

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-155246

(P2013-155246A)

(43) 公開日 平成25年8月15日(2013.8.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 283/02	(2006.01)	CO8F 283/02		4J011
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44	C	4J026
CO9D 4/02	(2006.01)	CO9D 4/02		4J038
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12		
CO9D 167/00	(2006.01)	CO9D 167/00		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-15499 (P2012-15499)
 (22) 出願日 平成24年1月27日 (2012.1.27)

(71) 出願人 390005223
 株式会社タムラ製作所
 東京都練馬区東大泉1丁目19番43号
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100123641
 弁理士 茜ヶ久保 公二
 (74) 代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
 (74) 代理人 100167852
 弁理士 宮城 康史
 (72) 発明者 谷口 裕亮
 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 株
 式会社タムラ製作所入間事業所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化性透明樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】透明性と、耐折曲性等の機械的特性とを損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック製の部材に対する密着性に優れた紫外線硬化性透明樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)(メタ)アクリル系モノマー、(B)光重合開始剤、(C)ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする紫外線硬化性透明樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (メタ) アクリル系モノマー、(B) 光重合開始剤、(C) ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする紫外線硬化性透明樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(C) ポリエステル樹脂が、前記(A) (メタ) アクリル系モノマー 100 質量部に対して、1.0 質量部～50 質量部含有することを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性透明樹脂組成物。

【請求項 3】

前記(C) ポリエステル樹脂の数平均分子量が、5000～30000であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の紫外線硬化性透明樹脂組成物。

10

【請求項 4】

前記(C) ポリエステル樹脂のガラス転移温度が、0～100 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の紫外線硬化性透明樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の紫外線硬化性透明樹脂組成物の硬化物。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の紫外線硬化性透明樹脂組成物を硬化して得られた皮膜を有する配線基板。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル配線板やプリント配線板といった配線基板のソルダーレジスト等、各種レジストなどに適した透明な紫外線硬化性樹脂組成物、及びこれを硬化させた硬化物を被覆した配線基板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、紫外線硬化性樹脂組成物は、例えば、フレキシブル配線板のソルダーレジスト膜として使用される場合がある。フレキシブル配線板は発光ダイオード素子(LED)等の実装用基板として使用されることがあり、この場合、実装面に形成されるソルダーレジスト膜には、光源からの光の反射率を向上させる機能が求められている。そして、紫外線硬化性樹脂組成物の硬化膜の反射率を高めるために、無機白色顔料を配合することが知られている。

30

【0003】

一方で、実装面に形成されるソルダーレジスト膜には、配線基板の用途によっては透明性を要求される場合がある。また、液晶ディスプレイ等の表示体の前面に組み込まれるタッチパネル用電極基板についても、その視認性を低下させないことが強く望まれることから、透明性の高い電極保護膜の材料が要求される。そこで、特許文献 1 には、透明性を有し、光に対して劣化が少なく、かつ強靱性、耐熱性、耐湿性のバランスに優れた硬化物を与える反応性エポキシカルボキシレート化合物及び反応性ポリカルボン酸化合物が提案されている。

40

【0004】

しかし、従来、透明性を有する樹脂組成物を含め樹脂組成物の塗膜は、フレキシブル配線板や各種シート等の原料として使用されるポリエチレンテレフタレート(PET)等のプラスチックに対する密着性が十分ではなく、場合によっては、PET製の基板に塗工した塗膜が基板から剥離してしまうという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】WO 2006 / 109572

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記事情に鑑み、本発明の目的は、透明性と、耐折曲性等の機械的特性とを損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック製の部材に対する密着性に優れた紫外線硬化性透明樹脂組成物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】

【0007】

本発明の態様は、(A)(メタ)アクリル系モノマー、(B)光重合開始剤、(C)ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする紫外線硬化性透明樹脂組成物である。本発明は、透明性を失わせる着色剤(例えば、透明性を失わせる白色顔料)を配合しないかぎり、透明な樹脂組成物であって、その硬化物は透明性を有している。

