

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5265854号
(P5265854)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 59/42 (2006.01) C O 8 G 59/42
C O 8 G 18/40 (2006.01) C O 8 G 18/40
C O 9 D 175/04 (2006.01) C O 9 D 175/04
C O 9 D 175/08 (2006.01) C O 9 D 175/08
C O 9 D 175/06 (2006.01) C O 9 D 175/06

請求項の数 19 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-355189 (P2005-355189)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成17年12月8日(2005.12.8)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2007-154134 (P2007-154134A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成19年6月21日(2007.6.21)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成20年10月31日(2008.10.31)		特許業務法人 S S I N P A T
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	内田 博
			神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、熱可塑性樹脂溶液および皮膜形成材料ならびにこれらの硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 以下の (a)、(b) および (c) に加えて、さらに (d) および／または (e) を原料とするカルボキシル基含有ウレタン樹脂と；

- (a) ポリイソシアネート化合物、
 (b) ポリオール化合物、
 (c) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、
 (d) モノヒドロキシ化合物、
 (e) モノイソシアネート化合物

(B) 硬化剤と

を含有し、

(B) 硬化剤が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含み、

前記ポリオール化合物 (b) が、以下の I 群のポリオール化合物および II 群のポリオール化合物からそれぞれ1種以上選択されることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物；

(I 群)：ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリラクトンポリオール、

(II 群)：ポリブタジエンポリオール、両末端水酸基化ポリシリコーン、および水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が18～72であるポリオール。

【請求項2】

前記ポリオール化合物 (b) として、前記 I 群のポリオール化合物および前記 II 群のポ

リオール化合物が、重量比（Ⅰ群／Ⅱ群）で1／50～50／1の割合で選択されることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記カルボキシ含有ウレタン樹脂（A）が、前記ポリオール化合物（b）として前記Ⅰ群のポリオール化合物を原料とするウレタン樹脂と、前記ポリオール化合物（b）として前記Ⅱ群のポリオール化合物を原料とするウレタン樹脂との混合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記カルボキシ含有ウレタン樹脂（A）が、
前記ポリオール化合物（b）として前記Ⅰ群または前記Ⅱ群のいずれか一方のポリオール化合物を原料とし、末端がイソシアネート基であるウレタン樹脂と、
前記ポリオール化合物（b）として他方のポリオール化合物を原料とし、末端が水酸基であるウレタン樹脂とを反応させて得られるブロックウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

前記カルボキシ含有ウレタン樹脂（A）が、
前記ポリオール化合物（b）として前記Ⅰ群または前記Ⅱ群のいずれか一方のポリオール化合物を用いて前記原料同士の反応を開始させ、
該ポリオール化合物の水酸基転化率が50%以上となった後に、さらに他方のポリオール化合物を反応させて得られる
ことを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

前記カルボキシ含有ウレタン樹脂（A）が、前記ポリオール化合物（b）として前記Ⅰ群および前記Ⅱ群のポリオール化合物の混合物を用いて前記原料同士の反応を開始させて得られることを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

前記ポリイソシアネート化合物（a）が、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、水素化1，3-キシリレンジイソシアネートおよび水素化1，4-キシリレンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（c）が、2，2-ジメチロールプロピオン酸および／または2，2-ジメチロールブタン酸であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項9】

前記モノヒドロキシ化合物（d）が、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールおよびt-ブタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂（A）の数平均分子量が1，000～100，000であり、かつ、酸価が5～120mg-KOH/gであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

前記硬化剤（B）が、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂またはこれらの水添タイプのエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】

前記硬化剤（B）が、N-グリシジル型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1

10

20

30

40

50

～10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項13】

前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂(A)が、溶媒の存在下に製造され、該溶媒を除去し、硬化後にミクロ相分離構造を有していることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項14】

請求項1～13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と、沸点が110℃以上であり、塩基性官能基を含まない溶媒(C)とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物溶液。

【請求項15】

前記溶媒(C)が、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトンおよびジメチルスルホキシドからなる群より選ばれることを特徴とする請求項14に記載の熱硬化性樹脂組成物溶液。

【請求項16】

前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂(A)を、固形分濃度で30～80質量%含有することを特徴とする請求項14または15に記載の熱硬化性樹脂組成物溶液。

【請求項17】

請求項1～13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物、または請求項14～16のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物溶液と、無機および/または有機の微粒子(D)とを含有することを特徴とする皮膜形成材料。

【請求項18】

請求項1～13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物、または請求項14～16のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物溶液と、消泡剤(E)を含有することを特徴とする皮膜形成材料。

【請求項19】

請求項1～13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物、請求項14～16のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物溶液、または請求項17もしくは18に記載の皮膜形成材料から形成される硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボキシル基含有ウレタン樹脂と硬化剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物に関し、より詳細には、表面タック性が無いが接着強度が強く、柔軟で、反りが小さく、電気絶縁の長期信頼性に優れたフレキシブル回路基板を与えるオーバーコート用途に好適な熱硬化性樹脂組成物、オーバーコート剤および表面保護膜に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フレキシブル配線回路の表面保護膜は、カバーレイフィルムと呼ばれるポリイミドフィルムをパターンに合わせた金型をつくり打ち抜いたのち、接着剤を用いて張り付けるタイプや、可とう性を持たせた紫外線硬化型、または熱硬化型のオーバーコート剤をスクリーン印刷法により塗布するタイプのものであり、特に後者は作業性の点で有用であった。これら硬化タイプのオーバーコート剤としては、主にエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、あるいはこれらの複合系よりなる樹脂組成物が知られている。これらは、特にブタジ

10

20

30

40

50

エン骨格、シロキサン骨格、ポリカーボネートジオール骨格、長鎖脂肪族骨格等の導入などの変成を行った樹脂を主成分とすることが多く、これにより、表面保護膜が本来備える耐熱性や、耐薬品性、電気絶縁性の低下をなるべく押さえながら、柔軟性の向上や、硬化収縮による反りの発生の抑制を行ってきた。

【0003】

しかしながら、近年、電子機器の軽量小型化に伴いフレキシブル基板も軽薄化が進み、これに伴い、オーバーコートする樹脂組成物の柔軟性や硬化収縮の影響が、より顕著に現れるようになってきている。このため、硬化タイプのオーバーコート剤では、柔軟性や硬化収縮による反りの点で、要求性能を満足できなくなっているのが現状である。

【0004】

例えば、特開2004-137370号公報（特許文献1）には、炭素数6以下のジオールを原料とするポリカーボネートジオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られた両末端ジイソシアネートポリウレタンとトリメリット酸とを反応させたポリアミドイミド樹脂が開示されているが、その硬化物の電気特性の長期信頼性が十分でないという欠点があった。

また、樹脂組成物を熱硬化させた後の表面保護膜のタック性が高いと、例えば、TAB（Tape Automated Bonding）用途においてリールを巻き取る際に表面保護膜とテープ基材とが付着したり、LCDドライバをインナーリードボンディング（ILB接続）する際にフィルムを固定するクランプと表面保護膜とが付着するといった課題があった。特に、基材との密着性の高い熱硬化性樹脂を用いる場合に、硬化後もタック性が残りやすいことがあった。しかし、タック性改善のために、基材や、金属との密着性の低い樹脂組成物を使用すると、基板と表面保護膜とが剥離しやすくなったり、表面保護膜の電気絶縁の長期信頼性が低下したりするなどの課題が発生した。

【特許文献1】特開2004-137370号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電気絶縁の長期信頼性が高く、柔軟で、硬化収縮による反りが小さくかつ、特にタック性の低いフレキシブル配線回路用保護膜を形成可能な熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液、および皮膜形成材料（オーバーコート剤）を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究した結果、
（A）以下の原料（a）、（b）および（c）を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と；

（a）ポリイソシアネート化合物、

（b）以下の（I群）のポリオール化合物および（II群）のポリオール化合物からそれぞれ1種以上選択されるポリオール化合物；

（I群）：ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリラクトンポリオール、

（II群）：ポリブタジエンポリオール、両末端水酸基化ポリシリコン、および水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が18～72であるポリオール化合物、

（c）カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、

（B）硬化剤と

を含有する熱硬化性樹脂組成物からなる硬化膜が、タック性が低くかつ、基材と良好な密着性を示し、電気絶縁の長期信頼性が高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は以下の〔1〕から〔23〕に関する。

〔1〕 （A）以下の（a）、（b）および（c）を原料とするカルボキシル基含有ウレ

10

20

30

40

50

タン樹脂と；

- (a) ポリイソシアネート化合物、
- (b) ポリオール化合物、
- (c) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、
- (B) 硬化剤と

を含有し、

前記ポリオール化合物 (b) が、以下の I 群のポリオール化合物および II 群のポリオール化合物からそれぞれ 1 種以上選択される

ことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物；

(I 群)：ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリラクトンポリオール、

(II 群)：ポリブタジエンポリオール、両末端水酸基化ポリシリコーン、および水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が 18～72 であるポリオール。

[2] 前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂 (A) が、さらに (d) モノヒドロキシ化合物を原料とすることを特徴とする [1] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[3] 前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂 (A) が、さらに (e) モノイソシアネート化合物を原料とすることを特徴とする [1] または [2] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[4] 前記ポリオール化合物 (b) として、前記 I 群のポリオール化合物および前記 II 群のポリオール化合物が、重量比 (I 群/II 群) で 1/50～50/1 の割合で選択されることを特徴とする [1]～[3] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[5] 前記カルボキシ含有ウレタン樹脂 (A) が、前記 I 群のポリオール化合物を原料とするウレタン樹脂と、前記 II 群のポリオール化合物を原料とするウレタン樹脂との混合物であることを特徴とする [1]～[4] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[6] 前記カルボキシ含有ウレタン樹脂 (A) が、
前記 I 群または前記 II 群のいずれか一方のポリオール化合物を原料とし、末端がイソシアネート基であるウレタン樹脂と、

