I398485

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

764098

發明專利說明書

公告本

（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）

C08L 75/04 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
18/65 (2006.01)
18/69 (2006.01)
18/32 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

※申請案號：95145687

※申請日期：95年12月07日　　※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 熱硬化性樹脂組成物，熱硬化性樹脂組成物溶液及皮膜形成材料及此等之硬化物

(英) Thermosetting resin composition, thermosetting resin composition solution, film forming material and their cured product

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 105-8518, 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　；2005/12/08；2005-355189 ☑有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：熱硬化性樹脂組成物，熱硬化性樹脂組成物溶液及皮膜形成材料及此等之硬化物

本發明的課題係提供可形成電絕緣的長期信賴性高，柔軟且因爲硬化收縮所造成的翹曲的狀況少，而且特別是黏著性低的可撓性配線電路用保護膜之材料。

其解決手段係提供熱硬化性樹脂組成物，其特徵係含有

（A）以（a）聚異氰酸酯化合物、

（b）多元醇化合物、及

（c）含有羧基之二羥基化合物

作爲原料之含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂，

與（B）硬化劑；

該多元醇化合物（b）係由以下I群的多元醇化合物及II群的多元醇化合物中各選出1種以上，

（I群）：聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、及聚內酯多元醇，

（II群）：聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、及僅羥基含有氧原子之碳原子數18~72之多元醇。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Thermosetting resin composition, thermosetting resin composition solution, film forming material and their cured product

Disclosed is a thermosetting resin composition including;

(A) a carboxyl group-containing polyurethane prepared by using

(a) a polyisocyanate compound

(b) polyol compounds

(c) a carboxyl group-containing dihydroxy compound as raw materials,

(B) a curing agent,

wherein the polyol compounds (b) are one or more kinds of polyol compound(s) selected from Group (I) and one or more kinds of polyol compound(s) selected from Group (II);

Group I: polycarbonate polyol, polyether polyol, polyester polyol, and polylactone polyol,

Group II: polybutadiene polyol, polysilicone having terminal hydroxyl groups, and such a polyol that has 18 to 72 carbon atoms and oxygen atoms present only in hydroxyl groups.

The thermosetting resin composition can give a protection film for flexible printed circuits that has excellent long-term reliability of electric insulation, flexibility, and low warpage from curing shrinkage, and particularly low tackiness.

七、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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】

本發明係關於含有含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂與硬化劑之熱硬化性樹脂組成物，更詳細而言，係關於可造就表面無黏著性但黏著強度強，柔軟且翹曲少，於對賦予電絕緣的長期信賴性優異的可撓性電路基板之適用於保護膜用途的熱硬化性樹脂組成物、保護膜劑及表面保護膜。

【先前技術】

先前技術之可撓性配線電路的表面保護膜，已有將被稱爲覆蓋膜（Coverlay）之聚醯亞胺薄膜，使用配合圖型所製成的模具切出後，使用黏著劑黏貼之類型，或者將具有可撓性的紫外線硬化型、或熱硬化型的保護膜劑，藉由網版印刷法塗佈之類型；特別是在操作性觀點而言後者較適合。此等硬化型的保護膜劑，已知主要由環氧樹脂系、丙烯酸樹脂系、或此等的複合系所成的樹脂組成物，此等大部份以經進行丁二烯骨架、矽氧烷骨架、聚碳酸酯多元醇骨架、長鏈脂肪族骨架等的導入的改性之樹脂作爲主成份，藉此儘可能抑制表面保護膜原本所具有的耐熱性、或耐藥品性、電絕緣性的降低，而且進行柔軟性的提高、或因爲硬化性收縮所造成的翹曲的抑制。

惟，近年來隨著電子機器的輕量小型化，可撓性基板亦朝向輕薄化進展，伴隨著此改變，作爲保護膜之樹脂組成物的柔軟性或硬化收縮的影響，變得更明顯。因此，硬

化型的保護膜劑，在柔軟性或因爲硬化收縮所造成的的翹曲這一點，不能滿足所要求的性能爲目前的狀況。

例如，特開 2004-137370 號公報（專利文獻 1）中，揭示使以碳數 6 以下的二醇爲原料之聚碳酸酯二醇與二異氰酸酯化合物反應後得到的兩末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，但會有其硬化物的電氣特性的長期信賴性不足的缺點。

此外，使樹脂組成物硬化後的表面保護膜的黏著性高，例如會有在 TAB（Tape Automated Bonding）用途中捲繞於捲軸時，表面保護膜與貼布基材黏著，在將 LCD 傳動器進行內引腳接合（ILB 接合）時，固定薄膜之箔位器與表面保護膜黏著之課題。特別是，使用與基材密著性高的熱硬化性樹脂時，硬化後亦容易殘留黏著性。但是，爲了改善黏著性，使用與基材或金屬的密著性低的樹脂組成物，則會發生基板與表面保護膜容易剝離，表面保護膜的電絕緣的長期信賴性降低等課題。

〔專利文獻〕特開 2004-137370 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

本發明的目的在於提供可形成電絕緣的長期信賴性高，柔軟且因爲硬化收縮所造成翹曲的狀況變小，而且特別是黏著性低的可撓性配線電路保護膜之熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液、及皮膜形成材料（保護

膜劑）。

〔用以解決課題之手段〕

本發明者等，爲了解決上述課題而精心研究的結果，發現由含有

（A）使以下的原料（a）、（b）及（c）反應後所得到的含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂：

（a）聚異氰酸酯化合物、

（b）由以下（I 群）的多元醇化合物及（II 群）的多元醇化合物中各選出 1 種以上之多元醇化合物，

（I 群）：聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、及聚內酯多元醇，

（II 群）：聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、及僅羥基含有氧原子之碳原子數 18~72 之多元醇化合物、及

（c）具有羧基之二羥基化合物；

與（B）硬化劑

之熱硬化性樹脂組成物所成的硬化膜，表現出黏著性低、且與基材具有優良的密著性，以及電絕緣的長期信賴性高，而完成本發明。

亦即，本發明係關於下述的[1]至[23]。

[1] 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵係含有

（A）以（a）聚異氰酸酯化合物、

（b）多元醇化合物、及

（c）具有羧基之二羥基化合物

作爲原料之含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂，

與（B）硬化劑；

該多元醇化合物（b）係由以下 I 群的多元醇化合物及 II 群的多元醇化合物中各選出 1 種以上，

（I 群）：聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、及聚內酯多元醇，

（II 群）：聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、及僅羥基含有氧原子之碳原子數 18~72 之多元醇。

[2]如[1]之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）再將（d）單羥基化合物作爲原料。

[3]如[1]或[2]之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）再將（e）單異氰酸酯化合物作爲原料。

[4]如[1]至[3]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該多元醇化合物（b），係以重量比（I 群/II 群）爲 1/50~50/1 的比例選擇該 I 群的多元醇化合物及該 II 群的多元醇化合物。

[5]如[1]至[4]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係以該 I 群的多元醇化合物爲原料之胺基甲酸乙酯樹脂、與以該 II 群的多元醇化合物爲原料之胺基甲酸乙酯樹脂的混合物。

[6]如[1]至[4]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中

該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係使以該 I 群或該 II 群任一方的多元醇化合物作爲原料，末端爲異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯樹脂，與以其另一方的多元醇化合物作爲原料，末端爲羥基之胺基甲酸乙酯樹脂，反應後所得到的嵌段胺基甲酸乙酯樹脂。

[7]如[1]至[4]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係使用該 I 群或該 II 群任一方的多元醇化合物開始反應，該多元醇化合物的羥基轉化率成爲 50%以上後，再使另一方的多元醇化合物反應而得到。

[8]如[1]至[4]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係使用該 I 群及該 II 群的多元醇化合物的混合物，開始反應後得到。

[9]如[1]至[8]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，該聚異氰酸酯化合物（a），係至少 1 種選自 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）、氫化 1,3-苯撐二甲基二異氰酸酯及氫化 1,4-苯撐二甲基二異氰酸酯所成群之化合物。

[10]如[1]至[9]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，該含有羧基之二羥基化合物（c），爲 2,2-二羥甲基丙酸及/或 2,2-二羥甲基丁酸。

[11]如[2]至[10]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，該單羥基化合物（d），係至少 1 種選自甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、sec-丁醇及 t-丁醇所成群

之化合物。

[12]如[1]至[11]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）的數平均分子量爲 1,000~100,000，而且酸值爲 5~120mg-KOH/g。

[13]如[1]至[12]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）的數平均分子量爲 3,000~50,000，而且酸值爲 10~70mg-KOH/g。

[14]如[1]至[13]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該硬化劑（B）爲 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之環氧化合物。

[15]如[1]至[14]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該硬化劑（B）爲雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂或此等的氫化型的環氧樹脂。

[16]如[1]至[14]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該硬化劑（B）爲脂環式環氧化合物。

[17]如[1]至[16]中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），在溶劑的存在下被製造，蒸餾去除該溶劑後具有微相分離結構。

[18]一種熱硬化性樹脂組成物溶液，其特徵係含有[1]至[17]中任一項之熱硬化性樹脂組成物、與沸點爲 110℃以上且未含鹼性官能基之溶劑（C）。

[19]如[18]之熱硬化性樹脂組成物溶液，其中該溶劑（C）係選自甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、異佛爾酮、二乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇甲基醚

乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、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、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、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、γ-丁內酯及二甲基亞碸所成之群。

[20]如[18]或[19]之熱硬化性樹脂組成物溶液，其係含有以固體成份濃度而言爲 30~80 質量%之該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）。

[21]一種皮膜形成材料，其特徵係含有[1]至[17]中任一項之熱硬化性樹脂組成物、或[18]至[20]中任一項之熱硬化性樹脂組成物溶液，與無機及/或有機的微粒（D）。

[22]一種皮膜形成材料，其特徵係含有[1]至[17]中任一項之熱硬化性樹脂組成物、或[18]至[20]中任一項之熱硬化性樹脂組成物溶液，與消泡劑（E）。

[23]一種硬化物，其特徵係由[1]至[17]中任一項之熱硬化性樹脂組成物、[18]至[20]中任一項之熱硬化性樹脂組成物溶液、或者[21]或[22]之皮膜形成材料所形成。

〔發明之效果〕

使用本發明的熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液、及皮膜形成材料（保護膜劑），則可形成電絕緣的長期信賴性高，柔軟且因爲硬化收縮造成的翹曲狀況少，而且特別是黏著性低的可撓性配線電路用保護膜。

