

(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2010-65090

(P2010-65090A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/16 (2006.01)	C08G 59/16	2H025
C08G 59/20 (2006.01)	C08G 59/20	4J036
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	4J127
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 515	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-230737 (P2008-230737)	(71) 出願人	000166683
(22) 出願日	平成20年9月9日 (2008.9.9)		互応化学工業株式会社
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
		(74) 代理人	100095670
			弁理士 小林 良平
		(74) 代理人	100155228
			弁理士 市岡 牧子
		(72) 発明者	小檜山 登
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
			化学工業株式会社内
		(72) 発明者	池上 幸一
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
			化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 カルボキシシル基含有エポキシ樹脂及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】保存安定性に優れ、また硬度、耐熱性、耐薬品性等の特性を十分に満足する優れた硬化膜が得られるアルカリ現像可能な光及び／又は熱硬化性樹脂及びその硬化物を提供する。

【解決手段】本発明のカルボキシシル基含有エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(b)を0.3～0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2～5モルの割合で反応させ、さらに得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(f)を0.0～5.0モルの割合で反応させて得られる、酸価20～150mg KOH/g、エポキシ当量3000g/eq.以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b) を 0.3 ~ 0.9 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、多塩基酸 (d) を 0.2 ~ 5 モルの割合で反応させ、さらに得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (f) を 0.0 ~ 5.0 モルの割合で反応させて得られる、酸価 20 ~ 150 mg KOH / g、エポキシ当量 3000 g / eq、以下のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 2】

前記モノカルボン酸 (b) 及び (f) が不飽和基含有モノカルボン酸である請求項 1 に記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 3】

前記モノカルボン酸 (b) が不飽和基含有モノカルボン酸であり、前記モノカルボン酸 (f) が不飽和基を含有しないモノカルボン酸である請求項 1 に記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 4】

前記モノカルボン酸 (b) が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、前記モノカルボン酸 (f) が不飽和基含有モノカルボン酸である請求項 1 に記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 5】

前記モノカルボン酸 (b) 及び (f) が不飽和基を含有しないモノカルボン酸である請求項 1 に記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 6】

前記モノカルボン酸 (b) 及び / 又は (f) が不飽和基含有モノカルボン酸と不飽和基を含有しないモノカルボン酸の混合物である請求項 1 に記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 7】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) がノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の硬化物。

【請求項 9】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b) を 0.3 ~ 0.9 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、多塩基酸 (d) を 0.2 ~ 5 モルの割合で反応させ、さらに得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (f) を 0.0 ~ 5.0 モルの割合で反応させて得られる、酸価 20 ~ 150 mg KOH / g、エポキシ当量 3000 g / eq、以下のカルボキシル基含有エポキシ樹脂を得る方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、プリント配線板のソルダーレジスト等の形成に使用される硬化性樹脂に関し、特にアルカリ現像可能なカルボキシル基含有エポキシ樹脂及びその硬化物に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、プリント配線板のソルダーレジストの形成に使用される硬化性化合物は、環境問題への配慮から、希アルカリ水溶液で現像ができる不飽和基及びカルボキシル基含有化合物が主流になっている。このような化合物としては、エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカ

10

20

30

40

50

ルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性化合物が一般的である。

例えば、特許文献 1 には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性化合物が開示されている。また、特許文献 2 には、1 分子中に 2 個のグリシジル基を有する芳香族エポキシ樹脂と 1 分子中に 2 個のフェノール性水酸基を有する芳香族アルコール樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基にエピハロヒドリンを反応させ、得られた反応物に不飽和基含有モノカルボン酸、次いで酸無水物を付加した硬化性化合物が開示されている。

これらの他、幾つかの硬化性化合物が提案されており、現在、実際のプリント配線板の製造に多く使用されている。

【0003】

上記のカルボキシル基含有化合物は、ソルダーレジストを形成するための温度である 150 °C では熱硬化させることが困難である。このような化合物は、一般的には多官能エポキシ樹脂の配合により 150 °C で熱硬化させる。しかしながら、多官能エポキシ樹脂は反応性が高い。このため、多官能エポキシ樹脂とカルボキシル基含有化合物との混合物はシェルライフ（保存寿命）が短く、回路板ブランクへの塗布前に増粘し易いため、一液型に組成することが困難である。そこで、一般に、カルボキシル基含有化合物を主体とした主剤溶液と多官能エポキシ樹脂を主体とした硬化剤溶液を別々に保管し、使用に際してこれらを混合して用いており、作業性の点で問題があった。

【0004】

このような問題を解決する方法として、特許文献 3 にはカルボキシル基含有化合物と、多官能エポキシ樹脂にケトンを部分的に付加反応させて得られる 1,3-ジオキサラン環を有する多官能エポキシ樹脂との混合物、また特許文献 4 にはカルボキシル基含有化合物、多官能エポキシ樹脂、酸、及びケトンの混合物が開示されている。しかしながら、これらの混合物は、ケトンの蒸発にともないカルボキシル基含有化合物と 1,3-ジオキサラン環を有する多官能エポキシ樹脂とが反応し、シェルライフが短くなるという欠点を有している。

【特許文献 1】特開昭 61-243869 号公報

【特許文献 2】特開平 5-32746 号公報

【特許文献 3】特開 2007-176987 号公報

【特許文献 4】特開 2007-256742 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は前記のような問題に鑑みなされたものであり、保存安定性に優れ、また硬度、耐熱性、耐薬品性等の特性を十分に満足する優れた硬化膜が得られるアルカリ現像可能な光及び/又は熱硬化性のカルボキシル含有エポキシ樹脂及びその硬化物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために成された本発明に係るカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b) を 0.3 ~ 0.9 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、多塩基酸 (d) を 0.2 ~ 5 モルの割合で反応させ、さらに得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (f) を 0.0 ~ 5.0 モルの割合で反応させて得られる、酸価 20 ~ 150 mg KOH / g、エポキシ当量 3000 g / eq、以下であることを特徴とする。

【0007】

本発明の具体的で好適な態様によれば、モノカルボン酸 (b) 及びモノカルボン酸 (f) が不飽和基含有モノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸 (b) が不飽和基含有モノ