他方のポリオール化合物を原料とし、末端が水酸基であるウレタン樹脂とを反応させて得られるブロックウレタン樹脂であることを特徴とする [1]～[4] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[7] 前記カルボキシ含有ウレタン樹脂 (A) が、
前記 I 群または前記 II 群のいずれか一方のポリオール化合物を用いて反応を開始させ、
該ポリオール化合物の水酸基転化率が 50% 以上となった後に、さらに他方のポリオール化合物を反応させて得られる
ことを特徴とする [1]～[4] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[8] 前記カルボキシ含有ウレタン樹脂 (A) が、前記 I 群および前記 II 群のポリオール化合物の混合物を用いて反応を開始させて得られることを特徴とする [1]～[4] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[9] 前記ポリイソシアネート化合物 (a) が、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、水素化 1, 3-キシリレンジイソシアネートおよび水素化 1, 4-キシリレンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする [1]～[8] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[10] 前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物 (c) が、2, 2-ジメチロールプロピオン酸および/または 2, 2-ジメチロールブタン酸であることを特徴とする [1]～[9] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[11] 前記モノヒドロキシ化合物 (d) が、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールおよび t-ブタノールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする [2]～[10] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

20

30

40

50

〔12〕 前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂（Ａ）の数平均分子量が１，０００～１００，０００であり、かつ、酸価が５～１２０ｍｇ-ＫＯＨ／ｇであることを特徴とする〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔13〕 前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂（Ａ）の数平均分子量が３，０００～５０，０００であり、かつ、酸価が１０～７０ｍｇ-ＫＯＨ／ｇであることを特徴とする〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔14〕 前記硬化剤（Ｂ）が、１分子中にエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物であることを特徴とする〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔15〕 前記硬化剤（Ｂ）が、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂またはこれらの水添タイプのエポキシ樹脂であることを特徴とする〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

〔16〕 前記硬化剤（Ｂ）が、脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔17〕 前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂（Ａ）が、溶媒の存在下に製造され、該溶媒の留去後にミクロ相分離構造を有していることを特徴とする〔１〕～〔１６〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔18〕 〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と、沸点が１１０℃以上であり、塩基性官能基を含まない溶媒（Ｃ）とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物溶液。

〔19〕 前記溶媒（Ｃ）が、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、γ－ブチロラクトンおよびジメチルスルホキシドからなる群より選ばれることを特徴とする〔１８〕に記載の熱硬化性樹脂組成物溶液。

20

〔20〕 前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂（Ａ）を、固形分濃度で３０～８０質量％含有することを特徴とする〔１８〕または〔１９〕に記載の熱硬化性樹脂組成物溶液。

30

〔21〕 〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物、または〔１８〕～〔２０〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物溶液と、無機および／または有機の微粒子（Ｄ）とを含有することを特徴とする皮膜形成材料。

〔22〕 〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物、または〔１８〕～〔２０〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物溶液と、消泡剤（Ｅ）を含有することを特徴とする皮膜形成材料。

〔23〕 〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物、〔１８〕～〔２０〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物溶液、または〔２１〕もしくは〔２２〕に記載の皮膜形成材料から形成される硬化物。

40

【発明の効果】

【０００８】

本発明の熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液、および皮膜形成材料（オーバーコート剤）を用いると、電気絶縁の長期信頼性が高く、柔軟で、硬化収縮による反りが小さくかつ、特にタック性の低いフレキシブル配線回路用保護膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂溶液および皮膜形成材料についてさらに詳細に説明する。

50

[熱硬化性樹脂組成物]

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)カルボキシル基含有ウレタン樹脂と(B)硬化剤とを含有している。

【0010】(A)カルボキシル基含有ウレタン樹脂：

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタン(A)は、

(a)ポリイソシアネート化合物、

(b)ポリオール化合物

(c)カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、

必要に応じて、さらに

(d)モノヒドロキシ化合物、ならびに

必要に応じて、さらに

(e)モノイソシアネート化合物

を反応させることにより合成される。

【0011】

この内、ポリオール化合物(b)は、以下の(I群)のポリオール化合物および(II群)のポリオール化合物からそれぞれ1種以上選択される。

(I群)：ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリラクトンポリオール、

(II群)：ポリブタジエンポリオール、両末端水酸基化ポリシリコン、および水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が18～72であるポリオール化合物。

【0012】(a)ポリイソシアネート化合物：

本発明で用いられるポリイソシアネート化合物(a)としては、具体的には2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、(o, m, またはp)-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサン-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化(1,3-または1,4-)キシリレンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネートは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで用いることができる。

【0013】

前記ポリイソシアネート化合物(a)としては、通常は1分子当たりのイソシアネート基が2個であるジイソシアネートが用いられるが、本発明で用いられるカルボキシル基含有ウレタン樹脂(A)がゲル化をしない範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネートのような、イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネートも少量使用することが出来る。

【0014】

前記ポリイソシアネート化合物(a)として、イソシアネート基(NCO基)中の炭素原子以外の炭素原子の数が6～30である脂環式化合物を用いた場合には、本発明の熱硬化性樹脂組成物から形成される硬化物は、特に高温高湿時の長期絶縁信頼性に優れる。

【0015】

これらの脂環式化合物は、前記ポリイソシアネート化合物（a）の中に、前記ポリイソシアネート化合物（a）の総量（100mol%）に対して、10mol%以上、好ましくは20mol%、さらに好ましくは30mol%以上含まれることが望ましい。

【0016】

これらの脂環式化合物としては、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、水素化1,3-キシリレンジイソシアネートおよび水素化1,4-キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

【0017】

（b）ポリオール化合物：

本発明で用いられるポリオール化合物（b）（ただし、該ポリオール化合物（b）には、後述するカルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（c）は含まれない。）の数平均分子量は250～50,000であり、この分子量は後述する条件でGPCにより測定したポリスチレン換算の値である。

【0018】

本発明で用いられるポリオール化合物（b）は、以下の二つの群に分けることが出来る。

（I群）：ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリラクトンポリオール、

（II群）：ポリブタジエンポリオール、両末端水酸基化ポリシリコーン、および水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が18～72であるポリオール化合物。

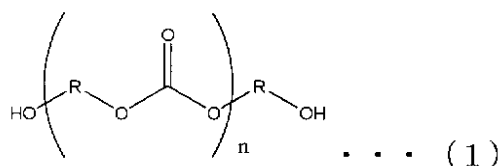
【0019】

＜I群のポリオール＞

前記ポリカーボネートポリオールは、炭素原子数4以上18以下のジオールを原料として、炭酸エステルまたはホスゲンと反応させることにより得ることができ、例えば以下の構造式（1）で表される。

【0020】

【化1】



【0021】

式（1）において、Rは対応するジオール（HO-R-OH）から水酸基を除いた残基であり、nは正の整数、好ましくは2～50である。

前記式（1）で表されるポリカーボネートポリオールは、具体的には、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,10-デカメチレングリコールまたは1,2-テトラデカンジオールなどを原料として用いることにより製造できる。

【0022】

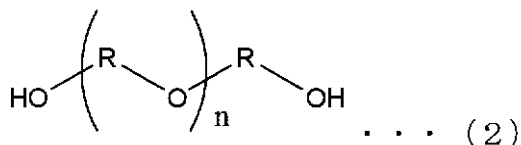
前記ポリカーボネートポリオールは、その骨格中に複数種のアルキレン基を有するポリカーボネートポリオール（共重合ポリカーボネートポリオール）であってもよく、共重合ポリカーボネートポリオールの使用は、カルボキシル基含有ポリウレタン（A）の結晶化防止の観点から有利な場合が多い。また、溶媒への溶解性を考慮すると、分岐骨格を有し、分岐鎖の末端に水酸基を有するポリカーボネートポリオールが併用されることが好ましい。

【0023】

前記ポリエーテルポリオールは、炭素原子数2から12のジオールを脱水縮合、または炭素原子数2から12のオキシラン化合物、オキセタン化合物、もしくはテトラヒドロフラン化合物を開環重合して得られたものであり、例えば以下の構造式(2)で表される。

【0024】

【化2】



10

【0025】

式(2)において、Rは対応するジオール(HO-R-OH)から水酸基を除いた残基であり、nは正の整数、好ましくは4~50である。

前記式(2)で表されるポリエーテルポリオールとしては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ-1,2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ-3-メチルテトラメチレングリコール等が挙げられる。また、ポリエーテルポリオールの相溶性、ポリエーテルポリオールの疎水性を向上させる目的で、これらの共重合体も用いることが出来る。

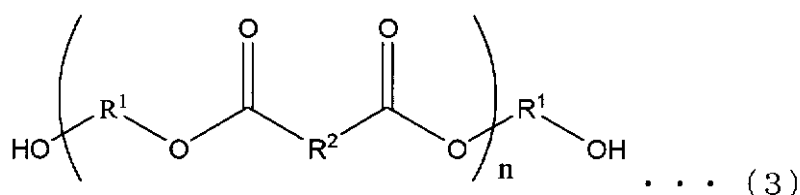
20

【0026】

前記ポリエステルポリオールとしては、ジカルボン酸及びジオールを脱水縮合またはジカルボン酸の低級アルコールのエステル化物とジオールとのエステル交換反応をして得られるものであり、例えば以下の構造式(3)で表される。

【0027】

【化3】



30

【0028】

式(3)において、R¹は対応するジオール(HO-R¹-OH)から水酸基を除いた残基であり、R²は対応するジカルボン酸(HO-CO-R²-COOH)から2つのカルボキシル基を除いた残基であり、nは正の整数、好ましくは2~50である。

【0029】

前記ジオール(HO-R¹-OH)としては、具体的には、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,10-デカメチレングリコールまたは1,2-テトラデカンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、3-キシリレングリコール、1,4-キシリレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