〔實施發明之最佳形態〕

以下，更詳細說明關於本發明的熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液、及皮膜形成材料。

[熱硬化性樹脂組成物]

本發明的熱硬化性樹脂組成物，含有（A）含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（以下亦稱爲「含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）」或「含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）」）與（B）硬化劑。

（A）含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂：

本發明的含羧基之聚胺基甲酸乙酯（A），係藉由使

（a）聚異氰酸酯化合物、

（b）多元醇化合物、

（c）含有羧基之二羥基化合物，

必要時，再加上

（d）單羥基化合物，以及

必要時，再加上

（e）單異氰酸酯化合物

反應而合成。

其中，多元醇化合物（b），係從以下（I群）的多元醇化合物及（II群）的多元醇化合物中各選出1種以上。

（I群）：聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、及聚內酯多元醇，

(9)

（II 群）：聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、及僅羥基含有氧原子之碳原子數 18~72 之多元醇化合物。

（a）聚異氰酸酯化合物：

本發明所使用的聚異氰酸酯化合物（a），具體而言可列舉 2,4-甲苯撐二異氰酸酯、2,6-甲苯撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,6-六伸甲基二異氰酸酯、1,3-三伸甲基二異氰酸酯、1,4-四伸甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、1,9-九伸甲基二異氰酸酯、1,10-十伸甲基二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、2,2'-二乙基醚二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯（o、m、或 p）-苯撐二甲基二異氰酸酯、伸甲基雙（4-環己基異氰酸酯）、環己烷-1,3-二伸甲基二異氰酸酯、環己烷-1,4-二伸甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、3,3'-伸甲基二甲苯撐-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯、四氯伸苯基二異氰酸酯、降冰片烷二異氰酸酯、氫化（1,3-或 1,4-）苯撐二甲基二異氰酸酯等之二異氰酸酯。此等二異氰酸酯，可使用單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

該聚異氰酸酯化合物（a），一般使用每 1 分子具有 2 個異氰酸酯基之二異氰酸酯，但在本發明所使用的含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）不膠化的範圍內，亦可少量使用如三苯基甲烷三異氰酸酯之具有 3 個以上的異氰酸酯

基之聚異氰酸酯。

該聚異氰酸酯化合物（a），使用異氰酸酯基（NCO基）中的碳原子以外的碳原子數爲 6~30 之脂環式化合物時，由本發明的熱硬化性樹脂組成物所形成的硬化物，高溫高濕時的長期絕緣信賴性特別優異。

此等脂環式化合物，在該聚異氰酸酯化合物（a）中，相對於該聚異氰酸酯化合物（a）的總量（100 mol%），希望含有 10mol%以上，較佳爲 20mol%，更佳爲 30mol%以上。

此等脂環式化合物，可列舉 1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、伸甲基雙（4-環己基異氰酸酯）、氫化 1,3-苯撐二甲基二異氰酸酯及氫化 1,4-苯撐二甲基二異氰酸酯。

（b）多元醇化合物：

本發明所使用的多元醇化合物（b）（惟，該多元醇化合物（b）中，未包含後述之含有羧基之二羥基化合物（c））的數平均分子量爲 250~50,000，此分子量係依後述的條件由 GPC 所測量的聚苯乙烯換算之值。

本發明所使用的多元醇化合物（b），可分爲以下二群；

（I 群）：聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、及聚內酯多元醇，

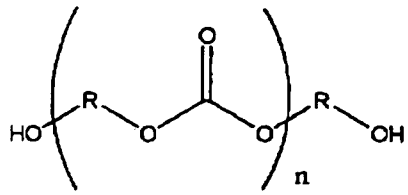
（II 群）：聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、及僅羥基含有氧原子之碳原子數 18~72 之多元醇化合

物。

<I群的多元醇>

該聚碳酸酯多元醇，以碳原子數4以上18以下的二醇作爲原料，可藉由使其與碳酸酯或光氣反應而得到，例如以下的結構式（1）所表示。

[化1]



・・・(1)

式（1）中，R係從對應的二醇（HO-R-OH）去除羥基之殘基，n爲正整數，較佳爲2~50。

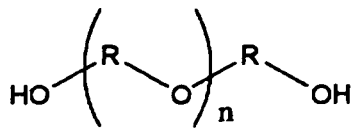
該式（1）所表示的聚碳酸酯多元醇，具體而言可藉由使用1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇或1,2-十四烷二醇等作爲原料而製造。

該聚碳酸酯多元醇，亦可爲其骨架中具有複數種的伸烷基之聚碳酸酯多元醇（共聚合之聚碳酸酯多元醇），共聚合之聚碳酸酯多元醇在使用上，由防止含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的結晶化之觀點而言，有利的情況的較多。此外，考慮對溶劑的溶解性，則併用具有支鏈骨架、

支鏈的末端具有羥基之聚碳酸酯多元醇爲佳。

該聚碳酸酯多元醇，係使碳原子數 2 至 12 的二醇脫水縮合，或使碳原子數 2 至 12 的環氧乙烷化合物、氧雜環丁烷化合物、或四氫呋喃化合物進行開環聚合後所得到者，例如以下的結構式（2）所表示。

[化 2]



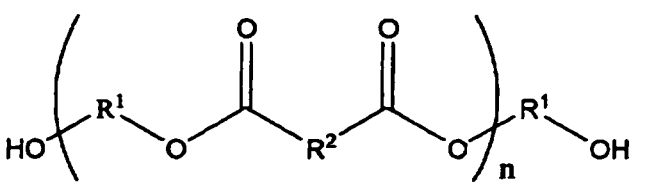
. . . (2)

式（2）中，R 係從對應的二醇（HO-R-OH）去除羥基之殘基，n 爲正整數，較佳爲 4~50。

該式（2）所表示的聚醚多元醇，具體而言可列舉聚乙二醇、聚丙二醇、聚-1,2-丁二醇、聚四甲二醇、聚-3-甲基四甲二醇等。此外，由提高聚醚多元醇的相溶性、聚醚多元醇的疏水性之目的而言，亦可使用此等的共聚物。

該聚酯多元醇，係二羧酸及二醇脫水縮合或二羧酸的低級醇的酯化合物與二醇進行酯交換反應後所得到者，例如以下的結構式（3）所表示。

[化 3]



. . . (3)

式（3）中，R^1 係從對應的二醇（$HO\text{-}R^1\text{-}OH$）去除羥基之殘基，R^2 係從對應的二羧酸（$HOCO\text{-}R^2\text{-}COOH$）去除2個羧基之殘基，n為正整數，較佳為2~50。

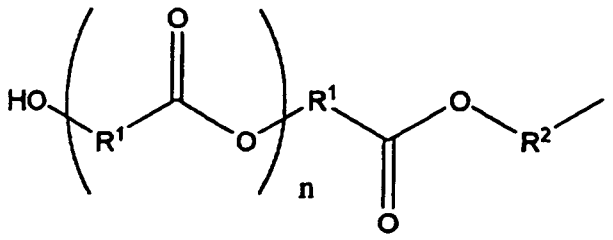
該二醇（$HO\text{-}R^1\text{-}OH$），具體而言可列舉乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇或1,2-十四烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丁基乙基丙二醇、1,3-環己烷二甲醇、3-苯二甲醇（3-xylylene glycol）、1,4-苯二甲醇（1,4-xylylene glycol）、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇等。

該二羧酸（$HOCO\text{-}R^2\text{-}COOH$），具體而言可列舉琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、蕪二酸、1,4-環己烷二羧酸、六氫苯二甲酸、甲基四氫苯二甲酸、內伸甲基四氫苯二甲酸、甲基內伸甲基四氫苯二甲酸、氯橘酸（chlorendic acid）、富馬酸、馬來酸、衣康酸、檸康酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸。

該聚內酯多元醇，係藉由二醇與內酯化合物的開環聚合，或二醇與羥基鏈烷酸的縮合反應而得到者，例如以下的結構式（4）所表示。

(14)

[化 4]



· · · (4)

式（4）中，R^1 係從對應的羥基鏈烷酸（$HO\text{-}R^1\text{-}COOH$）去除羥基及羧基之殘基，$R^2$ 係從對應的二醇（$HO\text{-}R^2\text{-}OH$）去除羥基之殘基，n 爲正整數，較佳爲 2~50。

該羥基鏈烷酸（$HO\text{-}R^1\text{-}COOH$），具體而言可列舉 3-羥基丁酸、4-羥基戊酸、5-羥基己酸（ε-己內酯）等。

該二醇（$HO\text{-}R^2\text{-}OH$），具體而言可列舉與上述的二醇相同的二醇。

<II 群的多元醇>

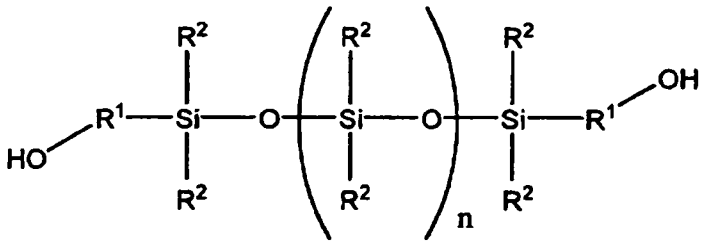
該聚丁二烯多元醇，例如使丁二烯或異戊二烯藉由陰離子聚合而聚合，經由末端處理而在兩末端導入羥基後所得到的多元醇，以及使此等的雙鍵進行氫還原後所得到的多元醇。

聚丁二烯多元醇，具體而言可列舉主要具有 1,4-重覆單元之羥基化聚丁二烯（例如 Poly bd R-45HT、Poly bd R-15HT（出光興產（股）製）、羥基化氫化聚丁二烯（例如 polytail H、polytail HA（三菱化學（股）製）、主要具有 1,2-重覆單元之羥基化聚丁二烯（例如 G-1000、G-

2000、G-3000（日本曹達（股）製）、羥基化氫化聚丁二烯（例如 GI-1000、GI-2000、GI-3000（日本曹達（股）製）、羥基化聚異戊二烯（例如 Poly IP（出光興產（股）製）、羥基化氫化聚異戊二烯（例如艾保魯（出光興產（股）製）。

該兩末端羥基化聚矽氧烷，例如以下的結構式（5）所表示。

[化 5]



・・・(5)