10

【0008】

本発明の態様は、前記(C)ポリエステル樹脂が、前記(A)(メタ)アクリル系樹脂100質量部に対して、1.0質量部～50質量部含有することを特徴とする紫外線硬化性透明樹脂組成物である。

【0009】

本発明の態様は、前記(C)ポリエステル樹脂の数平均分子量が、5000～30000であることを特徴とする紫外線硬化性透明樹脂組成物である。

【0010】

本発明の態様は、前記(C)ポリエステル樹脂のガラス転移温度が、0～100であることを特徴とする紫外線硬化性透明樹脂組成物である。

20

【0011】

本発明の態様は、上記紫外線硬化性透明樹脂組成物の硬化物である。また、本発明の特徴は、紫外線硬化性透明樹脂組成物を硬化して得られた皮膜を有する配線基板である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の態様によれば、紫外線硬化性透明樹脂組成物にポリエステル樹脂を配合することで、透明性や耐折曲性等の機械的特性を損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック製基材に対して、密着性に優れた硬化塗膜を形成できる紫外線硬化性透明樹脂組成物を得ることができる。また、本発明の態様によれば、透明性や耐折曲性等の機械的特性を損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック製基材に対して、密着性に優れた硬化物を得ることができる。また、本発明の態様によれば、透明性や耐折曲性等の機械的特性を損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック製基材に対して、密着性に優れた硬化皮膜を有する配線基板を得ることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

次に、本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物について説明する。本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物は、(A)(メタ)アクリル系モノマー、(B)光重合開始剤、(C)ポリエステル樹脂を含有するものであり、上記各成分は、以下の通りである。

40

【0014】

(A)(メタ)アクリル系モノマー

(メタ)アクリル系モノマーは、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フェノキシエチルメタクリレート、ジエチレングルコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、フェノールEO変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールPO変性(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、エトキシ化(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、エトキシ化O-フェニルフェノール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリ

50

コール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF-EO変性ジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、イソシアヌル酸変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸変性トリ(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、ジメチロールプロパントトラ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0015】

(B) 光重合開始剤

光重合開始剤は、一般的に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、オキシム系開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-nブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロルベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、P-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0016】

波長300~400nmの紫外光が本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物に照射されると、上記光重合開始剤が紫外線硬化性透明樹脂組成物の光硬化を促進する。光重合開始剤の配合量は、適宜選択可能であり、例えば、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、5~20質量部が好ましく、6~15質量部が特に好ましい。

【0017】

(C) ポリエステル樹脂

ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオール化合物とを反応させて得られるものである。ポリエステル樹脂を配合することでポリエステル樹脂のエステル基がプラスチックとの親和性を有することから、プラスチック基材に対する密着性が向上すると考えられる。ポリエステル樹脂は特に限定されず、いずれも使用可能である。

【0018】

従って、上記ジカルボン酸は、特に限定されず、例えば、脂肪族、脂環族または芳香族のジカルボン酸を用いることができる。また、ジカルボン酸の炭素数は、特に限定されず、例えば、炭素数2~20のジカルボン酸を使用できる。上記ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、ヘキサクロロヘプタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-ス

ルホイソフタル酸、5 - スルホイソフタル酸ナトリウム塩、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0019】

また、上記ジオール化合物は、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、3, 3 - ジメチロールヘプタン、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオールなどの $C_2 - C_{22}$ アルカンジオールや、2 - プテン - 1, 4 - ジオール、2, 6 - ジメチル - 1 - オクテン - 3, 8 - ジオールなどのアルケンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオールなどが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0020】

ポリエステル樹脂の数平均分子量は特に限定されないが、その下限値は、粘度調整の容易性の点から5000が好ましく、相溶性と塗工性の点から7500が特に好ましい。一方、その上限値は、溶解性の点から30000が好ましく、相溶性と塗工性の点から25000が特に好ましい。

