

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号

特許第7136386号

(P7136386)

(45)発行日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(24)登録日 令和4年9月5日(2022.9.5)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 299/06 (2006.01)

C 0 8 F 299/06

H 0 1 B 3/40 (2006.01)

H 0 1 B 3/40

C

G 0 3 F 7/038(2006.01)

G 0 3 F 7/038

5 0 1

G 0 3 F 7/027(2006.01)

G 0 3 F 7/027

5 1 5

H 0 1 B 3/44 (2006.01)

H 0 1 B 3/44

A

請求項の数 11 (全43頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-518293(P2022-518293)

(86)(22)出願日 令和3年12月9日(2021.12.9)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/045258

審査請求日 令和4年3月22日(2022.3.22)

(31)優先権主張番号 特願2020-212261(P2020-212261)

(32)優先日 令和2年12月22日(2020.12.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000002886

D I C 株式会社

東京都板橋区坂下3丁目3番5号

(74)代理人 100177471

弁理士 小川 眞治

(74)代理人 100163290

弁理士 岩本 明洋

(74)代理人 100149445

弁理士 大野 孝幸

(72)発明者 山田 駿介

千葉県市原市八幡海岸通1番地

D I C 株式会社 千葉工場内

(72)発明者 亀山 裕史

千葉県市原市八幡海岸通1番地

D I C 株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物、絶縁材料及びレジスト部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A)、

前記樹脂(A)以外の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(B)とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、

前記樹脂(A)が、酸基及び重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂から選択され、

前記樹脂(B)が、エポキシ樹脂(b1)、不飽和一塩基酸(b2)、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物(b3)、及びイソシアネート基を有する化合物(b4)からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記樹脂(A)と前記樹脂(B)の固形分の質量割合[(A)/(B)]が、95/5～50/50の範囲である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記不飽和一塩基酸(b2)の使用量が、前記不飽和一塩基酸(b2)の有する酸基を基準として、前記エポキシ樹脂(b1)が有するエポキシ基1モルに対して、0.95～1.1モルの範囲である請求項1又は2記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記化合物(b3)の使用量が、前記化合物(b3)の有する水酸基を基準として、前記化合物(b4)が有するイソシアネート基1モルに対して、0.3～0.7モルの範囲

である請求項 1～3 の何れか 1 項記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記樹脂 (B) が、(メタ) アクリロイル基及びイソシアネート基、並びにウレタン結合を有するものである請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記化合物 (b 4) の使用量が、前記化合物 (b 4) の有するイソシアネート基を基準として、前記エポキシ樹脂 (b 1) が有するエポキシ基 1 モルに対して、0.1～0.7 モルの範囲である請求項 1～3 の何れか 1 項記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記エポキシ樹脂 (b 1) の軟化点が、78℃以下である請求項 1～6 の何れか 1 項記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

さらに、光重合開始剤を含有するものである請求項 1～7 の何れか 1 項記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 の何れか 1 項記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

【請求項 10】

請求項 9 記載の硬化物からなることを特徴とする絶縁材料。

【請求項 11】

請求項 9 記載の硬化物からなることを特徴とするレジスト部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物、絶縁材料及びレジスト部材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリント配線基板用のソルダーレジスト用樹脂材料には、エポキシ樹脂をアクリル酸でアクリレート化した後、酸無水物を反応させて得られる酸基含有エポキシアクリレート樹脂が広く用いられている。ソルダーレジスト用樹脂材料に対する要求性能は、少ない露光量で硬化すること、アルカリ現像性に優れること、硬化物における耐熱性や強度、柔軟性、伸び、誘電特性、基材密着性等に優れることなど様々なものが挙げられる。

【0003】

従来知られているソルダーレジスト用樹脂材料としては、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応させて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂が知られているが(例えば、下記特許文献 1 参照。)伸度及び基材密着性においては今後ますます高まる要求特性を満足するものではなく、昨今の市場要求に対し十分なものではなかった。

【0004】

そこで、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における伸度、弾性及び基材密着性により一層優れた材料が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開昭 61-243869 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明が解決しようとする課題は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物、絶縁材料及びレジスト部材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂と重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）と、前記樹脂（A）以外の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（B）とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂（B）が、エポキシ樹脂（b1）、不飽和一塩基酸（b2）、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b3）、及びイソシアネート基を有する化合物（b4）とを必須原料とするものであることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物、絶縁材料及びレジスト部材に関するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有することから、絶縁材料及びレジスト部材に好適に用いることができる。なお、本発明でいう「優れた弾性」とは、低弾性率のことを云う。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）と、前記樹脂（A）以外の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（B）とを必須の反応原料とすることを特徴とする。