式（5）中，R^1 獨立地表示碳數 2~50 的脂肪族烴基或芳香族烴基，此等亦可含醚基，複數個之 R^2 各自獨立表示碳數 1~12 的脂肪族烴基或芳香族烴基。

該兩末端羥基化聚矽氧烷的市售品，可列舉例如信越化學工業（股）製「X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF6003」等。

該「僅羥基含有氧原子之碳原子數爲 18~72 之多元醇化合物」，不含有羥基中的氧原子以外的氧原子作爲氧原子。

該「僅羥基含有氧原子之碳原子數爲 18~72 之多元醇化合物」，具體而言可列舉具有將二聚酸氫化的骨架之二

醇化合物，其市售品可列舉例如 COGNIS 公司製「Sovermol 908」等。

著重於 I 群的多元醇化合物與 II 群的多元醇化合物之摻合方法，則含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）的製造方法，較佳可列舉以下的方法 1~4。

＜方法 1＞

使用該 I 群及該 II 群的多元醇化合物的混合物後使其開始反應而合成含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）之方法，亦即，方法 1 係從含有羧基之胺基甲酸乙酯的合成反應的最初，使用 I 群的多元醇化合物與 II 群的多元醇化合物的混合物作爲原料，合成含有羧基之胺基甲酸乙酯之方法。

＜方法 2＞

使用 I 群或 II 群的任一方的多元醇，使含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）的合成反應開始，該多元醇化合物的羥基轉化率達到 50%以上後，再使另一方的多元醇化合物反應後合成含有羧基之胺基甲酸乙酯之方法。

亦可在最初所使用的多元醇化合物的羥基轉化率達到 50%以上後，再添加此最初所使用的多元醇化合物後使其反應。

再者，羥基轉化率是否達到 50%以上，可藉由以下方法確認。

亦即，將與羥基反應的對象之異氰酸酯化合物的異氰

酸酯基，藉由丁胺法進行定量，由異氰酸酯基的反應率計算羥基的轉化率。再者，因爲實際上若過量的使用異氰酸酯，反應至分子量變化消失，即可判斷羥基轉化率爲接近100%，故可省略藉由如此的滴定的定量分析。

＜方法 3＞

使以上述 I 群或上述 II 群的任一方的多元醇化合物作爲原料，而末端爲異氰酸酯之胺基甲酸乙酯樹脂、

與以另一方的多元醇化合物作爲原料，而末端爲羥基之胺基甲酸乙酯樹脂反應後合成含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）之方法。

亦即，此方法 3，以末端成爲二醇末端的莫耳比使用該 I 群或 II 群任一方的多元醇化合物，合成聚胺基甲酸乙酯，以末端成爲異氰酸酯末端的莫耳比使用另一方的多元醇化合物，合成聚胺基甲酸乙酯，混合兩者使其反應後結束胺基甲酸乙酯化反應。藉由如此作法，得到兩者成爲嵌段後共聚之嵌段胺基甲酸乙酯樹脂。

此方法 3 的變更方法，可列舉使用該 I 群的多元醇化合物合成羥基末端的聚胺基甲酸乙酯、及使用該 II 群的多元醇化合物合成羥基末端的聚胺基甲酸乙酯，使此等的聚胺基甲酸乙酯的混合物與聚異氰酸酯化合物反應後結束反應之方法；相反的合成 2 種異氰酸酯基末端的聚胺基甲酸乙酯，使此等的聚胺基甲酸乙酯的混合物與多元醇反應後結束胺基甲酸乙酯反應之方法。

＜方法 4＞

使以該 I 群的多元醇化合物作爲原料之樹脂（亦稱爲「胺基甲酸乙酯樹脂 I」）、與以該 II 群的多元醇化合物作爲原料之樹脂（亦稱爲「胺基甲酸乙酯樹脂 II」）混合後，將此混合物製成含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）之方法。

此方法 4，在不使胺基甲酸乙酯樹脂 I 與胺基甲酸乙酯樹脂 II 反應下，摻合於後述的皮膜形成材料中，胺基甲酸乙酯樹脂 I 與胺基甲酸乙酯樹脂 II 亦可在此摻合後相互反應。

相對於該胺基甲酸乙酯樹脂 I 的硬化物，與基材（Cu 配線或聚醯亞胺薄膜）的密著性較佳，但吸水率高，該胺基甲酸乙酯樹脂 II 的硬化物，與基材的密著性差，但吸水率低且柔軟。

該胺基甲酸乙酯樹脂 I 或該胺基甲酸乙酯樹脂 II 單獨使用，則會曝露出各自的缺點，例如該胺基甲酸乙酯樹脂 I 的硬化物，會有耐絕緣特性差，即使未引起絕緣破壞，槽內之絕緣電阻亦低之問題，此外，在可撓性上亦有問題。另一方面，該胺基甲酸乙酯樹脂 II 的硬化物，儘管原本就具有作爲保護膜樹脂而言爲充分的耐久絕緣特性或曲折性，因爲與基材的密著性不足，故無法發揮作爲配線的保護膜之充分的性能。

本發明係藉由使兩者（該胺基甲酸乙酯樹脂 I 及該胺

基甲酸乙酯樹脂 II）複合化，而可形成發揮互補性能之硬化物。

經由此複合化所產生的效果，該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）的硬化物成爲微相分離結構時最高，藉由具有微相分離結構，硬化物表現出更特異的應力緩和作用，硬化物在保持高耐熱性下表現出與基材的優異黏著性。

爲了表現出更高的經由複合化所產生的效果，有必要藉由更費工的方法合成含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）的硬化物的結構，採用該方法 1 時變得容易均勻，採用該方法 4 時變得容易微相分離，此外，依照方法 2、方法 3 的順序，較容易得到微相分離結構的硬化物。

惟，藉由溶劑的乾燥條件及硬化條件亦可某程度的控制相結構，依據方法 4 時，藉由該胺基甲酸乙酸樹脂 I 與該胺基甲酸乙酯樹脂 II 之混合方法，亦可改變相結構。特別是使用如均漿器之可強烈的攪拌混合的手段分散各胺基甲酸乙酯樹脂，爲有效的手段。此外，因爲即使變成微相分離或均勻狀態亦具有某程度的效果，故考量效果及所需花費的時間與人力後，從上述方法進行選擇較佳。

再者，該方法 2~4 中，在控制相分離結構上，使用其中一群的多元醇化合物合成胺基甲酸乙酯時，一部份併用另一群的多元醇，亦爲適合的方法，此外，在無損於該硬化物的物性的範圍內，亦可使用分子量 300 以下的二醇。

如此的低分子量二醇，具體而言可列乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,2-十四烷二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丁基乙基丙二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,3-苯二甲醇（1,3-xylylene glycol）、1,4-苯二甲醇（1,4-xylylene glycol）、二乙二醇、三乙二醇、或二丙二醇等。

重視該含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）的黏著性時，提高I群的多元醇化合物的比率，重視柔軟性時提高II群的多元醇化合物的比率，調製含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）具有效果，故，那一種要過量的使用，不能一概而論，但I群/II群的重量比，較佳爲1/50~50/1，更佳爲1/25~25/1，在此重量比的範圍外則會有複合化的效果變低的傾向。

（c）含有羧基之二羥基化合物：

本發明所使用的含羧基之二羥基化合物（c），具體而言可列舉例如2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、N,N-雙羥基乙基甘氨酸、N,N-雙羥基乙基丙氨酸等，其中由對溶劑的溶解度而言，以2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸特別佳，此等之含羧基之二羥基化合物（c），可單獨使用1種或組合2種以上使用。

（d）單羥基化合物、（e）單異氰酸酯化合物：

本發明所使用的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A），可僅由上述 3 成份（（a）、（b）及（c））所合成，但爲了更對此聚胺基甲酸乙酯賦予自由基聚合性或陽離子聚合性之目的，或爲了使聚胺基甲酸乙酯末端的異氰酸酯基或羥基的殘基的影響消失之目的，可再使單羥基化合物（d）及/或單異氰酸酯化合物（e）反應後合成。

爲了對本發明所使用的聚胺基甲酸乙酯賦予自由基聚合性及陽離子聚合性之目的所使用之單羥基化合物（d），只要是具有自由基聚合性雙鍵之化合物即可，可列舉 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、環己烷二甲醇單（甲基）丙烯酸酯、該各（甲基）丙烯酸酯的己內酯或氧化烯加成物、丙三醇二（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、烯丙基醇、烯丙氧基乙醇等。此外，只要是含有羧酸之化合物即可，可列舉乙醇酸、羥基三甲基乙酸等。

此等的單羥基化合物，可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用，此外，此等的化合物中，以 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、烯丙基醇、乙醇酸、羥基三甲基乙酸較

佳，更佳爲 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯。

此外，爲了使本發明所使用的聚胺基甲酸乙酯末端的異氰酸酯基的殘基的影響消失之目的所使用的單羥基化合物（d），上述單羥基化合物之外，可列舉甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、sec-丁醇、t-丁醇、戊醇、己醇、辛醇等。

該單異氰酸酯化合物（e），具有自由基雙鍵者，可列舉（甲基）丙烯醯基氧基乙基異氰酸酯、對二異氰酸酯化合物之 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、環己烷二甲醇單（甲基）丙烯酸酯、該各（甲基）丙烯酸酯的己內酯或氧化烯加成物、丙三醇二（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、烯丙基醇、烯丙氧基乙醇的單加成物等。

此外，爲了使末端的羥基的殘基的影響消失之目的所使用的單異氰酸酯化合物，可列舉苯基異氰酸酯、己基異氰酸酯、十二烷基異氰酸酯等。

＜含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）＞

本發明所使用的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的數平均分子量，1,000~100,000 爲佳，3,000~50,000 爲更佳，此處，分子量係使用凝膠滲透色譜法所測量的聚苯乙烯換算之值，分子量低於 1,000，則會損及硬化膜的硬

度、可撓性、及強度，超過 100,000，除了對溶劑的聚胺基甲酸乙酯的溶解性變低之外，即使溶解其黏度亦變過高，故在使用方面會有很大的限制。

本說明書中，在未特別規定下，GPC 的測量條件如下述。

裝置名稱：日本分光（股）製 HPLC 裝置 HSS-2000

管柱：Shodex 管柱 LF-804

移動相：四氫呋喃

流速：1.0mL/min

檢測器：日本分光（股）製 RI-2031 Plus

溫度：40.0℃

試樣量：Sample loop 100μl

試樣濃度：調製成 0.1wt%前後

該含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的酸值爲 5~120 mgKOH/g 爲佳，10~70 mgKOH/g 爲更佳。酸值低於 5 mgKOH/g，則會有與環氧樹脂等的其他的硬化性樹脂之反應性降低、損及耐熱性之情況，超過 120 mgKOH/g 則會有硬化膜過度變硬且脆之情況。