20

【0021】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、特に限定されないが、その下限値は、作業性の点から0であり、硬化塗膜の取り扱い容易性の点から30が好ましく、硬化塗膜に柔軟性を付与する点から50が特に好ましい。一方、その上限値は、作業性と硬化塗膜の取り扱い容易性の点から100が好ましく、硬化塗膜に柔軟性を付与する点から80が特に好ましい。

【0022】

ポリエステル樹脂の配合量は特に限定されないが、その下限値は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、プラスチック基材への密着性を確実に付与する点から1.0質量部が好ましく、5.0質量部が特に好ましい。一方、ポリエステル樹脂の配合量の上限値は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、塗工性の点から50質量部が好ましく、消泡性とレベリング性の点から30質量部が特に好ましい。

30

【0023】

ポリエステル樹脂として市販されているものには、例えば、ユニチカ(株)の「エリールUE-3200G」、「エリールUE-3250」、「エリールUE-9100」、「エリールUE-3940」、「エリールUE-9885」、「エリールUE-3220」、「エリールUE-3223」、「エリールUE-3230」、「エリールUE-3231」、「エリールUE-3400」、「エリールUE-3410」、「エリールUE-3500」、「エリールUE-3510」、「エリールUE-3200」、「エリールUE-9200」、「エリールUE-3201」、「エリールUE-3203」、「エリールUE-3600」、「エリールUE-9600」、「エリールUE-3660」、「エリールUE-3690」、「エリールUE-9800」、「エリールUE-9900」、「エリールUE-3210」、「エリールUE-E-3215」、「エリールUE-3216」、「エリールUE-3620」、「エリールUE-3240」、「エリールUE-3250」、「エリールUE-3320」、「エリールUE-9820」、「エリールUE-3350」、「エリールUE-3370」、「エリールUE-3380」、「エリールUE-3300」、「エリールUE-3980」、東洋紡績(株)の「パイロン103」、「パイロン200」、「パイロン220」、「パイロン226」、「パイロン237」、「パイロン240」、「パイロン245」、「パイロン270」、「パイロン280」、「パイロン290」、「パイロン296」、「パイロン300」、「パイロン500」、「パイロン550」、「パイロン560」、「パイロン600」、「パイロン630」、「パイロン637」、「パイロン650」、「パイロン660」、「パイロン670」

40

50

、「パイロン802」、「パイロン822」、「パイロン885」、「パイロンGK130」、「パイロンGK140」、「パイロンGK150」、「パイロンGK250」、「パイロンGK330」、「パイロンGK360」、「パイロンGK570」、「パイロンGK590」、「パイロンGK640」、「パイロンGK680」、「パイロンGK780」、「パイロンGK810」、「パイロンGK880」、「パイロンGK890」、「パイロンBX1001」、日立化成工業(株)の「エスペル9940A」、「エスペル9940B」、「エスペル9940C-37」、「エスペル9940D」、「エスペル9940E-37」、「エスペル9940Z-37」などが挙げられる。

【0024】

本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物では、上記各成分に加えて、適宜、(D)リン化合物、(E)(メタ)アクリル化エポキシ樹脂、(F)(メタ)アクリル化ウレタン樹脂を配合してもよい。

10

【0025】

(D)リン化合物

リン化合物を本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物に配合すると、難燃性を付与することができる。リン化合物には、例えば、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ブロモプロピル)ホスフェート、トリス(ブロモクロロプロピル)ホスフェート、2,3-ジブロモプロピル-2,3-クロロプロピルホスフェート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジブロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートなどの含ハロゲン系リン酸エステル; トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリアリルホスフィンなどのノンハロゲン系脂肪族リン酸エステル; トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリス(トリメチルフェニル)ホスフェート、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、3-グリシジルオキシプロピレンジフェニルホスフィンオキシド、3-グリシジルオキシジフェニルホスフィンオキシド、ジフェニルビニルホスフィンオキシド、2-(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェナントレン-10-イル)メチルコハク酸ビス-(2-ヒドロキシエチル)-エステル重合体などのノンハロゲン系芳香族リン酸エステル; トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタンなどのホスフィン酸の金属塩等が挙げられる。

