化性組成物 H2
主劑配合物 D1	200.0				200.0						
主劑配合物 D2		200.0				200.0					
主劑配合物 D3			200.0				200.0				
主劑配合物 D4				200.0				200.0	200.0		
主劑配合物 E1										200.0	
主劑配合物 E2											200.0
硬化劑溶液 F1 (固體成份濃度 50 質量%)	25.4	25.4	25.4	25.4							
硬化劑溶液 F2 (固體成份濃度 50 質量%)					11.0	11.0	11.0	11.0		14.5	14.6
硬化劑溶液 F3 (固體成份濃度 50 質量%)									15.3		
溶劑	γ-丁內酯：二乙二醇二乙醚=3：2(質量比)的混合溶劑										二乙二醇二乙醚

[實施例 18~26、比較例 5 及比較例 6]

如表 3 所記載，使用各硬化性組成物 G1~硬化性組成物 G9、硬化性組成物 H1 及硬化性組成物 H2，藉由後述方法，進行施予聚醯亞胺及錫鍍敷處理的對銅之密著性評估、彎曲性評估及長期電絕緣信賴性評估。其結果如表 3 所示。

施予聚醯亞胺及錫鍍敷處理之對銅的密著性評估

於撓性貼銅層合板（住友金屬礦山公司製 等級名；S'PERFLEX 銅厚； $8\mu\text{m}$ 、聚醯亞胺厚； $38\mu\text{m}$ ）施予錫鍍敷的基板及聚醯亞胺薄膜〔Kapton（註冊商標）300H、DuPont Toray 公司製〕上，將硬化性組成物 G1 藉由網版印刷法進行塗佈至硬化性組成物的厚度為 $15\mu\text{m}$ 之厚度（乾燥後之厚度），於 80°C 之熱風循環式乾燥機放入 30 分鐘，其後，於 120°C 之熱風循環式乾燥機放入 120 分鐘使其硬化。於該硬化塗膜以 1mm 間隔切出 100 個格子狀圖型，將切成約 75mm 長度的膠帶黏著於格子部分，將剝離用膠帶（JIS Z 1522 所規定之物品）以接近 60° 之角度以 0.5~1.0 秒之時間進行拉開。

且剝離用膠帶使用日東電工公司製，並以下述基準進行評估。

○：方格子數殘留 80 個以上之情況、

△：方格子數殘留 50 個以上，未達 80 個之情況、

×：方格子數殘留未達 50 個之情況。

結果如表 3 所示。

又，使用硬化性組成物 G2～硬化性組成物 G9、硬化性組成物 H1 及硬化性組成物 H2 進行相同評估。

這些結果合併記載於表 3。

彎曲性之評估

將硬化性組成物 G1 於基板藉由網版印刷進行塗佈，於 80℃ 之熱風循環式乾燥機中放入 30 分鐘，其後於 120℃ 之熱風循環式乾燥機放入 60 分鐘使其硬化。基板使用 38 μ m 厚之聚醯亞胺薄膜〔Kapton (註冊商標) 150EN、DuPont Toray 公司製〕。

對於塗佈硬化性組成物，使用乾燥機進行硬化的塗膜，以圓形切割器切成 50mm ϕ 。切成圓形者中心附近呈現凸狀或彎曲成凹狀之變形。將試驗片在溫度 23 \pm 0.5℃、濕度 60 \pm 5% RH 之條件下放置 12 小時以上後，於下面以凸之狀態下靜置，自平面上為最大的彎曲處、與圓之中心所夾成爲對稱之 2 處，將自平面上彎曲之高度使用長度計測定並計算其平均。符號表示彎曲之方向，於下面以凸之狀態下靜置時，對於聚醯亞胺薄膜，硬化膜成爲上側之情況爲「+」，硬化膜成爲下側之情況爲「-」。

結果如表 3 所示。

又，使用硬化性組成物 G2～硬化性組成物 G9、硬化性組成物 H1 及硬化性組成物 H2，進行相同評估。

歸納這些結果亦如表 3 所示。

可撓性之評估

於撓性貼銅層合板（住友金屬礦山公司製 等級名；S'PERFLEX 銅厚； $8\mu\text{m}$ 、聚醯亞胺厚； $38\mu\text{m}$ ）的銅上，寬度 75mm 、長度 110mm 之尺寸，將硬化性組成物 G1 藉由網版印刷進行塗佈至硬化後的塗膜厚度成爲 $15\mu\text{m}$ ，並於室溫下保持 10 分鐘，於 120°C 的熱風循環式乾燥機放入 60 分鐘而使其硬化。剝離所製作的試驗片裏側之 PET 薄膜，以切刀切出寬度 10mm 之短冊狀後，約 180 度折彎使塗膜面成爲外側，使用壓縮機以 $0.5\pm 0.2\text{MPa}$ 進行 3 秒壓縮。將屈曲部於彎曲狀態下，以 30 倍顯微鏡進行觀察，確認有無龜裂產生。

結果如表 3 所示。

又，使用硬化性組成物 G2~硬化性組成物 G9、硬化性組成物 H1 及硬化性組成物 H2，進行相同評估。

歸納這些結果亦如表 3 所示。

長期電絕緣信賴性之評估

對於蝕刻撓性貼銅層合板（住友金屬礦山公司製 等級名；S'PERFLEX 銅厚； $8\mu\text{m}$ 、聚醯亞胺厚； $38\mu\text{m}$ ）而製造之 JPCA-ET01 所記載的微細梳形圖型形狀之基板（銅配線寬度/銅配線間寬度 = $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ ）施予錫鍍敷處理的撓性配線板上，將硬化性組成物 G1 藉由網版印刷法塗佈至自聚醯亞胺面的厚度爲 $15\mu\text{m}$ 的厚度（乾燥後

)，放入 80℃之熱風循環式乾燥機中 30 分鐘，其後於 120℃之熱風循環式乾燥機放入 120 分鐘而使其硬化。

使用該試驗片，將於施加偏置電壓 60V、溫度 120℃、濕度 95% RH 的條件下之溫濕度定常試驗，使用 MIGRATION TESTER MODEL MIG-8600 (IMV 公司製) 進行。將上述溫濕度定常試驗自開始初期及開始後 30 小時後、50 小時後、100 小時後的電阻值如表 3 所示。

又，使用硬化性組成物 G2~硬化性組成物 G9、硬化性組成物 H1 及硬化性組成物 H2 進行相同評估。

歸納這些結果亦如表 3 所示。

[表 3]

表 3

使用之硬化性組成份		單位	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	比較例 5	比較例 6
			硬化性組 成份 G1	硬化性組 成份 G2	硬化性組 成份 G3	硬化性組 成份 G4	硬化性組 成份 G5	硬化性組 成份 G6	硬化性組 成份 G7	硬化性組 成份 G8	硬化性組 成份 G9	硬化性組 成份 H1	硬化性組 成份 H2
彎曲性之評估		mm	-1.5	0.0	-1.0	-1.0	-1.5	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-2.0	-1.5
密著性之 評估	與聚醯亞胺之密 著性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	施予錫鍍敷處理 之對銅的密著性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
可撓性之 評估	龜裂之有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	長期電絕		1×10^9	2×10^9	1×10^9	1×10^9	9×10^8	1×10^9	9×10^8	9×10^8	9×10^8	8×10^7	1×10^8
緣信賴性 之評估	自開始後 30 小時後	Ω	3×10^9	5×10^9	3×10^9	3×10^9	1×10^9	2×10^9	1×10^9	1×10^9	1×10^9	1×10^8	2×10^8
	自開始後 50 小時後		3×10^9	5×10^9	3×10^9	3×10^9	2×10^9	3×10^9	2×10^9	2×10^9	2×10^9	1×10^8	2×10^8
	自開始後 100 小時後		2×10^9	5×10^9	2×10^9	2×10^9	1×10^9	2×10^9	1×10^9	1×10^9	1×10^9	9×10^7	1×10^8

由表 3 之結果得知，含有將本發明 (I) 之 (聚) 碳酸酯二醇使用於原料的本發明 (II) 之含有羧基的聚胺基甲酸酯、溶劑、硬化劑之本發明 (V) 的硬化性組成物，其為藉由硬化可表現高水準下長期電絕緣特性之組成物，可提供硬化該組成物所得之硬化物。

【圖式簡單說明】

[圖 1]圖 1 為實施例中之產物 A1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 2]圖 2 為實施例中之產物 A1 的 IR 光譜。

[圖 3]圖 3 為實施例中之產物 A2 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 4]圖 4 為實施例中之產物 A2 的 IR 光譜。

[圖 5]圖 5 為實施例中之產物 A3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 6]圖 6 為實施例中之產物 A3 的 IR 光譜。

