

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

101年4月11日修正
本

※申請案號：096109208

C08L 91/00 (2006.01)

※申請日期：96 年 03 月 16 日

※IPC分類：

C08L 63/00 (2006.01)

一、發明名稱：

C08L 95/04 (2006.01)

(中) 樹脂組成物

C08L 101/00 (2006.01)

(英)

C09D 201/00 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平

(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(英) 13-9, Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518,

Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 內田博

(英) UCHIDA, HIROSHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 井上浩文

(英) INOUE, HIROFUMI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本

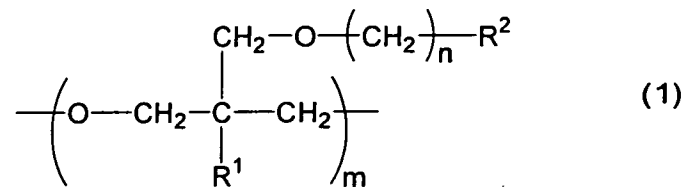
； 2006/03/17 ； 2006-074635 有主張優先權

五、中文發明摘要

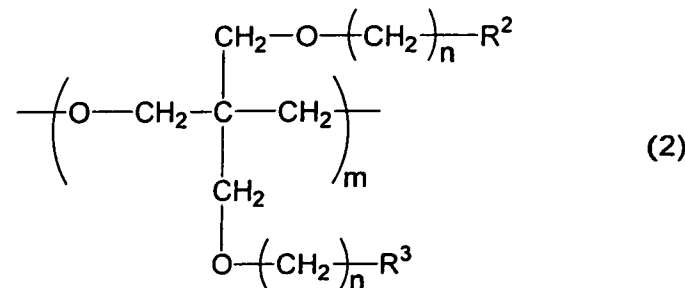
發明名稱：樹脂組成物

本發明係有關一種含有 (A) 熱硬化性樹脂 20~90 質量%、(B) 無機微粒子及 / 或有機微粒子 10~80 質量%、及 (C) 含氟之聚醚 0.1~5 質量% 之熱硬化性樹脂組成物，係為含氟之聚醚為含有以下述一般式 (1) 或 (2) 所示之氟化烷基聚氧雜環丁烷構造中任何一種的聚合物、或含有含該氟化烷基聚氧雜環丁烷構造之單體與含碳數 2~6 之氧原子的單體所成之共聚物的組成物之熱硬化性樹脂組成物。

[化 1]



[化 2]



(式中，m 係表示 1~100 之整數，n 係表示 1~6 之整數，R¹ 係表示氫或碳數 1~6 之烷基，R² 及 R³ 係各表示獨立的碳數 1~20 之直鏈或支鏈烷基。惟該烷基中至少 50% 之氫原子以氟原子取代，殘留者為氫原子或碘原子、氯原子或溴原子取代)

藉由本發明，不需使用聚矽氧烷系消泡劑下，可賦予於印刷時之消泡性、水平性優異、與基材之密接性、低翹曲性、可撓性、耐電鍍性、焊接耐熱性，高溫高濕時之長期信賴性優異的保護膜之熱硬化性樹脂組成物。

六、英文發明摘要

發明名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，可賦予印刷時之消泡性、水平性優異、與基材之密接性、低翹曲性、可撓性、耐電鍍性、焊接耐熱性、高溫高濕時之長期信賴性優異的可撓性電路基板之保護膜用漿料狀熱硬化性樹脂組成物、及使用它之保護膜劑、由該保護膜劑所成的表面保護膜、永久絕緣用保護膜用油墨、其硬化物、及含有該硬化物之電子零件。

【先前技術】

以往，可撓性配線電路之表面保護膜，在符合圖案之模具上，使用黏合劑貼附稱為保護層薄膜的絕緣性保護膜（聚醯亞胺薄膜等）之型、或具有可撓性之紫外線硬化型或熱硬型保護膜劑藉由篩網印刷法進行塗覆之型者，特別是就作業性而言，後者之熱硬型保護膜劑較為優異。

該熱硬型保護膜劑，主要是環氧樹脂系、丙烯酸樹脂系、或此等之複合系所成的樹脂組成物，係為已知。此等特別是大多以導入丁二烯架構、矽氧烷架構、聚碳酸酯二醇架構、長鏈脂肪族架構等，進行變換的樹脂組成物為主成份，藉此可儘可能抑制表面保護膜原來具有的耐熱性、或耐藥品性、電氣絕緣性降低之情形，且可提高柔軟性、抑制硬化收縮時產生的翹曲情形。

然而，近年來伴隨電子機器之輕量小型化、可撓性基

板輕薄化，作為保護膜用之樹脂組成物的柔軟性或硬化收縮之影響變得更為顯著。因此，習知之硬化型保護膜劑，目前就柔軟性或因硬化收縮之翹曲情形而言，無法滿足所要求的性能。

調製該表面保護膜用漿料狀樹脂組成物時，有空氣被捲入時，於漿料中發生微細的泡（氣泡），成為產生空隙或針孔的原因。為防止該情形時，一般而言於漿料狀樹脂組成物中配合少量的聚矽氧烷系消泡劑。由於該聚矽氧烷系消泡劑具有優異的消泡作用，可使保護膜用漿料狀樹脂組成物中所含的氣泡量變得極少，為防止空隙或針孔生成時極為有效。

然而，聚矽氧烷系消泡劑，與其他樹脂之相溶性低且耐熱性高。因此，在可撓性基板上實裝於裝置，且使全體以樹脂密封進行加熱硬化時，在保護膜用樹脂表面上滲出聚矽氧烷系消泡劑，會有密封樹脂被迸開來，無法使經連結的裝置完全密封的問題。

另外，使保護膜用漿料狀樹脂組成物進行硬化時，聚矽氧烷系消泡劑滲出，附著於內部導線表面等之上時，不僅極為不易除去，且在內部導線與裝置之幫浦間容易產生連接不良的情形。

為解決此等問題時，在日本特開 2001-59071 號公報（專利文獻 1）中揭示，藉由使用自轉公轉型攪拌裝置，在即使沒有使用聚矽氧烷系消泡劑下，仍不易形成針孔等之焊接光阻塗覆液。該技術中只要是條件稍做改變時，會

有氣泡殘留情形，於工業上實施時產生很大的障害。

實際上，在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，使漿料狀樹脂組成物中之氣泡被消泡係極為困難，於特開 2003-327913 號公報（專利文獻 2）或特開 2004-124015 號公報中（專利文獻 3）中記載，進行研究有關如何儘可能減低聚矽氧烷系消泡劑之量，惟此等仍無法成爲徹底改善的政策。

[專利文獻 1] 日本特開 2001-59071 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2003-327913 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2004-124015 號公報

【發明內容】

本發明係有關一種在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，可賦予印刷時之消泡性、水平性優異、與基材之密接性、低翹曲性、可撓性、耐電鍍性、焊接耐熱性、高溫高濕時之長期信賴性優異的漿料狀熱硬化性樹脂組成物、保護膜劑及表面保護膜。

本發明人等爲解決上述各種問題時，再三深入研究的結果，發現藉由在漿料狀樹脂組成物中特定的含氟之界面活性劑，可解決上述問題。特別是藉由組合作爲熱硬化性樹脂之特定的含羧基之胺基甲酸酯樹脂與環氧系樹脂，可得非常柔軟、電氣絕緣性佳的保護膜用漿料狀樹脂組成物。

換言之，本發明係有關下述之[1]~[29]。

1. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為含有下述成分（A）、（B）及（C），

（A）熱硬化性樹脂、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子、及

（C）含氟之聚醚。

2. 如上述 1 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中對成分（A）熱硬化性樹脂、成分（B）無機微粒子及／或有機微粒子及成份（C）含氟之聚醚，以相對於熱硬化性樹脂組成物全體之量而言以

（A）熱硬化性樹脂 20～90 質量％、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子 10～80 質量％、及

（C）含氟之聚醚 0.1～5 質量％、

之比例配合。

3. 如上述 2 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中成分（A）熱硬化性樹脂、成分（B）無機微粒子及／或有機微粒子及成份（C）含氟之聚醚，相對於熱硬化性樹脂組成物全體之量而言以

（A）熱硬化性樹脂 40～90 質量％、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子 10～60 質量％、及

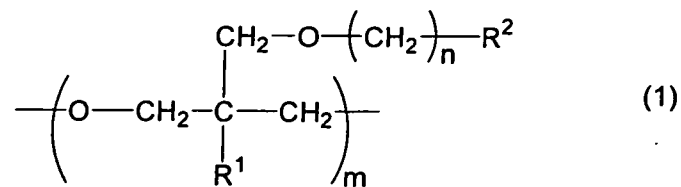
（C）含氟之聚醚 0.1～5 質量％、

之比例配合。

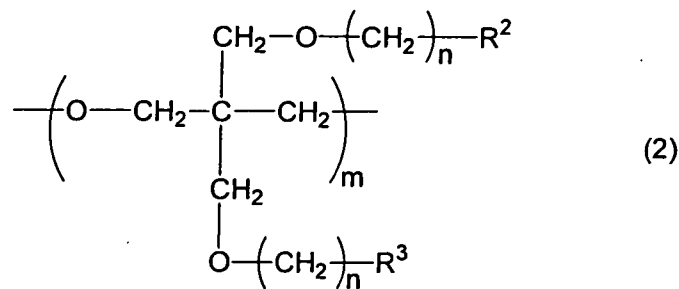
4. 如上述 1～3 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物