此外，本說明書中，樹脂的酸值係藉由以下的方法所測量之值。

100ml 三角燒瓶中，加入用精密天平所精秤之約 0.2g 的試樣，於其中加入乙醇/甲苯=1/2（重量比）的混合溶劑 10ml 後溶解，而且，於此容器中添加 1~3 滴之酚酞乙醇溶液作爲指示劑，充分攪拌至試樣均勻爲止，將其以 0.1N

氫氧化鉀-乙醇溶液進行滴定，將指示劑的微紅色持續 30 秒時，定爲中和的終點，將由此結果使用下述計算式所得到的值，定爲樹脂的酸值。

酸值：（mgKOH/g）=[B×f×5.611]/S

B：0.05N 氫氧化鉀-乙醇溶液的使用量（ml）

f：0.05N 氫氧化鉀-乙醇溶液的修正係數

S：試樣的採集量（g）

再者，如方法 3~4 使 I 群及 II 群的多元醇化合物分別反應時，在含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的製造途中所得到的 2 種的胺基甲酸乙酯樹脂的酸值或分子量不一定要相同，可在上述範圍內進行改變。

此外，藉由方法 3 製造嵌段聚胺基甲酸乙酯的形態的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）時，含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的酸值如上述，但此製造途中可得到的 2 種的胺基甲酸乙酯樹脂（異氰酸酯基末端胺基甲酸乙酯樹脂及羥基末端胺基甲酸乙酯樹脂）其中一方的酸值可低於 5 mgKOH/g，亦可超過 120 mgKOH/g。

本發明所使用的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A），可藉由在如二丁基錫二月桂酸酯之習知的胺基甲酸乙酯化觸媒的存在下或不存在下，使用適當的有機溶劑，使該聚異氰酸酯化合物（a）、該多元醇化合物（b）、該含有羧基之二羥基化合物（c），及必要時的該單羥基化合物（d）或該單異氰酸酯化合物（e）進行反應而合成，但在無觸媒下使其反應，較可提高最終之作爲硬化膜的實際使

用時的物性值。

該有機溶劑，只要是與異氰酸酯的反應性低者即可使用，未含胺等的鹼性官能基，沸點爲 110℃以上，較佳爲200℃以上之溶劑較佳。如此的溶劑，可列舉例如甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、環己烷、異佛爾酮、二乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、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、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯、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、γ-丁內酯、二甲基亞碸、氯仿及二氯甲烷等。

再者，考量所生成的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的溶解性低之有機溶劑較不佳，及在電子材料用途中將聚胺基甲酸乙酯作爲墨水的原料，則其中又以丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、γ-丁內酯等特別佳。

對於原料的添加順序並沒有特別的限制，但一般先添加上述多元醇化合物（b）及該含有羧基之二羥基化合物（c），溶解於溶劑後，於 20~150℃，更佳爲 60~120℃，邊滴定邊加入聚異氰酸酯化合物（a），然後，於 30~160℃，更佳爲 50℃~130℃使此等反應。

原料的添加莫耳比，依目的物之聚胺基甲酸乙酯的分子量及酸值進行調整，但在聚胺基甲酸乙酯中導入該單羥

基化合物（d）時，爲了使聚胺基甲酸乙酯分子的末端成爲異氰酸酯基，必須使用比該多元醇化合物（b）及該含有羧基之二羥基化合物（c）更過量（使異氰酸酯基比羥基的合計更過量）的聚異氰酸酯化合物（a）。

具體而言，此等的添加莫耳比，係聚異氰酸酯化合物（a）：多元醇化合物（b）＋含有羧基之二羥基化合物（c）爲 0.5~1.5：1，較佳爲 0.8~1.2：1。

此外，多元醇化合物（b）：含有羧基之二羥基化合物（c）爲 1：0.1~30，較佳爲 1：0.3~10。

使用單羥基化合物（d）時，使用比（多元醇化合物（b）＋含有羧基之二羥基化合物（c））的莫耳數更過量的聚異氰酸酯化合物（a）的莫耳數，相對於 NCO 基的過量莫耳數，使用 0.5 至 1.5 倍莫耳量的單羥基化合物（d）爲佳，使用 0.8~1.2 倍莫耳量更佳。

使用單異氰酸酯化合物（e）時，使用比聚異氰酸酯化合物（a）的莫耳數更過量的（多元醇化合物（b）＋含有羧基之二羥基化合物（c））的莫耳數，相對於羥基的過量莫耳數，使用 0.5 至 1.5 倍莫耳量爲佳，使用 0.8~1.2 倍莫耳量更佳。

爲了將該單羥基化合物（d）導入聚胺基甲酸乙酯，在多元醇化合物（b）與含有羧基之二羥基化合物（c）與該聚異氰酸酯化合物（a）的反應約結束時，爲了使聚胺基甲酸乙酯的兩末端上殘留的異氰酸酯基與該單羥基化合物（d）反應，在聚胺基甲酸乙酯的溶液中使單羥基化合

物（d）以 20~150℃、更佳爲以 70~120℃滴定，然後在保持在相同溫度下後結束反應。

爲了將該單異氰酸酯化合物（e）導入聚胺基甲酸乙酯中，在多元醇化合物（b）與含有羧基之二羥基化合物（c）與該聚異氰酸酯化合物（a）的反應約結束時，爲了使聚胺基甲酸乙酯的兩末端上殘留的羥基基與該單異氰酸酯化合物（e）反應，在聚胺基甲酸乙酯的溶液中使單異氰酸酯化合物（d）以 20~150℃、更佳爲 50~120℃滴定，然後在保持在相同溫度下後結束反應。

（B）硬化劑：

硬化劑（B），可選擇使該含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）硬化者，以環氧樹脂爲佳。

如此的環氧樹脂，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、溴化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、N-環氧丙基型環氧樹脂、雙酚 A 的酚醛清漆型環氧樹脂、螯合型環氧樹脂、乙二醛型環氧樹脂、含胺基之環氧樹脂、橡膠改性環氧樹脂、二環戊二烯苯酚型環氧樹脂、聚矽氧烷改性環氧樹脂、ε-己內酯改性環氧樹脂等，一分子中具有 2 個以上的環氧基之環氧化合物。

此外，爲了賦予難燃性，可使用在其結構中導入氯、溴等鹵素原子或磷等的原子之環氧化合物，而且亦可使用

雙酚 S 型環氧樹脂、二環氧丙基苯二甲酸酯樹脂、雜環環氧樹脂、聯二甲苯酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂及四環氧丙基二甲苯酚乙烷樹脂等。

環氧樹脂，使用 1 分子中具有 2 個環氧基之環氧化合物爲佳，惟，亦可併用 1 分子中僅具有 1 個環氧基之環氧化合物。

[熱硬化性樹脂組成物溶液]

本發明的熱硬化性樹脂組成物溶液，係含有該熱硬化性樹脂組成物、與（C）溶劑。

（C）溶劑：

本發明中，使用溶劑（C）爲佳，本發明的熱硬化性樹脂組成物，係溶解於溶劑（C）之形態爲佳，在該含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）的合成時所使用的溶劑中，本發明的熱硬化性樹脂組成物呈溶解狀態爲特佳。

其理由，可列舉在欲得到本發明的熱硬化性樹脂組成物時，不使用溶劑則很難將含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）分散於該組成物中。

此外，溶劑（C）若爲使用於含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的合成之溶劑，因爲不需要另外溶解含有羧基之胺基甲酸乙酯（A）之步驟，從經濟面的觀點而言爲佳。

溶劑（C），只要是可使該含有羧基之聚胺基甲酸乙

修正補充 年 月 日

酯（A）溶解之溶劑即可，並沒有特別的限制，但沸點爲30℃~400℃的溶劑爲佳，沸點爲 110℃~300℃的溶劑更佳。

此外，溶劑（C），沸點爲 110℃以上及未含有鹼性官能基之溶劑爲佳。

溶劑（C），可列舉甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、環己烷、異佛爾酮、二乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、卡必醇乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、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、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯、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、γ-丁內酯、二甲基亞碸、氯仿及二氯甲烷等。

使用此溶劑（C）時，其使用量較佳爲使含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A）的濃度（固體成份濃度）成爲10~90重量%，更佳爲成爲30~80重量%。

[皮膜形成材料]

本發明的皮膜形成材料，係含有該熱硬化性樹脂組成物、或該熱硬化性樹脂組成物溶液、與無機及/或有機的微粒（D）、或消泡劑（E）。

無機及/或有機的微粒（D），可使用習知者。

此外，其摻合量，依所選的含有羧基之聚胺基甲酸乙

酯（A）而不同，相對於樹脂組成物整體而言 5~40 重量%的範圍內較佳。

有機的微粒（有機填充劑），可列舉環氧樹脂粉末、三聚氰胺樹脂粉末、尿素樹脂粉末、鳥糞胺樹脂粉末、聚酯樹脂粉末、聚矽氧烷粉末等；無機的微粒（無機填充劑），可列舉二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、硫酸鋇、滑石、碳酸鈣、玻璃粉、石英粉等之無機填充劑。

消泡劑（E），可使用聚矽氧烷系消泡劑、非聚矽氧烷系消泡劑，特別是考量網版印刷時的泡捲入性或去泡性而使用，此外，亦可將此等以複數種併用，摻合量或摻合比率並無特別的限制，可考量網版印刷時的泡捲入性或去泡性而適時變更。例如聚矽氧烷系消泡劑，適合使用 KS-602A（信越化學工業股份有限公司製：商品名）、KS-66（信越化學工業股份有限公司製：商品名）、KS-603（信越化學工業股份有限公司製：商品名）、KS-608（信越化學工業股份有限公司製：商品名）、FA600（信越化學工業股份有限公司製：商品名）、BYK-A530（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）；非聚矽氧烷系消泡劑，適合使用 BYK-051（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）、BYK-052（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）、BYK-053（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）、BYK-055（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）、BYK-057（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）、BYK-354（BYK-Chemie 日本股份