20

30

【0026】

これらのうち、ダイオキシンの発生を防止して環境負荷を抑える点から、ノンハロゲン系のリン酸エステルやホスフィン酸の金属塩が好ましく、少量にて、難燃性だけではなく、はんだ耐熱性、金属付き耐熱性も効果的に奏する点からホスフィン酸の金属塩が特に好ましい。

40

【0027】

リン化合物としてリン酸エステルを用いる場合、リン化合物の配合量の下限值は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、5質量部であり、十分な難燃性を確保する点から10質量部が好ましく、その上限値は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、50質量部であり、硬化皮膜の機械的強度の低下を確実に抑える点から40質量部が好ましい。一方、リン元素含有有機化合物としてホスフィン酸の金属塩を用いる

50

場合、その配合量の下限值は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、3質量部であり、十分な難燃性を確保する点から4質量部が好ましく、また、上限値は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、25質量部であり、硬化皮膜の機械的強度の低下を確実に抑える点から20質量部が好ましい。

【0028】

(E)(メタ)アクリル化エポキシ樹脂

(メタ)アクリル化エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、(メタ)アクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレートである。(メタ)アクリル化エポキシ樹脂は、紫外線照射によりラジカル重合し得る(メタ)アクリル基を有している。よって、本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物に(メタ)アクリル化エポキシ樹脂を配合すると、紫外線照射により(メタ)アクリル化エポキシ樹脂同士が架橋反応して、硬化物の架橋密度が上がり硬化性がより向上するとともに、硬化物に耐折曲性を付与することができる。

10

【0029】

(メタ)アクリル化エポキシ樹脂は、特に限定されないが、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して50~100%当量の(メタ)アクリル酸をエステル化反応させて得られる(メタ)アクリル化エポキシ樹脂が好ましく、感光性の点から、80~100%当量の(メタ)アクリル酸をエステル化反応させて得られる(メタ)アクリル化エポキシ樹脂が特に好ましい。

20

【0030】

(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の合成原料であるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールA型変性柔軟性エポキシ樹脂、核水添ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂など)、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、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p-tert-ブチルフェノールノボラック型など)、ビスフェノールFやビスフェノールSにエピクロルヒドリンを反応させて得られたビスフェノールF型やビスフェノールS型エポキシ樹脂、さらにシクロヘキセンオキシド基、トリシクロデカンオキシド基、シクロペンテンオキシド基などを有する脂環式エポキシ樹脂、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のトリアジン環を有するトリグリシジルイソシアヌレート、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂を挙げることができる。これらのうち、耐折曲性の点からビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

30

【0031】

(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の配合量は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して、十分な硬化性と耐折曲性を付与する点から、1~75質量部であり、3~50質量部が好ましい。

【0032】

(F)(メタ)アクリル化ウレタン樹脂

(メタ)アクリル化ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートであればよく、特定の化合物に限定されない。(メタ)アクリル化ウレタン樹脂が紫外線硬化性透明樹脂組成物に含まれると、伸び性と耐折曲性とに優れた硬化塗膜を形成できるので、例えば、配線基板、特にフレキシブル配線板への適用に有効である。

40

【0033】

ウレタン樹脂は、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物と1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応させて得られるものである。

【0034】

1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物は、特に限定されず、例えば、

50

ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、メチレンジイソシアネート (MDI)、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、トリメチルヘキサメチルジイソシアネート、ヘキサメチルアミンジイソシアネート、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、トルエンジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタンジイソシアネート、1,3-ジフェニルプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネートなどのジイソシアネートが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