，其中（C）含氟之聚醚為含有以下述一般式（1）或（2）所示之氟化烷基聚氧雜環丁烷構造中任何一種的聚合物、或含有含該氟化烷基聚氧雜環丁烷構造之單體與碳數 2 ~ 6 之含氧原子的單體所成之共聚物的組成物，

[化 1]



[化 2]



（式中，m 係表示 1 ~ 100 之整數，n 係表示 1 ~ 6 之整數，R¹ 係表示氫或碳數 1 ~ 6 之烷基，R² 及 R³ 係各獨立地表示碳數 1 ~ 20 之直鏈或支鏈烷基。惟該烷基中至少 50 % 之氫原子被氟原子取代，殘留者被氫原子或碘原子、氯原子或溴原子取代）。

5. 如上述 1 ~ 4 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如 4 記載之一般式（1）及（2）中，m 係表示 2 ~ 30 之整數。

6. 如上述 1 ~ 5 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 4 記載之一般式（1）及（2）中 R² 及 R³ 所

示之碳數 1~20 之直鏈或支鏈烷基中，至少 75% 之氫原子被氟原子取代。

7. 如上述 1~6 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 4 記載之一般式 (1) 及 (2) 中， m 係表示 2~30 之整數， n 係表示 1~3 之整數， R^1 係表示甲基或乙基， R^2 及 R^3 係表示直鏈或支鏈狀碳數 1~7 之烷基，該烷基中至少 95% 氫原子被氟取代。

8. 如上述 1~7 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中 (C) 含氟之聚醚的數平均分子量為 300~10000。

9. 如上述 1~8 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中熱硬化性樹脂 (A) 至少含有一種選自環氧系樹脂、環氧系樹脂之彈性體改性物、胺基甲酸酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂之彈性體改性物、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺樹脂之彈性體改性物及此等之丙烯酸改性物所成群的樹脂成份。

10. 如上述 1~9 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中熱硬化性樹脂 (A) 為含有使下述原料進行反應所得的含羧基之胺基甲酸酯樹脂，

- (a) 聚異氰酸酯化合物、
- (b) 多元醇化合物、
- (c) 具有羧基之二羥基化合物、以及視其所需
- (d) 單羥基化合物、及
- (e) 單異氰酸酯化合物。

11. 如上述 10 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中成

分 (a) 聚異氰酸酯化合物、成分 (b) 多元醇化合物、成分 (c) 二羥基化合物、成分 (d) 單羥基化合物及成份 (e) 單異氰酸酯化合物之添加莫耳比為

$$(a) : ((b) + (c)) = 0.5 \sim 1.5 : 1、$$

$$(b) : (c) = 1 : 0.1 \sim 30、$$

另外，於使用 (d) 時， $((b) + (c)) \leq (a)$ ，較佳者 (d) 相對於 NCO 基之過剩莫耳數而言為 0.5 ~ 1.5 倍莫耳量，

於使用 (e) 時， $(a) < ((b) + (c))$ ，且相對於羥基之過剩莫耳數而言為 0.5 ~ 1.5 倍莫耳量。

12. 如上述 11 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中成分 (a) 聚異氰酸酯化合物、成分 (b) 多元醇化合物、成分 (c) 二羥基化合物、成分 (d) 單羥基化合物及成份 (e) 單異氰酸酯化合物之添加莫耳比為

$$(a) : ((b) + (c)) = 0.8 \sim 1.2 : 1、$$

$$(b) : (c) = 1 : 0.3 \sim 10、$$

另外，於使用 (d) 時， $((b) + (c)) \leq (a)$ ，較佳者 (d) 相對於 NCO 基之過剩莫耳數而言為 0.8 ~ 1.2 倍莫耳量，

於使用 (e) 時， $(a) < ((b) + (c))$ ，且相對於羥基之過剩莫耳數而言為 0.8 ~ 1.2 倍莫耳量。

13. 如上述 10 ~ 12 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 10 記載之含羧基的胺基甲酸酯樹脂中之聚異氰酸酯化合物 (a)，係為至少一種選自 1,4-環己

烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙（4-環己基異氰酸酯）、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯及環己烷-1,4-二亞甲基二異氰酸酯所成群的化合物。

14. 如上述 10~13 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 10 記載之多元醇化合物（b）為至少一種選自聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚內酯多元醇、聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、除羥基中以外不含氧之構成成分的碳數為 18~72 之多元醇化合物所成群的化合物。

15. 如上述 10~14 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 10 記載之具有羧基的二羥基化合物（c）為 2,2-二羥甲基丙酸或 2,2-二羥甲基丁酸。

16. 如上述 10~15 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 10 記載之單羥基化合物（d）為至少一種選自 2-羥基乙基丙烯酸酯及 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯（以下兩者合記為 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯）、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、環己烷二甲醇單（甲基）丙烯酸酯、上述各（甲基）丙烯酸酯之己內酯或氧化亞烷基加成物、丙三醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、烯丙醇、丙烯氧基乙醇、1,4-丁烷二醇單乙烯醚、環己烷二甲醇單乙烯醚、乙醇酸、羥基新戊酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、2-

羥基乙基丙酸、羥基異丁酸或甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第 2-丁醇及第 3-丁醇、戊醇、己醇、辛醇所成群之化合物。

17. 如上述 10~16 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中單異氰酸酯化合物 (e) 為至少一種選自由 (甲基) 丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯及針對二異氰酸酯化合物之單加成物所組成群組，該單加成物為 2-羥基乙基 (甲基) 丙烯酸酯、羥基丙基 (甲基) 丙烯酸酯、羥基丁基 (甲基) 丙烯酸酯、環己烷二甲醇單 (甲基) 丙烯酸酯、上述各 (甲基) 丙烯酸酯之己內酯或氧化亞烷基加成物、丙三醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、烯丙醇或烯丙氧基乙醇。

18. 如上述 10~17 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中含有羧基之胺基甲酸酯樹脂的數平均分子量為 1000~100000，且酸值為 5~120mg-KOH/g。

19. 如上述 18 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中含有羧基之胺基甲酸酯樹脂的數平均分子量為 3000~50000，且酸值為 10~70mg-KOH/g。

20. 如上述 10~19 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中對含有羧基之胺基甲酸酯樹脂而言含有聚環氧化合物作為硬化劑。

21. 如上述 20 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中硬

化劑為雙酚 A、雙酚 F 及 / 或其氫化型環氧樹脂。

22. 如上述 21 記載之熱硬化性樹脂組成物，其中硬化劑為脂環式環氧化合物。

23. 如上述 1~22 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如 1 記載之 (B) 無機及 / 或有機微粒子，對熱硬化性樹脂組成物全體而言以 5~40 質量 % 之比例配合至少一種選自作為無機微粒子之二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、硫酸鋇、滑石、碳酸鈣、玻璃粉、石英粉、以及作為有機微粒子之環氧樹脂粉末、蜜胺樹脂粉末、尿素樹脂粉末、鳥糞胺樹脂粉末、聚酯樹脂粉末、聚矽氧烷粉末所成群的化合物。

24. 如上述 1~23 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物，其中如上述 1 記載之 (C) 含氟的聚醚為環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及 / 或四氫呋喃衍生物與氟化氧雜環丁烷之共聚物。

25. 一種可撓性基板用之保護膜劑，其特徵為含有如上述 1~24 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物。

26. 一種可撓性基板用表面保護膜，其特徵為由如上述 25 記載之保護膜劑所成。

27. 一種永久絕緣保護膜用油墨，其特徵為含有如上述 1~26 中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物。

28. 一種硬化物，其特徵為使如上述 27 記載之永久絕緣保護膜用油墨予以硬化所成。

29. 一種電子零件，其特徵為含有如上述 28 記載之

硬化物。

[發明之效果]

本發明之熱硬化性樹脂組成物，在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，印刷時之消泡劑、水平性優異、與基材之密接性、低翹曲性、可撓性、耐電鍍性、焊接耐熱性、高溫高濕時之長期信賴性優異的漿料狀熱硬化性樹脂組成物、保護膜劑及表面保護膜。

[為實施發明之最佳形態]

於下述中，更詳細說明本發明之熱硬化性樹脂組成物及保護膜形成材料。

本發明係為含有下述成分（A）、（B）及（C）之漿料狀熱硬化性樹脂組成物。

（A）熱硬化性樹脂、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子、及

（C）含氟之聚醚。

本發明之熱硬化性樹脂組成物，可使用以上述熱硬化性樹脂（A）、視其所需另外配合無機及／或有機之微粒子（B）、以及作為界面活性劑之含氟的聚醚（C）、消泡劑、硬化促進劑等予以配合、混練，於其中加入硬化劑以調製被膜形成材料較佳。使該物以篩網印刷等進行塗覆後，使用乾燥、加熱等之硬化方法，可製得保護膜。

(A) 熱硬化性樹脂

本發明可使用的熱硬化性樹脂(A)，一般而言只要是保護膜用樹脂組成物中可使用的熱硬化性樹脂即可，全部皆可使用。例如環氧系樹脂、環氧系樹脂之彈性體改性物、胺基甲酸酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂之彈性體改性物、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺樹脂之彈性體改性物及此等之丙烯酸改性物等，此等可單獨或組合使用。

一般而言，環氧系樹脂係為環氧樹脂與硬化劑之組合。

環氧樹脂之典型例如雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂或脂環式環氧樹脂等之在一分子中具有2個以上環氧基之環氧樹脂。