10

20

30

40

50

カルボン酸であり、モノカルボン酸（f）が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸（b）が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、モノカルボン酸（f）が不飽和基含有モノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸（b）及びモノカルボン酸（f）が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸（b）及び／又は（f）が不飽和基含有モノカルボン酸と不飽和基を含有しないモノカルボン酸の混合物であり、特に１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）がノボラック型エポキシ樹脂である。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、保存安定性に優れるため、一液型に組成することができる。またアルカリ現像ができ、且つ硬度、耐熱性、耐薬品性などに優れた硬化膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ基にモノカルボン酸を部分的に付加反応させ、次いで残りのエポキシ基に多塩基酸を部分的に付加反応させて得られる、又は、さらに残りのエポキシ基にモノカルボン酸を部分的に付加反応させて得られるカルボキシル基含有エポキシ樹脂が、保存安定性に優れ、また優れた硬度、耐熱性、耐薬品性を持つ硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【００１０】

すなわち、本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）にモノカルボン酸（b）を部分的に付加させることによって、ゲル化させることなく、その反応生成物（c）のエポキシ基に多塩基酸（d）を部分的に付加させることができ、さらにモノカルボン酸（f）を残存するエポキシ基に部分的に付加させることにより得られ、その結果、１分子中にエポキシ基とカルボキシル基が共存するが、それらは互いに反応し難い位置に存在するために保存安定性に優れ、しかも不飽和基やカルボキシル基やエポキシ基が、それぞれ側鎖の末端に位置するために、架橋密度の高い、優れた特性を持つ硬化物を与える。

【００１１】

尚、カルボキシル基含有化合物（A）の製造において、反応生成物（c）のエポキシ基に対する多塩基酸（d）の部分付加によってカルボキシル基が得られるが、反応生成物（c）に多塩基酸（d）がすべて反応するとは限らない。その場合、未反応のエポキシ基の存在において、反応生成物（e）と多塩基酸（d）の混合物が得られる。その後、反応生成物（e）のエポキシ基にモノカルボン酸（f）を反応させることができる。本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂は未反応の多塩基酸（d）と未反応のモノカルボン酸（f）とが混合した状態で得られる場合があるが、未反応の多塩基酸（d）及び未反応のモノカルボン酸（f）の存在・非存在に関係なくゲル化することなく、保存安定性に優れる。

【００１２】

以下、本発明に係る光及び／又は熱硬化性エポキシ樹脂について詳細に説明する。

本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、前記したように、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、モノカルボン酸（b）を０．３～０．９モルの割合で反応させ、得られた反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、多塩基酸（d）を０．２～５モルの割合で反応させ、さらに得られた反応生成物（e）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、モノカルボン酸（f）を０．０～５．０モルの割合で反応させて得られるが、各反応は、後述するような触媒を用い、溶媒中又は無溶媒下で容易に行なわれる。

【００１３】

１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート８２８、エピコート８３４、エピコート１００１、エピコート１００４、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン８４０、エピクロン８５０

10

20

30

40

50

、エピクロン 1050、エピクロン 2055、東都化成（株）製のエポトート YD - 011、YD - 013、YD - 127、YD - 128、ダウケミカル（株）製の D・E・R・317、D・E・R・331、D・E・R・661、D・E・R・664、住友化学工業（株）製のスミ・エポキシ ESA - 011、ESA - 014、ELA - 115、ELA - 128（何れも商品名）等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート YL903、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン 152、エピクロン 165、東都化成（株）製のエポトート YDB - 400、YDB - 500、ダウケミカル（株）製の D・E・R・542、住友化学工業（株）製のスミ・エポキシ ESB - 400、ESB - 700（何れも商品名）等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート 152、エピコート 154、ダウケミカル（株）製の D・E・N・431、D・E・N・438、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン N - 730、エピクロン N - 770、エピクロン N - 865、東都化成（株）製のエポトート YDCN - 701、YDCN - 704、日本化薬（株）製の EPPN - 201、EOCN - 1025、EOCN - 1020、EOCN - 104S、RE - 306、住友化学工業（株）製のスミ・エポキシ ESCN - 195X、ESCN - 220（何れも商品名）等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン 830、ジャパンエポキシレジン製エピコート 807、東都化成（株）製のエポトート YDF - 170、YDF - 175、YDF - 2004（何れも商品名）等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂；東都化成（株）製のエポトート ST - 2004、ST - 2007、ST - 3000（何れも商品名）等の水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート 604、東都化成（株）製のエポトート YH - 434、住友化学工業（株）製のスミ・エポキシ ELM - 120（何れも商品名）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド 2021（商品名）等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製の YL - 933、日本化薬（株）製の EPPN - 501、EPPN - 502（何れも商品名）等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製の YL - 6056、YX - 4000、YL - 6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製の EBP S - 200、旭電化工業（株）製の EPX - 30、大日本インキ化学工業（株）製の EXA - 1514（何れも商品名）等のビスフェノール S 型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート 157S（商品名）等のビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート YL - 931（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製の TEPI C（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマー DGT（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製の ZX - 1063（商品名）等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製の ESN - 190、ESN - 360、大日本インキ化学工業（株）製の HP - 4032、EXA - 4750、EXA - 4700（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製の HP - 7200、HP - 7200H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製の CP - 50S、CP - 50M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；1,5 - ジヒドロキシナフタレンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂（国際公開 WO 01 / 024774 号公報）；エポキシ基の一部にケトン

を付加反応させて得られる 1,3 - ジオキソラン環を有するエポキシ樹脂（特開 2007 - 176987 号公報）等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

【0014】

これらのエポキシ樹脂の中でも好ましいのは、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、より好ましくは、ノボラック型エポキシ樹脂である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

上記エポキシ樹脂 (a) に、部分的にモノカルボン酸 (b) を付加反応させるが、その際、重合禁止剤及び触媒を用いて溶媒中で反応を行うことが好ましく、反応温度は好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 、より好ましくは 7 0 ~ 1 2 0 である。上記エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b) を 0 . 3 ~ 0 . 9 モルの割合で反応させるが、好ましくは、0 . 4 ~ 0 . 8 モルである。モノカルボン酸 (b) が 0 . 3 モル未満では、この後の反応でゲル化する。

【 0 0 1 6 】

前記モノカルボン酸 (b) の代表的なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、 α -シアノ桂皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸などの不飽和基含有モノカルボン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸などの飽和脂肪酸モノカルボン酸、安息香酸、アルキル安息香酸、アルキルアミノ安息香酸、ハロゲン化安息香酸、フェニル酢酸、アニス酸、ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸などの芳香族モノカルボン酸などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらモノカルボン酸は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。ここで特に好ましいのはアクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、及び酢酸である。

10

【 0 0 1 7 】

反応溶媒としては、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、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪酸炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの有機溶剤は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

20

30

【 0 0 1 8 】

反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、ナフテン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸やオクトエン酸のリチウム、クロム、ジルコニウム、カリウム、ナトリウム等の有機酸の金属塩などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの反応触媒は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