【0035】

1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物は、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチロールヘブタン、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,18-オクタデカンジオールなどのC₂-C₂₂アルカンジオールや、2-ブテン-1,4-ジオール、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオールなどのアルケンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール；グリセリン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジヒドロキシ-3-(ヒドロキシメチル)ペンタン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ブタノール等の脂肪族トリオール；テトラメチロールメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトール等の水酸基を4つ以上有するポリオールなどが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

【0036】

(メタ)アクリル化ウレタン樹脂として市販されているものには、例えば、日本合成化学(株)の「紫光UV-1400B」、「紫光UV-1700B」、「紫光UV-6300B」、「紫光UV-7510B」、「紫光UV-7600B」、「紫光UV-7605B」、「紫光UV-7610B」、「紫光UV-7620EA」、「紫光UV-7630B」及び「紫光UV-7640B」、根上工業(株)の「アートレジンUN-9000H」、「アートレジンUN-3320HA」、「アートレジンUN-3320HC」、「アートレジンUN-3320HS」及び「アートレジンUN-901T」、新中村化学工業(株)の「NKオリゴU-4HA」、「NKオリゴU-6HA」、「NKオリゴU-6LPA」、「NKオリゴU-15HA」、「NKオリゴUA-32P」、「NKオリゴU-324A」及び「NKオリゴU-6H」、ダイセル・サイテック(株)の「EBECRYL1204」、「EBECRYL1205」、「EBECRYL215」、「EBECRYL230」、「EBECRYL244」、「EBECRYL245」、「EBECRYL264」、「EBECRYL265」、「EBECRYL1280」、「EBECRYL285」、「EBECRYL8200」、「EBECRYL8405」、「EBECRYL8411」、「EBECRYL8804」、「EBECRYL9270」、「KRM7735」、「KRM8296」、「EBECRYL1290」、「EBECRYL1290K」、「EBECRYL5129」、「EBECRYL210」、「EBECRYL220」、「EBECRYL284」、「EBECRYL8210」、「EBECRYL8402」及び「EBECRYL9260」、日本化薬(株)の「UX-2201」、「UX-2301」、「UX-3204」、「UX-3301」、「UX-4101」、「UX-0937」、「UX-5000」、「UX-5001」、「UX-5002」、荒川化学工業(株)の「ビームセット575」、東亜合成(株)の「M-313」、「M-

10

20

30

40

50

315」及び「M-1200」、共栄社化学(株)の「AH 600」などが挙げられる。

【0037】

(メタ)アクリル化ウレタン樹脂の骨格は特に限定されないが、(メタ)アクリル官能基数が多いものは硬化収縮し、伸び性が低下する可能性があるため、1分子中の(メタ)アクリル官能基数は2~4が好ましい。また、重量平均分子量は、その値が小さいと、露光の際にアートワークフィルムの基板への付着が生じ易く、目的とする硬化塗膜が得られ難くなるので、その下限値は1500が好ましく、重量平均分子量が大きいと耐折曲性が低下する傾向にあるので、その上限値は3000が好ましい。

【0038】

(メタ)アクリル化ウレタン樹脂の配合量は、(メタ)アクリル系モノマー100質量部に対して1~40質量部であり、高伸び性と耐折曲性とのバランスに優れる点から2~25質量部が好ましい。なお、耐折曲性に優れた硬化塗膜を得るために、上記(メタ)アクリル化エポキシ樹脂とともに(メタ)アクリル化ウレタン樹脂を配合してもよい。

10

【0039】

本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物には、上記した各成分の他に、さらに、必要に応じて、種々の添加成分、例えば、各種添加剤、溶剤などを含有させることができる。また、本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物には、透明性が損なわれるのを防止するために、着色剤は配合されていないが、所望の色に着色する場合には、適宜、着色顔料等の着色剤を配合してもよい。