[圖 7]圖 7 為實施例中之產物 A4 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 8]圖 8 為實施例中之產物 A4 的 IR 光譜。

[圖 9]圖 9 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 10]圖 10 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU1 的 IR 光譜。

[圖 11]圖 11 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯

BU2 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 12]圖 12 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU2 的 IR 光譜 。

[圖 13]圖 13 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 14]圖 14 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU3 的 IR 光譜 。

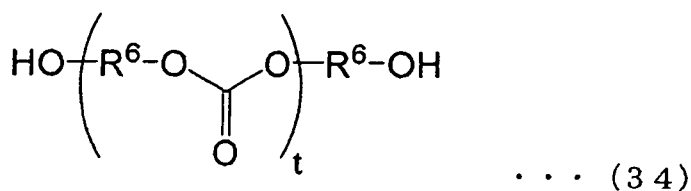
[圖 15]圖 15 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU4 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (溶劑 ; CDCl_3) 。

[圖 16]圖 16 為實施例中之含有羧基的聚胺基甲酸酯 BU4 的 IR 光譜 。

七、申請專利範圍：

1. 一種（聚）碳酸酯多元醇，其特徵為含有由二聚物二醇所衍生之有機殘基、及由具有碳數 10~20 的脂環結構之多元醇所衍生之有機殘基之（聚）碳酸酯多元醇，該（聚）碳酸酯多元醇係如下述式（34）所示之（聚）碳酸酯多元醇：

[化1]



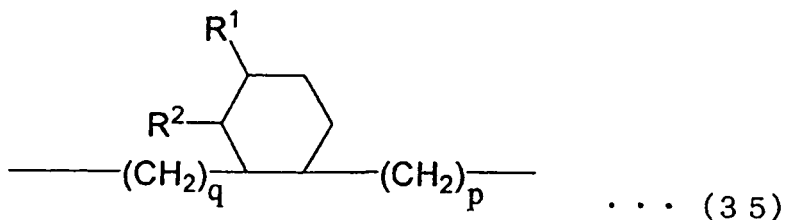
（式（34）中， R^6 係各獨立表示下述（A）群、（B）群或（C）群的伸烷基， t 為 1 以上之整數， $(t+1)$ 個 R^6 中，至少 1 個 R^6 為下述（A）群所表示之伸烷基， $(t+1)$ 個 R^6 中，至少 1 個 R^6 為下述（B）群所表示之伸烷基）

（A）群：下述式（35）或（36）所表示之伸烷基

（B）群：下述式（37）或（38）所表示之伸烷基

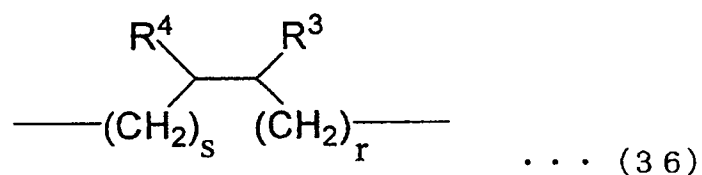
（C）群：碳數 9~12 的鏈狀脂肪族伸烷基

[化2]



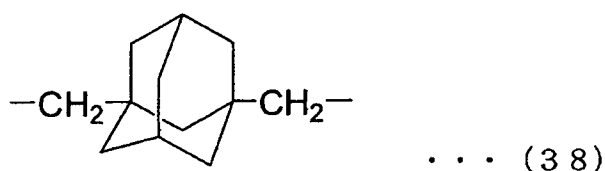
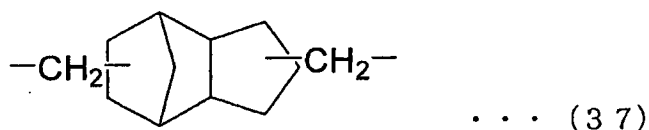
（式（35）中， R^1 及 R^2 皆為烷基，且 R^1 及 R^2 所含之各碳數以及 p 及 q 的合計為 30）

[化3]



(式(36)中， R^3 及 R^4 皆為烷基，且 R^3 及 R^4 所含之各碳數以及 r 及 s 的合計為34)

[化4]



2. 一種含有羧基的聚胺基甲酸酯，其特徵為至少將以下成分(a)、成分(b)及成分(c)作為原料者；

成分(a)：如申請專利範圍第1項之(聚)碳酸酯多元醇

成分(b)：聚異氰酸酯

成分(c)：含有羧基的多元醇。

3. 一種含有羧基的聚胺基甲酸酯，其特徵為至少將以下成分(a)、成分(b)、成分(c)及成分(d)作為原料者；

成分(a)：如申請專利範圍第1項之(聚)碳酸酯多元醇

成分(b)：聚異氰酸酯

成分(c)：含有羧基的多元醇

成分 (d) : 成分 (a) 及成分 (c) 以外之多元醇。

4. 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之含有羧基的聚胺基甲酸酯，其中進一步將單羥基化合物 (成分 (e)) 作為原料。

5. 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之含有羧基的聚胺基甲酸酯，其中進一步將單異氰酸酯化合物 (成分 (f)) 作為原料。

6. 一種含有羧基的聚胺基甲酸酯溶液，其特徵為含有如申請專利範圍第 2 項至第 5 項中任一項之含有羧基的聚胺基甲酸酯、與沸點為 120~300°C 之溶劑。

7. 一種含有羧基的聚胺基甲酸酯之製造方法，其特徵為在含有選自二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇異丙基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、茴香醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、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、十氫萘、環己酮及 γ -丁內酯所成群至少 1 種的溶劑中，至少將以下成分 (a)、成分 (b) 及成分 (c) 在 30°C~160°C 的溫度範圍使其反應者；

成分 (a) : 如申請專利範圍第 1 項之 (聚) 碳酸酯多元醇

成分 (b) : 聚異氰酸酯

成分 (c) : 含有羧基的多元醇。

8. 一種硬化性組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 2 項至第 5 項中任一項之含有羧基的聚胺基甲酸酯、沸點為 120~300℃之溶劑及硬化劑。

9. 如申請專利範圍第 8 項之硬化性組成物，其中硬化劑為於 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物。

10. 一種硬化物，其特徵為將如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之硬化性樹脂組成物經硬化所得者。

11. 一種經硬化物被覆的撓性配線板，其特徵為於撓性基板上形成有配線的撓性配線板中，形成有配線之表面一部份或全部藉由如申請專利範圍第 10 項之硬化物所被覆者。

12. 一種經保護膜被覆的撓性配線板之製造方法，其特徵為將如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之硬化性組成物藉由印刷於撓性配線板的經錫鍍敷處理之配線圖型部，於該圖型上形成印刷膜，將該印刷膜在 80~130℃使其加熱硬化而形成保護膜。