40

【0030】

前記ジカルボン酸(HO-CO-R²-COOH)としては、具体的には、ジカルボン酸

50

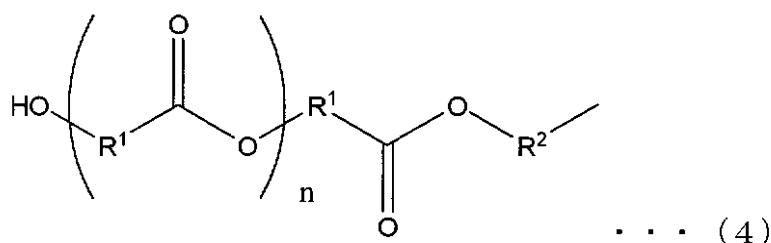
としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ブラシル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。

【0031】

前記ポリラクトンポリオールは、ジオールとラクトン化合物との開環重合、またはジオールとヒドロキシアルカン酸との縮合反応により得られるものであり、例えば以下の構造式(4)で表される。

【0032】

【化4】



【0033】

式(4)において、 R^1 は対応するヒドロキシアルカン酸($HO-R^1-COOH$)から水酸基およびカルボキシル基を除いた残基であり、 R^2 は対応するジオール($HO-R^2-OH$)から水酸基を除いた残基であり、 n は正の整数、好ましくは2~50である。

【0034】

前記ヒドロキシアルカン酸($HO-R^1-COOH$)としては、具体的には、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシペンタン酸、5-ヒドロキシヘキサン酸(ϵ -カプロラクトン)等が挙げられる。

【0035】

前記ジオール($HO-R^2-OH$)としては、具体的には、前述したジオールと同様のジオールが挙げられる。

<II群のポリオール>

前記ポリブタジエンポリオールは、たとえば、ブタジエンやイソプレンをアニオン重合により重合し、末端処理により両末端に水酸基を導入して得られるポリオール、及びそれらの二重結合を水素還元して得られるポリオールである。

【0036】

ポリブタジエンポリオールとしては、具体的には、1, 4-繰り返し単位を主に有する水酸基化ポリブタジエン(例えば、Poly bd R-45HT、Poly bd R-15HT(出光興産(株)製))、水酸基化水素化ポリブタジエン(例えば、ポリテールH、ポリテールHA(三菱化学(株)製))、1, 2-繰り返し単位を主に有する水酸基化ポリブタジエン(例えば、G-1000、G-2000、G-3000(日本曹達(株)製))、水酸基化水素化ポリブタジエン(例えば、GI-1000、GI-2000、GI-3000(日本曹達(株)製))、水酸基化ポリイソプレン(例えば、Poly IP(出光興産(株)製))、水酸基化水素化ポリイソプレン(例えば、エポール(出光興産(株)製))が挙げられる。

【0037】

前記両末端水酸基化ポリシリコーンは、例えば以下の構造式(5)で表される。

【0038】

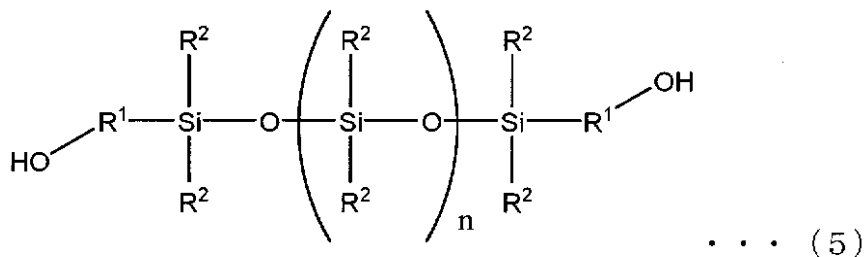
10

20

30

40

【化 5】



【0039】

10

式(5)において、 R^1 は独立に炭素数2～50の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、これらはエーテル基を含んでいてもよく、複数個ある R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である。

【0040】

前記両末端水酸基化ポリシリコーンの市販品としては、例えば信越化学工業(株)製「X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF-6003」などが挙げられる。

前記「水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が18～72であるポリオール化合物」は、酸素原子として、水酸基中の酸素原子以外の酸素原子を含んでいない。

前記「水酸基のみに酸素原子を含み炭素原子数が18～72であるポリオール化合物」としては、具体的にはダイマー酸を水素化した骨格を有するジオール化合物が挙げられ、その市販品としては、たとえば、コグニス社製「Sovermol908」などが挙げられる。

20

【0041】

I群のポリオール化合物とII群のポリオール化合物との配合方法に着目すると、カルボキシル基含有ウレタン(A)の製造方法としては、好ましくは以下の方法1～4が挙げられる。

【0042】

<方法1>

前記I群および前記II群のポリオール化合物の混合物を用いて反応を開始させてカルボキシル基含有ウレタン(A)を合成する方法。すなわち、方法1はカルボキシル基含有ウレタンの合成反応の最初からI群のポリオール化合物とII群のポリオール化合物との混合物を原料として用いて、カルボキシル基含有ウレタンを合成する方法である。

30

【0043】

<方法2>

I群または前記II群のいずれか一方のポリオール化合物を用いて、カルボキシル基含有ウレタン(A)の合成反応を開始させ、

該ポリオール化合物の水酸基転化率が50%以上となった後に、さらに他方のポリオール化合物を反応させてカルボキシル基含有ウレタンを合成する方法。

【0044】

最初に用いたポリオール化合物の水酸基転化率が50%以上となった後には、この最初に用いたポリオール化合物をさらに添加して反応させてもよい。

40

なお、水酸基転化率が50%以上となったことは、以下の方法により確認することができる。

【0045】

すなわち、水酸基と反応する相手のイソシアネート化合物のイソシアネート基をブチルアミン法により定量し、イソシアネート基の反応率から水酸基の転化率を計算する。なお、実際にはイソシアネートを過剰に用いて、分子量変化がなくなるまで反応させれば、水酸基転化率は100%近いと判断できるので、このような滴定による定量分析を省略することが出来る。

【0046】

<方法3>

50

前記 I 群または前記 II 群のいずれか一方のポリオール化合物を原料とし、末端がイソシアネート基であるウレタン樹脂と、

他方のポリオール化合物を原料とし、末端が水酸基であるウレタン樹脂とを反応させてカルボキシル基含有ウレタン (A) を合成する方法。

【0047】

すなわち、この方法 3 では、前記 I 群または前記 II 群のいずれか一方のポリオール化合物を、末端がジオール末端になるようなモル比で用いてポリウレタンを合成し、もう一方のポリオール化合物を、末端がイソシアネート末端になるようなモル比で用いてポリウレタンを合成し、両者を混合し、反応させて、ウレタン化反応を完結させる。こうすることにより、両者がブロックとなって共重合したブロックウレタン樹脂が得られる。

10

【0048】

また、この方法 3 の変法として、前記 I 群のポリオール化合物を用いた水酸基末端のポリウレタン、および前記 II 群のポリオール化合物を用いた水酸基末端のポリウレタンを合成し、これらのポリウレタンの混合物とポリイソシアネート化合物とを反応させてウレタン化反応を完結させる方法、逆にイソシアネート基末端のポリウレタンを 2 種合成後し、これらのポリウレタンの混合物とポリオールとを反応させてウレタン化反応を完結させる方法も挙げられる。

【0049】

<方法 4>

前記 I 群のポリオール化合物を原料とするウレタン樹脂 (「ウレタン樹脂 I」とも言う。) と、前記 II 群のポリオール化合物を原料とするウレタン樹脂 (「ウレタン樹脂 II」とも言う。) とを混合して、この混合物をカルボキシル基含有ウレタン (A) とする方法。

20

【0050】

この方法 4 では、ウレタン樹脂 I とウレタン樹脂 II とは、反応させることなく、後述する皮膜形成材料中に配合される。ウレタン樹脂 I とウレタン樹脂 II とは、この配合後に、互いに反応してもよい。

【0051】

前記ウレタン樹脂 I の硬化物は、基材 (Cu 配線やポリイミドフィルム) との密着性が比較的優れるものの、吸水率が高いのに対し、前記ウレタン樹脂 II の硬化物は、基材との密着性が悪いが、吸水率が低く柔軟である。

30

【0052】

前記ウレタン樹脂 I または前記ウレタン樹脂 II を単独で用いるとそれぞれの短所が出てしまい、例えば前記ウレタン樹脂 I の硬化物であれば、耐絶縁特性が劣ったり、絶縁破壊を起こさないまでも槽内における絶縁抵抗が低いという問題点があった。また、可撓性においても問題となった。一方、前記ウレタン樹脂 II の硬化物は、本来耐久絶縁特性や屈曲性はオーバーコート樹脂としては十分であるにも関わらず、基材との密着性が十分でないために、配線の保護膜として十分な性能を出すことができなかった。

【0053】

本発明では、両者 (前記ウレタン樹脂 I および前記ウレタン樹脂 II) を複合化することにより、相互に補完した性能を発揮する硬化物の形成が可能となった。

40

このような複合化による効果は、前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂 (A) の硬化物がミクロ相分離構造になっていると、最も高い。ミクロ相分離構造を有することによって、硬化物には更に特異的に応力緩和作用が発現し、硬化物は、高耐熱性を保持したまま基材との優れた接着性を発現する。

【0054】

より高い複合化による効果を発現させるためには、より手間のかかる方法によってカルボキシル基含有ウレタン樹脂 (A) を合成する必要がある。カルボキシル基含有ウレタン樹脂 (A) の硬化物の構造は、前記方法 1 を採用する場合には均一になりやすく、前記方法 4 を採用する場合にはマクロ相分離になりやすい。また、方法 2、方法 3 の順に、ミクロ相分離構造の硬化物を得ることが比較的容易である。

50

【0055】

ただし、溶媒の乾燥条件や硬化条件によってもある程度相構造をコントロールできるし、方法4の場合であれば、前記ウレタン樹脂Iと前記ウレタン樹脂IIと混合方法によっても、相構造を変えることが可能である。特に、ホモジナイザーのような、強力に攪拌混合可能な手段で各ウレタン樹脂を分散させることが有効な手段である。また、マクロ相分離や均一の状態になってもある程度効果があるので、効果と手間とを勘案して上記方法の中から選択するのがよい。