40

【 0 0 1 9 】

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの重合禁止剤は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

【 0 0 2 0 】

さらに、前記反応生成物 (c) のエポキシ基に多塩基酸 (d) を付加反応させるが、反

50

応温度は、好ましくは50～150、より好ましくは70～120である。前記反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2～5.0モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.4～2.0モルである。多塩基酸(d)が5.0モルを超えると、多量の未反応の多塩基酸(d)が残り、本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の硬化膜に悪影響を及ぼす。

【0021】

多塩基酸(d)の代表的なものとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの多塩基酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。これらの中でも、二塩基酸が好ましく、特にマロン酸、グルタル酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸が好ましい。

10

【0022】

前記エポキシ樹脂(a)にモノカルボン酸(b)、次いで多塩基酸(d)を付加させた後、残存するエポキシ基にモノカルボン酸(f)を付加させるが、モノカルボン酸(f)の付加の役割は、反応生成物(e)の重合を抑制するためである。しかし、反応条件及び/又は多塩基酸(d)の種類によっては、モノカルボン酸(f)は必要ない。反応生成物(e)とモノカルボン酸(f)を反応させる際の温度は、好ましくは50～150、より好ましくは70～120である。上記反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(f)を0.0～5.0モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.0～2.0モルである。モノカルボン酸(f)が5.0モルを超えると、多量の未反応のモノカルボン酸(f)が残り、本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の硬化膜に悪影響を及ぼす。

20

【0023】

モノカルボン酸(f)としては、モノカルボン酸(b)と同じものが挙げられる。これらモノカルボン酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。ここで特に好ましいのはアクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、及び酢酸である。

【0024】

本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の酸価は、20～150mg KOH/gであるが、好ましくは30～100mg KOH/gである。但し、未反応の多塩基酸(d)及びモノカルボン酸(f)が存在し、且つ、カルボキシル基含有エポキシ樹脂の酸価が150mg KOH/gの場合には、固形分酸価は、全体として、150mg KOH/gを超える。しかし未反応のカルボン酸は、多量に含まれていなければ、本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の硬化膜に悪影響を及ぼさない。

30

【0025】

本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂のエポキシ当量は3000g/eq以下であるが、好ましくは、2800g/eq以下である。エポキシ当量が3000g/eqを超えると、熱硬化性が十分に得られない。従って、酸価が20～150mg KOH/g、エポキシ当量が3000g/eq以下のとき、本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂又は、該樹脂と未反応のカルボン酸との混合物は、保存安定性に優れ、その硬化物は優れた特性を示す。

40

【0026】

本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、光重合開始剤、感光性(メタ)アクリレート化合物、熱硬化触媒などを配合して、硬化させることができる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

【0027】

光重合開始剤としては、例えば、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等のベンゾインとベンゾインアルキル

50

エーテル類；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、1，1 - ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、N，N - ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン等のアントラキノン類；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、2 - クロロチオキサントン、2，4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2，4，5 - トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビントラブチレート；2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2，4，6 - トリス - s - トリアジン、2，2，2 - トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4，4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2，4，6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

10

【0028】

感光性(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基含有のアクリレート類；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの水溶性のアクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多価アルコールの多官能ポリエステルアクリレート類；トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA等の多官能アルコールもしくはビスフェノールA、ピフェノールなどの多価フェノールのエチレンオキサイド付加物及び/又はプロピレンオキサイド付加物のアクリレート類；上記水酸基含有アクリレートのイソシアネート変成物である多官能もしくは単官能ポリウレタンアクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル又はフェノールノボラックエポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸付加物であるエポキシアクリレート類、及び上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などが挙げられる。

20

30

【0029】

熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、メラミン、ベンジルジメチルアミン、4 - (ジメチルアミノ) - N，N - ジメチルベンジルアミン、4 - メトキシ - N，N - ジメチルベンジルアミン、4 - メチル - N，N - ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物；アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物などが挙げられる。

40

【実施例】

【0030】

以下、実施例等を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

実施例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、品名「YDCN - 700 - 5」、エポキシ当量：203 g / eq.) 203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ

50

ート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノ
ン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105
で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 52 部、ジエチレングリコールモノエチルエー
テルアセテート 35 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 105 で 2 時間
反応させ、不揮発分 60 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有エ
ポキシ樹脂は、酸価 142.9 mg KOH / g、エポキシ当量 1189 g / eq. であつ
た。以下、この溶液を A - 1 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂の IR ス
ペクトルを図 1 に、ゲルクロマトグラムを図 2 にそれぞれ示す。

【0031】

実施例 2

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN - 700 -
5」、エポキシ当量：203 g / eq.）203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空
気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ
ート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノ
ン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105
で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 31.2 部、ジエチレングリコールモノエチル
エーテルアセテート 21 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 105 で 4
時間反応させ、不揮発分 60 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含
有エポキシ樹脂は、酸価 72.4 mg KOH / g、エポキシ当量 1105 g / eq. であ
った。以下、この溶液を A - 2 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂の IR
スペクトルを図 3 に、ゲルクロマトグラムを図 4 にそれぞれ示す。

【0032】

実施例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN - 700 -
5」、エポキシ当量：203 g / eq.）203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空
気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ
ート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノ
ン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105
で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 31.2 部、アジピン酸 14.6 部、ジエチレ
ングリコールモノエチルエーテルアセテート 21 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を
加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、不揮発分 62 % の溶液を得た。このようにして得
られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、酸価 100.5 mg KOH / g、エポキシ当
量 1170 g / eq. であった。以下、この溶液を A - 3 と称す。得られたカルボキシル
基含有エポキシ樹脂の IR スペクトルを図 5 に、ゲルクロマトグラムを図 6 にそれぞれ示
す。

【0033】

実施例 4

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN - 700 -
5」、エポキシ当量：203 g / eq.）203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空
気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ
ート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、酢酸 6 部、メチルヒ
ドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 9
5 ~ 105 で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 31.2 部、ジエチレングリコール
モノエチルエーテルアセテート 21 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 1
05 で 4 時間反応させ、不揮発分 61 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボ
キシル基含有エポキシ樹脂は、酸価 85.7 mg KOH / g、エポキシ当量 1268 g /
eq. であった。以下、この溶液を A - 4 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ
樹脂の IR スペクトルを図 7 に、ゲルクロマトグラムを図 8 にそれぞれ示す。