硬化劑例如胺類、咪唑類、酸酐類、苯酚類、四級銨鹽類、含有羥甲基之化合物等。

胺基甲酸酯系樹脂例如特開2000-186248號公報(對應英文公報; US6433123)及特開平11-071551號公報中揭示以聚丁二烯二醇為基體之聚胺基甲酸酯樹脂。

另外，聚醯亞胺系樹脂例如特開2001-302795號公報、特開2004-137370號公報及特開2004-211055號公報等中揭示的聚醯胺醯亞胺樹脂、特開2004-169042號公報及特開2004-211064號公報等中揭示之聚醯亞胺矽氧烷樹脂等。

而且，使用含有下述所示特定的含羧基之胺基甲酸酯

作為熱硬化性樹脂時，特別是可製得硬化後具有電氣特性與柔軟性之平衡性的保護膜用樹脂組成物。

該含有羧基之胺基甲酸酯，可藉由使下述原料以下述之加入莫耳比進行反應，予以合成。

- (a) 聚異氰酸酯化合物、
- (b) 多元醇化合物、
- (c) 具有羧基之二羥基化合物、

視其所需

- (d) 單羥基化合物、
- (e) 單異氰酸酯化合物。

(a) 聚異氰酸酯化合物

聚異氰酸酯化合物 (a)，具體而言例如 2,4-甲次苯基二異氰酸酯、2,6-甲次苯基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,3-三亞甲基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,9-九亞甲基二異氰酸酯、1,10-十亞甲基二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、2,2'-二乙醚二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、(o, m, 或 p)-二甲苯二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,4-二亞甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、對亞苯基二異氰酸酯、3,3'-亞甲基二甲次苯基-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二

苯醚二異氰酸酯、四氫亞苯基二異氰酸酯、原菠烷二異氰酸酯等之二異氰酸酯，此等可單獨使用或 2 種以上組合使用。

通常，在一分子上述之聚異氰酸酯化合物 (a) 中異氰酸酯基為 2 個，在本發明之聚胺基甲酸酯沒有被凝膠化的範圍內，可少量使用如三苯基甲烷三異氰酸酯之具有 3 個以上異氰酸酯基的聚異氰酸酯。具體而言例如於使用的異氰酸酯化合物中使用 5 莫耳% 以下。

於此等之聚異氰酸酯化合物中，特別是使用除異氰酸酯基 (NCO 基) 外碳原子數為 6~30 個之脂環式化合物時，本發明之硬化物具有最為優異的高溫高濕時之長期絕緣信賴性能。

此等之脂環式化合物，相對於上述聚異氰酸酯化合物 (a) 之總量 (100 莫耳%) 而言，含有 10 莫耳% 以上，較佳者為 20 莫耳% 以上，更佳者為 30 莫耳% 以上。此等脂環式化合物之具體例如 1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙 (4-環己基異氰酸酯)、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯及環己烷-1,4-二亞甲基二異氰酸酯。

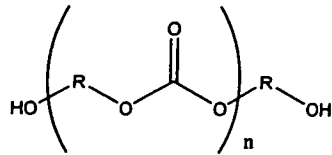
(b) 多元醇化合物

有關多元醇化合物 (b)，1 種以上選自聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚內酯多元醇、聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、除羥基中外不含氧之

構成成分的碳數為 18~72 之多元醇化合物作為原料。

聚碳酸酯多元醇可藉由以碳數 4~18 之二醇作為原料，使碳酸酯或磷進行反應製得。具體而言可使用以下述構造式表示。

[化 3]



(式中，R 係為自對應的二醇除去羥基者，n 係為重複單位數。)

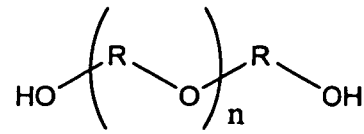
原料之二醇，具體而言可使用 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-十甲二醇或 1,2-四癸二醇。

聚碳酸酯多元醇，特別是以使用聚碳酸酯二醇較佳。聚碳酸酯二醇可以為在其架構中具有數種亞烷基之聚碳酸酯二醇（共聚合聚碳酸酯二醇），共聚合聚碳酸酯二醇之使用，就防止所生成的聚胺基甲酸酯之結晶化而言大多有利。而且，考慮對溶劑之溶解性時，以部分併用具有側鏈取代基之聚碳酸酯二醇較佳。

聚醚多元醇係使用使碳數 2~12 之二醇進行脫水縮合，或使碳數 2~12 之矽噁烷化合物、氧雜環丁烷化合物或四氫呋喃化合物進行開環聚合所得者。具體而言以下述構

造式表示。

[化 4]

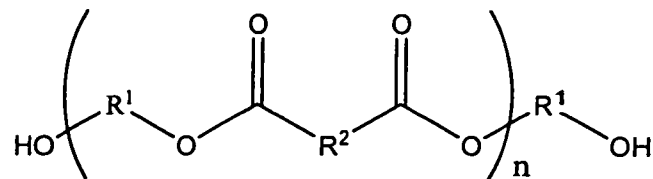


(式中，R 係為自對應的二醇中除去羥基者，n 係為重複單位數。)

具體而言，例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚-1,2-丁二醇、聚四甲二醇、聚-3-甲基四甲二醇。而且，以提高相溶性、疏水性為目的時，可使用此等之共聚物。

聚酯多元醇係使用藉由使下述之二羧酸及二醇進行脫水縮合，或使二羧酸之低級醇的酯化物與二醇進行酯交換反應所得者。具體而言以下述構造式表示。

[化 5]



(式中，R¹ 係為自對應的二醇中除去羥基者，R² 係為自對應的二羧酸中除去羧基者，n 係為重複單位數。)

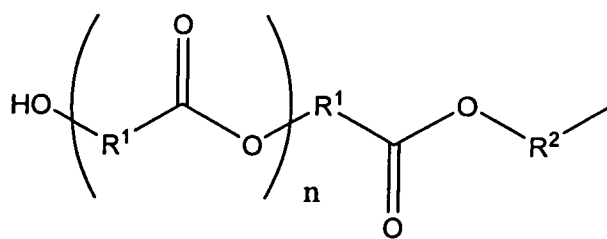
於聚酯多元醇合成時所使用的具體二醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-

— 環己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-十甲二醇或1,2-四癸二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丁基乙基丙二醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇等。

另外，於聚酯多元醇合成時所使用的二羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、巴西二酸、1,4-環己烷二羧酸、六氫苯二甲酸、甲基四氫苯二甲酸、內亞甲基四氫苯二甲酸、甲基內亞甲基四氫苯二甲酸、六氫內-甲烯基四氫苯二甲酸、富馬酸、馬來酸、衣康酸、檸康酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸。

聚內酯多元醇係為藉由二醇與內酯化合物之開環聚合、或二醇與羧基鏈烷酸之縮合反應所得者，藉由下述構造式表示。

[化 6]



(式中， R^1 係為自對應的羧基鏈烷酸中除去羧基與羧基者， R^2 係為自對應的二醇中除去羧基者， n 係為重複單位數。)

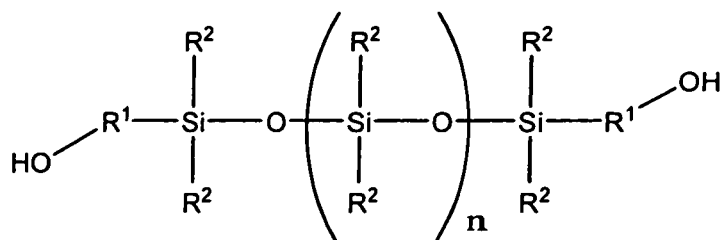
具體而言，例如 3-羧基丁酸、4-羧基戊酸、5-羧基己酸 (ϵ -己內酯) 等。

聚丁二烯多元醇係可使用使丁二烯或異戊烯藉由陰離子聚合予以聚合，且藉由末端處理在兩末端上導入羥基者，另外，可使用使此等之雙鍵予以氫化還原者。

具體而言，例如以具有 1,4-重複單位為主的羥基化聚丁二烯（例如 Poly bd R-45HT、Poly bd R-15HT（出光興產股份有限公司製））、羥基化氫化聚丁二烯（例如聚迪魯（譯音）H、聚迪魯 HA（三菱化學股份有限公司製））、具有以 1,2-重複單位為主的羥基化聚丁二烯（例如 G-1000、G-2000、G-3000（日本曹達股份有限公司製））、羥基化氫化聚丁二烯（例如 GI-1000、GI-2000、GI-3000（日本曹達股份有限公司製））、羥基末端聚異戊烯（例如 Poly IP（出光興產股份有限公司製））、氫化聚異戊烯（例如耶伯魯（譯音）（出光興產股份有限公司製））。

兩末端羥基化聚矽氧烷係以下述構造式表示。

[化 7]



（式中， R^1 係表示碳數 2~50 之脂肪族烴基或芳香族烴基，亦可含有醚基； R^2 及 R^3 係各獨立表示碳數 1~12 之脂肪族烴基或芳香族烴基， n 係表示重複單位數。）

市售品例如信越化學工業股份有限公司製

「X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF-6003」等。

除羥基外不含氧之構成成分的碳數為 18~27 之多元醇化合物，具體而言為具有使二聚酸予以氫化的架構之二醇化合物，市售品例如克谷尼斯（譯音）公司製

「Sovermol1908」等。

另外，其他的多元醇化合物（b），在不會損害物性之範圍內，可使用分子量 300 以下之二醇。該低分子量二醇，具體而言例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-十甲二醇、1,2-四癸二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丁基乙基丙二醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、二乙二醇、三乙二醇、及二丙二醇等。