【0056】

なお、前記方法2～4においては、相分離構造をコントロールする上で、一方の群のポリオール化合物を用いてウレタン樹脂を合成する際に、他方の群のポリオール化合物を一部併用することも有用な方法である。また、前記硬化物の物性を損なわない範囲で、分子量300以下のジオールを用いることも出来る。

【0057】

このような低分子量ジオールとしては、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 2-テトラデカンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-キシリレングリコール、1, 4-キシリレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、またはジプロピレングリコールなどが挙げられる。

【0058】

前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂(A)の接着性を重視する場合にはI群のポリオール化合物の比率を、柔軟性を重視する場合にはII群のポリオール化合物の比率を高めて、カルボキシル基含有ウレタン樹脂(A)を調製することが効果的である。したがって、一概にどちらかを過剰に使用するという事は言えないが、I群/II群の重量比は、好ましくは1/50～50/1であり、より好ましくは1/25～25/1である。この重量比の範囲外であると複合化する効果が低くなる傾向がある。

【0059】

(c) カルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物；

本発明で用いられるカルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物(c)としては、具体的には2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、N, N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビスヒドロキシエチルアラニン等が挙げられ、この中でも、溶媒への溶解度から、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が特に好ましい。これらのカルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物(c)は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0060】

(d) モノヒドロキシ化合物、(e) モノイソシアネート化合物；

本発明で用いられるカルボキシル基含有ポリウレタン(A)は、上記の3成分((a)、(b)および(c))のみから合成が可能であるが、このポリウレタンに更にラジカル重合性やカチオン重合性を付与する目的で、あるいはポリウレタン末端のイソシアネート基や水酸基の残基の影響を無くす目的で、さらにモノヒドロキシ化合物(d)及び/またはモノイソシアネート化合物(e)を反応させて合成することができる。

【0061】

本発明のポリウレタンに更にラジカル重合性やカチオン重合性を付与する目的で用いられるモノヒドロキシ化合物(d)としては、ラジカル重合性二重結合を有する化合物であれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メ

10

20

30

40

50

タ)アクリレート、前記各(メタ)アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリアルアルコール、アリロキシエタノール等が挙げられる。また、カルボン酸を有する化合物であれば、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸等が挙げられる。

【0062】

これらのモノヒドロキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの化合物の中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリアルアルコール、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸が好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

10

【0063】

また、本発明のポリウレタンの末端のイソシアネート残基の影響を無くす目的で用いられるモノヒドロキシ化合物(D)としては、上記のモノヒドロキシ化合物の他に、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等が挙げられる。

【0064】

前記モノイソシアネート化合物(E)としては、ラジカル性二重結合を持つものとして、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、ジイソシアネート化合物への2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、前記各(メタ)アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリアルアルコール、アリロキシエタノールのモノ付加体等が挙げられる。

20

【0065】

また、末端の水酸基残基の影響を無くす目的で用いるモノイソシアネートヒドロキシ化合物としては、フェニルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート等が挙げられる。

30

【0066】

<カルボキシル基含有ポリウレタン(A)>

本発明で用いられるカルボキシル基含有ポリウレタン(A)の数平均分子量は、1,000~100,000であることが好ましく、3,000~50,000であると更に好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。分子量が1,000未満では、硬化膜の伸度、可撓性、並びに強度を損なうことがあり、100,000を超えると溶媒へのポリウレタンの溶解性が低くなる上に、溶解しても粘度が高くなりすぎるために、使用面で制約が大きくなることがある。

40

【0067】

本明細書においては、特に断りのない限り、GPCの測定条件は以下のとおりである。

装置名：日本分光(株)製HPLCユニット HSS-2000

カラム：ShodexカラムLF-804

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

検出器：日本分光(株)製 RI-2031 Plus

温度：40.0℃

試料量：サンプルループ 100 μリットル

50

試料濃度：0.1wt%前後に調製。

【0068】

前記のカルボキシル基含有ポリウレタン（A）の酸価は5～120mg KOH/gであると好ましく、10～70mg KOH/gであると更に好ましい。酸価が5mg KOH/g未満では、エポキシ樹脂等の他の硬化性樹脂との反応性が低下し耐熱性を損ねることがある。120mg KOH/gを超えると硬化膜が硬く脆くなりすぎることもある。

【0069】

また、本明細書において、樹脂の酸価は以下の方法により測定した値である。

100ml三角フラスコに試料約0.2g程度を精密天秤にて精秤し、これにエタノール／トルエン＝1／2（重量比）の混合溶媒10mlを加えて溶解する。更に、この容器に指示薬としてフェノールフタレインエタノール溶液を1～3滴添加し、試料が均一になるまで十分に攪拌する。これを、0.1N水酸化カリウム－エタノール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを、中和の終点とする。その結果から下記の計算式を用いて得た値を、樹脂の酸価とする。

【0070】

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = [B \times f \times 5.611] / S$$

B：0.05N水酸化カリウム－エタノール溶液の使用量（ml）

f：0.05N水酸化カリウム－エタノール溶液のファクター

S：試料の採取量（g）。

【0071】

なお、方法3～4のようにI群およびII群のポリオール化合物を別々に反応させる場合には、カルボキシル基含有ポリウレタン（A）の製造途中で得られる2種のウレタン樹脂の酸価や分子量を同一にする必要はなく、上記範囲内の中で変えることができる。

【0072】

また、方法3によりブロックポリウレタンの形態のカルボキシル基含有ポリウレタン（A）を製造する場合には、カルボキシル基含有ポリウレタン（A）の酸価は前述のとおりであるが、その製造途中で得られる2種のウレタン樹脂（イソシアネート基末端ウレタン樹脂および水酸基末端ウレタン樹脂）の一方の酸価は、5mg KOH/g未満であってもよく、120mg KOH/gを超えていてもよい。

【0073】

本発明で用いられるカルボキシル基含有ポリウレタン（A）は、ジブチル錫ジラウレートのような公知のウレタン化触媒の存在下または非存在下で、適切な有機溶媒を用いて、前記ポリイソシアネート化合物（a）、前記ポリオール化合物（b）、前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（c）、および必要に応じて前記モノヒドロキシ化合物（d）や前記モノイソシアネート化合物（e）を反応させることにより合成が出来るが、無触媒で反応させた方が、最終的に硬化膜としての実使用時の物性値が向上する。

【0074】

前記有機溶媒としては、イソシアネートと反応性が低いものであれば使用でき、アミン等の塩基性官能基を含まず、沸点が110℃以上、好ましくは200℃以上である溶媒が好ましい。このような溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレン等を挙げることができる。

【0075】

なお、生成するカルボキシル基含有ポリウレタン（Ａ）の溶解性が低い有機溶媒は好ましくないこと、および電子材料用途においてポリウレタンをインキの原料にすることを考えると、これらの中でも、特に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

【００７６】

原料の仕込み行う順番については特に制約はないが、通常は前記ポリオール化合物（ｂ）および前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ）を先に仕込み、溶媒に溶解させた後、 $20\sim150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60\sim120^{\circ}\text{C}$ で、前記ポリイソシアネート化合物（ａ）を滴下しながら加え、その後、 $30\sim160^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50^{\circ}\text{C}\sim130^{\circ}\text{C}$ でこれらを反応させる。

10

【００７７】

原料の仕込みモル比は、目的とするポリウレタンの分子量および酸価に応じて調節するが、ポリウレタンに前記モノヒドロキシ化合物（ｄ）を導入する場合には、ポリウレタン分子の末端がイソシアネート基になるように、前記ポリオール化合物（ｂ）および前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ）よりもポリイソシアネート化合物（ａ）を過剰に（水酸基の合計よりもイソシアネート基が過剰になるように）用いる必要がある。

【００７８】

具体的には、これらの仕込みモル比は、ポリイソシアネート化合物（ａ）：（ポリオール化合物（ｂ）＋カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ））が、 $0.5\sim1.5:1$ 、好ましくは $0.8\sim1.2:1$ である。

20

【００７９】

また、ポリオール化合物（ｂ）：カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ）が、 $1:0.1\sim30$ 、好ましくは $1:0.3\sim10$ である。

モノヒドロキシ化合物（ｄ）を用いる場合には、（ポリオール化合物（ｂ）＋カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ））のモル数よりもポリイソシアネート化合物（ａ）のモル数を過剰とし、モノヒドロキシ化合物（ｄ）を、 NCO 基の過剰モル数に対して、 0.5 から 1.5 倍モル量、好ましくは $0.8\sim1.2$ 倍モル量で用いることが好ましい。

30

【００８０】

モノイソシアネート化合物（ｅ）を用いる場合には、ポリイソシアネート化合物（ａ）のモル数よりも（ポリオール化合物（ｂ）＋カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ））のモル数を過剰とし、水酸基の過剰モル数に対して、 0.5 から 1.5 倍モル量、好ましくは $0.8\sim1.2$ 倍モル量で用いることが好ましい。

【００８１】

前記モノヒドロキシ化合物（ｄ）をポリウレタンに導入するためには、前記ポリオール化合物（ｂ）および前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ）と前記ポリイソシアネート化合物（ａ）との反応がほぼ終了した時点で、ポリウレタンの両末端に残存しているイソシアネート基と前記モノヒドロキシ化合物（ｄ）とを反応させるために、ポリウレタンの溶液中にモノヒドロキシ化合物（ｄ）を $20\sim150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $70\sim120^{\circ}\text{C}$ で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

40

【００８２】

前記モノイソシアネート化合物（ｅ）をポリウレタンに導入するためには、前記ポリオール化合物（ｂ）および前記カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物（ｃ）と前記ポリイソシアネート化合物（ａ）との反応がほぼ終了した時点で、ポリウレタンの両末端に残存している水酸基と前記モノイソシアネート化合物（ｅ）とを反応させるために、ポリウレタンの溶液中にモノイソシアネート化合物（ｅ）を $20\sim150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50\sim120^{\circ}\text{C}$ で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