【0034】

実施例 5

10

20

30

40

50

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN-700-5」、エポキシ当量：203 g / eq.）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート164部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸43.2部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105℃で8時間反応させた。その後、マロン酸31.2部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート26部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え95～105℃で3時間反応、さらにアクリル酸7.2部を加え95～105℃で4時間反応させ、不揮発分60%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、酸価83.4 mg KOH / g、エポキシ当量1198 g / eq.であった。以下、この溶液をA-5と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂のIRスペクトルを図9に、ゲルクロマトグラムを図10にそれぞれ示す。

10

【0035】

比較例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロンN-695（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量：220 g / eq.）220部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート220部を加え、加熱溶解した。次に、メチルヒドロキノン0.46部、トリフェニルホスフィン3.0部を加えた。この混合物を95～105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物106部を加え、5時間反応させ、不揮発分65%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価100 mg KOH / gであった。以下、この溶液をB-1と称す。

20

【0036】

比較例2

ガス導入管、攪拌装置、冷却管、温度計、及びアルカリ金属水酸化物水溶液の連続滴下用の滴下ロートを備えた反応容器に、フェノール性水酸基当量80 g / eq.の1,5-ジヒドロキシナフタレン224部とビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エポコート828、エポキシ当量189 g / eq.）1075部を仕込み、窒素雰囲気下にて、攪拌下110℃で溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.65部を添加し、反応容器内の温度を150℃まで昇温し、温度を150℃で保持しながら、約90分間反応させ、エポキシ当量452 g / 当量のエポキシ樹脂（a）を得た。

30

【0037】

次にフラスコ内の温度を40℃まで冷却し、エピクロルヒドリン1920部、トルエン1690部、テトラメチルアンモニウムブロマイド70部を加え、攪拌下45℃まで昇温し保持した。続いて、48 wt %水酸化ナトリウム水溶液364部を60分間かけて連続滴下し、その後、さらに6時間反応させた。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリン及びトルエンの大半を減圧蒸留して回収し、副生塩とトルエンを含む反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解させ水洗した。有機溶媒層と水層を分離後、有機溶媒層よりメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して留去し、エポキシ当量277 g / eq.の多核エポキシ樹脂（b）を得た。得られた多核エポキシ樹脂（b）は、エポキシ当量から計算すると、エポキシ樹脂（a）におけるアルコール性水酸基1.98個のうち約1.59個がエポキシ化されている。従って、アルコール性水酸基のエポキシ化率は約80%である。

40

【0038】

次に、多核エポキシ樹脂（b）277部を攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート290部を加え、加熱溶解した。さらに、メチルヒドロキノン0.46部と、トリフェニルホスフィン1.38部を加え、95～105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物129部を加え、5時間反応させ、不揮発分62%の溶液を得た。このよう

50

にして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 100 mg KOH / g であった。以下、この溶液を B - 2 と称す。

【0039】

比較例 3

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置及び攪拌装置を備えたオートクレーブに、昭和高分子（株）製ノボラック型クレゾール樹脂（商品名「ショーノール CRG 951」、フェノール性水酸基当量：119.4 g / eq.）119.4 部、水酸化カリウム 1.19 部、トルエン 119.4 部を仕込み、攪拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド 63.8 部を徐々に滴下し、125 ~ 132、0 ~ 4.8 kg / cm² で 16 時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に 89 % リン酸 1.56 部を添加混合して水酸化カリウムを中和し、不揮発分 62.1 %、アルコール性水酸基当量が 182.2 g / eq. であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基 1 当量当りアルキレンオキシドが平均約 1.08 モル付加しているものであった。

10

【0040】

得られたノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液 293.0 部、アクリル酸 43.2 部、メタンスルホン酸 11.53 部、メチルヒドロキノン 0.18 部、トルエン 252.9 部を、攪拌機、温度計、空気吹き込み管を備えた反応容器に仕込み、空気を 10 ml / 分の速度で吹き込み、攪拌しながら、110 で 12 時間反応させた。反応により生成した水はトルエンとの共沸混合物として、12.6 部の水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を 15 % 水酸化ナトリウム水溶液 35.35 部で中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 149 部で置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート樹脂溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート樹脂溶液 332.5 部、トリフェニルホスフィン 1.22 部を、攪拌器、温度計、空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を 10 ml / 分の速度で吹き込み、攪拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物 60.8 部を徐々に加え、95 ~ 101 で 6 時間反応させ、不揮発分 65 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 84 mg KOH / g であった。以下、この溶液を B - 3 と称す。

20

【0041】

光硬化性・熱硬化性樹脂組成物の調製及び各組成物の特性値

前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3 の各溶液を表 1 に示す成分及び成分比で配合し、3 本ロールミルでそれぞれ混練して、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を調製した。

30

【表 1】

成分(質量部)	組成例					比較組成例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
A-1	167							
A-2		167						
A-3			161					
A-4				164				
A-5					167			
B-1						154		
B-2							161	
B-3								154
イルガキュアー 907	10	10	10	10	10	10	10	10
DETX	1	1	1	1	1	1	1	1
EAB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DPHA	10	10	10	10	10	10	10	10
エポトート YDCN704P						20	20	20
メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコーン KS66	1	1	1	1	1	1	1	1
備 考	イルガキュアー907: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルホリノプロパン-1(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) DETX: 2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬(株)製) EAB: 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(保土谷化学工業(株)製) DPHA: ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトール ヘキサアクリレートの混合物(日本化薬(株)製) エポトートYDCN704P: ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製) シリコーンKS66: シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製)							

【 0 0 4 2 】

各組成物の特性値を表 2 に示す。

【表 2】

特性	組成例					比較組成例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
(3)保存安定性	○	○	○	○	○	×	×	×
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	5H	4H	3H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	△	×	×
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐アルカリ性	○	○	○	○	○	×	×	×

10

【 0 0 4 3 】

各特性値は以下の方法で評価した。

【 0 0 4 4 】

(1) 保存安定性

20

前記組成例 1 ～ 5 及び比較組成例 1 ～ 3 の調整した各硬化性樹脂組成物を、密封状態で 5 0 の保温槽に 3 日間放置し、以下の基準で評価した。

○：ゲル化しないもの

×：ゲル化したもの

【 0 0 4 5 】

(2) 鉛筆硬度

前記組成例 1 ～ 5 及び比較組成例 1 ～ 3 の調整した各硬化性樹脂組成物（ 5 0 の保温槽に 3 日間放置していないもの）を、スクリーン印刷法により、1 0 0 メッシュのポリエステルスクリーンを用いて 3 0 ～ 4 0 μm の厚さになるように、パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を 8 0 の熱風循環式乾燥炉で 1 5 分間乾燥させた。そして、レジストパターンを有するネガフィルムを前記塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）オーク製作所製、型式 H M W - 6 8 0 G W ）を用いて、紫外線を照射した（露光量 4 0 0 mJ / cm^2 ）。次いで 1 % の炭酸ナトリウム水溶液で 6 0 秒間、2 . 0 kg / cm^2 のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、1 5 0 の熱風循環式乾燥炉で 6 0 分間加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する評価基板について、J I S K 5 4 0 0 に準拠して、鉛筆硬度の試験を行なった。