（c）含羧基之二羥基化合物

含羧基之二羥基化合物（c），具體而言例如 2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、N,N-雙羥基乙基甘胺酸、N,N-雙羥基乙基丙胺酸等，其中，就對溶劑之溶解度而言以 2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸更佳。此等含羧基之二羥基化合物，可以單獨 1 種或 2 種以上組合使用。

本發明含羧基之聚胺基甲酸酯，可僅由上述 3 成分（

a)、(b)及(c)予以合成，另外，以使該聚胺基甲酸酯具有游離基聚合性或陽離子聚合性為目的，或以對聚胺基甲酸酯末端之異氰酸酯殘基或羥基沒有影響為目的，可使單羥基化合物(d)及／或單異氰酸酯化合物(e)進行反應予以合成。

(d) 單羥基化合物

以賦予游離基聚合性或陽離子聚合性為目的時所使用的單羥基化合物(d)，可以為具有游離基聚合性雙鍵之化合物、或具有陽離子聚合性官能基之化合物，前者之具有游離基聚合性雙鍵的化合物例如 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、上述各(甲基)丙烯酸酯之己內酯或氧化亞烷基加成物、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇、烯丙氧基乙醇、1,4-丁二醇單乙烯醚、環己烷二甲醇單乙烯醚等。而且，後者具有陽離子聚合性官能基之化合物，例如具有羥基與羧基之化合物，具體例如乙醇酸、羥基新戊酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、2-羥基乙基丙酸、羥基異丁酸等。

此等單羥基化合物，可以單獨 1 種或 2 種以上組合使用。而且，於此等之化合物中以 2-羥基乙基(甲基)丙

烯酸酯、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、烯丙醇、乙醇酸、羥基新戊酸較佳，以 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯更佳。

以對聚胺基甲酸酯末端之異氰酸酯殘基沒有影響為目的時所使用的單羥基化合物（d），除上述單羥基化合物外，亦可使用甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第 2-丁醇、第 3-丁醇、戊醇、己醇、辛醇等低分子量之醇。

（e）單異氰酸酯化合物

單異氰酸酯化合物（e），為具有游離基性雙鍵者，例如（甲基）丙烯醯氧基乙基異氰酸酯、對二異氰酸酯化合物而言 2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、環己烷二甲醇單（甲基）丙烯酸酯、上述各（甲基）丙烯酸酯之己內酯或氧化亞烷基加成物、丙三醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、烯丙醇、烯丙氧基乙醇等之單加成物等。

而且，在對末端之羥基殘基沒有影響為目的時所使用的單異氰酸酯羥基化合物，例如苯基異氰酸酯、苯甲基異氰酸酯、十二烷基異氰酸酯等。

本發明含羧基之聚胺基甲酸酯，以數平均分子量為

1000~100000 較佳、以 3000~50000 更佳。此處，分子量係為以凝膠浸透色層分析法（GPC）所測定的聚苯乙烯換算之值。分子量未達 1000 時，會損害硬化膜之拉伸強度、可撓性、及強度，大於 100000 時，就降低對溶劑之溶解性而言，即使溶解時其黏度仍過高，就使用而言會大受限制。

於本說明書中，沒有特別的限制，凝膠浸透色層分析法（GPC）之測定條件，如下所述。

裝置名：日本分光股份有限公司製 HPLC 單位 HSS-2000、

柱：Shodex 柱 LF-804、

移動相：四氫呋喃、

流速：1.0mL/min、

檢測器：日本分光股份有限公司製 RI-2031Plus、

溫度：40.0℃、

試料量：試料環 100 μ l、

試料濃度：調整於約 0.1wt%

本發明含羧基之聚胺基甲酸酯的酸值，以 5~120mg-KOH/g 較佳，以 10~70mg-KOH/g 更佳。酸值未達 5mg-KOH/g 時，與環氧樹脂等之其他硬化性樹脂的反應性降低，且會損害耐熱性。而且，大於 120mg-KOH/g 時，硬化膜變硬、變得過脆。

而且，本說明書中樹脂之酸值，藉由下述方法予以測

定。

在 100ml 三角燒瓶中以精密天秤精秤約 0.2g 試料，於其中加入 10ml 乙醇/甲苯 = 1/2 (質量比) 之混合溶劑予以溶解。另外，添加 1~3 滴作為指示劑之酚酞乙醇溶液，直至試料均勻為止，充分進行攪拌。使該物以 0.1N 氫氧化鉀-乙醇溶液滴定，以指示劑之微紅色為 30 秒時作為中和終點。由該結果使用下述計算式所得之值作為樹脂之酸值。

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

B：0.1N 氫氧化鉀-乙醇溶液之使用量 (ml)

f：0.1N 氫氧化鉀-乙醇溶液之因素，該例為 1

S：試料之採取量 (g)

本發明含羧基之聚胺基甲酸酯，可藉由在二丁錫二月桂酸鹽之習知胺基甲酸酯觸媒存在下或非存在下，使用適當的有機溶劑，使聚異氰酸酯 (a)、多元醇化合物 (b)、二羥基化合物 (c)、及視其所需單羥基化合物 (d)、單異氰酸酯化合物 (e) 進行反應予以合成，惟在無觸媒下進行反應，以最終作成硬化膜、提高實際使用時之物性值較佳。

上述有機溶劑，只要是與異氰酸酯之反應性低者皆可使用，且在不含胺等之鹼性官能基下、沸點為 110°C 以上 (較佳者為 200°C 以上之溶劑) 較佳。該溶劑例如甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、環己烷、異佛爾酮、二乙二醇二

甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸異戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲基乙酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、氯仿及二氯甲烷等。

而且，對生成的含羧基之聚胺基甲酸酯的溶解性低之有機溶劑不為企求，及於電子材料用途中使聚胺基甲酸酯作為油墨原料時，於此等中特別是丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、 γ -丁內酯等較佳。

進行原料添加之順序，沒有特別的限制，通常先加入多元醇化合物（b）及二羥基化合物（c），在溶劑中溶解後，於 20~150°C（較佳者為 60~120°C）下滴入聚異氰酸酯化合物（a），然後，在 30~160°C（較佳者為 50~130°C）下使此等進行反應。

原料之添加莫耳比，可視合成的聚胺基甲酸酯之分子量及酸值而定予以調節，在聚胺基甲酸酯中導入單羥基化合物（d）時，聚胺基甲酸酯分子之末端為異氰酸酯基下，必須使聚異氰酸酯化合物（a）與多元醇化合物（b）及二羥基化合物（c）同量、或過量（異氰酸酯基較羥基之合計量更為多量）予以使用。

具體而言，此等之添加莫耳比係以聚異氰酸酯化合物

(a) : (多元醇化合物 (b) + 二羥基化合物 (c)) 爲 0.5 ~ 1.5 : 1 較佳 , 以 0.8 ~ 1.2 : 1 更佳。

另外 , 多元醇化合物 (b) : 二羥基化合物 (c) 以 1 : 0.1 ~ 30 較佳 , 以 1 : 0.3 ~ 10 更佳。

使用單羥基化合物 (d) 時 , 使聚異氰酸酯化合物 (a) 與 (多元醇化合物 (b) + 二羥基化合物 (c)) 之莫耳數同量或過量 , 且使單羥基化合物 (d) 對 NCO 基之過剩莫耳數而言使用 0.5 ~ 1.5 倍莫耳量較佳 , 更佳者爲 0.8 ~ 1.2 倍莫耳量。

使用單異氰酸酯化合物 (e) 時 , 使 (多元醇化合物 (b) + 二羥基化合物 (c)) 之莫耳數較聚異氰酸酯化合物 (a) 之莫耳數更爲多量 , 且對羥基之過剩莫耳數而言以使用 0.5 ~ 1.5 倍莫耳量較佳 , 以 0.8 ~ 1.2 倍莫耳量更佳。

爲使上述單羥基化合物 (d) 導入聚胺基甲酸酯時 , 在上述多元醇化合物 (b) 及上述二羥基化合物 (c) 與上述聚異氰酸酯 (a) 之反應大約完成時 , 爲使聚胺基甲酸酯兩末端上殘留的異氰酸酯基與上述單羥基化合物 (d) 進行反應時 , 在聚胺基甲酸酯之溶液中單羥基化合物 (d) 在 20 ~ 150°C (較佳者爲 70 ~ 120°C) 下滴入 , 再保持於同溫度下以完成反應。

爲使上述單異氰酸酯化合物 (e) 導入聚胺基甲酸酯時 , 在上述多元醇化合物 (b) 及上述二羥基化合物 (c) 與上述聚異氰酸酯 (a) 之反應大約完成時 , 爲使聚胺基

甲酸酯兩末端上殘留的羥基與上述異氰酸酯化合物 (e) 進行反應時，在聚胺基甲酸酯之溶液中，於 20~150°C (較佳者為 50~120°C) 下滴入單異氰酸酯化合物 (e)，再保持於同溫度下以完成反應。

(B) 無機或有機微粒子 (填充劑)

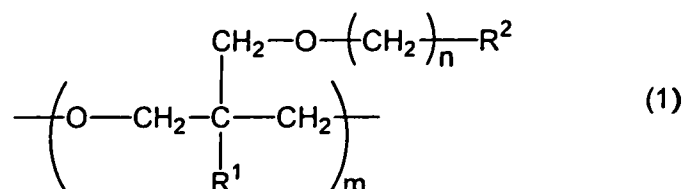
無機或有機微粒子可使用習知者。配合比例係視使用的熱硬化性樹脂而不同，於添加時對樹脂組成物全體而言以 10~40 質量% 之範圍內較佳。