【００８３】

50

(B) 硬化剤：

硬化剤 (B) としては、前記カルボキシル基含有ポリウレタン (A) を硬化させるもの
が選択され、エポキシ樹脂が好ましい。

【0084】

このようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノール A のノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂などの、一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が挙げられる。

10

【0085】

また、難燃性付与のために、塩素、臭素等のハロゲンや燐等の原子がその構造中に導入されたエポキシ化合物を使用してもよい。さらに、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂およびテトラグリシジルクシレノイルエタン樹脂等を使用してもよい。

20

【0086】

エポキシ樹脂としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を用いることが好ましい。ただし、1 分子中にエポキシ基を 1 個のみ有するエポキシ化合物を併用してもよい。

【0087】[熱硬化性樹脂組成物溶液]

本発明の熱硬化性樹脂組成物溶液は、前記熱硬化性樹脂組成物と (C) 溶剤とを含有している。

【0088】(C) 溶剤：

本発明においては、溶剤 (C) を使用することが好ましい。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、溶剤 (C) に溶解した形態をとることが好ましく、前記カルボキシル基含有ウレタン樹脂 (A) の合成に使用した溶剤中に本発明の熱硬化性樹脂組成物が溶解した状態であることが特に好ましい。

30

【0089】

その理由として、本発明の熱硬化性樹脂組成物を得ようとした場合に、溶剤を用いないとカルボキシル基含有ポリウレタン (A) を該組成物中に分散させるのが困難であることが挙げられる。

【0090】

また、溶剤 (C) がカルボキシル基含有ポリウレタン (A) の合成に使用した溶剤であれば、カルボキシル基含有ポリウレタン (A) を改めて溶解させる工程が不要であり経済的である点で好ましい。

40

【0091】

溶剤 (C) としては、前記カルボキシル基含有ポリウレタン (A) を溶解させ得る溶剤であれば特に限定はなく、沸点が 30℃～400℃の溶剤が好ましく、沸点が 110℃～300℃の溶剤がさらに好ましい。

【0092】

また、溶剤 (C) としては、沸点が 110℃以上であり、塩基性官能基を含まない溶媒が好ましい。

溶剤 (C) としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジ

50

エチルエーテル、カルピトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレンなどを例示することができる。

【0093】

この溶剤（C）を用いる場合であれば、その量は、カルボキシル基含有ポリウレタン（A）の濃度（固形分濃度）が好ましくは10～90重量％に、さらに好ましくは30～80重量％になる量とする。

【0094】

〔皮膜形成材料〕

本発明の皮膜形成材料は、前記熱硬化性樹脂組成物または前記熱硬化性樹脂組成物溶液と、無機および／または有機の微粒子（D）、あるいは消泡剤（E）を含有している。

【0095】

無機および／または有機の微粒子（D）としては、公知のものを使用できる。

また、その配合量は、選択されるカルボキシル基含有ポリウレタン（A）によって異なり、樹脂組成物全体に対して5～40重量％の範囲内であることが好ましい。

【0096】

有機の微粒子（有機フィラー）としては、エポキシ樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、尿素樹脂粉末、グアナミン樹脂粉末、ポリエステル樹脂粉末、シリコーンパウダー等を、

無機の微粒子（無機フィラー）としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、硫酸バリウム、タルク、炭酸カルシウム、ガラス粉、石英粉等の無機フィラー等を挙げることができる。

【0097】

消泡剤（E）としては、シリコーン系消泡剤、非シリコーン系消泡剤が用いることができ、特にスクリーン印刷時の泡巻き込み性や泡抜け性を考慮して用いられる。また、これらを数種類併用してもよく、配合量や配合比率も特に制限はなくスクリーン印刷時の泡巻き込み性や泡抜け性を考慮して適時変更できる。例えば、シリコーン系消泡剤としては、KS-602A（信越化学工業株式会社製：商品名）、KS-66（信越化学工業株式会社製：商品名）、KS-603（信越化学工業株式会社製：商品名）、KS-608（信越化学工業株式会社製：商品名）、FA600（信越化学工業株式会社製：商品名）、BYK-A530（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、非シリコーン系消泡剤としては、BYK-051（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、BYK-052（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、BYK-053（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、BYK-055（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、BYK-057（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、BYK-354（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）、BYK-355（ビュッケミー・ジャパン株式会社製：商品名）等が、好適に使用される。その配合量や配合比率も特に制限はない。

【0098】

本発明の熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液または皮膜形成材料は、さらに硬化促進剤を含有しているもよい。

硬化促進剤としては、イミダゾール誘導体（例えば、四国化成工業（株）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）；

10

20

30

40

50

アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類；
 ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、*m*-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類；
 これらの有機酸塩および／またはエポキシアダクト；
 三フッ化ホウ素のアミン錯体；
 エチルジアミノ-*S*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-*S*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-*S*-トリアジン等のトリアジン誘導体類；
 トリメチルアミン、トリエタノールアミン、*N*, *N*-ジメチルオクチルアミン、*N*-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、ヘキサ(*N*-メチル)メラミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン、*m*-アミノフェノール等のアミン類；
 ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類；
 トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類；
 トリ-*n*-ブチル(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類；
 ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；
 前記多塩基酸無水物；
 ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイギー社製、イルガキュア-261、旭電化(株)製、オプトマーSP-170等の光カチオン重合触媒；
 スチレン-無水マレイン酸樹脂；
 フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物
 等の公知慣用である硬化剤類あるいは硬化促進剤類が挙げられる。

【0099】

本発明の熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液または皮膜形成材料には、さらに公知の各種添加剤、例えばガラス繊維、炭素繊維、窒化ホウ素繊維等の繊維強化材、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、鉄黒、有機顔料、有機染料等の着色剤、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ヒンダードアミン系化合物等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等の紫外線吸収剤等を配合することができる。

【0100】

また、用途に合わせて粘度調整剤、難燃剤、抗菌剤、防黴剤、老化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、発泡剤などを添加・混合することもできる。

各成分は、混合機、例えばディスパー、ニーダー、3本ロールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等を用いて、溶解または分散することができる。

【0101】

[熱硬化性樹脂組成物の硬化方法]

本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化させるには、カルボキシル基含有ポリウレタン(A)、必要に応じて溶剤(C)、無機および／または有機の微粒子(D)、消泡剤(E)、硬化促進剤等をさらに配合して混練し、さらに硬化剤(B)を加えて調製された組成物(以下「皮膜形成材料」または「オーバーコート剤」とも言う。)を、スクリーン印刷等により基材上に塗布した後に、乾燥・加熱する等の硬化方法を用いることができる。このような硬化方法により、基材上に表面保護膜を得ることができる。

【0102】

このようにして、本発明の熱硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物溶液または皮膜形成材料から得られる本発明の硬化物は、高温タック性、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、電気絶縁の長期信頼性に優れている。

【0103】

〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0104】

<上記方法1によるカルボキシル基含有ポリウレタンの製造>

10

〔合成例1-1〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

I群のポリオール化合物としてC-1015N（株式会社クラレ製、ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1，9-ノナンジオール：2-メチルー1，8-オクタジオール＝15：85、分子量964）660.6g、

II群のポリオール化合物としてG-1000（日本曹達株式会社製、両末端水酸基化1，2-ポリブタジエン、分子量1548）73.39g、

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2，2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）138.4g、および

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1303g

20

を仕込み、90℃で前記2，2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

【0105】

反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）437.3gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、次いで100℃で1時間、次いで120℃で2時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことをIRによって確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）5gを滴下し、更に120℃にて1.5時間反応を行った。

【0106】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は13800、その固形分の酸価は40.2mg KOH/gであった。

30

〔合成例1-2～1-12〕

表-1に示す組成および配合量とする以外は合成例1-1と同様にして、カルボキシル基含有ポリウレタンを合成した。これらの物性値を表-1に示す。

【0107】

<上記方法2によるカルボキシル基含有ポリウレタンの製造>

〔合成例2-1〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

II群のポリオール化合物としてG-1000（日本曹達株式会社製、両末端水酸基化1，2-ポリブタジエン、分子量1548）73.39g、

40

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2，2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）38.4g、および

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1000g

を仕込み、90℃で前記2，2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

【0108】

反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）437.3gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、次いで100℃で2時間反応させた。

【0109】

50

GPCで反応を追跡し、分子量がほぼ変化しなくなったことを確認後、温度を70℃に下げ、固体ロートにより、さらに2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）100gを添加し、30分後にI群のポリオール化合物としてC-1015N（株式会社クラレ製、ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチルー1, 8-オクタンジオール=15：85、分子量964）660.6gを303gのジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）に溶解させた溶液を滴下した。その後、100℃に昇温して1時間反応した後、120℃で3時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）5gを滴下し、更に120℃にて1.5時間反応を行った。

【0110】

10

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は16800、その固形分の酸価は38.4mg KOH/gであった。

[合成例2-2]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

II群のポリオール化合物としてKF-6001（信越化学工業株式会社製、両末端水酸基型ポリシリコン 分子量1840）55.2g、

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）51.1g、および

溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）421.2g

を仕込み、100℃で前記2, 2-ジメチロールブタン酸を溶解した。反応液の温度を90℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）317.3gを5分かけて滴下した。滴下終了後、110℃で2時間反応させた。

20

【0111】

GPC反応を追跡し、分子量がほぼ変化しなくなったことを確認後、温度を90℃に下げ、2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）51.1gおよびI群のポリオール化合物としてC-1090（株式会社クラレ製、ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 6-ヘキサンジオール：3-メチルー1, 5-ペンタンジオール=10：90、分子量992）472.8gを544gのγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）に溶解させた溶液を、滴下ロートにより滴下した。その後、110℃に昇温して4時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）5gを滴下し、更に120℃にて1.5時間反応を行った。

30

【0112】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は8000、その固形分の酸価は39.8mg KOH/gであった。