【0040】

各種添加剤には、ビニル系重合体、アクリルポリマー等の消泡剤、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンとポリエーテルとの混合物であるレベリング剤などが挙げられる。

20

【0041】

溶剤は、紫外線硬化性透明樹脂組成物の粘度や乾燥性を調節するために使用するものである。溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、などのアルコール類、シクロヘキササン、メチルシクロヘキササン等の脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチルカルピトールアセテート等の酢酸エステル類等を挙げることができる。溶剤を用いる場合の配合量は、(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して、1~500重量部が好ましい。

30

【0042】

着色剤は、透明性を失うものでなければ、特に限定されず使用可能であり、白色、黒色、青色、黄色等に着色する場合には、それに応じて、白色着色剤、黒色着色剤、青色着色剤、黄色着色剤等を配合してよい。

【0043】

上記した本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物の製造方法は、特定の方法に限定されないが、例えば、上記成分(A)~(C)および必要に応じてその他の成分を所定割合で配合後、室温にて、三本ロール、ボールミル、サンドミル等の混練手段、またはスーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌手段により混練または混合して製造することができる。また、前記混練または混合の前に、必要に応じて、予備混練または予備混合してもよい。

40

【0044】

次に、上記した本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物の塗工方法について説明する。ここでは、フレキシブル基板上に本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物を塗工して皮膜を形成する方法、より具体的には、銅箔をエッチングして形成した回路パターンを有するフレキシブル配線板上に、本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物を塗工して、ソルダーレジスト膜を形成する方法を例にとって説明する。銅箔をエッチングして形成した回路パターン

50

を有するフレキシブル配線板上に、上記のように製造した紫外線硬化性透明樹脂組成物をスクリーン印刷法、スプレーコート法等の方法を用いて所望の厚さに塗布する。

【0045】

その後、塗布した紫外線硬化性透明樹脂組成物上から紫外線を照射させることにより、フレキシブル配線板上に目的とする硬化塗膜を形成させることができる。

【実施例】

【0046】

次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、これらの例に限定されるものではない。

【0047】

実施例1～23、比較例1～4

下記表1に示す各成分を下記表1に示す配合割合にて配合し、3本ロールを用いて室温にて混合分散させて、実施例1～23、比較例1～4にて使用する紫外線硬化性透明樹脂組成物を調製した。そして、調製した紫外線硬化性透明樹脂組成物を以下のように塗工して試験片を作成した。なお、表1中の配合割合の数値は質量部を示す。

【0048】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A) メタ)アクリル系 モノマー	ライトエステルPO	75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0
	ライトエステル2EG	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	75	0	0
	GE-610	0	0	0	0	75	75	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	75	0
	M-5700	0	0	0	0	0	0	75	75	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0	75
(B) 光重合開始剤	EBECRYL767	0	0	0	0	0	0	0	0	75	75	0	0	0	0	0	75	0	0	0	75	75	0	0	0	0	0
	イルガキュア184	5	5	5	0	0	0	5	0	0	0	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	0	0
	イルガキュア1173	0	0	0	5	5	0	0	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	5	0
	イルガキュア2529	0	0	0	0	0	5	0	0	0	5	0	0	0	0	0	5	0	0	5	0	5	0	0	0	0	5
(C) ポリエステル樹脂	エリール UE-3690	10	0	0	10	0	0	10	0	10	0	0	10	0	0	10	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0
	バイロン 240	0	10	0	0	10	0	0	10	0	10	0	0	10	0	0	0	10	0	0	10	10	0	0	0	0	0
	バイロン GK640	0	0	10	0	0	10	0	0	10	0	10	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ジフェニルペン ホスフィンオキシド ME-P8	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(D) リン化合物	トリアリルホスフィン	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	EBECRYL 3708	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Miramer PE110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Miramer PE250	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	
(F) メタ)アクリル化 ウレタン樹脂	EBECRYL 8405	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	
	M-1200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	
	AH-600	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3	3	0	0	0	0	
	UVX-189	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
添加剤	ポリフロー N690	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
	BYK-361N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
	BYK-307	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	
	リオノールフルー FG-7351 クロモフタルイエロー AGR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
着色顔料	ジエチレングリコール モノエチルエーテル アセテート	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	溶剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	