有機填充物例如環氧樹脂粉末、蜜胺樹脂粉末、尿素樹脂粉末、鳥糞胺樹脂粉末、聚酯樹脂粉末、聚矽氧烷粉末等，無機填充物例如二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、硫酸鋇、滑石、碳酸鈣、玻璃粉、石英粉等。

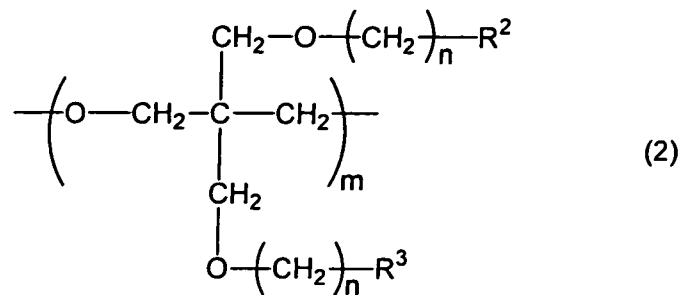
(C) 含氟之聚醚 (界面活性劑)

本發明之熱硬化性樹脂組成物係為含有以下述一般式 (1) 或 (2) 所示之氟化烷基聚氧雜環丁烷構造中任何一種的聚合物、或含有氟化烷基聚氧雜環丁烷之單體與碳數 2~6 之含氧原子的單體所成之共聚物作為界面活性劑的組成物。

[化 8]



[化 9]



(式中， m 係表示 1~100 之整數， n 係表示 1~6 之整數， R^1 係表示氫原子或碳數 1~6 之烷基， R^2 及 R^3 係各獨立地表示碳數 1~20 之直鏈或支鏈烷基。惟該烷基中至少 50% 之氫原子被氟原子取代，殘留者被氫原子、或碘原子、氯原子、或溴原子取代。)

而且，式中 R^2 、 R^3 所示的烷基中之氫原子，至少 50% 以上（較佳者為 75% 以上，更佳者為 95% 以上）被氟原子取代。氟原子之取代量少時，無法製得企求的水平性、消泡性。

另外， R^2 、 R^3 所示之烷基為相當長鏈時，由於無法得到企求的消泡效果，故 R^2 、 R^3 所示之烷基的碳數為 20 以下，較佳者為 7 以下，更佳者為 3 以下。藉由相同的理由，有關式中之 n 為 6 以下，較佳者為 3 以下，更佳者為 1。

而且，式中之 m 以 2~100 較佳，更佳者為 2~30。聚醚之分子量小時，不易具有作為界面活性劑之行能，會引起滲出情形等，另外，分子量極大時，就不具界面活性劑之性能而言，為形成塊狀異物的原因。

此外，含氟之聚醚（C）的數平均分子量，以約 300 ~ 約 10000 較佳，以 1000 ~ 8000 更佳。

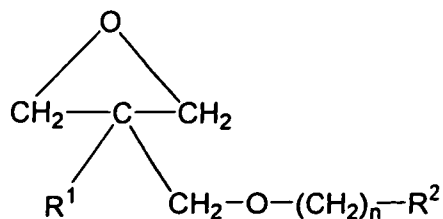
[有關含有氟化烷基聚氧雜環丁烷構造之聚合物]

含有以一般式（1）或（2）所示之氟化烷基聚氧雜環丁烷構造的聚合物亦可使用市售品，有關聚醚化合物可以習知的方法進行合成。

市售品例如 PolyFOX PF656（歐姆羅伯·索柳修路·音克伯雷迪頓（譯音）製）（一般式（1）中 $m=6$ 、 $n=1$ 、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=C_2F_5$ 之化合物）、PolyFOX PF636（同公司製）（於一般式（1）中 $m=6$ 、 $n=1$ 、 $R^1=R^2=CH_3$ 之化合物）、PolyFOX PF6320（同公司製）（於一般式（1）中 $m=20$ 、 $n=1$ 、 $R^1=R^2=CH_3$ 之化合物）及 PolyFOX PF6520（同公司製）（於一般式（1）中 $m=20$ 、 $n=1$ 、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=C_2F_5$ 之化合物）等。

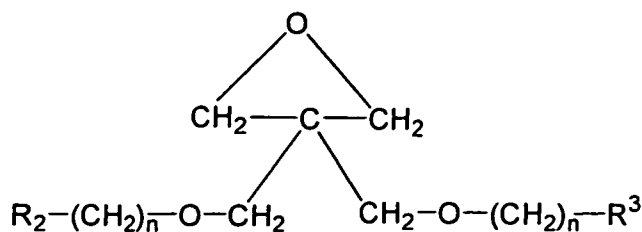
另外，例如使

[化 10]



或

[化 11]



(式中， n 及 $R^1 \sim R^3$ 之符號如上所述) 所示之環狀醚，在路易斯觸媒（例如三氟化硼複合物（如三氟化硼醯鹵化合物、三氟化硼四氫呋喃（THF）、五氟化磷、五氟化銻、氯化鋅、溴化鋁等存在下，在惰性溶劑存在下進行聚合，予以製得。惰性溶劑通常為含有 1 個～約 6 個碳原子之烴或鹵化溶劑，具體而言例如二氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、氯苯、二氯乙烷（例如參照特表 2004-535485 號公報（對應英文公報；國際公開第 2002/092660 號手冊）））。

含有以一般式（1）或（2）所示之氟化烷基聚氧雜環丁烷構造的聚合物，可僅為任何一種重複單位所成的均聚物，可混合此等之共聚物。另外，此等之任何一種重複單位與碳數 2～6 之含氧原子的單體所成的共聚物。例如環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、及／或四氫呋喃衍生物與氟化氧雜環丁烷之共聚物。

碳數 2～6 之含氧原子的單體，例如在分子中含有 2～6 之碳原子的單或聚羥基醇、環狀醚。單或聚羥基醇之具體例如乙二醇、丁烷-1,4-二醇、丙二醇、異丁烷-1,3-二醇、戊烷-1,5-二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷

等，或乙醇等。此等之單體亦可作為低聚物或聚合物包含於上述共聚物中，該低聚物或聚合物例如二乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等。而且，環狀醚例如環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、四氫呋喃衍生物等。此等可在構成環之碳原子上具有烷基、氟外的鹵素原子等之取代基。

[配合比]

本發明所使用的熱硬化性樹脂組成物，係對成分（A）熱硬化性樹脂、成分（B）無機微粒子及／或有機微粒子及成份（C）含氟之醚，以相對於熱硬化性樹脂組成物全體之量而言，

（A）熱硬化性樹脂 20～90 質量％、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子 10～80 質量％、

（C）含氟之聚醚 0.1～5 質量％、

較佳者為

（A）熱硬化性樹脂 40～90 質量％、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子 10～60 質量％、

（C）含氟之聚醚 0.1～5 質量％、

更佳者為

（A）熱硬化性樹脂 60～85 質量％、

（B）無機微粒子及／或有機微粒子 10～40 質量％、

(C) 含氟之聚醚 0.1~5 質量%、
之比例配合。

另外，本發明之熱硬化性樹脂組成物，亦可利用於除可撓性基板用保護膜劑外之各種用途，例如使用於放熱零件時，以

(A) 熱硬化性樹脂 20~50 質量%、

(B) 無機微粒子及 / 或有機微粒子 50~80 質量%、及

(C) 含氟之聚醚 0.1~5 質量%、
之比例配合較佳。

[硬化劑]

硬化劑係為選自含羧基之聚胺基甲酸酯予以硬化者，惟其中以環氧樹脂較佳。

環氧樹脂例如雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、溴化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、氫化雙酚 F 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、N-環氧丙基型環氧樹脂、雙酚 A 之酚醛清漆型環氧樹脂、螯合型環氧樹脂、乙二醛型環氧樹脂、含胺基之環氧樹脂、橡膠改性環氧樹脂、二環戊二烯酚醛型環氧樹脂、聚矽氧烷改性環氧樹脂、 ϵ -己內酯改性環氧樹脂等在一分子中具有 2 個以上環氧基之環氧化合物。其中，以脂環式環氧化合物更佳。

而且，為賦予難燃性時，亦可使用在構造中導入氯、溴等鹵素原子或磷等之原子者。另外，可使用雙酚 S 型環氧樹脂、二環氧丙基苯二甲酸酯樹脂、雜環型環氧樹脂、雙二甲苯酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂及四環氧丙基二甲酚基乙烷樹脂等。

環氧樹脂以含有具有 2 個以上之環氧基的環氧樹脂較佳。惟亦可含有具 1 個環氧基之環氧樹脂。

[溶劑]

於本發明之熱硬化性樹脂組成物中以含有溶劑較佳。更佳者為使熱硬化性樹脂溶解於溶劑之形態，以合成時所使用的溶劑中使熱硬化性樹脂溶解的狀態最佳。

於合成後，為製得作為固成分之熱硬化性樹脂組成物時，沒有使用溶劑時熱硬化性樹脂不易分散，且必須使合成後之固成分以溶劑進行溶解的步驟，就經濟而言不為企求。

溶劑只要是可溶解熱硬化性樹脂者即可，沒有特別的限制，惟沸點以 30~400℃ 較佳，以 110~300℃ 更佳。

溶劑之種類，具體例如甲苯、二甲苯、乙苯、硝基苯、環己烷、異佛爾酮、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸異戊酯、乳酸乙酯、丙