[合成例2-3]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

II群のポリオール化合物としてG-1000（日本曹達株式会社製両末端水酸基化1, 2-ポリブタジエン 分子量1548）307.8g、

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）51.9g、および

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1089g

を仕込み、100℃で前記2, 2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

40

【0113】

反応液の温度を90℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）335.7gを5分かけて滴下した。滴下終了後、110℃で2時間反応させた。

【0114】

GPCで反応を追跡し、分子量がほぼ変化しなくなったことを確認後、温度を90℃に

50

下げ、さらに、

2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）62.1 g、および

I 群のポリオール化合物としてPTMG-1000（三菱化学株式会社製、ポリエーテルポリオール：ポリテトレメチレングリコール、分子量1014）311.0 g

を添加した。その後、110℃に昇温して4時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）5 gを滴下し、更に120℃にて1.5時間反応を行った。

【0115】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は12000、その固形分の酸価は39.9 mg KOH/gであった。

10

<上記方法3によるカルボキシル基含有ポリウレタンの製造>

（末端イソシアネート基ポリウレタンの合成）

〔合成例3-1-1〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

I 群のポリオール化合物としてC-1090（株式会社クラレ製、ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 6-ヘキサンジオール：3-メチルー1, 5-ペンタンジオール=10：90、分子量992）683.8 g、

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）132.5 g、および

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1254 g

20

を仕込み、90℃で前記2, 2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

【0116】

反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）437.3 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、次いで100℃で1時間、次いで110℃で2時間反応を行い、反応液を取り出した。仕込みモル比から計算した、ポリウレタン1 g中の残存イソシアネート基量は、0.133 mmol/gであった。

【0117】

〔合成例3-1-2～3-1-5〕

30

表-2に示す組成及び配合量とする以外は合成例3-1-1と同様にして、末端イソシアネート基ポリウレタンを合成した。合成された末端イソシアネート基ポリウレタンの物性値を表-2に示す。（末端水酸基ポリウレタンの合成）

〔合成例3-2-1〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

II群のポリオール化合物としてG-1000（日本曹達株式会社製、両末端水酸基化1, 2-ポリブタジエン、分子量1548）721.7 g、および

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）116.1 g、

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1100 g

40

を仕込み、90℃で前記2, 2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

【0118】

反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）262.4 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、次いで100℃で1時間、次いで110℃で2時間反応を行い、反応液を取り出した。仕込みモル比から計算した、ポリウレタン1 g中の残存水酸基量は、0.454 mmol/gであった。

【0119】

〔合成例3-2-2～3-2-4〕

50

表－３に示す組成及び配合量とする以外は合成例３－２－１と同様にして、末端水酸基ポリウレタンを合成した。合成された末端水酸基ポリウレタンの物性値を表－３に示す。

【０１２０】

〔合成例３－１〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

合成例３－１－１で合成した末端イソシアネートポリウレタン２００ｇ、および

合成例３－２－１で合成した末端水酸基化ポリウレタン５８．６ｇ

を仕込み、１２０℃で５時間反応させ、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）５ｇを滴下し、更に１２０℃にて１．５時間反応を行った。

10

【０１２１】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は１２１００、その固形分の酸価は４２．７ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

〔合成例３－２～３－５〕

表－４に示す組成および配合量とする以外は合成例３－１と同様にして、カルボキシル基含有ポリウレタンを合成した。合成されたカルボキシル基含有ポリウレタンの物性値を表－４に示す。

【０１２２】

<上記方法４によるカルボキシル基含有ポリウレタンの製造>

（Ⅰ群ポリオール化合物ベースのカルボキシル基含有ポリウレタン）

20

〔合成例４－１－１〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

ポリカーボネートジオールとしてＣ－１０１５Ｎ（株式会社クラレ製、ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：１，９－ノナンジオール：２－メチルー１，８－オクタジオール＝１５：８５、分子量９６４）８０５．４ｇ、

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として２，２－ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）１０４．２ｇ、および

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）１３０７ｇ

を仕込み、９０℃ですべての原料を溶解させた。

30

【０１２３】

反応液の温度を７０℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュール－Ｗ（住化バイエルウレタン株式会社製）４０３．６ｇを３０分かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で１時間、次いで１００℃で１時間、次いで１２０℃で２時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）５．７ｇを滴下し、更に１２５℃にて１．５時間反応を行った。

【０１２４】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は１２１００、その固形分の酸価は３０．１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

〔合成例４－１－２～４－１－１０〕

40

表－５に示す組成および配合量とする以外は合成例４－１－１と同様にして、Ⅰ群ポリオール化合物ベースのカルボキシル基含有ポリウレタンを合成した。これらの物性値を表－５に示す。

【０１２５】

（Ⅱ群ポリオール化合物のカルボキシル基含有ポリウレタン）

〔合成例４－２－１〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、

ポリブタジエンジオールとしてＧ－１０００（日本曹達株式会社製）７０４．０ｇ、

カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として２，２－ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）１４８．２ｇ、および

50

溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1293 g

を仕込み、90℃ですべての原料を溶解させた。

【0126】

反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）423.1 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、次いで100℃で1時間、次いで120℃で2時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）6.0 gを滴下し、更に125℃にて2時間反応を行った。

【0127】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は14200、その固形分酸価は49.8 mg KOH/gであった。

[合成例4-2-1～4-2-7]

表-6に示す組成および配合量とする以外は合成例4-1-1と同様にして、合成例4-2-1と同様にしてII群ポリオール化合物ベースのカルボキシル基含有ポリウレタンを合成した。これらの物性値を表-6に示す。

【0128】

[オーバーコート用熱硬化性樹脂組成物としての評価]

<皮膜形成材料の調製>

[実施例1]

合成例1-1で得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液（固形分濃度50質量%、酸価40.2 mg-KOH/g）100 g、

エピコート834（ジャパンエポキシレジン株式会社製、エポキシ当量245）9.63 g、

メラミン1 g、

アエロジルR-974（日本アエロジル株式会社製）5.0 g、および

消泡剤としてKS-66（信越化学工業株式会社製）0.75 gを混合し、三本ロールミル（株式会社小平製作所製 型式、RIII-1RM-2）で混練りすることにより、熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【0129】

[実施例2～15]

表-7に示す組成および配合量とする以外は実施例1と同様にして、熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【0130】

[比較例1～2]

表-7に示す組成および配合量とする以外は実施例1と同様にして、熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【0131】

<硬化物の評価>

実施例1で調製された熱硬化性樹脂組成物を、#100メッシュポリエステル版を用いて、スクリーン印刷により、基材に塗布し、以下の条件で、高温タック性、密着性、反り性、可とう性、耐めっき性、ハンダ耐熱性及び長期信頼性について評価を行った。結果を表-7に示す。

【0132】

[高温タック性]

基材としては、75 μm厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン（株）製〕を用い、スクリーン印刷後のフィルムを80℃で30分乾燥した後、120℃で90分熱硬化した。熱硬化後のフィルムを、一辺が2 cmの正方形にカットし、レジスト面（すなわち、表面保護膜面）を上にして、予め加熱したホットプレート上に載せた。

10

20

30

40

50

【0133】

前記表面保護膜（レジスト）上に、底面積が 1.8 cm^2 であり正方形であるポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、および 18 g の錘をこの順序で載せて、1分間、所定の温度に加熱し、PETフィルムとレジストとが付着するか否かを評価した。

【0134】

PETフィルムとレジストとが付着した際の温度を表-7に示す。なお、 100°C でも付着しない場合は、 100°C 以上（ $>100^\circ\text{C}$ ）とした。

〔密着性〕

基材としては、 $75\text{ }\mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン（株）製〕を用い、スクリーン印刷後のフィルムを 80°C で30分乾燥した後、 150°C で1時間熱硬化した。熱硬化後のフィルムについて、JISK5600に従ってクロスカット試験を行った。

10

【0135】

〔反り性〕

基材としては、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン（株）製〕を用い、スクリーン印刷後のフィルムを 80°C で30分乾燥した後、 150°C で1時間熱硬化した。熱硬化後のフィルムを直径 50 mm の円形に切り出し、印刷面を上にして置いて以下の基準で評価した。

【0136】

○：最大の反り高さが 5 mm 未満、

×：最大の反り高さが 5 mm 以上。

20

〔可撓性〕

基材としては、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）100H、東レ・デュポン（株）製〕を用い、スクリーン印刷後のフィルムを 80°C で30分乾燥した後、 150°C で1時間熱硬化した。ソルダーレジストインキを塗布・熱硬化したポリイミドフィルムを、塗布面を外側に 180° に折り曲げて硬化膜の白化の有無を調べた。以下の基準で可とう性を評価した。

【0137】

○：硬化膜の白化なし

×：硬化膜が白化、もしくは亀裂が生じる。

30

〔耐めっき性〕

基材としては、銅箔（厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ ）片面積層ポリイミドフィルム（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）からなるプリント基板〔ユピセル（登録商標）N、宇部興産（株）製〕を酸性脱脂剤AC-401で洗浄し、水洗後、 70°C で3分間乾燥したものをを用いた。スクリーン印刷後に 80°C で30分間乾燥した後、 150°C で1時間熱硬化し、水洗した後、 23°C の酸脱脂剤ICPクリーン91に1分間浸漬し、水洗して 23°C の 10% 硫酸水溶液に1分間浸漬した後水洗した。洗浄後の基板を 70°C の錫めっき液（TINPOSIT LT-34、ロームアンドハース社製）に3分間浸漬し、水洗した後 70°C の温水に3分間浸漬した。めっき後の基板を 120°C で2時間熱処理した後、硬化膜を目視で観察し、以下の基準で耐めっき性を評価した。

40

【0138】

○：硬化膜の変色、メッキ潜り込み共になし

△：メッキ潜り込みはあるが、硬化膜の変色はなし

×：硬化膜の変色またはメッキ潜り込みあり。

【0139】

〔ハンダ耐熱性〕

JIS-C-6481の試験法に準じて、ハンダ耐熱性を評価した。基材としては、銅箔（厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ ）片面積層ポリイミドフィルム（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）からなるプリント基板〔ユピセル（登録商標）N、宇部興産（株）製〕を 1% 硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したものをを用いた。印刷後に 80°C で30分間乾燥した後、 150°C で1時間