圖 1

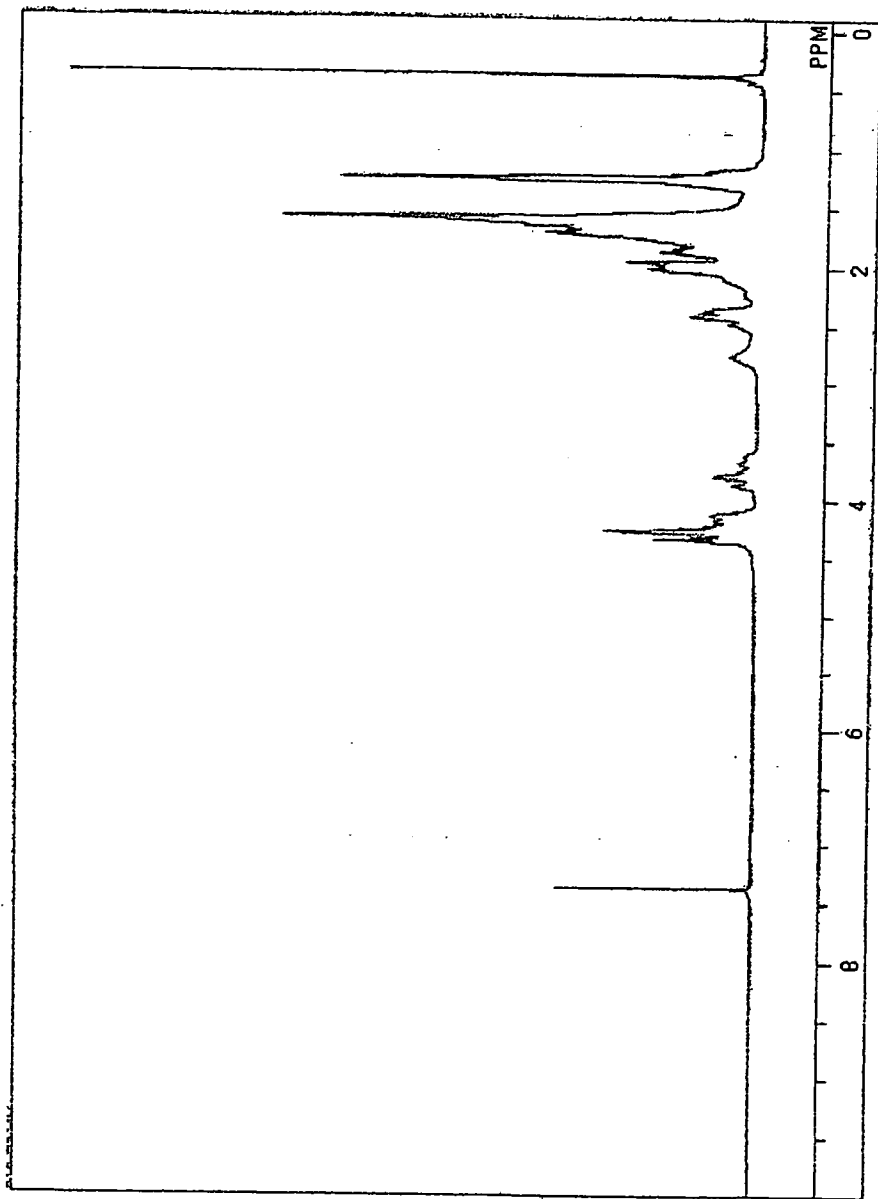


圖2

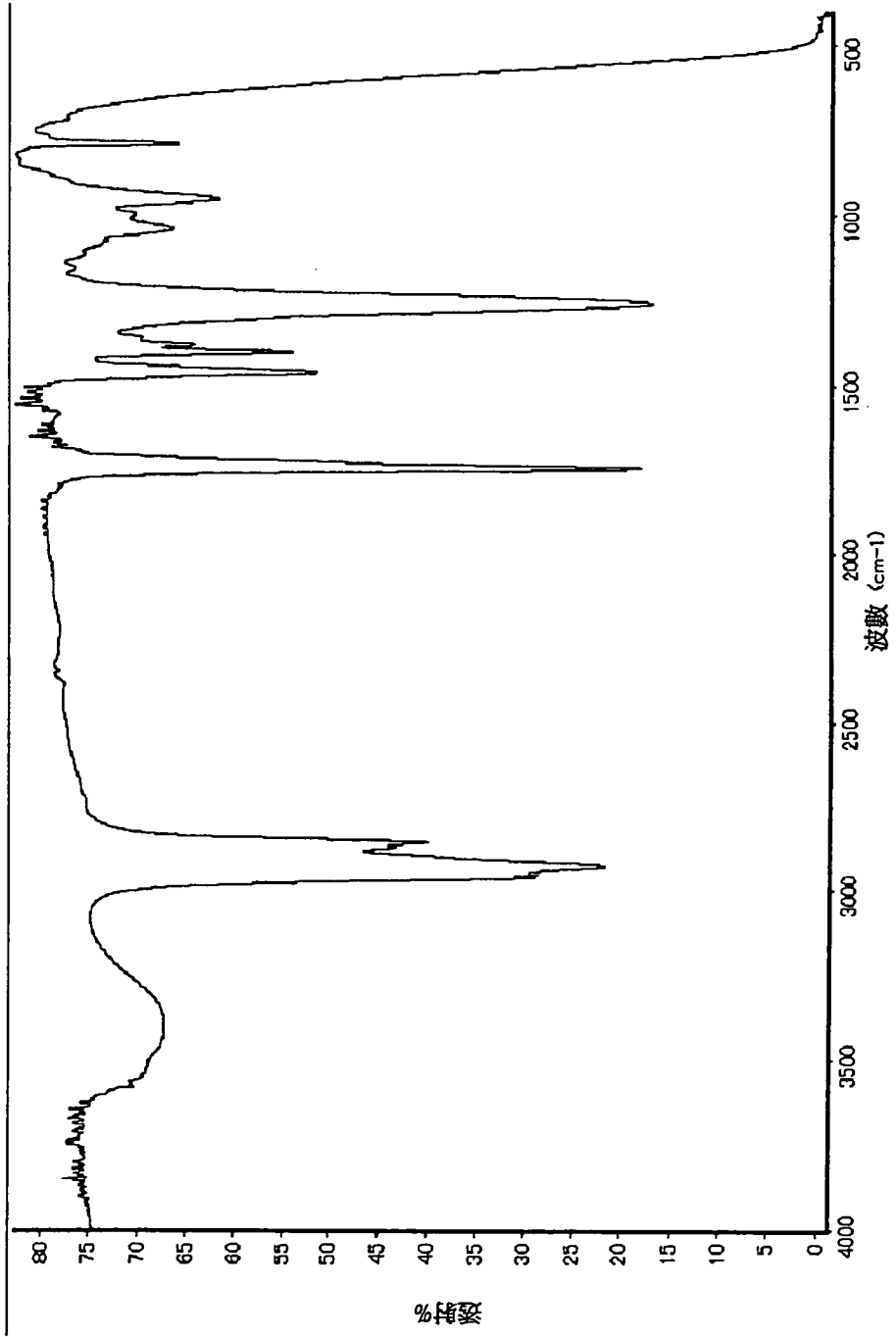


圖3

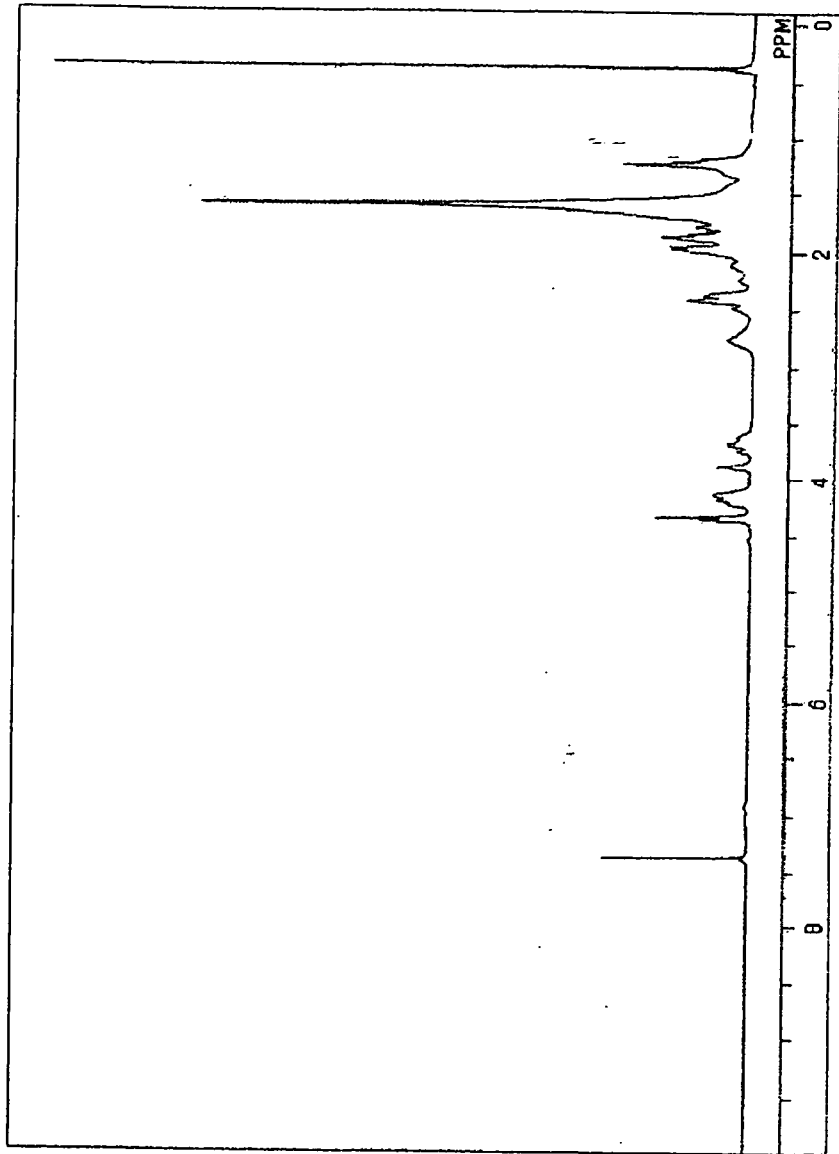
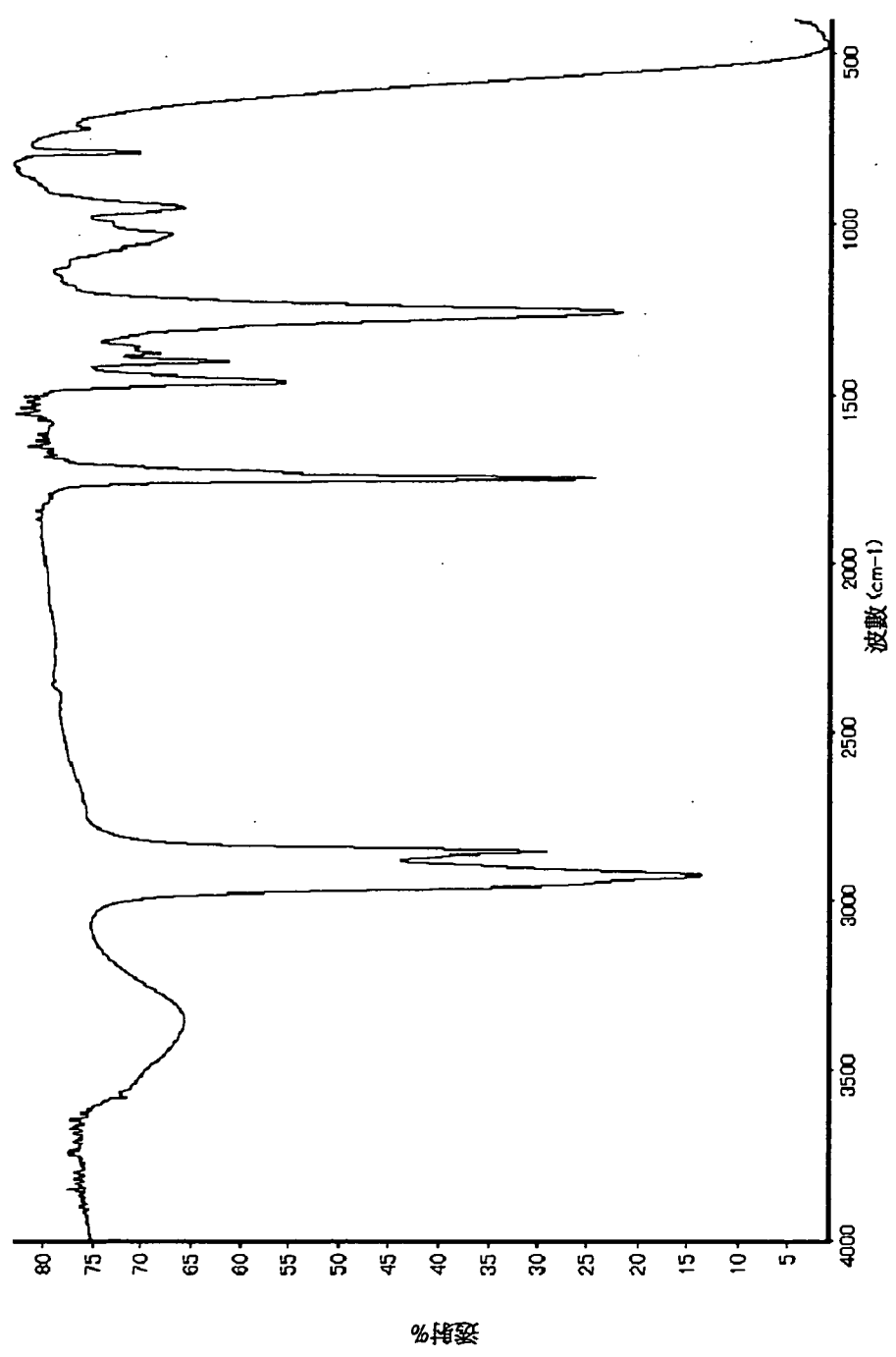