有限公司製：商品名）、BYK-355（BYK-Chemie 日本股份有限公司製：商品名）等，其摻合量或摻合比並無特別的限制。

本發明的熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液或皮膜形成材料，可再含有硬化促進劑。

硬化促進劑，可列舉咪唑衍生物（例如四國化成工業（股）製、2MZ、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ 等）；

甲基胍胺、苯並鳥糞胺等鳥糞胺類；

二胺二苯基甲烷、m-苯二胺、m-苯二甲胺（m-xylenediamine）、二胺基二苯基碸、二氰基二醯胺、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多鹼基醯肼等之聚胺類；

此等的有機酸鹽及/或環氧加成物；

三氟化硼之胺錯合物；

乙基二胺基-S-三嗪、2,4-二胺基-S-三嗪、2,4-二胺基-6-二甲苯基-S-三嗪等之三嗪衍生物類；

三甲基胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛基胺、N-苄基二甲基胺、吡啶、N-甲基嗎啉、六（N-甲基）三聚氰胺、2,4,6-參（二甲基胺基苯酚）、四甲基胍、m-胺基苯酚等之胺類；

聚乙烯苯酚、聚乙烯苯酚溴化物、苯酚酚醛清漆樹

脂、烷基苯酚酚醛清漆樹脂等之聚酚類；

三丁基膦、三苯基膦、參-2-氰基乙基膦等之有機膦類；

三-n-丁基（2,5-二羥基苯基）鏻溴化物、十六烷基三丁基鏻氯化物等之鏻鹽類；

苄基三甲基銨氯化物、苯基三丁基銨氯化物等之4級銨鹽類；

該多元酸酐；

二苯基碘鎓四氟硼酸酯、三苯基銃六氟銻酸酯、2,4,6-三苯基噻喃鎓（thiopyrylium）六氟磷酸酯、CIBA-GEIGY公司製之IRGACURE261、旭電化（股）製之奧普瑪SP-170等之光陽離子聚合觸媒；

苯乙烯-馬來酸酐樹脂；

苯基異氰酸酯與二甲基胺之等莫耳反應物、或甲苯撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等之有機聚異氰酸酯與二甲基胺之等莫耳反應物

等習知慣用之硬化劑類或硬化促進劑類。

本發明之熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液或皮膜形成材料，可再摻合習知的各種添加劑，例如玻璃纖維、碳纖維、氮化硼纖維等之纖維強化材，氧化鈦、氧化鋅、碳黑、鐵黑、有機顏料、有機染料等之著色劑，受阻酚系化合物、磷系化合物、受阻胺系化合物等之抗氧化劑，苯並三唑系化合物、二苯甲酮系化合物等之紫外線吸收劑等。

此外，配合用途可添加・混合黏度調整劑、難燃劑、抗菌劑、防黴劑、抗老化劑、抗靜電劑、可塑劑、滑劑、發泡劑等。

各成份可使用混合機，例如分散機、捏合機、3 輥研磨機、珠磨機、均漿機等進行溶解或分散。

[熱硬化性樹脂組成物的硬化方法]

使本發明的熱硬化性樹脂組成物硬化，可使用將含有羧基之聚胺基甲酸乙酯（A），必要時再摻合溶劑（C）、無機及/或有機的微粒（D）、消泡劑（E）、硬化促進劑等後混練，再加入硬化劑（B）後調製成的組成物（以下亦稱爲「皮膜形成材料」或「保護膜劑」），藉由網版印刷等塗佈於基材上後，進行乾燥・加熱等之硬化方法。藉由如此的硬化方法，可得到基材上之表面保護膜。

如此作法後，由本發明的熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液或皮膜形成材料所得到的本發明之硬化物，具有優異的高溫黏著性、與基材的密著性、低翹曲性、可撓性、耐鍍性、耐焊熱性、電絕緣的長期信賴性。

【實施方式】

[實施例]

以下列舉實施例說明本發明，但本發明並非侷限於此等實施例。

＜藉由上述方法 1 製造含有羧基之聚胺基甲酸乙酯＞

[合成例 1-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲 I 群的多元醇化合物之 C-1015N（股份有限公司 KURARAY 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）660.6g、

作爲 II 群的多元醇化合物之 G-1000（日本曹達股份有限公司製、兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548）73.39g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）138.4g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份有限公司製）1303g，

以 90℃ 溶解該 2,2-二羥甲基丁酸。

將反應液的溫度下降至 70℃，藉由滴定漏斗，用 30 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯 W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司）437.3g，滴定結束後，以 80℃ 反應 1 小時，接著以 100℃ 反應 1 小時，接著以 120℃ 反應 2 小時，藉由 IR 確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）5g，再以 120℃ 進行反應 1.5 小時。

將所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 13800，其固體成份的酸值爲 40.2 mgKOH/g。

[合成例 1-2~1-12]

除了使用如表-1 中所表示的組成及摻合量以外，其餘與合成例 1-1 相同作法，合成含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，此等的物理性值列示於表-1。

＜藉由上述方法 2 製造含有羧基之聚胺基甲酸乙酯＞

[合成例 2-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲 II 群的多元醇化合物之 G-1000（日本曹達股份有限公司製、兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548）73.39g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）38.4g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份有限公司製）1000g，

以 90℃ 溶解該 2,2-二羥甲基丁酸。

將反應液的溫度下降至 70℃，藉由滴定漏斗，用 30 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司）437.3g，滴定結束後，以 80℃ 反應 1 小時，接著以 100℃ 反應 2 小時。

使用 GPC 追蹤反應，確認分子量變化約消失後，將溫度下限至 70℃，藉由固體漏斗，再添加 2,2-二羥甲基丁

酸（日本化成股份有限公司製）100g，30分鐘後滴定將作爲I群的多元醇化合物之C-1015N（股份有限公司KURARAY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）660.6g溶解於303g的二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL化學股份有限公司製）之溶液。然後，昇溫至100℃反應1小時後，以120℃進行3小時反應，確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）5g，再以120℃進行反應1.5小時。

將所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲16800，其固體成份的酸值爲38.4 mgKOH/g。

[合成例2-2]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲II群的多元醇化合物之KF-6001（信越化學工業股份有限公司製、兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量1840）55.2g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）51.1g、及

作爲溶劑之γ-丁內酯（三菱化學股份有限公司製）421.2g，

以100℃溶解該2,2-二羥甲基丁酸，將反應液的溫度下降至90℃，藉由滴定漏斗，用5分鐘滴定作爲聚異氰酸

酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製）317.3g，滴定結束後，以 110℃反應 2 小時。

使用 GPC 追蹤反應，確認分子量變化約消失後，將溫度下限至 90℃，將 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）51.1g 及 I 群的多元醇化合物之 C-1090（股份有限公司 KURARAY 製、聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比：1,6-己二醇：3-甲基-1,5-戊二醇=10：90、分子量 992）472.8g 溶解於 544g 的 γ-丁內酯（三菱化學股份有限公司製）之溶液，經由滴定漏斗滴定。然後，昇溫至 110℃進行 4 小時反應後，確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）5g，再以 120℃進行 1.5 小時反應。

將所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 8000，其固體成份的酸值爲 39.8 mgKOH/g。

[合成例 2-3]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲 II 群的多元醇化合物之 G-1000（日本曹達股份有限公司製、兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548）307.8g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）51.9g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份

有限公司製製）1089g，

以 100℃ 溶解該 2,2-二羥甲基丁酸。

將反應液的溫度下降至 90℃，藉由滴定漏斗，用 5 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司）335.7g，滴定結束後，以 110℃ 反應 2 小時。

使用 GPC 追蹤反應，確認分子量變化約消失後，將溫度下限至 90℃，再添加 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）62.1g 及 I 群的多元醇化合物之 PTMG-1000（三菱化學股份有限公司製、聚醚多元醇：聚四甲二醇、分子量 1014）311.0g 後，然後，昇溫至 110℃ 進行 4 小時反應後，確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）5g，再以 120℃ 進行 1.5 小時反應。

將所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 12000，其固體成份的酸值爲 39.9 mgKOH/g。

＜藉由上述方法 3 製造含有羧基之聚胺基甲酸乙酯＞

（末端異氰酸酯基聚胺基甲酸乙酯的合成）

[合成例 3-1-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲 I 群的多元醇化合物之 C-1090（股份有限公司 KURARAY 製、聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比：1,6-己

二醇：3-甲基-1,5-戊二醇=10：90、分子量992）683.8g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）132.5g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份有限公司製）1254g，

以 90℃ 溶解該 2,2-二羥甲基丁酸。

將反應液的溫度下降至 70℃，藉由滴定漏斗，用 30 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司）437.3g，滴定結束後，以 80℃ 反應 1 小時，接著以 100℃ 反應 1 小時，接著以 110℃ 反應 2 小時，取出反應液，由所裝入的莫耳比計算之聚胺基甲酸乙酯 1g 中的殘留異氰酸酯基量爲 0.133mmol/g。

[合成例 3-1-2~3-1-5]

除了如表-2 中所表示的組成及摻合量以外，其餘與合成例 3-1-1 相同作法，合成末端異氰酸酯基聚胺基甲酸乙酯，所合成的末端異氰酸酯基聚胺基甲酸乙酯之物理性值示於表-2。

（末端羥基聚胺基甲酸乙酯的合成）

[合成例 3-2-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲 II 群的多元醇化合物之 G-1000（日本曹達股份

有限公司製、兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548）721.7g、及

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）116.1g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份有限公司製）1100g，

以 90℃溶解該 2,2-二羥甲基丁酸。

將反應液的溫度下降至 70℃，藉由滴定漏斗，用 30 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製）262.4g，滴定結束後，以 80℃反應 1 小時，接著以 100℃反應 1 小時，接著以 110℃反應 2 小時，取出反應液，由所裝入的莫耳比計算之聚胺基甲酸乙酯 1g 中的殘留羥基量爲 0.454mmol/g。

[合成例 3-2-2~3-2-4]

除了使用如表-3 中所表示的組成及摻合量以外，其餘與合成例 3-2-1 相同作法，合成末端羥基聚胺基甲酸乙酯，所合成的末端羥基聚胺基甲酸乙酯之物理性值列示於表-3。

[合成例 3-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

合成例 3-1-1 所合成的末端異氰酸酯聚胺基甲酸乙酯

200g、及合成例 3-2-1 所合成的末端羥基化聚胺基甲酸乙酯 58.6g，以 120℃反應 5 小時，確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）5g，再以 120℃進行 1.5 小時反應。