10

20

30

40

なお、表 1 中の各成分についての詳細は以下の通りである。

(A) (メタ)アクリル系モノマー

- ・ライトエステルPO：共栄社化学（株）製、フェノキシエチルメタクリレート。
- ・ライトエステル2EG：共栄社化学（株）製、ジエチレングルコールジメタクリレート。
- ・GE 610：三菱ガス化学（株）製、2-ヒドロキシエチルメタクリレート。
- ・M 5700：東亜合成化学（株）製、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート。
- ・EBECRYL 767：ダイセル・サイテック（株）製、直鎖アクリレート。

【0050】

(B) 光重合開始剤

10

- ・イルガキュア184：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン。
- ・イルガキュア1173：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン。
- ・イルガキュア2529：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン。

【0051】

(C) ポリエステル樹脂

20

- ・エリーテル UE 3690：ユニチカ（株）製、熱可塑性飽和共重合ポリエステル樹脂、ガラス転移温度90、数平均分子量14000。
- ・パイロン 240：東洋紡績（株）製、非結晶質ポリエステル樹脂、ガラス転移温度60、数平均分子量15000。
- ・パイロン GK640：東洋紡績（株）製、非結晶質ポリエステル樹脂、ガラス転移温度79、数平均分子量18000。

【0052】

(D) リン化合物

30

- ・ジフェニルビニルホスフィンオキシド：片山化学工業（株）製。
- ・ME P8：三光（株）製、2-(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェナントレン-10-イル)メチルコハク酸ビス-(2-ヒドロキシエチル)-エステル重合体。
- ・トリアリルホスフィン：東洋サイエンス（株）製。

【0053】

(E) (メタ)アクリル化エポキシ樹脂

- ・EBECRYL 3708：ダイセル・サイテック（株）製、エポキシアクリレートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの混合物。
- ・Miramer PE110：MIWON製、フェニルエポキシアクリレート。
- ・Miramer PE250：MIWON製、ビスフェノールA型エポキシジメタクリレート。

【0054】

(F) (メタ)アクリル化ウレタン樹脂

40

- ・EBECRYL 8405：ダイセル・サイテック（株）製、ウレタンアクリレート。
- ・M 1200：東亜合成（株）製、ウレタンアクリレート。
- ・AH 600：共栄社化学（株）製、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー。

【0055】

添加剤

- ・UVX 189：楠本化学（株）製、ビニル系重合体。
- ・ポリフロ- No. 90：共栄社化学（株）製、アクリルポリマー。
- ・BYK 361N：ビックケミー・ジャパン（株）製、アクリルポリマー。
- ・BYK 307：ビックケミー・ジャパン（株）製、ポリエーテル変性ポリジメチルシロ

50

キサンとポリエーテルの混合物。

着色顔料

- ・リオノールブルー-FG 7351：東洋インキ（株）製、フタロシアニン化合物。
- ・クロモフタルイエロー-AGR：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、アントラキノン化合物。

【0056】

試験片作成工程

ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）（帝人デュボン社製、厚さ25 μm）の表面をイソプロピルアルコールで脱脂処理した後、脱脂処理した表面にスクリーン印刷法にて、上記のように調製した紫外線硬化性透明樹脂組成物を塗布した。その後、露光装置（アイグラフィック社製、UB093-5AM）にて紫外線（300～400nm）を1000 mJ/cm²まで露光した。硬化塗膜の厚みは、15～20 μmであった。