圖4



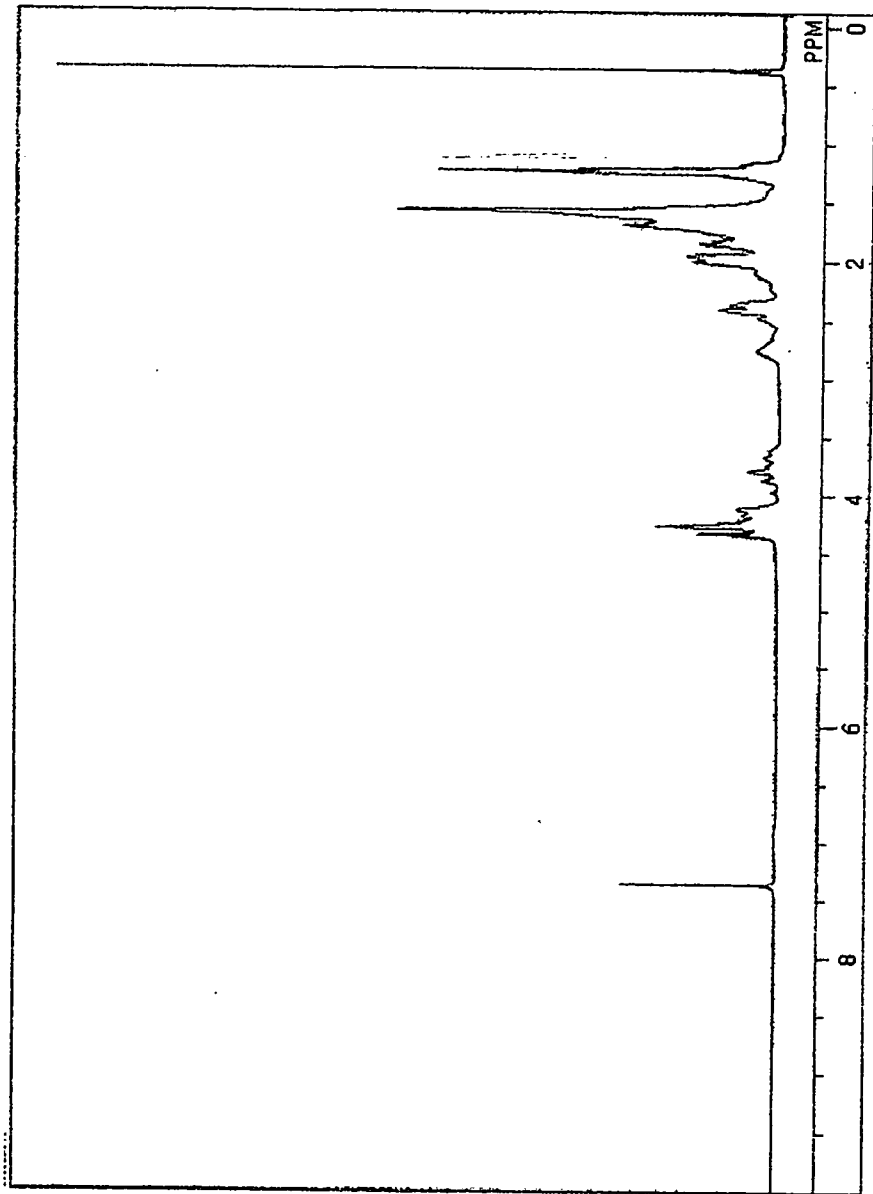


圖5

圖6

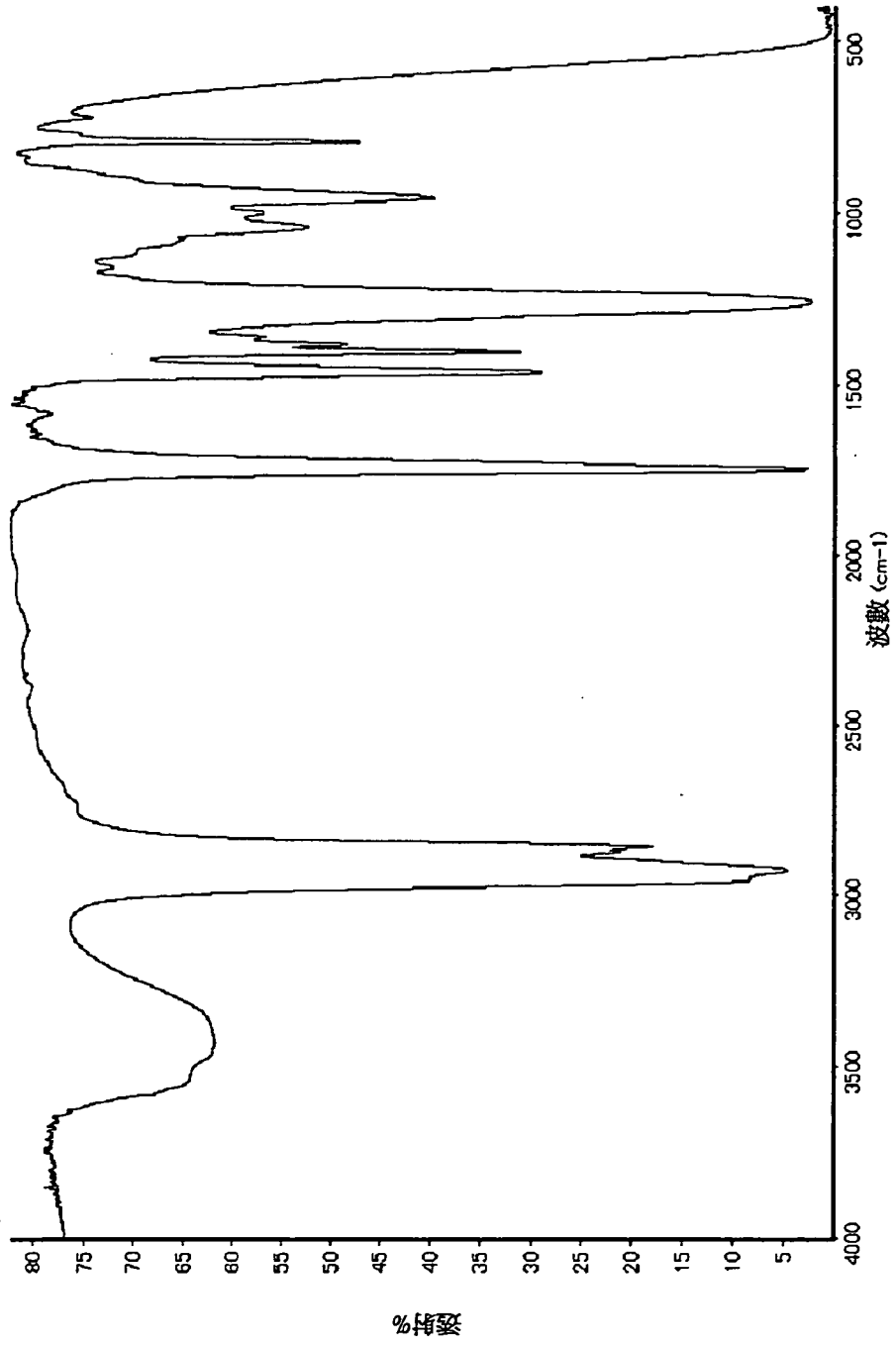