將所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 12100，其固體成份的酸值爲 42.7 mgKOH/g。

[合成例 3-2~3-5]

除了使用如表-4 中所表示的組成及摻合量以外，其餘與合成例 3-1 相同作法，合成含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，所合成的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯之物理性值列示於表-4。

＜藉由上述方法 4 製造含有羧基之胺基甲酸乙酯＞

（I 群多元醇化合物爲底的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯）

[合成例 4-1-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲聚碳酸酯二醇之 C-1015N（股份有限公司 KURARAY 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）805.4g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）104.2g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份

有限公司製）1307g，

以 90℃溶解所有的原料。

將反應液的溫度下降至 70℃，藉由滴定漏斗，用 30 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司）403.6g，滴定結束後，以 80℃反應 1 小時，接著以 100℃反應 1 小時，接著以 120℃反應 2 小時，確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）5.7g，再以 125℃進行 1.5 小時反應。

將所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 12100，其固體成份的酸值爲 30.1 mgKOH/g。

[合成例 4-1-2~4-1-10]

除了使用如表-5 中所表示的組成及摻合量以外，其餘與合成例 4-1-1 相同作法，合成 I 群多元醇爲底的之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，此等的物理性值列示於表-5。

（II 群多元醇化合物的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯）

[合成例 4-2-1]

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中，裝入

作爲聚丁二烯二醇之 G-1000（日本曹達股份有限公司製）704.0g、

作爲含有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁酸

（日本化成股份有限公司製）148.2g、及

作爲溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（DICEL 化學股份有限公司製）1293g，

以 90℃ 溶解所有的原料。

將反應液的溫度下降至 70℃，藉由滴定漏斗，用 30 分鐘滴定作爲聚異氰酸酯之帝摩魯-W（住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製）423.1g，滴定結束後，以 80℃反應 1 小時，接著以 100℃反應 1 小時，接著以 120℃反應 2 小時，確認異氰酸酯大約消失後，滴定異丁醇（和光純藥股份有限公司）6.0g，再以 125℃進行 2 小時反應。

將所得到的含有羧基之胺基甲酸乙酯的數平均分子量爲 14200，其固體成份的酸值爲 49.8 mgKOH/g。

[合成例 4-2-2~4-2-7]

除了使用如表-6 中所表示的組成及摻合量以外，其餘與合成例 4-1-2 相同作法，合成 II 群多元醇化合物爲底的之含有羧基之聚胺基甲酸乙酯，此等的物理性值列示於表-6。

[評估作爲保護膜用熱硬化性樹脂組成物]

＜皮膜形成材料的調製＞

[實施例 1]

將合成例 1-1 所得到的含有羧基之聚胺基甲酸乙酯溶

液（固體成份濃度 50 質量%、酸值 40.2 mg-KOH/g）100g、

EPIKOTE834（日本環氧樹脂股份有限公司、環氧當量 245）9.63g、

三聚氰胺 1g、

AEROSIL R-974（日本 AEROSIL 股份有限公司）5.0g、及

作爲消泡劑之 KS-66（信越化學工業股份有限公司製）0.75g 混合，使用三輥研磨機（股份有限公司小平製作所製、型式 RIII-1 RM-2）進行混練，調製熱硬化性樹脂組成物。

[實施例 2~15]

除了使用如表-7 所示的組成及摻合量以外，其餘與實施例 1 相同作法，調製熱硬化性樹脂組成物。

[比較例 1~2]

除了如表-7 所示的組成及摻合量以外，其餘與實施例 1 相同作法，調製熱硬化性樹脂組成物。

＜硬化物的評估＞

將實施例 1 所調製的熱硬化性樹脂組成物，使用#100 網眼聚酯版，藉由網版印刷，塗佈於基材，以下述條件，進行評估關於高溫黏著性、密著性、翹曲性、可撓性、耐

鍍性、耐焊熱性及長期信賴性，結果列示於表-7。

[高溫黏著性]

使用 75μm 厚的聚醯亞胺薄膜[KAPTON（註冊商標）300H、東麗・杜邦（股）製]作爲基材，將網版印刷後的薄膜以 80℃乾燥 30 分鐘後，以 120℃進行 90 分鐘熱硬化，將熱硬化後的薄膜，切成一邊爲 2cm 的正方形，使光阻面（亦即，表面保護膜面）向上，放置在預熱的熱板上。

該表面保護膜（光阻）上，依序放置底面積爲 1.8cm^2 正方形之聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜、及 18g 的錘，用所定的溫度加熱 1 分鐘，評估 PET 薄膜與光阻是否黏著。

PET 薄膜與光阻黏著時的溫度列示於表-7，再者，即使 100℃亦未黏著時，標示 100℃以上（＞100℃）。

[密著性]

使用 75μm 厚的聚醯亞胺薄膜[KAPTON（註冊商標）300H、東麗・杜邦（股）製]作爲基材，將網版印刷後的薄膜以 80℃乾燥 30 分鐘後，以 150℃進行 1 小時熱硬化，將熱硬化後的薄膜，依據 JISK5600 進行橫切試驗。

[翹曲性]

使用 25μm 厚的聚醯亞胺薄膜[KAPTON（註冊商標）300H、東麗・杜邦（股）製]作爲基材，將網版印刷後的薄膜以 80℃乾燥 30 分鐘後，以 150℃進行 1 小時熱硬化，將熱硬化後的薄膜，切割出直徑 50mm 的圓形，將印刷面朝上放置後依下述基準評估。

○：最大的翹曲高度爲低於 5mm

×：最大的翹曲高度爲 5mm 以上

[可撓性]

使用 25μm 厚的聚醯亞胺薄膜[KAPTON（註冊商標）100H、東麗・杜邦（股）製]作爲基材，將網版印刷後的薄膜以 80℃乾燥 30 分鐘後，以 150℃進行 1 小時熱硬化，將經塗佈・熱硬化阻焊劑之聚醯亞胺薄膜，以塗佈面爲外側折彎 180°後觀察是否有硬化膜的白化，依下述基準評估可撓性。

○：無硬化膜的白化。

×：硬化膜白化，或產生龜裂。

[耐鍍性]

使用將由銅箔（厚度 35μm）單面層合聚醯亞胺薄膜（厚度 50μm）所成的印刷基板[UPISEL（註冊商標）N、宇部興產（股）製]，用酸性脫脂劑 AC-401 洗淨，水洗後以 70℃乾燥 3 分鐘者，作爲基板。網版印刷後，將熱硬化性樹脂組成物以 80℃乾燥 30 分鐘後，以 150℃進行 1 小

時熱硬化，水洗後，於 23℃的酸脫脂劑 ICP CLEAN91 中浸漬 1 分鐘，水洗後於 23℃的 10%硫酸水溶液中浸漬 1 分鐘後水洗。將洗淨後的基板於 70℃的鍍錫液（TINPOSIT LT-34、ROHM AND HAAS 公司製）中浸漬 3 分鐘，水洗後於 70℃的溫水中浸漬 3 分鐘，將鍍敷後的基板以 120℃熱處理 2 小時後，目視觀察硬化膜，依以下基準評估耐鍍性。

○：皆未發生硬化膜的變色、鍍敷潛入。

△：發生鍍敷潛入、但未發生硬化膜的變色。

×：發生硬化膜的變色或鍍敷潛入。

[耐焊熱性]

依 JIS・C-6481 的試驗法，評估耐焊熱性。使用將由銅箔（厚度 35μm）單面層合聚醯亞胺薄膜（厚度 50μm）所成的印刷基板[UPISEL（註冊商標）N、宇部興產（股）製]，用 1%硫酸水溶液洗淨，水洗後，用空氣流乾燥者，作爲基板。印刷後，將熱硬化性樹脂組成物以 80℃乾燥 30 分鐘後，以 150℃進行 1 小時熱硬化，將經塗佈・熱硬化熱硬化性樹脂組成物的基板於 260℃的焊浴中漂浮 10 秒，目視觀察硬化膜，依以下基準評估耐焊熱性。

○：皆未發生硬化膜膨脹、焊劑潛入。

×：發生硬化膜膨脹或焊劑潛入。

[電絕緣的長期信賴性]

使用可撓性的貼銅層合板（（商品名：UPISEL-N BE1310（等級名稱）、宇部興產（股）製）經蝕刻的梳形基板（銅配線寬/銅配線間寬=50μm/50μm）作爲基板。網版印刷後，將熱硬化性樹脂組成物以80℃乾燥30分鐘後，將此基板，以150℃進行1小時熱硬化，在85℃、相對濕度85%的氣體環境下，外加100V的偏壓電壓後放置1000小時，依以下基準評估電絕緣性。