酮、甲基乙酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、氯仿及二氯甲烷等。

溶劑之使用量，係使該熱硬化性樹脂組成物中含羧基之聚胺基甲酸酯濃度（固成分濃度）為 10~90 質量% 較佳（更佳者為 30~80 質量%）之量予以添加。

[消泡劑]

消泡劑係指補完氟系界面活性劑，可使用其他的非聚矽氧烷系消泡劑。此等可單獨使用或數種併用，對配合量或配合比例沒有特別的限制，考慮篩網印刷時之氣泡捲入性或氣泡逃脫性時，可適當予以變化。該非聚矽氧烷系消泡劑，可使用 BYK-A500（比谷肯米（譯音）·日本股份有限公司製：商品名）、BYK-A501（比谷肯米·日本股份有限公司製：商品名）、BYK-A515（比谷肯米·日本股份有限公司製：商品名）、BYK-A555（比谷肯米·日本股份有限公司製：商品名）等。

[硬化促進劑]

硬化促進劑例如有咪唑衍生物（如四國化成工業股份有限公司製、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)；乙醯基鳥糞胺、苯并鳥糞胺等之鳥糞胺類；二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、間苯二甲二胺、二胺基二苯基砒、二氰二醯胺、尿素、尿素衍生物、蜜胺、多元醯肼等之聚胺類；此等之有機酸鹽及／或環氧基加成物；三氟化硼之胺複合物；乙基二胺基-S-三嗪、2,4-二胺基-S-三嗪、2,4-二胺基-6-二甲苯基-S-三嗪等之三嗪衍生物類；三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苯甲基二甲基胺、吡啶、N-甲基嗎啉、六(N-甲基)蜜胺、2,4,6-參(二甲基胺基苯酚)、四甲基胍、間-胺基苯酚等之胺類；聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物、苯酚酚醛清漆樹脂、烷基苯酚酚醛清漆樹脂等之聚苯酚類；三丁基磷、三苯基磷、參-2-氰基乙基磷等之有機磷類；三正丁基(2,5-二羥基苯基)溴化磷、十六烷基三丁基溴化磷等之磷鹽類；苯甲基三甲基氯化銨、苯基三丁基氯化銨等之四級銨鹽類；上述多元酸酐；二苯基碘鎗四氟化硼酸鹽、三苯基銻六氟銻酸鹽、2,4,6-三苯基硫代吡啶六氟化磷酸鹽、千葉・機械公司製、衣魯卡奇亞(譯音)261、旭電化股份有限公司製、歐布頓馬(譯音)SP-170等之光陽離子聚合觸媒；苯乙烯-馬來酸酐樹脂；苯基異氰酸酯與二甲胺之等莫耳反應物、或甲次苯基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等之有機聚異氰酸酯與二甲胺之等莫耳反應物等習知慣用的硬化劑類化促進劑類。

[其他添加劑]

另外，於上述熱硬化性樹脂組成物中可另外配合習知的各種添加劑，例如玻璃纖維、碳纖維、氮化硼纖維等之纖維強化材、氧化鈦、氧化鋅、碳黑、鐵黑、有機顏料、有機染料等之著色劑、受阻苯酚系化合物、磷系化合物、受阻胺系化合物等之抗氧化劑、苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物等之紫外線吸收劑等。

而且，可視用途而定添加黏度調整劑、難燃劑、抗菌劑、防霉劑、防止老化劑、抗靜電劑、可塑劑、平滑劑、發泡劑等予以添加・混合。

上述之混練方法，可使用混合機（例如分散機、混練機、3條輥磨、珠磨、均混器等，進行溶解或分散。

如此所得的本發明之硬化物，在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，就水平性佳而言，低翹曲性、可撓性、耐電鍍性、焊接耐熱性、電氣絕緣之長期信賴性優異。

另外，本發明包含含有上述熱硬化性樹脂組成物之可撓性基板用保護膜劑、由該保護膜劑所成的表面保護膜、永久絕緣保護膜用油墨、使該永久絕緣保護膜用油墨進行硬化所成的硬化物，含有該硬化物之電子零件。

【實施方式】

實施例

於下述中，以合成例及實施例說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限制。

合成例 1：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入 (b) 多元醇化合物之 C-1015N (古拉雷股份有限公司製、聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比：1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85、分子量 964) 660.6g (0.69 莫耳)、G-1000 (日本曹達股份有限公司製、兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯、分子量 1548) 73.39g、(0.05 莫耳)、(c) 作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 (日本化成股份有限公司製) 138.4g (0.93 莫耳)、作為溶劑之二乙二醇乙醚乙酸酯 (賴西魯 (譯音) 化學工業股份有限公司製) 1303g，在 90℃ 下使 2,2-二羥甲基丁酸進行溶解。反應液之溫度降低至 70℃，藉由滴下漏斗，在 30 分鐘內滴入 (a) 作為聚異氰酸酯之迪斯膜吉魯 (譯音) W (住化拜耶魯 (譯音) 胺基甲酸酯股份有限公司製) 437.3g (1.67 莫耳)。滴完後，在 80℃ 下進行反應 1 小時，在 100℃ 下進行反應 1 小時，在 120℃ 下進行反應 2 小時，確認異氰酸酯大致上消失後，滴入 (d) 作為單羥基化合物之異丁醇 (和光純藥工業股份有限公司製) 5g (0.07 莫耳)，再於 120℃ 下進行反應 1.5 小時。

所得的含羧基之聚胺基甲酸酯，數平均分子量為 13800，固成分之酸值為 40.2mg-KOH/g。

合成例 2：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入 (b) 多元醇化合物之 G-1000 (與上述相同) 1172g (0.76 莫耳)、(c) 作為具羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 (日本化成股份有限公司製) 172g (1.16 莫耳)、作為溶劑之二乙二醇乙醚乙酸酯 (賴西魯化學工業股份有限公司製) 1744g，在 90°C 下使全部原料溶解。使反應液之溫度降低至 70°C，藉由滴下漏斗，在 30 分鐘內滴入 (a) 作為聚異氰酸酯之迪斯膜吉魯 W (住化拜耶魯胺基甲酸酯股份有限公司製) 504g (1.92 莫耳)。滴完後，在 80°C 下進行反應 3 小時，在 90°C 下進行反應 3 小時，在 100°C 下進行反應 3 小時，確認異氰酸酯大致上消失後，滴入 (d) 作為單羥基化合物之異丁醇 (和光純藥工業股份有限公司製) 4.4g (0.06 莫耳)，再於 100°C 下進行反應 1.5 小時。

所得的含羧基之聚胺基甲酸酯，數平均分子量為 7800，固成分之酸值為 35.0mg-KOH/g。

合成例 3：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入 (b) 多元醇化合物之 C-1065N (古拉雷股份有限公司製、聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比：1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=65：35、分子量 991) 70.7g (0.07 莫耳)、(c) 作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸 (日本化成股份有限公司製) 13.5g (0.09 莫耳)

、作為溶劑之 γ -丁內酯（三菱化學股份有限公司製）128.9g，在 90℃ 下使全部原料溶解。使反應液之溫度降低至 70℃，藉由滴下漏斗，在 30 分鐘內滴入（a）作為聚異氰酸酯之迪斯膜吉魯 W（住化拜耶魯胺基甲酸酯股份有限公司製）42.4g（0.16 莫耳）。滴完後，在 80℃ 下進行反應 1 小時，在 90℃ 下進行反應 1 小時，在 100℃ 下進行反應 2 小時，確認異氰酸酯大致上消失後，滴入（d）作為單羥基化合物之異丁醇（和光純藥工業股份有限公司製）1.46g（0.015 莫耳），再於 105℃ 下進行反應 1.5 小時。

所得的含羧基之聚胺基甲酸酯，數平均分子量為 6800，固成分之酸值為 39.9mg-KOH/g。

合成例 4：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入（b）多元醇化合物之 C-2015N（古拉雷股份有限公司製、聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比：1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85、分子量 1945）305.0g（0.16 莫耳）、（c）作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）52.4g（0.35 莫耳）、作為溶劑之二乙二醇乙醚乙酸酯（賴西魯化學工業股份有限公司製）494.9g，在 90℃ 下使全部原料溶解。使反應液之溫度降低至 70℃，藉由滴下漏斗，在 30 分鐘內滴入（a）作為聚異氰酸酯之迪斯膜吉魯 W（住化拜耶魯（譯音）胺基甲酸酯股份有限公司製）133.8g（0.51 莫耳）

。滴完後，在 80℃下進行反應 1 小時，在 90℃下進行反應 1 小時，在 100℃下進行反應 1.5 小時，確認異氰酸酯大致上消失後，滴入 (d) 作為單羥基化合物之異丁醇（和光純藥工業股份有限公司製）3.92g（0.05 莫耳），再於 105℃下進行反應 2 小時。