圖 7

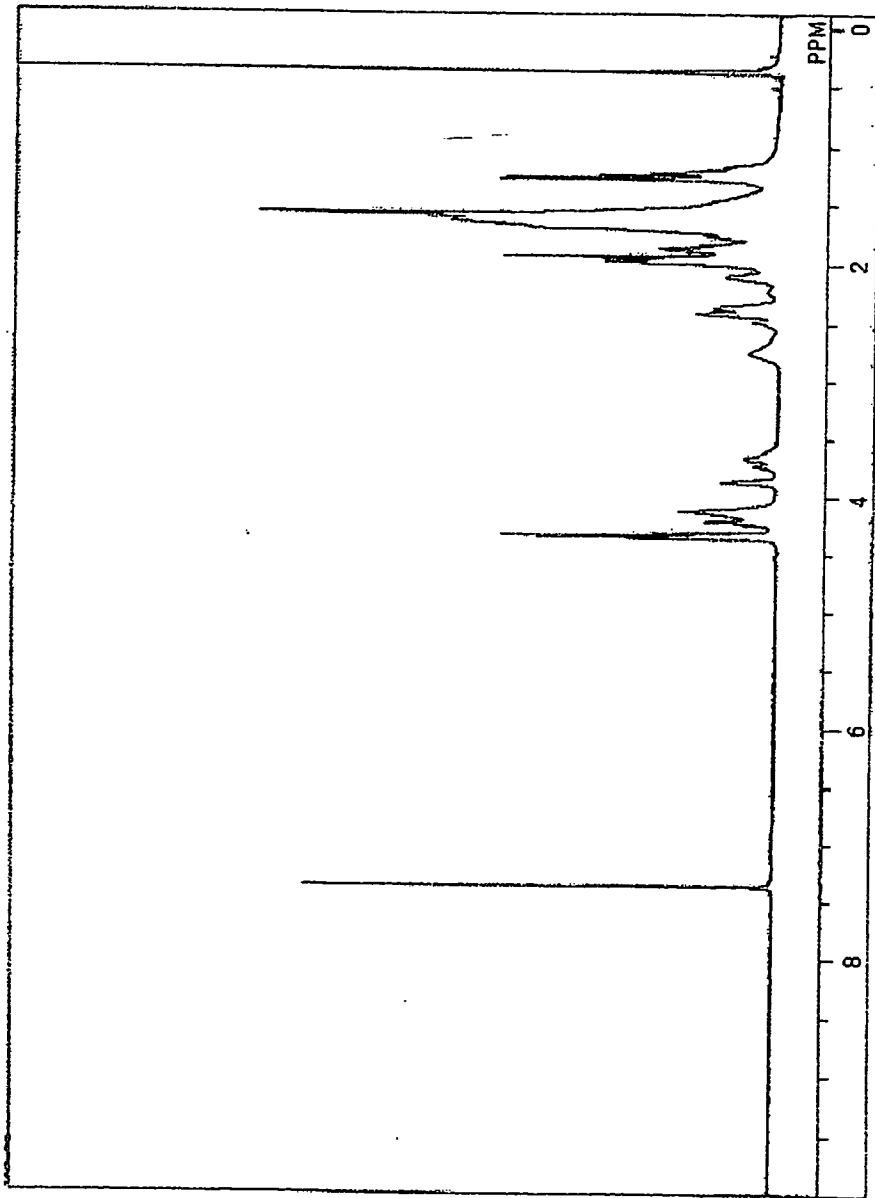
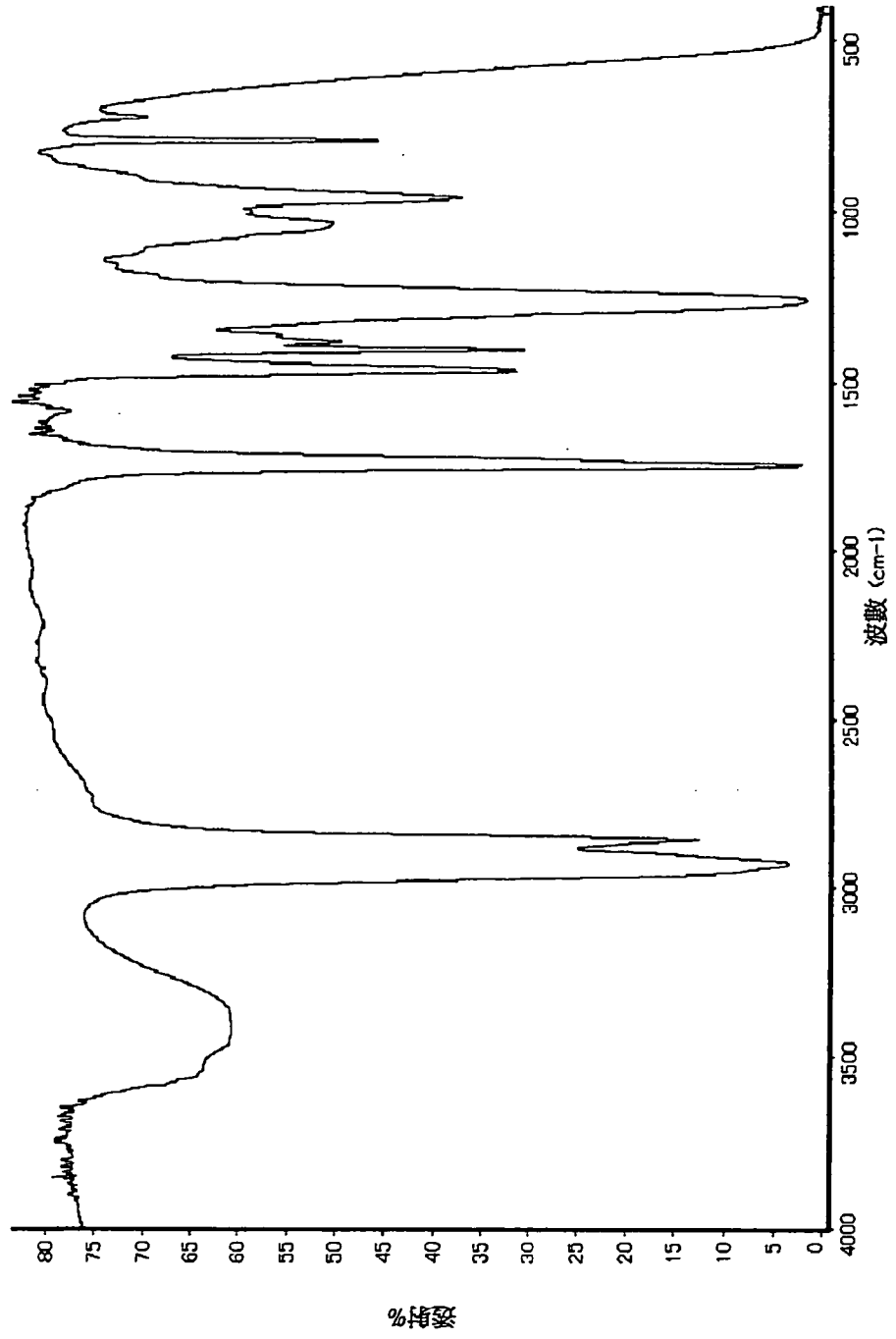