50

熱硬化した。熱硬化性樹脂組成物を塗布・熱硬化した基板を260℃のハンダ浴に10秒間フロートさせ、硬化膜を目視で観察し、以下の基準でハンダ耐熱性を評価した。

○：硬化膜のフクレ、ハンダ潜り込み共になし

×：硬化膜のフクレまたはハンダ潜り込みあり。

【0140】

〔電気絶縁の長期信頼性〕

基材としては、市販の基板（IPC規格）のIPC-C（櫛型パターン）を用い、この基材を、スクリーン印刷後に80℃で30分間乾燥した後、150℃で1時間熱硬化した。その基板を85℃、相対湿度85%の雰囲気下において100Vのバイアス電圧を印加して1000時間放置し、以下の基準で電気絶縁性を評価した。

10

【0141】

○：マイグレーション、絶縁抵抗値の低下ともになし

×：1000時間以下でマイグレーションまたは絶縁抵抗値の低下あり。

【0142】

【表1】

表-1		合成例												
分類	商品名	内容	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	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.9-ノナンジオール:2-メチル-1.8-オクタジオール=15.85、分子量964	660.6	539.8	480.2	660.9								
	C-1065N	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.9-ノナンジオール:2-メチル-1.8-オクタジオール=65.35、分子量991					624.3							
	C-1090	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.6-ヘキサジオール:3-メチル-1.5-ペンタジオール=10.90、分子量992												
	PCDL T489I	旭化成ケミカルズ株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.4-ノナンジオール:1.6-ヘキサジオール=90.10、分子量1033					573.4						619.8	
	UM-CARB90	宇部興産株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.6-ヘキサジオール:1.4-シクロヘキサジメタノール=25.75、分子量907												254.3
	(3/I)キョーワポール1000BA	協和発酵ケミカル株式会社製ポリエステルポリオール:ブチルエチルプロパンジオールとアジピン酸のポリエステル分子量1039						436.4						
	クラレポリオールP-2030	株式会社クラレ製ポリエステルポリオール、原料:3-メチル-1.5-ペンタジオール:1-イソブチルジオール、分子量2034												
	PTMG1000	三菱化学株式会社製ポリエーテルポリオール、ポリトリメチレングリコール、分子量1014												
	PTXG-1000	旭化成せんい株式会社製ポリエーテルポリオール:1.4-ノナンジオール:1.6-ペンチルグリコール共重合体、分子量1017								488.2	508.3	610.6		
	G-1000	日本曹達株式会社製末端水酸基1,2-ポリブタジエン 分子量1548	73.4				61.6						77.2	369.6
II 群	GI-1000	日本曹達株式会社製水添面末端水酸基1,2-ポリブタジエン 分子量1729		120.8										
	Poly bd R-19HT	出光興産株式会社製面末端水酸基1,2-ポリブタジエン(1,4-骨格80%)、分子量1105						66.3			56.1			
	Poly IP	出光興産株式会社製面末端水酸基1,2-ポリブタジエン、分子量2439										73.0		
	SOVERMOL 908	コグニスジャパンより購入の水添ダイマージオール、分子量537			137.1				131.5					
	X-22-160AS	信越化学工業株式会社製面末端水酸基型シリコーン、分子量976				12.5								
	KF-600I	信越化学工業株式会社製面末端水酸基型シリコーン、分子量1840								110.4				
	ジメチロールブタン酸		138.4	126.5	134.7	130.4	110.3		108.6	108.5	109.0	120.9		116.9
	ジメチロールプロピオン酸							123.4					102.4	
	デスモジュール-W	住化バイエルウレタン株式会社製メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)	437.3	389.3	501.1	411.8	279.1		333.7	306.8	339.8			345.1
	デスモジュール-1	住化バイエルウレタン株式会社製イソホロンジイソシアネート										325.0		
モノイソシアネート	タケネート600	三井武田ケミカル株式会社製シクロヘキササン-1,3-ジメチレンジイソシアネート						475.5						
	コスモネートPH	三井武田ケミカル株式会社製ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)												
	コスモネートT-80	三井武田ケミカル株式会社製トリレンジイソシアネート(TDI)(2,4-2,6-80/20)											262.7	
	イソブタンオール	和光純薬株式会社製特級	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				5.0	5.0		5.0
	ロキシ化合物	HEA											12.3	
	CHDMA	大阪有機工業株式会社製1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート					4.0							
	MOI	昭和電工株式会社製2-イソシアナートエチルメタアクリレート							18.6	18.6				
	AOI	昭和電工株式会社製2-イソシアナートエチルアクリレート												
	ジェチレングリコールエーテル	ダイセル株式会社製	1303	1190	1270				1293	1029	1028	1064.6	1146	1106
	エーテルアセテート													
活性炭	カーボナート	三菱化学株式会社製											1075	
			1.38E+04	1.13E+04	1.12E+04	1.23E+04	1.08E+04	9.50E+03	9.50E+03	8.43E+03	9.40E+03	9.50E+03	1.08E+04	9.05E+03
物性値		数平均分子量	402	40.1	40.3	39.7	40.1	39.9	39.8	39.8	40.2	40.1	39.8	39.9
		酸価 mgKOH/g												

【表 2】

分類	商品名	原料	合成例									
			3-1-1	1-1	3-1-1-2	3-1-1-3	3-1-1-4	3-1-1-5	仕込み重量(g)			
I 群	C-1015N	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 9-ノナンジオール:2-メチル-1, 8-オクタジオール=15:85、分子量964						636.2				
	C-1065N	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 9-ノナンジオール:2-メチル-1, 8-オクタジオール=65:35、分子量991										
	C-1090	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 6-ヘキサジオール:3-メチル-1, 5-ペンタジオール=10:90、分子量992	883.8									
	PCDL T4691	旭化成ケミカル株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 4-ブタンジオール:1, 6-ヘキサジオール=90:10、分子量1033										
	UMI-CARB90 (3/1)	宇部興産株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 6-ヘキサジオール:1, 4-シクロヘキサジメタノール=25:75、分子量907										
	キョーワポール1000BA	協和発酵ケミカル株式会社製ポリエステルジオール分子量1039										
	クラレポリオールP-2030	株式会社クラレ製ポリエステルポリオール、原料:3-メチル-1, 5-ペンタジオール+ノンプタル酸、分子量2094										
	PTMG1000	三菱化学株式会社製ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンジングリコール、分子量1014										
	PTXG-1000	旭化成せんい株式会社製ポリエーテルポリオール:1, 4-ブタンジオール+ネオペンチルグリコール共重合体、分子量1017										
	G-1000	日本曹達株式会社製末端水酸基1, 2-ポリブタジエン 分子量1548		92.3			37.0					
II 群	GI-1000	日本曹達株式会社製末端水酸基1, 2-ポリブタジエン 分子量1729				103.7						
	Poly bd R-15HT	出光興産株式会社製末端水酸基1, 2-ポリブタジエン(1,4-骨格80%)、分子量1105										
	Poly IP	出光興産株式会社製末端水酸基1, 2-ポリブタジエン、分子量2439										
	SOVERMOL 908	コグニスジャパンより購入の水添ダイマージオール、分子量537										
	X-22-180AS	信越化学工業株式会社製末端水酸基型ポリシリコーン、分子量976										
	KF-6001	信越化学工業株式会社製末端水酸基型ポリシリコーン、分子量1840										
カルボキシル基を有するジオール	ジメチロールブタン酸		132.5	20.1	20.1	20.1	6.3	124.6				
	ジメチロールプロピオン酸											
	デスモジュール-W	住化バイエルウレタン株式会社製メチレンビス(シクロヘキサリジンジアネート)	437.3	68.9	68.9	68.9	26.1	490.7				
ポリイソシアネート	デスモジュール-I	住化バイエルウレタン株式会社製イソホロジンジアネート										
	タケネート600	三井武田ケミカル株式会社製シクロヘキサネ-1, 3-ジメチレンジイソジアネート										
溶媒	ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート	ダイセル株式会社製	1254	181	192	192	70					
	γ-ブチロラクトン	三菱化学株式会社製						1254				
		末端イソシアネート(計算値)mmol/g	0.133	0.579	0.545	0.517	0.295					

【0 1 4 4】

10

20

30

40

【表 3】

分類	商品名	内容	原料	合成例				
				3-2-1	3-2-2	3-2-3	3-2-4	
I 群	C-1015N	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 9-ノナンジオール:2-メチル-1, 8-オクタジオール=15:85、分子量964			717.2	607.3		
	C-1065N	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 9-ノナンジオール:2-メチル-1, 8-オクタジオール=65:35、分子量991						
	C-1090	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 6-ヘキサジオール:3-メチル-1, 5-ペンタジオール=10:90、分子量992						
	PQDL T4691	旭化成ケミカルズ株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 4-ブタジオール:1, 6-ヘキサジオール=90:10、分子量1033						
	UM-CARB90 (3/1)	宇部興産株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1, 6-ヘキサジオール:1, 4-シクロヘキサジメタノール=25:75、分子量907						
	キョーワポール1000BA	協和発酵ケミカル株式会社製ポリエステルポリオール:ブチルエチルプロパンジオールとアジピン酸のポリエステル分子量1039						
	クラレポリオールP-2030	株式会社クラレ製ポリエステルポリオール、原料:3-メチル-1, 5-ペンタジオール、分子量2094						
	PTMG1000	三菱化学株式会社製ポリエーテルポリオール:ポリテトラメチレングリコール、分子量1014						
	PTXG-1000	旭化成せんい株式会社製ポリエーテルポリオール:1, 4-ブタジオール+ネオペンチルグリコール共重合体、分子量1017						
	G-1000	日本曹達株式会社製末端水酸基化1, 2-ポリブタジエン 分子量1548		721.7			769.5	
II 群	GI-1000	日本曹達株式会社製末端水酸基化1, 2-ポリブタジエン 分子量1729						
	Poly bd R-15HT	出光興産株式会社製末端水酸基化ポリブタジエン(1,4-骨格80%)、分子量1105						
	Poly IP	出光興産株式会社製末端水酸基化ポリブタジエン、分子量2439						
	エポール	出光興産株式会社製末端水酸基化ポリブタジエン、分子量2247						
	SOVERMOL 908	コグニージャパンより購入の水添ダイマージオール、分子量637						
	X-22-160AS	信越化学工業株式会社製末端水酸基型ポリシリコーン、分子量976						
	KF-6001	信越化学工業株式会社製末端水酸基型ポリシリコーン、分子量1840						
	ジメチロールブタン酸							
	ジメチロールプロピオン酸			116.1	133.3	103.7	118.4	
	デスモジュール-W	住化バイエルウレタン株式会社製メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)		262.4	409.7	279.2		
ポリイソシアネート	デスモジュール-I	住化バイエルウレタン株式会社製イソホロンイソシアネート						
	NBDI							
	タケネート600	三井武田ケミカル株式会社製シクロヘキサ-1, 3-ジメチレンイソシアネート					201.3	
溶媒	ジエチレングリコールエチル	ダイセル株式会社製		1100		991.1	1093	
	エーテルアセテート							
	γ-ブチロラクトン	三菱化学株式会社製			1260			
末端水酸基(計算値)mmol/g				0.454	0.130	0.537	0.468	