所得的含有羧基之聚胺基甲酸酯，數平均分子量為 9080，固成分之酸值為 40.1mg-KOH/g。

合成例 5：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入 (b) 多元醇化合物之 C-1015N（古拉雷股份有限公司製、聚碳酸酯二醇、原料二醇莫耳比：1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇=15：85、分子量 964）805.4g（0.84 莫耳）、(c) 作為具有羧基之二羥基化合物的 2,2-二羥甲基丁酸（日本化成股份有限公司製）104.2g（0.70 莫耳）、作為溶劑之二乙二醇乙醚乙酸酯（賴西魯化學工業股份有限公司製）1307g，在 90℃下使全部原料溶解。使反應液之溫度降低至 70℃，藉由滴下漏斗，在 30 分鐘內滴入 (a) 作為聚異氰酸酯之迪斯膜吉魯 W（住化拜耶魯（譯音）胺基甲酸酯股份有限公司製）403.6g（1.54 莫耳）。滴完後，在 80℃下進行反應 1 小時，在 100℃下進行反應 1 小時，在 120℃下進行反應 2 小時，確認異氰酸酯大致上消失後，滴入 (d) 作為單羥基化合物之異丁醇（和光純藥工業股份有限公司製）5.7g（0.08 莫耳），再

於 125°C 下進行反應 1.5 小時。

所得的含有羧基之聚胺基甲酸酯，數平均分子量為 12100，固成分之酸值為 30.1mg-KOH/g。

合成例 6：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入三羥甲基丙烷（OH 當量 = 44.72g/eq.）33g、作為溶劑之乙二醇乙酸酯（賴西魯化學工業股份有限公司製）165g，在 60°C 下昇溫且滴入（a）作為聚異氰酸酯之甲苯 - 2,4 - 二異氰酸酯（NCO 當量 = 87.08g/eq.）132g 後，慢慢地昇溫至 80°C 後，在該溫度下繼續進行反應 2 小時。然後，於其中、80°C 下、以 1 小時內滴入在作為溶劑之乙二醇乙酸酯 79.8g 中溶解有（b）多元醇化合物之「GI-1000」（OH 末端氫化聚丁二烯、Mn = 約 1500、OH 當量 = 801g/eq.、固成分 = 100w%：日本曹達股份有限公司製）139g 之溶液，且繼續在 80°C 下進行加成反應 4 小時。該生成物之異氰酸酯基含量為 4.7%（NCO 當量 = 894g/eq.）。另外，保持於 80°C 且在 2 小時內滴入作為黏連劑之甲基乙酮肟（分子量 87.12）63.2g，再繼續進行反應 1 小時。藉由 FT-IR（傅里葉變換紅外線分光法）確認 NCO 波峰消失時予以降溫，製得末端嵌段聚胺基甲酸酯樹脂。數平均分子量為 16000，嵌段 NCO 當量（含溶劑）= 1013g/eq.。

合成例 7：

在 5L 具備攪拌機、附有油水分離器之冷卻管、氮氣導入管及溫度計之四口燒瓶中，加入 (b) 作為多元醇化合物之 PLACCEL CD-220 (賴西魯化學工業股份有限公司製 1,6-己烷二醇系聚碳酸酯二醇之商品名) 1000.0g (0.50 莫耳)，(a) 作為聚異氰酸酯之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 250.27g (1.00 莫耳)、與 γ -丁內酯 (三菱化學式股份有限公司製) 833.51g，昇溫至 140°C。在 140°C 下進行反應 5 小時，製得兩末端二異氰酸酯低聚物。

另外，在該反應液中加入偏苯三酸酐 288.20g (1.50 莫耳)、(a) 作為聚異氰酸酯之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 125.14g (0.50 莫耳)、與 γ -丁內酯 1361.14g，昇溫至 160°C 後進行反應 6 小時，使所得的樹脂以 γ -丁內酯稀釋，製得黏度 160Pa·s、不揮發成分 52 質量%之聚醯胺醯亞胺樹脂溶液。該樹脂之數瓶均分子量為 18000。

合成例 8：

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管之反應容器中，加入 2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐 58.84g (0.2 莫耳)、溶劑之三值鏈聚醚 (以下簡稱為 TG) 120g，在氮氣氣體環境中、180°C 下進行加熱攪拌。加入 α, ω -雙 (3-胺基丙基) 聚二甲基矽氧烷 (NH_2 當量 = 455g/eq.) 154.7g (0.17 莫耳)、TG 70g，在 180°C 下進行加熱攪拌 60 分鐘。另

外，在該反應溶液中加入雙（3-羧基-4-胺基苯基）甲烷 8.59g（0.03 莫耳）及 TG 23.4g，在 180℃下進行加熱攪拌 5 小時後，進行過濾。所得的聚醯亞胺矽氧烷反應溶液，係為聚合物固成分濃度 50 質量%、 η_{inh} （對數比濃黏度：相對黏度之自然對數/聚合物之質量濃度）0.18 之溶液。醯亞胺化率實質上為 100%。

實施例 1~9 及比較例 1~3：

[保護膜用熱硬化性組成物之評估]

<熱硬化性樹脂組成物之調製>

使用合成例 1~8 之樹脂，使界面活性劑與水平劑外之成分以表 1 所示之組成予以適當配合。配合黏度調整劑之卡必醇乙酸酯下適量加入予以混合，使用 3 條輥進行混練。然後，加入界面活性劑與水平劑，以樹脂混合機予以混合，調製試料。

[硬化物之評估]

有關使實施例 1~9 及比較例 1~3 之熱硬化性樹脂組成物以篩網版 ST250-30、印刷速度 100mm/秒、印刷版與基材之間隙 2.0mm、刮墨輥高度 80 度、刮墨輥角度 70 度之條件下，印刷塗覆於基材上者，以下述之條件進行評估密接性、聚矽氧烷成分及長期信賴性的結果、如表 1 所示。

[消泡性]

使用 $38\ \mu\text{m}$ 厚度之聚醯亞胺薄膜 [卡布頓 (註冊商標) 150EN、東雷·杜邦股份有限公司製] 作為基材，於其上印刷塗覆實施例 1~7 及比較例 1~3 之熱硬化性樹脂組成物，於 30 秒後計算在 $50\times 50\text{mm}$ 範圍內所殘留的氣泡數，以下述基準予以評估。

○；氣泡數為 2 個以下

×；氣泡數為 3 個以上

[聚矽氧烷成分]

使用 $38\ \mu\text{m}$ 厚度之聚醯亞胺薄膜 [卡布頓 (註冊商標) 150EN、東雷·杜邦股份有限公司製] 作為基材，於其上印刷塗覆實施例 1~7 及比較例 1~3 之熱硬化性樹脂組成物，在 80°C 下進行乾燥 30 分鐘後，在 150°C 下進行熱硬化 24 小時。自該印刷部分的端面之 1mm 部分以 SEM-EDS (掃描型電子顯微鏡-能量分散型 X 線分析裝置) 進行元素分析，以下述基準予以評估。

○；Si 成分之質量% 未達 0.1%

×；Si 成分之質量% 為 0.1% 以上

[電氣絕緣之長期信賴性]

使用市售的基板 (IPC 規格) 之 IPC-C (月芽型圖案) 作為基材，於其上印刷塗覆實施例 1~7 及比較例 1~3 之熱硬化性樹脂組成物，在 80°C 下進行乾燥 30 分鐘後，

在 150℃ 下進行熱硬化 1 小時。使該基板在 85℃、相對濕度 85% 之環境中施加 100V 之通路電壓，放置 1000 小時後，以下述基準評估電氣絕緣性。

○；沒有移動情形、沒有絕緣電阻降低情形

×；在 1000 小時以下有移動或絕緣電阻降低情形

[密接性]

使用 38 μ m 厚度之聚醯亞胺薄膜[卡布頓（註冊商標）150EN、東雷·杜邦股份有限公司製]作為基材，於其上印刷塗覆實施例 1~7 及比較例 1~3 之熱硬化性樹脂組成物，在 80℃ 下進行乾燥 30 分鐘後，在 150℃ 下進行熱硬化 1 小時。在 2mm 厚度之玻璃板上經由各向異性導電膜（索尼（譯音）化學製、CP9420IS），與試驗片之硬化膜面進行熱壓熔處理。使用拉伸試驗機以使熱壓熔的試驗片進行 90 度剝離試驗，測定硬化膜與聚醯亞胺薄膜之密接強度，以下述基準進行評估。

○；密接強度為 10N/cm 以上

△；密接強度為 8N/cm 以上、未達 10N/cm

×；密接強度未達 8N/cm

此等之結果如表 1 所示。

[表 1]

	實施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
合成例 1	20.0									20.0		20.0
合成例 2		20.0		2.0							2.0	
合成例 3			20.0	18.0							18.0	
合成例 4					20.0							
合成例 5						20.0						
合成例 6							12.6					
合成例 7								20.0				
合成例 8									20.0			
硬化劑	耶皮克頓 834*1	1.92	1.68	1.92	1.92		1.44			1.92	1.90	1.90
	耶皮克頓 YX-8034*2					2.20						
	G-1000*3							10.0				
	YH-434*4								2.0			
	巴羅谷 D-550*5									2.0		
	耶皮克頓 157S70*6									0.2		
	3 級胺硬化觸媒之 DBU*7									1.0		
界面活性劑(F系)*8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
界面活性劑(Si系)*9										0.2	0.2	
界面活性劑(PB系)*10												0.2
水平劑*11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酞菁綠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
亞耶羅吉魯 50*12										3.6		
亞耶羅吉魯 380*12								0.73				
亞耶羅吉魯 R-974*12	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0
聚矽氧烷粉末 X-52-854	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0
硫酸鋇 B-30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		8.0	2.0	2.0	2.0
米谷羅耶斯 P-30(滑石)									4.0			
消泡性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
聚矽氧烷成分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
長期電氣信賴性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
密接性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

<單位：質量份>

*1：雙酚 A 型環氧樹脂

*2：氫化雙酚 A 型環氧樹脂

*3：兩末端羥基化 1,2-聚丁二烯(日本曹達(股)製)