圖 8



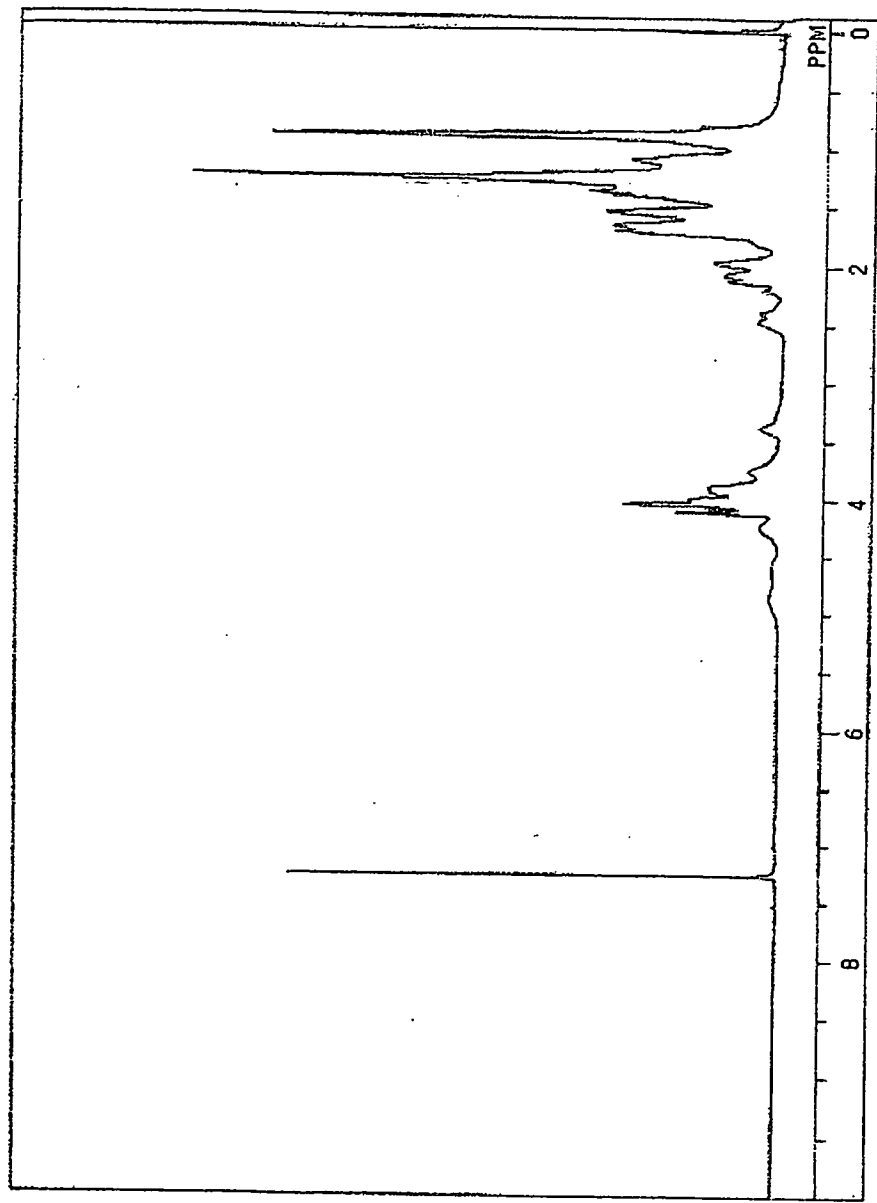


圖9

圖10

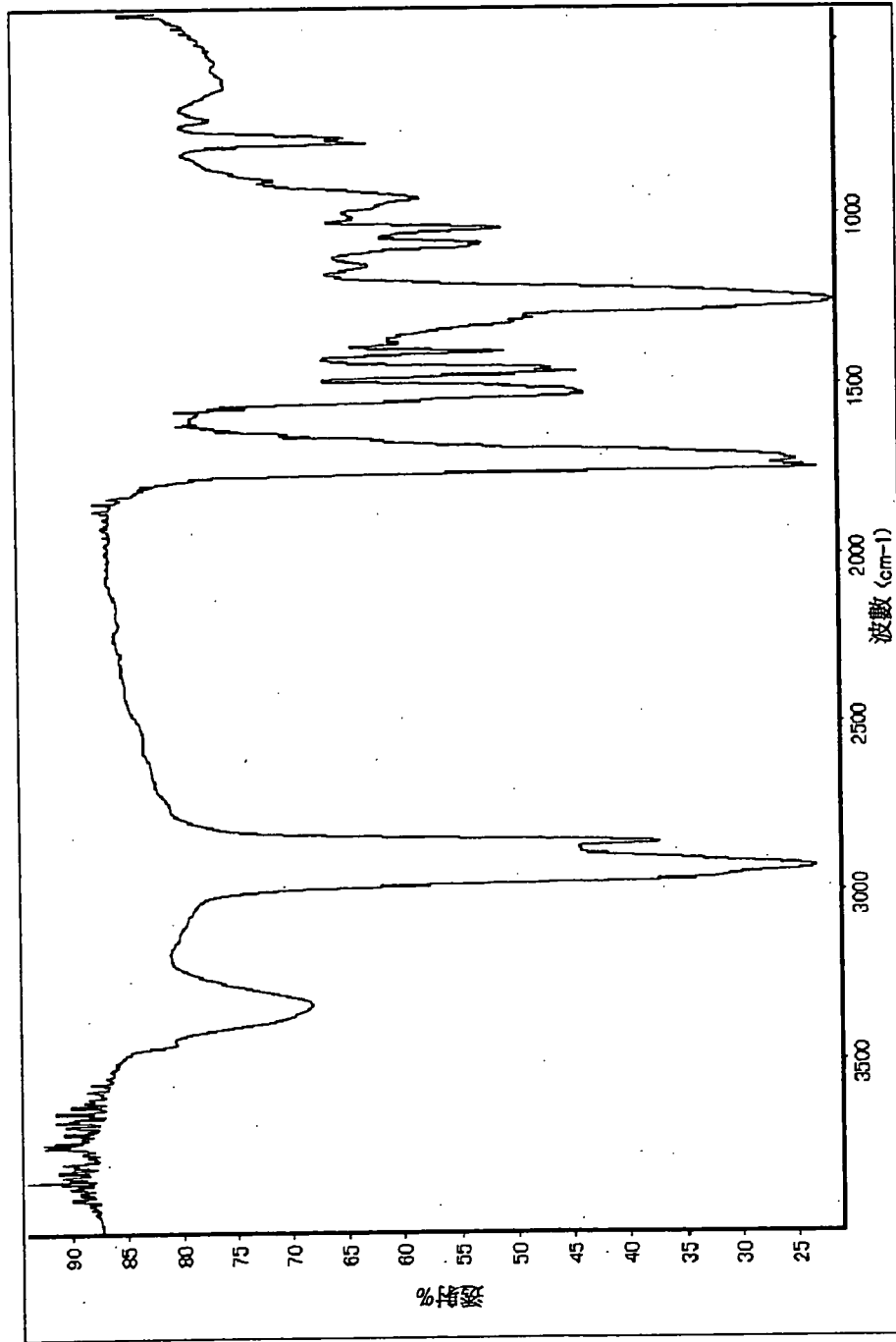


圖11