【0145】

【表 4】

表-4

内容	官能基濃度 計算値 mmol/g	合成例				
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
イソシア ネート末端	合成例3-1-1	200				
	合成例3-1-2	0.133				
	合成例3-1-3	0.579	112.6			
	合成例3-1-4	0.545		119.6		
	合成例3-1-5	0.517				20
水酸基末 端	合成例3-1-5	0.295				200
	合成例3-2-1	0.454				
	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	
ポリオール	C-1015N					
	G-1000					
	DMBA					10.3
ポリイソシ アネート	デスモジュール				7.6	
	タケネート600					
モノヒドロ キシ化含	イソブタノール	5	5	5	2	2
	数平均分子量	8.90E+03	1.09E+04	9.30E+03	9.10E+03	9.70E+03
物性値	酸価 mgKOH/g	42.7	40.4	40.3	36.5	68.9

【0 1 4 6】

10

20

30

【表 5】

表-5		合成例																
分類	商品名	内容	仕 込 量 (g)										モノヒドロキシ化合物	溶媒	物性値	数平均分子量	酸価 mgKOH/g	
			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	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.9-ノナンジオール:2-メチル-1,8-オクタジオール=15:85、分子重量964	805.4				763.6											
	C-1063N	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.9-ノナンジオール:2-メチル-1,8-オクタジオール=65:35、分子重量991			651.0													
	C-1090	株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.6-ヘキサジオール:3-メチル-1,5-ペンタジオール=10:90、分子重量992					595.2											
	PCDL T4691	旭化成ケミカルズ株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.4-ブタンジオール:1.6-ヘキサジオール=90:10、分子重量1033		865.1														
	UM-CARB90 (3/1)	宇部興産株式会社製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比:1.6-ヘキサジオール:1.4-シクロヘキサジメタノール=25:75、分子重量907				548.2												623.4
	キョーワポール1000BA	協和発酵ケミカル株式会社製ポリエスチルポリオール:ブチルエチルプロパンジオールとアジピン酸のポリエスチル分子重量1039																
	クラレポリオールP-2030	株式会社クラレ製ポリエスチルポリオール、原料:3-メチル-1,5-ペンタジオール+イソフタル酸、分子重量2094								879.5								
	PTMG1000	三菱化学株式会社製ポリエーテルポリオール:ポリテトラメチレングリコール、分子重量1014										608.4						
	PTXG-1000	旭化成せんい株式会社製ポリエーテルポリオール:1,4-ブタンジオール+ネオペンチルグリコール共重合体、分子重量1017																
	ポリイソシアネート	ジメチロールブタン酸																
ジメチロールプロピオン酸																		
デスモジュール-W		住化バイエルウレタン株式会社製メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)	104.2	87.7		103.8	130.4	102.2	104.9		115.6	115.6						
デスモジュール-I		住化バイエルウレタン株式会社製イソホロンジイソシアネート																
NBDI		三井化学フアイン株式会社製ノルボルナンジイソシアネート						266.0										
モノヒドロキシ化合物	タケネート600	三井武田ケミカル株式会社製シクロヘキササン-1,3-ジメチレンジイソシアネート						327.6										
	コスモネートPH	三井武田ケミカル株式会社製ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)								312.3								345.3
	イソブタノール	和光純薬株式会社試薬特級	5.7	5.3	5.2	4.8	5.8	5										5
	CHDMA	日本化成株式会社製1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート								2.38								
	ジエチレンジグリコールエチルエーテルアセテート	ダイセル株式会社製	1307		1172	1014	1236			1321	1014							1089
溶媒	γ-ブチロラクトン	三菱化学株式会社製		1321					969								1093	
			1.21E+04	1.44E+04	1.11E+04	9.88E+03	1.26E+04	1.31E+04	8.89E+03	1.19E+04	1.31E+04	1.52E+04						
			30.1	25.2	40.1	40.3	40.4	40.1	30.1	39.9	40.0	40.2						

【0147】

10

20

30

40

50

【表 6】

表-6

分類	商品名	内容	原料	合成例									
				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	日本曹達株式会社製両末端水酸基化1, 2-ポリブタジエン 分子量1548		704.0	732.6								
	GI-1000	日本曹達株式会社製水添両末端水酸基化1, 2-ポリブタジエン 分子量1729				526.3							
	Poly bd R-15HT	出光興産株式会社製両末端水酸基化ポリブタジエン(1,4-骨格80%)、分子量1105						939.3					
	Poly IP	出光興産株式会社製両末端水酸基化ポリブタジエン、分子量2439							780.5				
	SOVERMOL 908	コグニスジャパンより購入の水添ダイマージオール、分子量537					564.5						
	X-22-160AS	信越化学工業株式会社製両末端水酸基型ポリシリコーン、分子量976											
	KF-6001	信越化学工業株式会社製両末端水酸基型ポリシリコーン、分子量1840											
	ジメチロールブタン酸			148.2	128.6	85.8			118.5				
	ジメチロールプロピオン酸						77.8	147.5					
	デスモジュール-W	住化バイエルウレタン株式会社製メチレンビス(シクロヘキシリジンシアネート)		423.1			423.5						
ポリイソシアネート	デスモジュール-I	住化バイエルウレタン株式会社製イソホロンジイソシアネート						434.3					
	タケネート600	三井武田ケミカル株式会社製シクロヘキサ-1, 3-ジメチレンジイソシアネート			315.6								
	コスモネートT-80	三井武田ケミカル株式会社製トリレンジイソシアネート(TDI)(2,4-2,6=80:20)				174.2			209.0				
	イソブタノール	和光純薬株式会社試薬特級		6.0			5.9	5.0					
モノヒドロキシ化合物	CHDMMA	日本化成株式会社製1, 4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート			42.1				15.9				
	HEA	大阪有機工業株式会社製2-ヒドロキシエチルアクリレート				25.8							
	ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート	ダイセル株式会社製		1293	1281	812.4	1089		1124				
溶媒	γ-ブチロラクトン	三菱化学株式会社製						1540		595			
	物性値	数平均分子量		1.42E+04	1.33E+04	1.56E+04	1.32E+04	1.13E+04	1.26E+04	1.29E+04			
		酸価 mgKOH/g		49.8	40.0	39.8	29.8	40.1	39.8	41.1			

【表 7】

表-7		実施例																	比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ウレタン樹脂-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											
	合成例3-2									100										
	合成例3-3										100									
硬化剤-B	合成例4-1-1											90			50					
	合成例4-1-2												90							
	合成例4-1-3											10	10	60					100	
	合成例4-2-1																			
	合成例4-2-2																			
	エポコート828			7.35																
	エポコート834	9.63	9.63			9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	7.7	6.37	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63
	エポコート1002				11.4															
	エポコートYX-8034																			
	NC-3000																			
有機または無機微粒子	日本化薬製																			
	アエロジルR-974	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	アエロジル200						5													
	アエロジルOX50						10													
	硫酸バリウムAB-34	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリコーンレジンパウダーX-52-854	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	メラミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	キュアゾール1B2MZ							1												
	四国化成工業信越化学工業製																			
	KS-66	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	1.5	1.5
硬化触媒	高温タック性	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃	>100℃
	密着性	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	100/100	100/100	100/100
	低反り性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	可撓性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐タック性	△	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
	ハンダ耐熱	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	電気絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【産業上の利用可能性】

【0149】

以上のように、本発明によれば、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性および高温高湿時の長期信頼性に優れる上に、特に、高温タック性の小さい

10

20

30

40

50

硬化物を形成し得る熱硬化性樹脂組成物を提供できる。したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、柔軟性の点で優れた熱硬化のフレキシブル回路オーバーコート用樹脂、絶縁特性の優れた熱硬化のソルダーレジストや層間絶縁膜等の電気絶縁材料、ＩＣや超ＬＳＩ封止材料、積層板等の分野への利用が可能となる。

【０１５０】

本発明の熱硬化性樹脂組成物をオーバーコート剤として用いる場合は、従来使用されている液状ポリイミドインクと比較して安価に生産可能である。さらに、従来の表面保護膜は、密着強度や電気絶縁の長期信頼性と、高温での低タック性とを同時に満たすことが困難であったが、本発明によれば、高温タック性が小さく、実装工程でのトラブルを発生させず、密着強度が良好であり、電気絶縁の長期信頼性のある保護膜を提供するオーバーコート剤を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 163/02 (2006.01) C 0 9 D 163/02
C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12

(72)発明者 平川 律子
神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社内

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 6 6 3 1 6 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 7 4 6 6 0 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 7 8 5 1 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 3 5 4 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 、 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0