○：皆未發生遷移、絕緣電阻值的降低。

×：在1000小時以下發生遷移或絕緣電阻值的降低。

表-1

原料				合成例											
分類	商品名	內容		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
I群	C-1015N	股份有限公司 KURARAY 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	裝入重量(g)	660.6	539.8	480.2	660.9								
	C-1065N	股份有限公司 KURARAY 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							624.3						
	C-1090	股份有限公司 KURARAY 製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-己二醇:3-甲基-1,5-戊二醇=10:90、分子量 992													
	PCDL T4691	旭化成化學股份有限公司製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,4-丁二醇:1,6-己二醇=90:10、分子量 1033						573.4						619.8	
	UM-CARB90 (3/1)	宇部興產股份有限公司製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-己二醇:1,4-環己烷二甲醇=25:75、分子量 907													254.3
	KYOWABALL 1000BA	協和發酵化學股份有限公司製,聚酯多元醇:丁基乙基丙二醇與己二酸的聚酯、分子量 1039								436.4					
	KURARAY POLYOL P-2030	股份有限公司 KURARAY 製,聚酯多元醇、原料:3-甲基-1,5-戊二醇+間苯二甲酸、分子量 2094													
	PTMG 1000	三菱化學股份有限公司製,聚醚多元醇:聚四甲二醇、分子量 1014													
	PTXG-1000	旭化成纖維股份有限公司製,聚醚多元醇:1,4-丁二醇+新戊二醇共聚物、分子量 1017									488.2	508.3	610.6		
II群	G-1000	日本曹達股份有限公司製,兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548		73.4				61.6						77.2	369.6
	GI-1000	日本曹達股份有限公司製,氫化兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1729			120.8										
	Poly bd R-15HT	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚丁二烯(1,4-骨架 80%)、分子量 1105							66.3			56.1			
	Poly IP	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚異戊二烯、分子量 2439											73.0		
	SOVERMOL 908	購自 COGNIS 日本公司之氫化二聚物二醇、分子量 537				137.1				131.5					
	X-22-160AS	信越化學工業股份有限公司製、兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 976					12.5								
	KF-6001	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 1840									110.4				
含有羧基之二醇	二羥甲基丁酸			138.4	126.5	134.7	130.4	110.3		108.6	108.5	109.0	120.9		116.9
	二羥甲基丙酸								123.4					102.4	
聚異氰酸酯	帝摩魯-W	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,伸甲基雙(環己基異氰酸酯)		437.3	389.3	501.1	411.8	279.1		333.7	306.8	339.8			345.1
	帝摩魯-I	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,異佛爾酮二異氰酸酯											325.0		
	TAKENATE600	三井武田化學股份有限公司製,環己烷-1,3-二伸甲基二異氰酸酯													
	COSMONATE PH	三井武田化學股份有限公司製,二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)							475.5						
	COSMONATE -80	三井武田化學股份有限公司製,甲苯撐二異氰酸酯(TDI)(2,4-:2,6-=80:20)												262.7	
單羥基化合物	異丁醇	和光純藥股份有限公司製試藥特級		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				5.0	5.0		5.0
	HEA	大阪有機工業股份有限公司製,2-羥基乙基丙烯酸酯												12.3	
	CHDMMA	日本化成股份有限公司製,1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯							4.0						
單異氰酸酯化合物	MOI	昭和電工股份有限公司製,2-異氰酸酯乙基甲基丙烯酸酯								18.6	18.6				
	AOI	昭和電工股份有限公司製,2-異氰酸酯乙基丙烯酸酯													
溶劑	二乙二醇乙基醚乙酸酯	DAICEL 股份有限公司製		1303	1190	1270			1293	1029	1028	1064.6	1146		1106
	γ-丁內酯	三菱化學股份有限公司製					1231	1044						1075	
物理性值		數平均分子量		1.38E+0.4	1.13E+0.4	1.12E+0.4	1.23E+0.4	1.08E+0.4	9.50E+0.3	9.50E+0.3	8.43E+0.3	9.40E+0.3	9.50E+0.3	1.08E+0.4	9.05E+0.3
		酸值 mgKOH/g		40.2	40.1	40.3	39.7	40.1	39.9	39.8	39.8	40.2	40.1	39.8	39.9

表-2

原料				合成例				
分類	商品名	內容		3-1-1	3-1-2	3-1-3	3-1-4	3-1-5
I 群	C-1015N	股份有限公司 KURARAY 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	裝入重量(g)					636.2
	C-1065N	股份有限公司 KURARAY 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						
	C-1090	股份有限公司 KURARAY 製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-己二醇:3-甲基-1,5-戊二醇=10:90、分子量 992		683.8				
	PCDL T4691	旭化成化學股份有限公司製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,4-丁二醇:1,6-己二醇=90:10、分子量 1033						
	UM-CARB90 (3/1)	宇部興產股份有限公司製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-已二醇:1,4-環己烷二甲醇=25:75、分子量 907						
	KYOWABALL 1000BA	協和發酵化學股份有限公司製,聚酯多元醇:丁基乙基丙二醇與己二酸的聚酯、分子量 1039						
	KURARAY POLYOL P-2030	股份有限公司 KURARAY 製,聚酯多元醇、原料:3-甲基-1,5-戊二醇+間苯二甲酸、分子量 2094						
	PTMG 1000	三菱化學股份有限公司製,聚醚多元醇:聚四甲二醇、分子量 1014						
	PTXG -1000	旭化成纖維股份有限公司製、聚醚多元醇:1,4-丁二醇+新戊二醇共聚物、分子量 1017						
II 群	G-1000	日本曹達股份有限公司製,兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548			92.3		37.0	
	GI-1000	日本曹達股份有限公司製,氫化兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1729				103.7		
	Poly bd R-15HT	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚丁二烯(1,4-骨架 80%)、分子量 1105						
	Poly IP	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚異戊二烯、分子量 2439						
	SOVERMOL 908	購自 COGNIS 日本公司之氫化二聚物二醇、分子量 537						
	X-22-160AS	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 976						
	KF-6001	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 1840						
含有羧基之二醇	二羥甲基丁酸			132.5	20.1	20.1	6.3	124.6
	二羥甲基丙酸							
聚異氰酸酯	帝摩魯-W	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,伸甲基雙(環已基異氰酸酯)		437.3	68.9	68.9	26.1	490.7
	帝摩魯-I	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,異佛爾酮二異氰酸酯						
	TAKENATE600	三井武田化學股份有限公司製,環己烷-1,3-二伸甲基二異氰酸酯						
溶劑	二乙二醇乙基醚乙酸酯	DAICEL 股份有限公司製		1254	181	192	70	
	γ-丁內酯	三菱化學股份有限公司製						1254
末端異氰酸酯(計算值)mmol/g				0.133	0.579	0.545	0.517	0.295

表-3

原料				合成例			
分類	商品名	內容		3-2-1	3-2-2	3-2-3	3-2-4
I群	C-1015N	股份有限公司 KURARAY 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	添加重量(g)		717.2	607.3	
	C-1065N	股份有限公司 KURARAY 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					
	C-1090	股份有限公司 KURARAY 製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-己二醇:3-甲基-1,5-戊二醇=10:90、分子量 992					
	PCDL T4691	旭化成化學股份有限公司製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,4-丁二醇:1,6-己二醇=90:10、分子量 1033					
	UM-CARB90 (3/1)	宇部興產股份有限公司製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-已二醇:1,4-環己烷二甲醇=25:75、分子量 907					
	KYOWABALL 1000BA	協和發酵化學股份有限公司製,聚酯多元醇:丁基乙基丙二醇與己二酸的聚酯、分子量 1039					
	KURARAY POLYOL P-2030	股份有限公司 KURARAY 製,聚酯多元醇、原料:3-甲基-1,5-戊二醇＋間苯二甲酸、分子量 2094					
	PTMG 1000	三菱化學股份有限公司製,聚醚多元醇:聚四甲二醇、分子量 1014					
	PTXG -1000	旭化成纖維股份有限公司製,聚醚多元醇:1,4-丁二醇＋新戊二醇共聚物、分子量 1017					
II群	G-1000	日本曹達股份有限公司製,兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548		721.7			769.5
	GI-1000	日本曹達股份有限公司製,氫化兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1729					
	Poly bd R-15HT	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚丁二烯(1,4-骨架 80%)、分子量 1105					
	Poly IP	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚異戊二烯、分子量 2439					
	艾保魯	出光興產股份有限公司製,氫化兩末端羥基化聚異戊二烯、分子量 2247					
	SOVERMOL 908	購自 COGNIS 日本公司之氫化二聚物二醇、分子量 537					
	X-22-160AS	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 976					
	KF-6001	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 1840					
含有羧基之二醇	二羥甲基丁酸			116.1	133.3	103.7	118.4
	二羥甲基丙酸						
聚異氰酸酯	帝摩魯-W	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,伸甲基雙(環己基異氰酸酯)		262.4	409.7	279.2	
	帝摩魯-I	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,異佛爾酮二異氰酸酯					
	NBDI						
	TAKENATE600	三井武田化學股份有限公司製,環己烷-1,3-二伸甲基二異氰酸酯					201.3
溶劑	二乙二醇乙基醚乙酸酯	DAICEL 股份有限公司製		1100		991.1	1093
	γ-丁內酯	三菱化學股份有限公司製			1260		
末端羥基(計算值)mmol/g				0.454	0.130	0.537	0.468

表-4

內容		官能基濃度計算值 mmol/g	合成例				
			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
異氰酸酯末端	合成例 3-1-1	0.133	200				
	合成例 3-1-2	0.579		112.6			
	合成例 3-1-3	0.545			119.6		
	合成例 3-1-4	0.517					20
	合成例 3-1-5	0.295					200
羥基末端	合成例 3-2-1	0.454	58.6				
	合成例 3-2-2	0.13		500	500		
	合成例 3-2-3	0.537				200	
	合成例 3-2-4	0.468				20	
多元醇	C-1015N						
	G-1000						
	DMBA (2,2-二羥甲基丁酸)						10.3
聚異氰酸酯	帝摩魯-W					7.6	
	TAKENATE600						
單羥基化合物	異丁醇		5	5	5	2	2
物理性值	數平均分子量		8.90E+03	1.09E+04	9.30E+03	9.10E+03	9.70E+03
	酸值 mgKOH/g		42.7	40.4	40.3	36.5	68.9

表-5

原料				合成例									
分類	商品名	內容		4-1-1	4-1-2	4-1-3	4-1-4	4-1-5	4-1-6	4-1-7	4-1-8	4-1-9	4-1-10
I 群	C-1015N	股份有限公司 KURARAY 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	添加重量(g)	805.4				763.6					
	C-1065N	股份有限公司 KURARAY 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				851.0							
	C-1090	股份有限公司 KURARAY 製,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-己二醇:3-甲基-1,5-戊二醇=10:90、分子量 992							595.2				
	PCDL T4691	旭化成化學股份有限公司,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,4-丁二醇:1,6-己二醇=90:10、分子量 1033			865.1								
	UM-CARB90 (3/1)	宇部興產股份有限公司,聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比:1,6-已二醇:1,4-環已烷二甲醇=25:75、分子量 907					548.2						
	KYOWABALL 1000BA	協和發酵化學股份有限公司製,聚酯多元醇:丁基乙基丙二醇與己二酸的聚酯、分子量 1039											623.4
	KURARAY POLYOL P-2030	股份有限公司 KURARAY 製,聚酯多元醇、原料:3-甲基-1,5-戊二醇＋間苯二甲酸、分子量 2094								879.5			
	PTMG 1000	三菱化學股份有限公司製,聚醚多元醇:聚四甲二醇、分子量 1014									808.4		
	PTXG -1000	旭化成纖維股份有限公司製,聚醚多元醇:1,4-丁二醇＋新戊二醇共聚物、分子量 1017										610.2	
含有羧基之二醇	二羥甲基丁酸			104.2	87.7		103.8	130.4	102.2	104.9	106.7	115.6	115.6
	二羥甲基丙酸					112.4							
聚異氰酸酯	帝摩魯-W	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,伸甲基雙(環已基異氰酸酯)		403.6	374.0	392.1	343.2					362.0	
	帝摩魯-I	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,異佛爾酮二異氰酸酯									293.4		
	NBDI	三井化學 FINE 股份有限公司製,降冰片烷二異氰酸酯							266.0				
	TAKENATE600	三井武田化學股份有限公司製,環已烷-1,3-二伸甲基二異氰酸酯						327.6					
	COSMONATE PH	三井武田化學股份有限公司製,二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)								312.3			345.3
單羥基化合物	異丁醇	和光純藥股份有限公司製試藥特級		5.7	5.3	5.2	4.8	5.8	5		5	5	5
	CHDMMA	日本化成股份有限公司製,1,4-環已烷二甲醇單丙烯酸酯								2.38			
溶劑	二乙二醇乙基醚乙酸酯	DAICEL 股份有限公司製		1307		1172	1014	1236		1321	1014		1089
	γ-丁內酯	三菱化學股份有限公司製			1321				969			1093	
物理性值		數平均分子量		1.21E+04	1.44E+04	1.11E+04	9.86E+03	1.26E+04	1.31E+04	8.89E+03	1.19E+04	1.31E+04	1.52E+04
		酸值 mgKOH/g		30.1	25.2	40.1	40.3	40.4	40.1	30.1	39.9	40.0	40.2