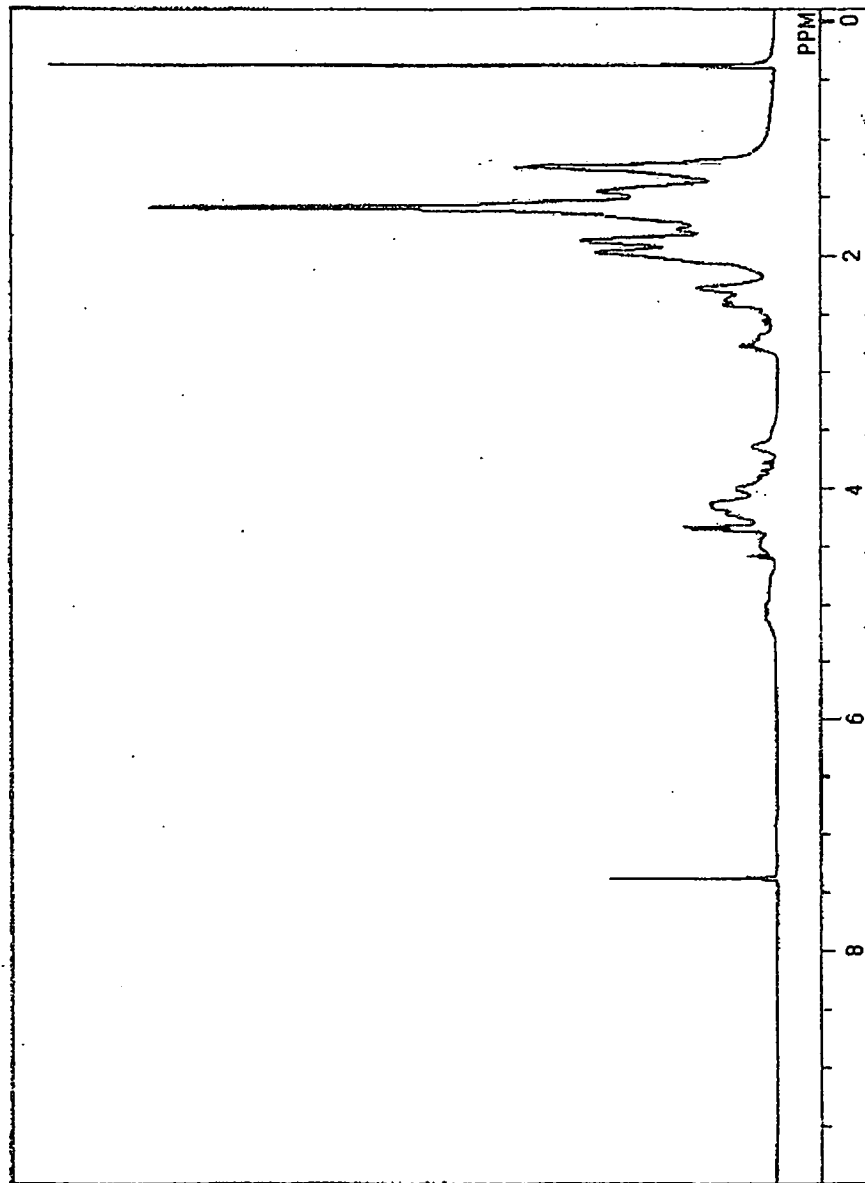


圖12

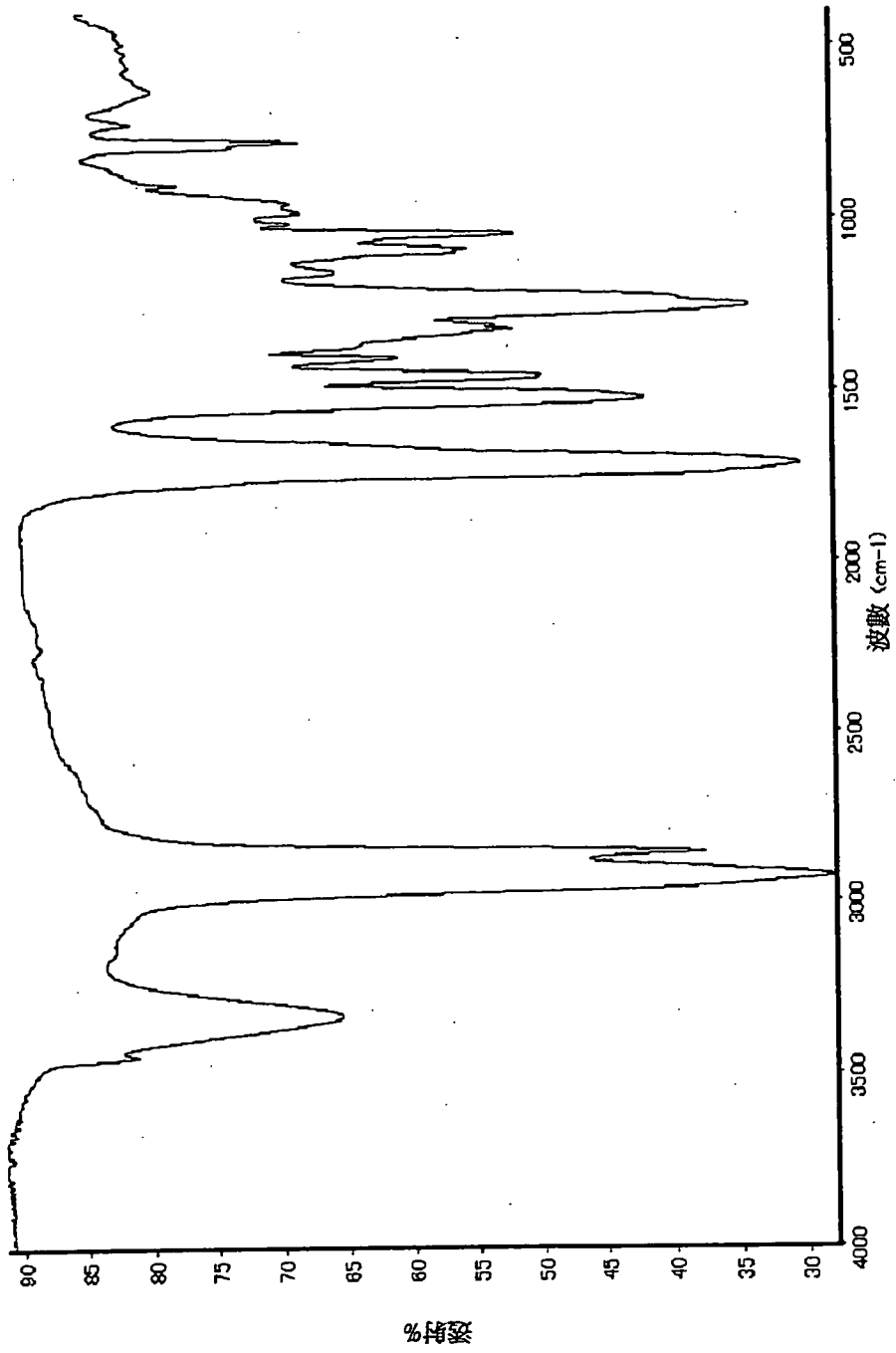


圖13

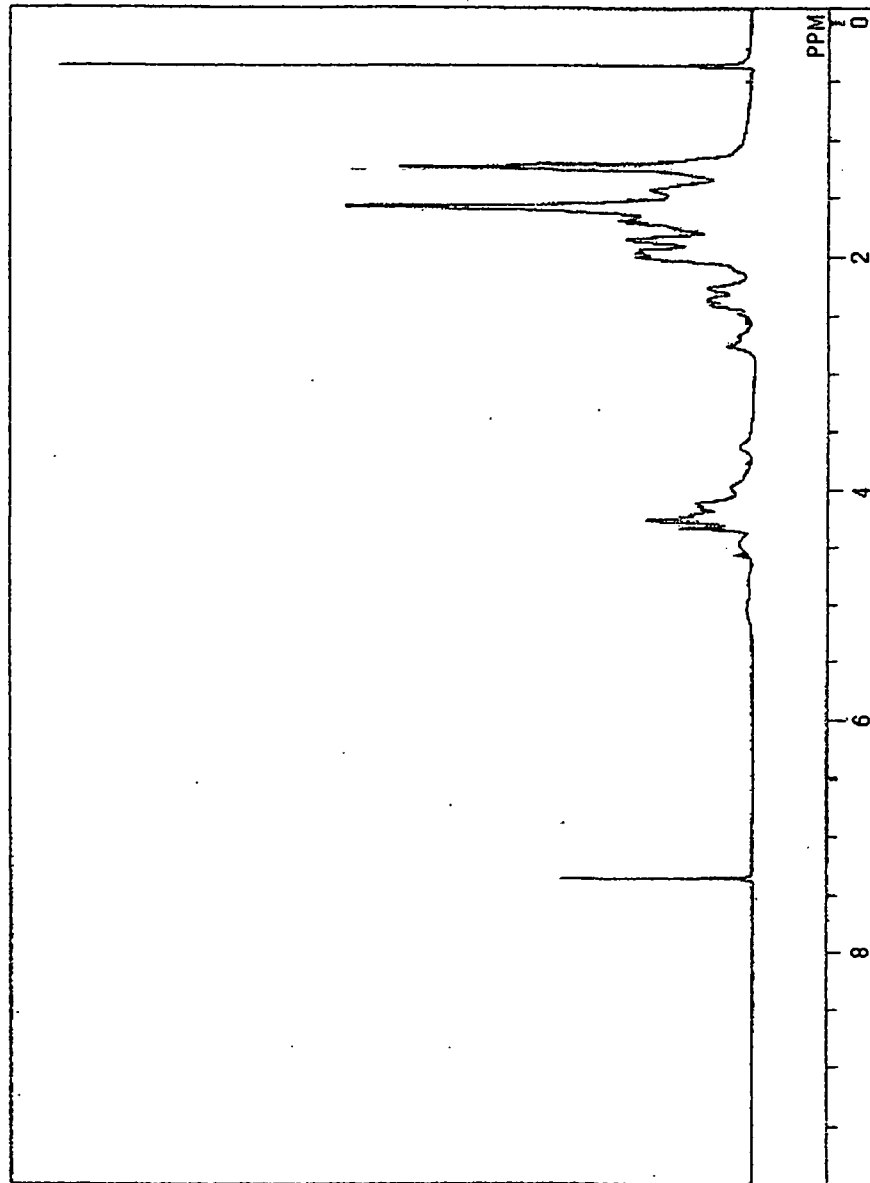