30

【 0 0 4 6 】

(3) 耐熱性

上記評価基板を、J I S C 6 4 8 1 の試験方法に従って、2 6 0 のはんだ浴へ 1 0 秒浸漬を 2 回行ない、外観の変化を以下の基準で評価した。ポストフラックス（ロジン系）としては、J I S C 6 4 8 1 に従ったフラックスを使用した。

40

○：外観変化なし

：硬化膜の変色が認められるもの

×：硬化膜の浮き、剥れ、はんだ潜りあり

【 0 0 4 7 】

(4) 耐酸性

上記評価基板を 1 0 容量 % 硫酸水溶液に 2 0 で 3 0 分間浸漬後取り出し、硬化膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：変化が認められないもの

：ほんの僅か変化しているもの

50

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

【0048】

(5) 耐アルカリ性

10容量%硫酸水溶液を10容量%水酸化ナトリウム水溶液に代えた以外は耐酸性試験と同様の試験を行い評価した。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明のカルボキシル基含有エポキシ樹脂は、保存安定性に優れ、且つ、前記したような諸特性に優れた硬化物が得られるため、ソルダーレジスト、エッチングレジスト、メッキレジスト、多層配線板の層間絶縁層、テープキャリアパッケージの製造に用いられる永久マスク、フレキシブル配線基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、ドライフィルム用レジスト、インクジェット用レジストなどの用途にも有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】実施例1のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルである。

【図2】実施例1のカルボキシル基含有エポキシ樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

【図3】実施例2のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルである。

【図4】実施例2のカルボキシル基含有エポキシ樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

20

【図5】実施例3のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルである。

【図6】実施例3のカルボキシル基含有エポキシ樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

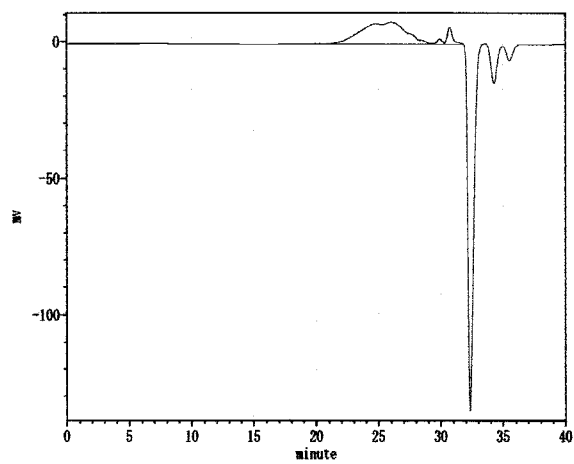
【図7】実施例4のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルである。

【図8】実施例4のカルボキシル基含有エポキシ樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

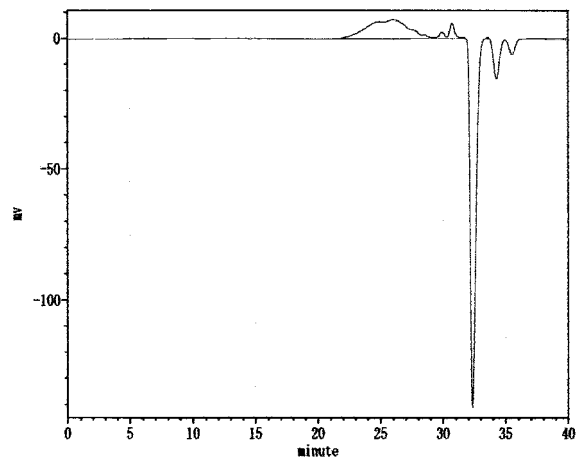
【図9】実施例5のカルボキシル基含有エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルである。