表-6

原料			合成例						
分類	商品名	內容	4-2-1	4-2-2	4-2-3	4-2-4	4-2-5	4-2-6	4-2-7
II群	G-1000	日本曹達股份有限公司製,兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548	704.0	732.6					
	GI-1000	日本曹達股份有限公司製,氫化兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1729			526.3				
	Poly bd R-15HT	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚丁二烯(1,4-骨架 80%)、分子量 1105					939.3		
	Poly IP	出光興產股份有限公司製,兩末端羥基化聚異戊二烯、分子量 2439						780.5	
	SOVERMOL 908	購自 COGNIS 日本公司之氫化二聚物二醇、分子量 537				564.5			
	X-22-160AS	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 976							
	KF-6001	信越化學工業股份有限公司製,兩末端羥基型聚矽氧烷、分子量 1840							386.3
含有羧基之二醇	二羥甲基丁酸		148.2	128.6	85.8			118.5	
	二羥甲基丙酸					77.8	147.5		56.4
聚異氰酸酯	帝摩魯-W	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,伸甲基雙(環己基異氰酸酯)	423.1			423.5			
	帝摩魯-I	住化 BAYER URETHANE 股份有限公司製,異佛爾酮二異氰酸酯					434.3		140.7
	TAKENATE600	三井武田化學股份有限公司製,環己烷-1,3-二伸甲基二異氰酸酯		315.6					
	COSMONATE -80	三井武田化學股份有限公司製,甲苯撐二異氰酸酯(TDI)(2,4-:2,6-=80:20)			174.2			209.0	
單羥基化合物	異丁醇	和光純藥股份有限公司試藥特級	6.0			5.9	5.0		3.0
	CHDMMA	日本化成股份有限公司製,1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯		42.1				15.9	
	HEA	大阪有機工業股份有限公司製,2-羥基乙基丙烯酸酯			25.8				
溶劑	二乙二醇乙基醚乙酸酯	DAICEL 股份有限公司製	1293	1281	812.4	1089		1124	
	γ-丁內酯	三菱化學股份有限公司製					1540		595
物理性值		數平均分子量	1.42E+04	1.33E+04	1.56E+04	1.32E+04	1.13E+04	1.26E+04	1.29E+04
		酸值 mgKOH/g	49.8	40.0	39.8	29.8	40.1	39.8	41.1

表-7

			實施例															比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2
胺基甲酸乙酯樹脂-A	合成例 1-1		100																
	合成例 1-2			100															
	合成例 1-3				100														
	合成例 1-4					100													
	合成例 1-6						100												
	合成例 2-1							100											
	合成例 2-2								100										
	合成例 3-1									100							20		
	合成例 3-2										100								
	合成例 3-3											100							
	合成例 4-1-1												90			50	50		
	合成例 4-1-2													90					
	合成例 4-1-3														80			100	
	合成例 4-2-1												10	10					
	合成例 4-2-2														40	30	30		100
硬化劑-B	EPIKOTE828	日本環氧樹脂(股)製			7.35														
	EPIKOTE834		9.63	9.63			9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	7.7	6.37	9.63	9.63	9.3	9.63	9.63
	EPIKOTE1002					11.4													
	EPIKOTE YX-8034																		
	NC-3000	日本化藥(股)製																	
有機或無機粒子	AEROSIL R-974	日本 AEROSIL(股)製	5	5	5	5	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	AEROSIL 200							5											
	AEROSIL OX50							10											
	硫酸鋇 B-34	堺化學(股)製	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	聚矽氧烷樹脂粉末 X-52-854	信越化學工業(股)製	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硬化觸媒	三聚氰胺		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	CUREZOL 1B2MZ	四國化成工業(股)製							1										
消泡劑	KS-66	信越化學工業(股)製	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	高溫黏著性		>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	30℃	80℃
	密著性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	40/100
	低翹曲性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	可撓性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐鍍性		△	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○	×	○
	耐焊熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	電絕緣信賴性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

產業上的可利用性

如上述，依據本發明，可提供具有優異的與基板的密著性、翹曲性、可撓性、耐鍍性、耐焊熱性及高溫高濕時的長期信賴性，加上特別是可形成高溫黏著性小的硬化物之熱硬化性樹脂組成物。所以，本發明的熱硬化性樹脂組成物，可利用於柔軟性優異的熱硬化的可撓性電路保護膜用樹脂、絕緣特性優異的熱硬化的阻焊劑及層間絕緣膜等的電絕緣材料、IC或超LSI封閉材料、層合板等之領域。

將本發明的熱硬化性樹脂組成物作爲保護膜劑使用時，與先前技術所使用的液狀聚醯亞胺油墨比較下，可廉價生產。而且，先前技術的表面保護膜很難同時滿足密著強度或電絕緣的長期信賴性、與在高溫的低黏著性，但依據本發明，可提供保護膜劑，而此保護膜劑提供高溫的黏著性小，不會發生實裝步驟的問題，密著強度優異，具有電絕緣的長期信賴性的保護膜。

十、申請專利範圍

1.一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵係含有

（A）以（a）聚異氰酸酯化合物、

（b）多元醇化合物、及

（c）具有羧基之二羥基化合物

作爲原料之含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂，

與（B）硬化劑；

聚異氰酸酯化合物（a）：(多元醇化合物（b）+具有羧基之二羥基化合物（c）)之比，以莫耳比計爲 0.5~1.5：1，且

多元醇化合物（b）：具有羧基之二羥基化合物（c）之比，以莫耳比計爲 1：0.1~30，

該多元醇化合物（b）係由以下 I 群的多元醇化合物及 II 群的多元醇化合物中各選出 1 種以上，

（I 群）：包含具有分支骨架，且於分支鏈之末端具有羥基之聚碳酸酯多元醇的聚碳酸酯多元醇，

（II 群）：聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、及僅羥基含有氧原子之碳原子數 18~72 之多元醇。

2.如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）再以（d）單羥基化合物作爲原料。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）再以（e）單異氰酸酯化合物作爲原料。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該多元醇化合物（b），係以重量比（I 群/II 群）爲 1/50~50/1 的比例選擇該 I 群的多元醇化合物及該 II 群的多元醇化合物。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係以該 I 群的多元醇化合物爲原料之胺基甲酸乙酯樹脂、與以該 II 群的多元醇化合物爲原料之胺基甲酸乙酯樹脂的混合物。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係使以該 I 群或該 II 群的任何一方的多元醇作爲原料，而末端爲異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯樹脂，與以其另一方的多元醇化合物作爲原料，而末端爲羥基之胺基甲酸乙酯樹脂，反應後所得到的嵌段胺基甲酸乙酯樹脂。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係使用該 I 群或該 II 群的任何一方的多元醇開始反應，該多元醇化合物的羥基轉化率成爲 50%以上後，再使另一方的多元醇反應而得到。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），係使用該 I 群及該 II 群的多元醇的混合物開始反應後而得到。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成

物，其中該聚異氰酸酯化合物（a），係至少 1 種選自 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）、氫化 1,3-苯撐二甲基二異氰酸酯及氫化 1,4-苯撐二甲基二異氰酸酯所成群之化合物。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之二羥基化合物（c），爲 2,2-二羥甲基丙酸及/或 2,2-二羥甲基丁酸。

11.如申請專利範圍第 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該單羥基化合物（d），係至少 1 種選自甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、sec-丁醇及 t-丁醇所成群之化合物。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）的數平均分子量爲 1,000~100,000，而且酸值爲 5~120mg-KOH/g。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）的數平均分子量爲 3,000~50,000，而且酸值爲 10~70mg-KOH/g。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該硬化劑（B），係 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之環氧化合物。

15.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該硬化劑（B），係雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、氫化型之雙酚 A 型環氧樹脂或氫化型之雙酚 F 型環氧樹脂。

16.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該硬化劑（B），係脂環式環氧化合物。

17.如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A），在溶劑的存在下被製造，蒸餾去除該溶劑，硬化後具有微相分離結構。

18.一種熱硬化性樹脂組成物溶液，其特徵係含有申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物、與沸點爲 110℃以上且未含鹼性官能基之溶劑（C）。

19.如申請專利範圍第 18 項之熱硬化性樹脂組成物溶液，其中該溶劑（C）係選自甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、異佛爾酮、二乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、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、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、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、γ-丁內酯及二甲基亞碸所成之群。

20.如申請專利範圍第 18 或 19 項之熱硬化性樹脂組成物溶液，其係含有以固體成份濃度而言爲 30~80 質量%之該含有羧基之胺基甲酸乙酯樹脂（A）。

21.一種皮膜形成材料，其特徵係含有：申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物、或含有申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物、與沸點爲 110℃以上且未含

鹼性官能基之溶劑（C）之熱硬化性樹脂組成物溶液，

與無機及/或有機的微粒（D）。

22.一種皮膜形成材料，其特徵係含有：申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物、或含有申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物、與沸點爲 110℃以上且未含鹼性官能基之溶劑（C）之熱硬化性樹脂組成物溶液，

與消泡劑（E）。

23.一種硬化物，其特徵係由申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物、申請專利範圍第 18 項之熱硬化性樹脂組成物溶液、或申請專利範圍第 21 或 22 項之皮膜形成材料所形成。