圖14

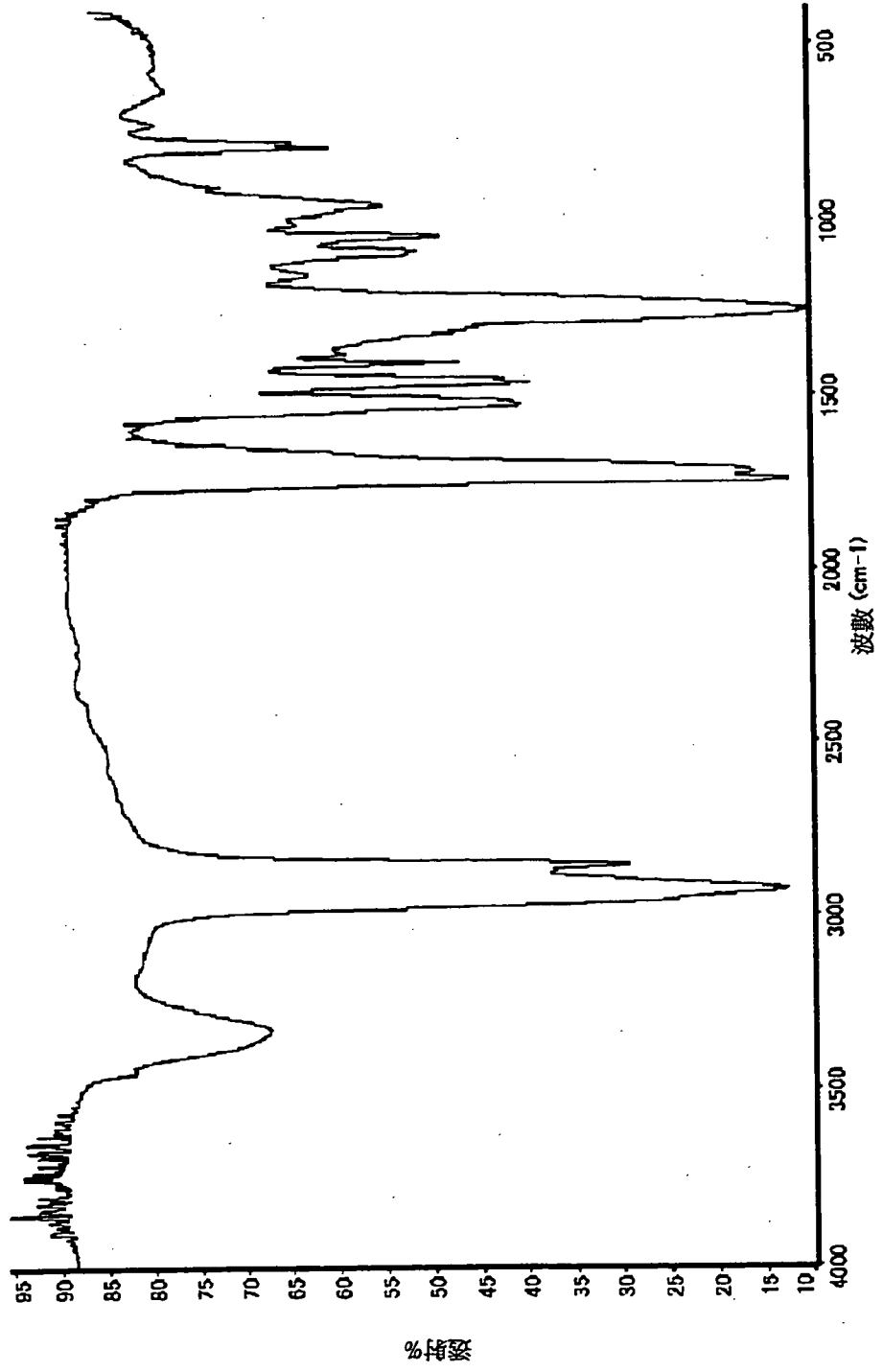


圖15

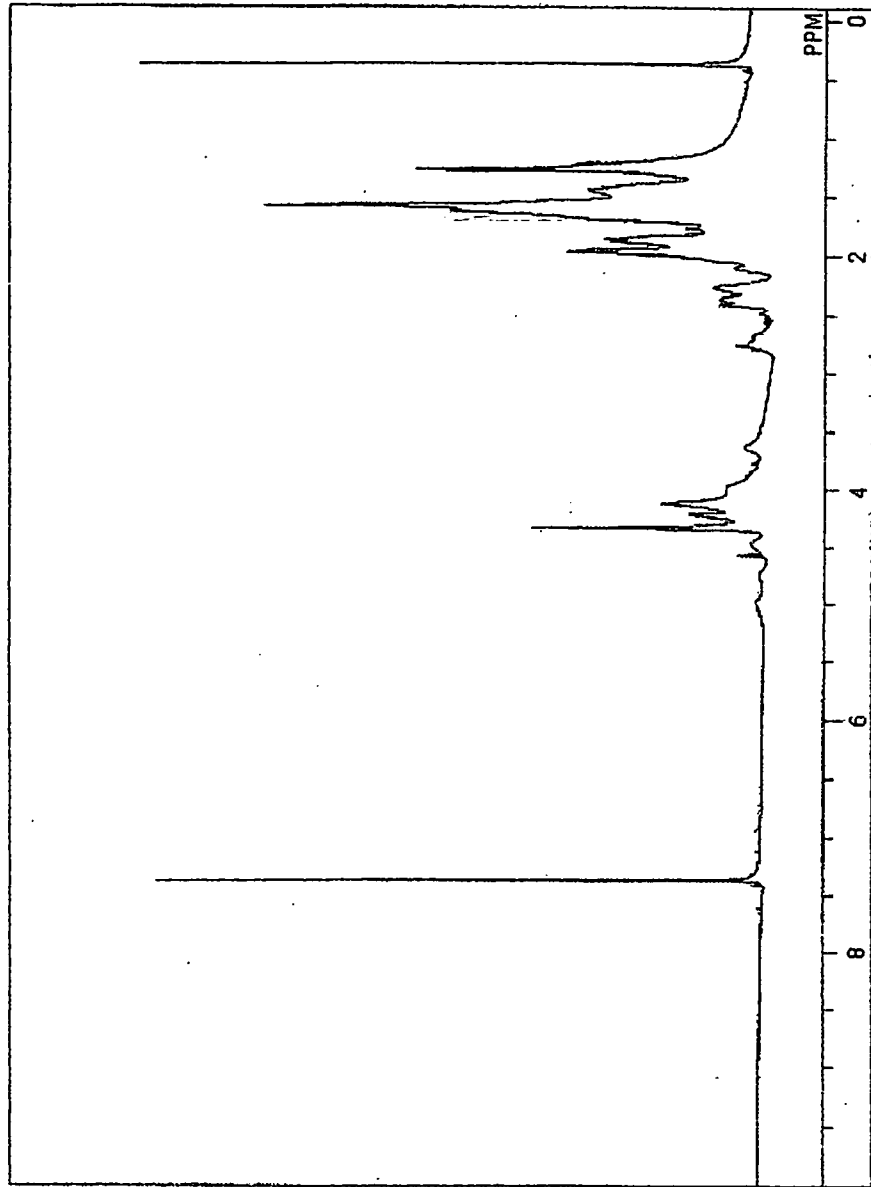


圖16