【図10】実施例5のカルボキシル基含有エポキシ樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

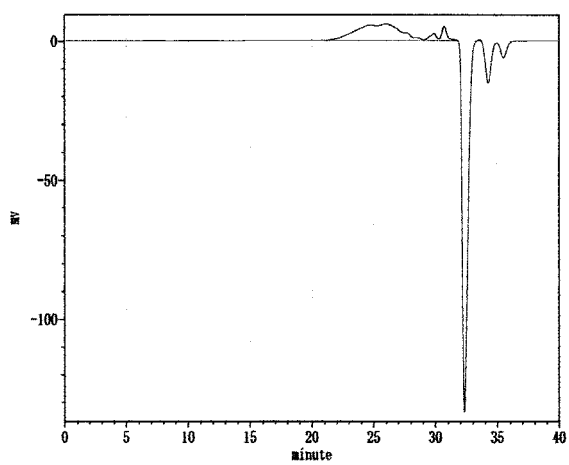
【 図 2 】



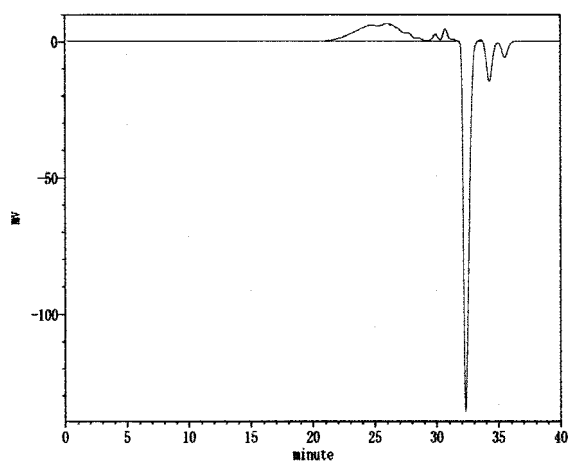
【 図 4 】



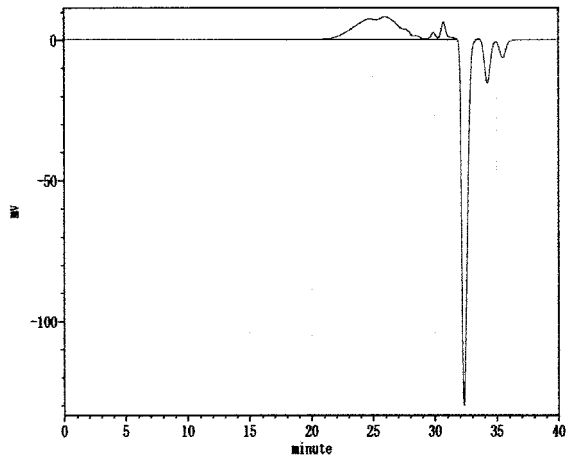
【 図 6 】



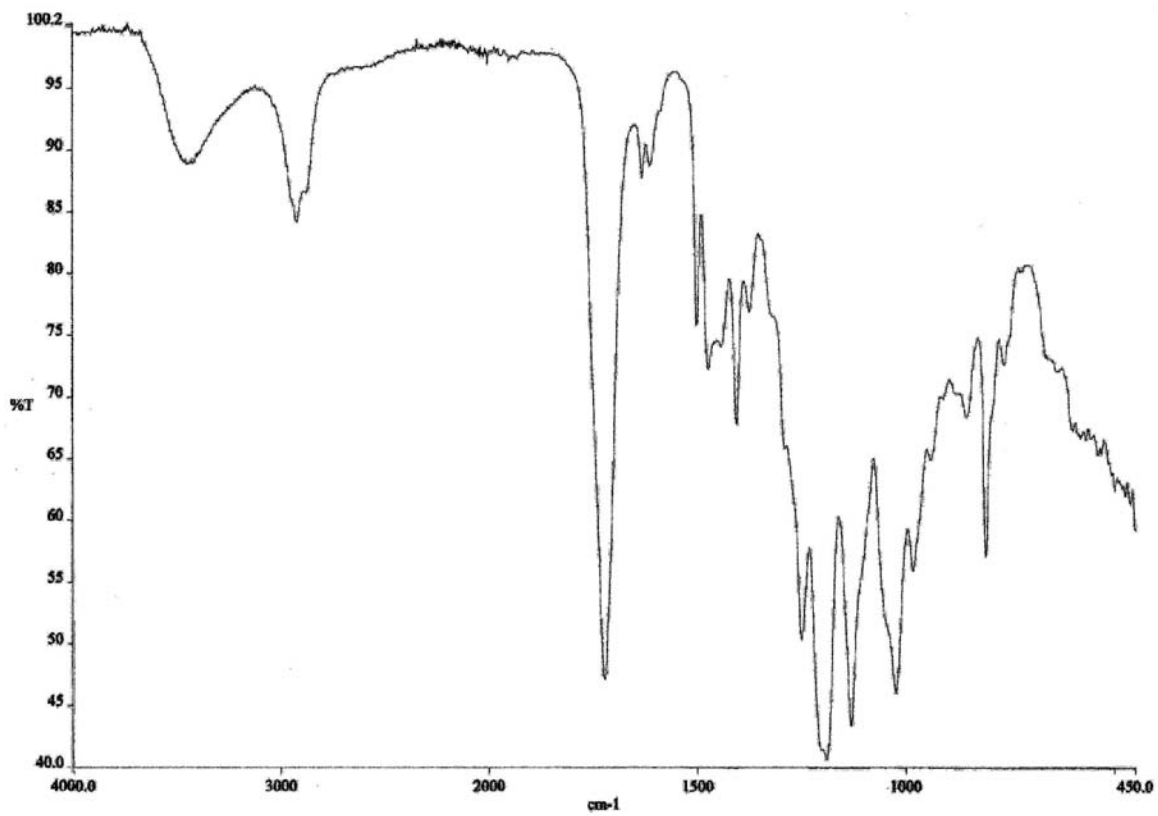
【 図 8 】



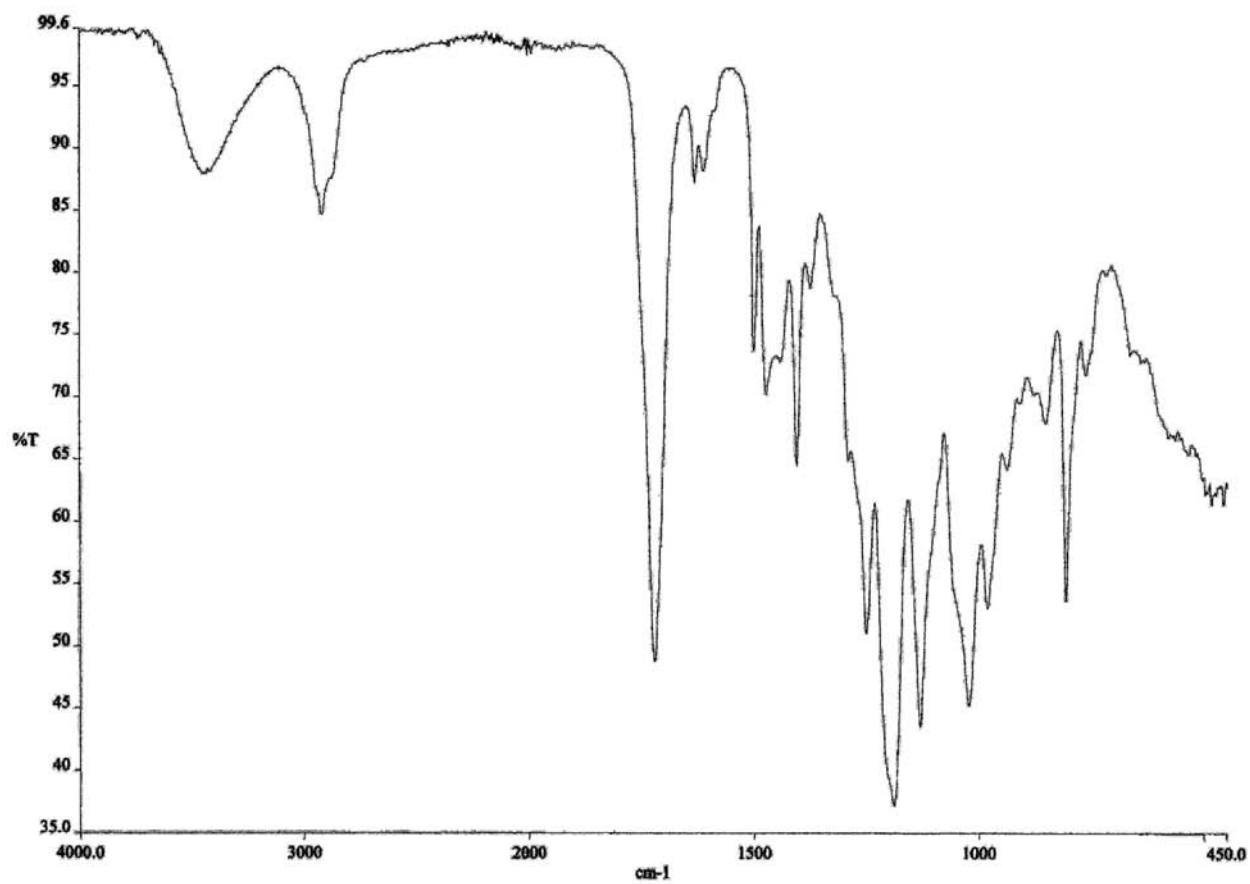
【図 10】



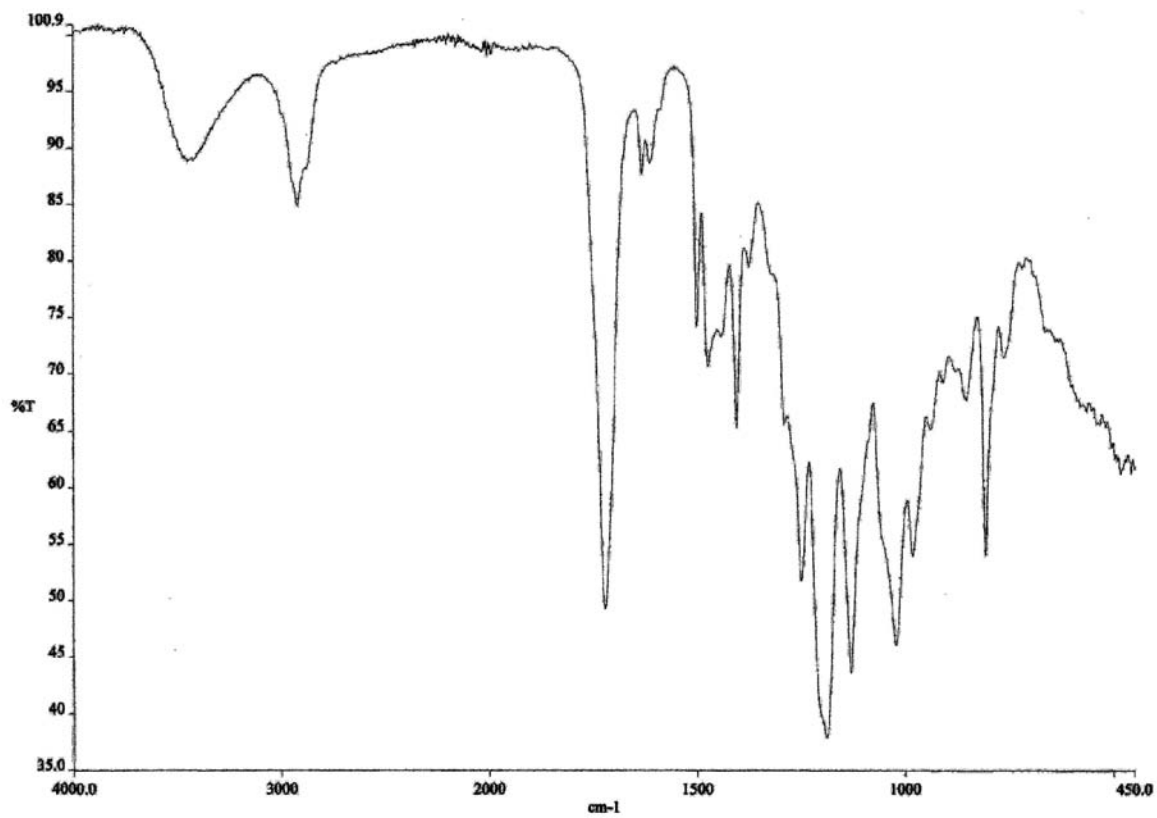
【図 1】



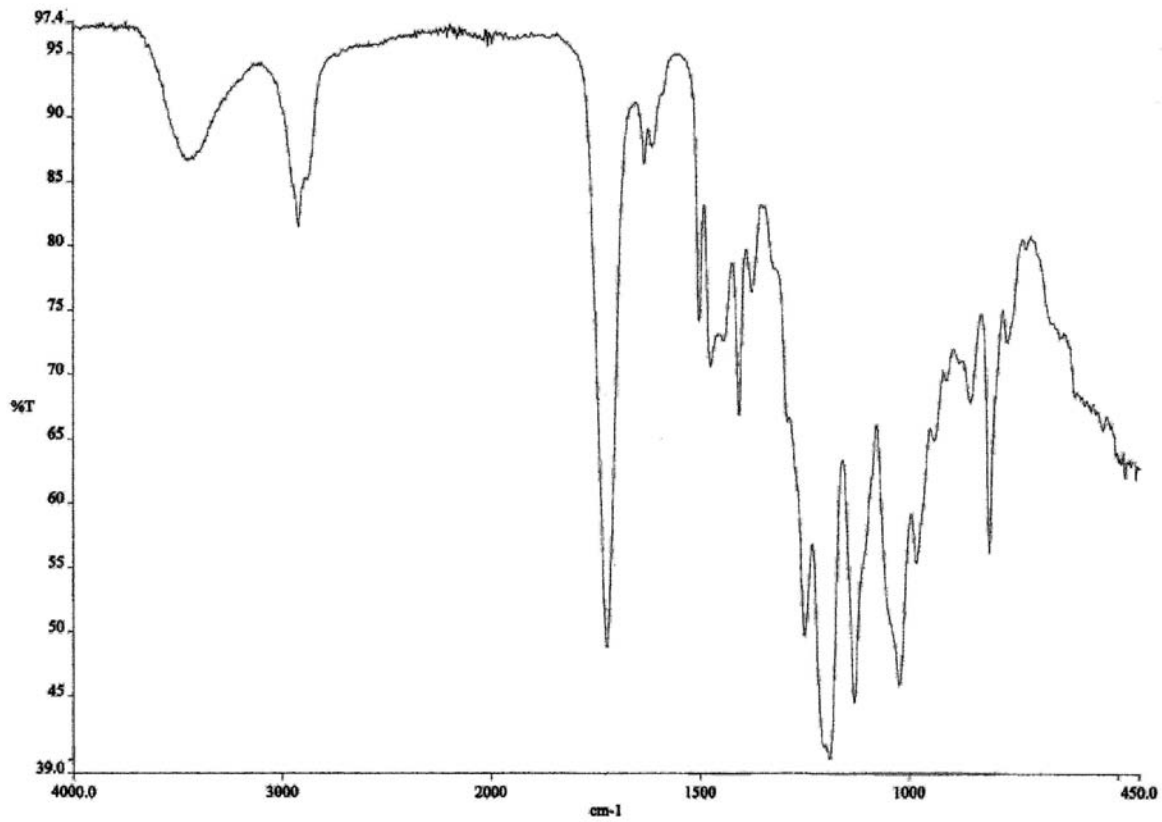
【 図 3 】



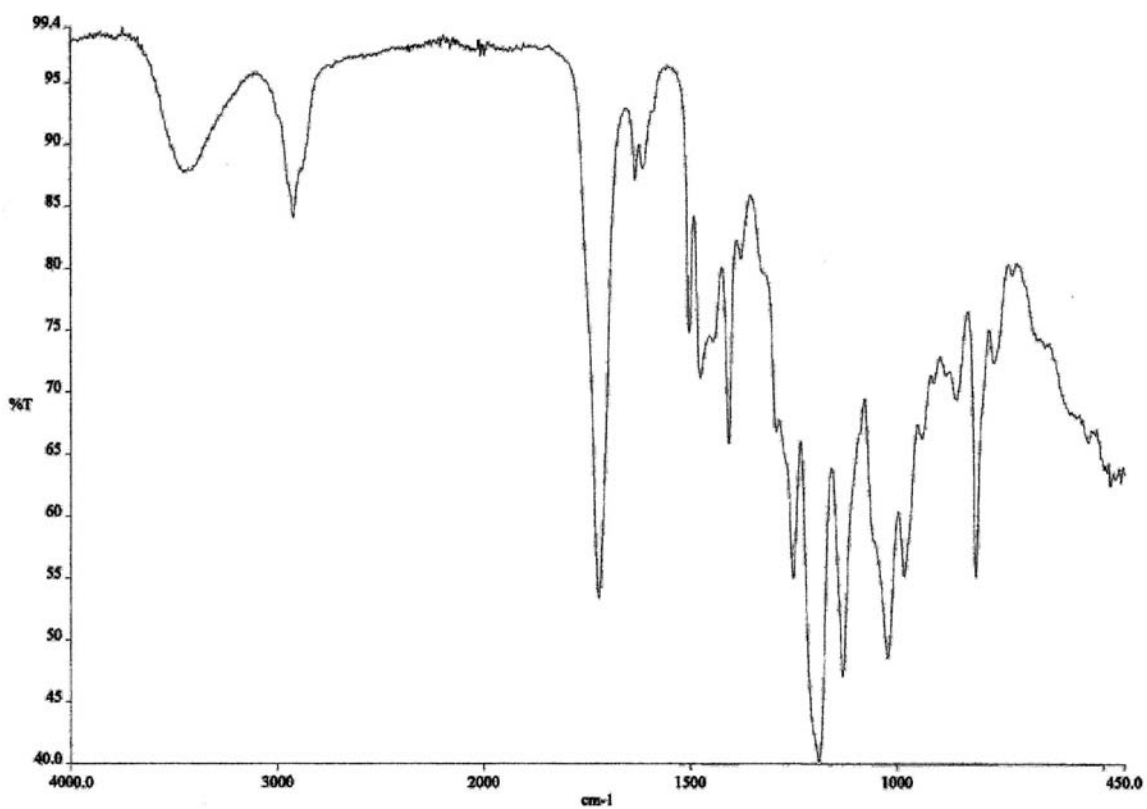
【 図 5 】



【図 7】



【図 9】



【手続補正書】

【提出日】平成21年3月11日(2009.3.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

以下、実施例等を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

実施例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN-700-5」、エポキシ当量：203 g / e q . ） 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 52 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 35 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 105 で 2 時間反応させ、不揮発分 60 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂とマロン酸の混合物は、酸価 142.9 mg KOH / g、エポキシ当量 1189 g / e q . であった。以下、この溶液を A - 1 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂の IR スペクトルを図 1 に、ゲルクロマトグラムを図 2 にそれぞれ示す。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