*4：東都化成(股)製

*5：大日本油墨化學工業(股)製

*6：日本環氧樹脂(股)公司製

*7：賽亞布羅(股)公司製

*8：氟系界面活性劑：PolyFOX PF6520(歐姆羅伯公司製)

*9：聚矽氧烷系界面活性劑：TSF451(GE 東芝聚矽氧烷公司製)

*10：聚丁二烯系界面活性劑：BYK-057(比谷肯米(譯音)·日本公司製)

*11：水平劑；迪斯伯龍(譯音)230HF(楠本化成公司製)

*12：日本亞耶羅吉魯(譯音)(股)公司製

【產業上之利用價值】

如上所述，藉由本發明，可提供在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，印刷時之消泡劑、水平性優異、與基材之密接性、低翹曲性、可撓性、耐電鍍性、焊接耐熱性、高溫高濕時之長期信賴性優異的熱硬化性樹脂組成物。

因此，本發明之熱硬化性樹脂組成物，可利用於就柔軟性而言優異的熱硬化性之可撓性電路保護膜用樹脂、絕緣特性優異的熱硬化性之焊接光阻劑或層間絕緣膜等電氣絕緣材料、IC或超LSI密封材料、層合板等之領域。

使用本發明之熱硬化性樹脂組成物作為保護膜劑時，與習知使用的液狀聚醯亞胺材料相比時，可以較低價生產。

此外，習知的保護膜，會發生來自聚矽氧烷化合物之低分子量環狀矽氧烷成為排出氣體的問題，惟由於本發明在不使用聚矽氧烷系消泡劑下，於實裝步驟中不會產生問題，可提供硬化後賦予良好的接著性、與翹曲性與電氣絕緣的長期信賴性之平衡性優異的保護膜之樹脂組成物。

十、申請專利範圍

102年10月3日	修正頁(本)
-----------	--------

1. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為含有下述成分 (A)、(B) 及 (C)，

(A) 熱硬化性樹脂、

(B) 無機微粒子及 / 或有機微粒子、及

(C) 含氟之聚醚、

且熱硬化性樹脂 (A) 為含有至少使下述原料進行反應所得的含羧基之胺基甲酸酯樹脂、

(a) 聚異氰酸酯化合物、

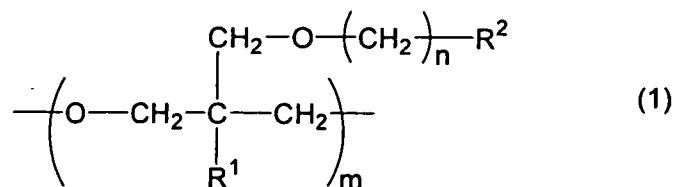
(b) 多元醇化合物、

(c) 具有羧基之二羥基化合物、以及

(d) 甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第 2-丁醇、第 3-丁醇、戊醇、己醇、辛醇所成群選出之單羥基化合物。

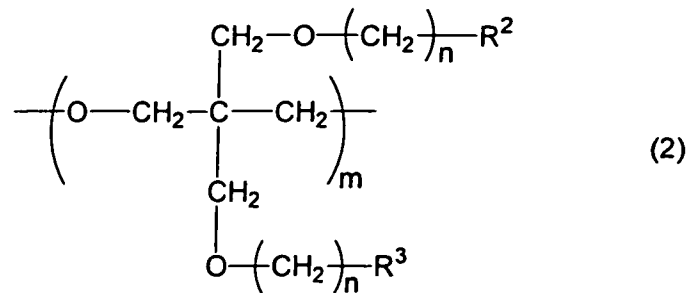
2. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其為含有 (C) 含氟之聚醚為含有以下述一般式 (1) 或 (2) 所示之氟化烷基聚氧雜環丁烷構造中任何一種的聚合物、或含該氟化烷基聚氧雜環丁烷構造之單體與碳數 2 ~ 6 之含氧原子的單體所成之共聚物的組成物、

[化 1]



102年10月3日修正頁(本)

[化 2]



(式中， m 係表示 1~100 之整數， n 係表示 1~6 之整數， R^1 係表示氫或碳數 1~6 之烷基， R^2 及 R^3 係各獨立地表示碳數 1~20 之直鏈或支鏈烷基，惟該烷基中至少 50% 之氫原子被氟原子取代，殘留者被氫原子或碘原子、氯原子或溴原子取代)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中一般式 (1) 及 (2) 中， m 係表示 2~30 之整數。

4. 如申請專利範圍第 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中一般式 (1) 及 (2) 中 R^2 及 R^3 所示之碳數 1~20 之直鏈或支鏈烷基中，至少 75% 之氫原子被氟原子取代。

5. 如申請專利範圍第 2 項之熱硬化性樹脂組成物，其中一般式 (1) 及 (2) 中， m 係表示 2~30 之整數， n 係表示 1~3 之整數， R^1 係表示甲基或乙基， R^2 及 R^3 係表示直鏈或支鏈狀碳數 1~7 之烷基，該烷基中至少 95% 氫原子被氟取代。

6. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中 (C) 含氟之聚醚的數平均分子量為 300~10000。

7. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中熱硬化性樹脂 (A) 至少含有一種選自環氧系樹脂、



環氧系樹脂之彈性體改性物、胺基甲酸酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂之彈性體改性物、聚醯亞胺樹脂及聚醯亞胺樹脂之彈性體改性物及此等之丙烯酸改性物所成群的樹脂成份。

8. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中成分 (a) 聚異氰酸酯化合物、成分 (b) 多元醇化合物、成分 (c) 具有羧基之二羥基化合物及成分 (d) 單羥基化合物之添加莫耳比為

$$(a) : ((b) + (c)) = 0.5 \sim 1.5 : 1,$$

$$(b) : (c) = 1 : 0.1 \sim 30,$$

另外， $((b) + (c)) \leq (a)$ ，(d) 相對於 NCO 基之過剩莫耳數而言為 0.5 ~ 1.5 倍莫耳量。

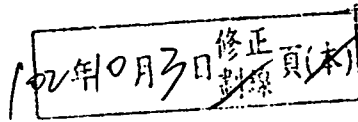
9. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中成分 (a) 聚異氰酸酯化合物、成分 (b) 多元醇化合物、成分 (c) 具有羧基之二羥基化合物、及成分 (d) 單羥基化合物之添加莫耳比為

$$(a) : ((b) + (c)) = 0.8 \sim 1.2 : 1,$$

$$(b) : (c) = 1 : 0.3 \sim 10,$$

另外， $((b) + (c)) \leq (a)$ ，(d) 相對於 NCO 基之過剩莫耳數而言為 0.8 ~ 1.2 倍莫耳量。

10. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中含羧基的胺基甲酸酯樹脂的聚異氰酸酯化合物 (a)，係為至少一種選自 1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯及環己烷-1,4-二亞甲



基二異氰酸酯所成群的化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中多元醇化合物 (b) 為至少一種選自聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚內酯多元醇、聚丁二烯多元醇、兩末端羥基化聚矽氧烷、除羥基中以外不含氧之構成成分的碳數為 18~72 之多元醇化合物所成群的化合物。

12. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中具有羧基的二羥基化合物 (c) 為 2,2-二羥甲基丙酸或 2,2-二羥甲基丁酸。

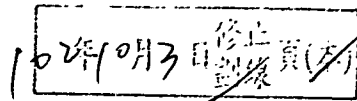
13. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中含有羧基之胺基甲酸酯樹脂的數平均分子量為 1000~100000，且酸值為 5~120mg-KOH/g。

14. 如申請專利範圍第 13 項之熱硬化性樹脂組成物，其中含有羧基之胺基甲酸酯樹脂的數平均分子量為 3000~50000，且酸值為 10~70mg-KOH/g。

15. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中對含有羧基之胺基甲酸酯樹脂而言含有聚環氧化合物作為硬化劑。

16. 如申請專利範圍第 15 項之熱硬化性樹脂組成物，其中硬化劑為雙酚 A、雙酚 F 及 / 或其氫化型環氧樹脂。

17. 如申請專利範圍第 16 項之熱硬化性樹脂組成物，其中硬化劑為脂環式環氧化合物。



18. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中申請專利範圍第 1 項之 (B) 無機及 / 或有機微粒子，對熱硬化性樹脂組成物全體而言以 5~40 質量 % 之比例配合至少一種選自作為無機微粒子之二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、硫酸鋇、滑石、碳酸鈣、玻璃粉、石英粉、以及作為有機微粒子之環氧樹脂粉末、蜜胺樹脂粉末、尿素樹脂粉末、鳥糞胺樹脂粉末、聚酯樹脂粉末、聚矽氧烷粉末所成群的化合物。

19. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中申請專利範圍第 1 項之 (C) 含氟的聚醚為環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及 / 或四氫呋喃與氟化氧雜環丁烷之共聚物。

20. 一種可撓性基板用之保護膜劑，其特徵為含有如申請專利範圍第 1~19 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物。

21. 一種可撓性基板用表面保護膜，其特徵為由如申請專利範圍第 20 項之保護膜劑所成。

22. 一種永久絕緣保護膜用油墨，其特徵為含有如申請專利範圍第 1~19 項中任一項之熱硬化性樹脂組成物。

23. 一種硬化物，其特徵為使如申請專利範圍第 22 項之永久絕緣保護膜用油墨硬化所成。

24. 一種電子零件，其特徵為含有如申請專利範圍第 23 項之硬化物。