10

【0057】

評価

（1）ヘイズ（曇価）（%）

PETフィルムに代えて、石英ガラス基板（50 mm × 50 mm、厚さ1 mm）の表面に、上記試験片作成工程と同様の方法で塗工して硬化塗膜を形成し、試験片とした。この試験片に対してJIS-K-7105、JIS-K-7136に準じて、日立ハイテック社製U-3310分光光度計を用いてヘイズを測定した。

20

（2）PET密着性

上記試験片作成工程にて作成した試験片について、JIS K5600 5 6に準拠し、試験片に1 mmの碁盤目100個（10 × 10）を設け、セロハンテープによるピーリング試験（剥離試験）を行い、碁盤目の剥離状態を目視により観察し、次の基準に従い評価した。

：100個中、90個以上に剥離が認められない。

：100個中、50個以上90個未満に剥離が認められない。

×：100個中、50個未満に剥離が認められない。

（3）耐折曲性

上記試験片作成工程にて作成した試験片について、ハゼ折りにより180°折り曲げを数回繰り返して行い、その際の透明な硬化塗膜におけるクラック発生状況を目視及び×200の光学顕微鏡で観察し、クラックが発生しなかった回数を測定した。

30

（4）絶縁抵抗（ ）

PETフィルムに代えて、櫛形テストパターン（線幅100 μm、線間100 μm）に、上記試験片作成工程と同様の方法で塗工して硬化塗膜を形成し、試験片とした。この試験片を、温度85、湿度85%の雰囲気中にて直流50 V印加して1000時間放置後、該試験片を槽外に取り出して絶縁抵抗値を測定した。

【0058】

評価結果を表2に示す。

【0059】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
へい丈	2%	3%	3%	1%	2%	2%	3%	1%	3%	3%	3%	2%	2%	3%	1%	1%	2%	2%	3%	1%	1%	2%	3%	3%	3%	3%	3%
PET密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐折曲性	2回	2回	2回	2回	2回	2回	2回	2回	2回	1回	1回	3回	3回	3回	4回	4回	1回	3回	4回	4回	1回	1回	1回	3回	2回	3回	2回
絶縁抵抗	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12	1.00E +12

10

20

30

40

上記表2の各実施例の評価結果に示すように、(メタ)アクリル系モノマーにポリエステル樹脂を配合すると、耐折曲性と、ヘイズ、つまり透明性と、を損なうことなく、PET密着性が向上した。また、実施例12～14、18より、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂を配合すると、耐折曲性がより向上し、実施例15～17、19～23より、(メタ)アクリル化ウレタン樹脂を配合すると、耐折曲性がより向上する傾向が見られた。また、実施例では、リン化合物、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂、(メタ)アクリル化ウレタン樹脂の配合の有無に関係なく、絶縁抵抗値は損なわれず、絶縁性も良好であった。

【0061】

一方、比較例の結果より、(メタ)アクリル系モノマーにポリエステル樹脂を配合しないと、硬化塗膜にPET密着性が得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の紫外線硬化性透明樹脂組成物では、耐折曲性等の機械的特性や透明性を損なうことなく、PET密着性に優れた硬化物を得ることができるので、例えば、配線基板の絶縁被膜やソルダーレジスト膜、タッチパネル用保護膜等の分野で利用価値が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 梁 仁丁

埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内

(72)発明者 西川 大英

埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内

(72)発明者 岡本 吉生

埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内

Fターム(参考) 4J011 AA05 AC04 BA04 CA01 CA08 PA88 PB40 PC02 QA02 QA03
QA13 QA23 QA24 QA33 QA39 SA02 SA05 SA06 SA14 SA22
SA24 SA25 SA27 SA32 SA34 SA62 SA63 SA64 UA01 VA01
WA01 WA02 WA10
4J026 AB07 AB08 AB10 BA25 BA27 BA28 BA29 BA30 BB01 DB36
FA05 GA07
4J038 DD051 FA081 FA111 FA251 FA281 JA33 JC24 KA03 MA07 MA09
MA10 PA17 PB09