実施例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN-700-5」、エポキシ当量：203 g / e q . ） 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 31.2 部、アジピン酸 14.6 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 21 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、不揮発分 62 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂とマロン酸及びアジピン酸の混合物は、酸価 100.5 mg KOH / g、エポキシ当量 1170 g / e q . であった。以下、この溶液を A - 3 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂の IR スペクトルを図 5 に、ゲルクロマトグラムを図 6 にそれぞれ示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

実施例 4

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN-700-5」、エポキシ当量：203 g / e q . ） 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 164 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、酢酸 6 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 31.2 部、ジエチレングリコール

モノエチルエーテルアセテート 2.1 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、不揮発分 6.1 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂とマロン酸の混合物は、酸価 85.7 mg KOH / g、エポキシ当量 1268 g / eq. であった。以下、この溶液を A - 4 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂の IR スペクトルを図 7 に、ゲルクロマトグラムを図 8 にそれぞれ示す。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

実施例 5

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、品名「YDCN - 700 - 5」、エポキシ当量：203 g / eq.）2.03 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 1.64 部を加えて加熱溶解した。次に、アクリル酸 4.3.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 8 時間反応させた。その後、マロン酸 3.1.2 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 2.6 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95 ~ 105 で 3 時間反応、さらにアクリル酸 7.2 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、不揮発分 6.0 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂とマロン酸の混合物は、酸価 83.4 mg KOH / g、エポキシ当量 1198 g / eq. であった。以下、この溶液を A - 5 と称す。得られたカルボキシル基含有エポキシ樹脂の IR スペクトルを図 9 に、ゲルクロマトグラムを図 10 にそれぞれ示す。

フロントページの続き

- (72)発明者 西川 哲平
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 濱田 亘人
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 大同 弘子
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 乾 稚英子
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 樋口 倫也
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 久保 竜哉
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA06 AA07 AA08 AA10 AA11 AB15 AC01 AD01 BC13 BC43
BC74 BC85 CA02 CA03 CA09 CA27 CA30 CC04 CC17 FA17
FA29
4J036 AA01 CA18 CA19 CA21 CA22 CA25 CB22 EA04 HA02 JA08
JA09 JA10 KA01
4J127 AA01 AA02 AA04 BB041 BB131 BB221 BC031 BC131 BD191 BE34Y
BE34Z BE34I BF31Y BF311 BF36Z BF361 BG05Y BG051 BG10Y BG10Z
BG101 BG12Y BG121 BG16Z BG161 BG17Y BG17Z BG171 BG20Y BG201
CB371 CB372 CC092 CC111 CC112 FA17 FA18 FA21 FA38