【0011】

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／またはメタクリレートを意味する。また、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル及び／またはメタクリロイルを意味する。さらに、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び／またはメタクリルを意味する。

【0012】

前記酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）としては、樹脂中に酸基及び重合性不飽和基を有するものであれば何れでもよく、例えば、酸基及び重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するウレタン樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアクリル樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するエステル樹脂等が挙げられる。

【0013】

前記酸基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基等が挙げられる。

【0014】

前記重合性不飽和基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、アリル基、イソプロペニル基、１－プロペニル基、スチリル基、スチリルメチル基、マレイミド基、ビニルエーテル基等が挙げられる。

【0015】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、及び多塩基酸無水物を必須原料とする酸基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂や、エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、多塩基酸無水物、ポリイソシアネート化合物、及び水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応原料とする酸基及びウ

10

20

30

40

50

レタン結合を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂などが挙げられる。

【0016】

前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールーフェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールークレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンーフェノール付加反応型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、キサンテン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、トリヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、オキサゾリドン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

10

【0017】

前記ビスフェノール型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AP型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ビスフェノールBP型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0018】

前記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールB型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールE型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。

20

【0019】

前記ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチル-4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチル-2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0020】

前記水添ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、水添4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添テトラメチル-4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添テトラメチル-2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

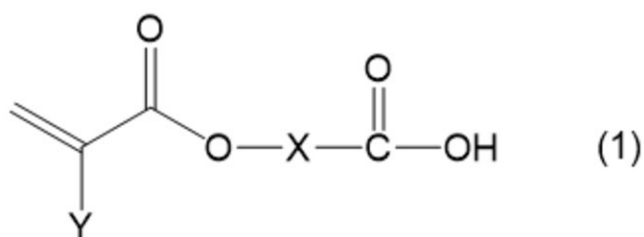
30

【0021】

前記不飽和一塩基酸としては、例えば、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等が挙げられる。また、前記不飽和一塩基酸のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物等も用いることができる。さらに、下記構造式(1)で表される化合物等も用いることができる。

【0022】

【化1】



40

〔式(1)中、Xは、炭素数1～10のアルキレン鎖、ポリオキシアリレン鎖、(ポリ)エステル鎖、芳香族炭化水素鎖、又は(ポリ)カーボネート鎖を表し、構造中にハロゲン原子やアルコキシ基等を有していても良い。Yは、水素原子又はメチル基である。〕

【0023】

50

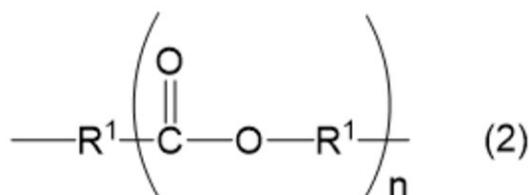
前記ポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖等が挙げられる。

【0024】

前記（ポリ）エステル鎖としては、例えば、下記構造式（2）で表される（ポリ）エステル鎖が挙げられる。

【0025】

【化2】



10

【式（2）中、 R^1 は、炭素原子数1～10のアルキレン基であり、 n は1～5の整数である。】

【0026】

前記芳香族炭化水素鎖としては、例えば、フェニレン鎖、ナフチレン鎖、ビフェニレン鎖、フェニルナフチレン鎖、ビナフチレン鎖等が挙げられる。また、部分構造として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の芳香環を有する炭化水素鎖も用いることができる。

20

【0027】

これらの不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0028】

前記多塩基酸無水物としては、例えば、脂肪族多塩基酸無水物、脂環式多塩基酸無水物、芳香族多塩基酸無水物等が挙げられる。

【0029】

前記脂肪族多塩基酸無水物としては、例えば、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、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。また、前記脂肪族多塩基酸無水物としては、脂肪族炭化水素基は直鎖型及び分岐型のいずれでもよく、構造中に不飽和結合を有していてもよい。

30

【0030】

前記脂環式多塩基酸無水物としては、本発明では、酸無水物基が脂環構造に結合しているものを脂環式多塩基酸無水物とし、それ以外の構造部位における芳香環の有無は問わないものとする。前記脂環式多塩基酸無水物としては、例えば、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

40

【0031】

前記芳香族多塩基酸無水物としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

【0032】

これらの多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0033】

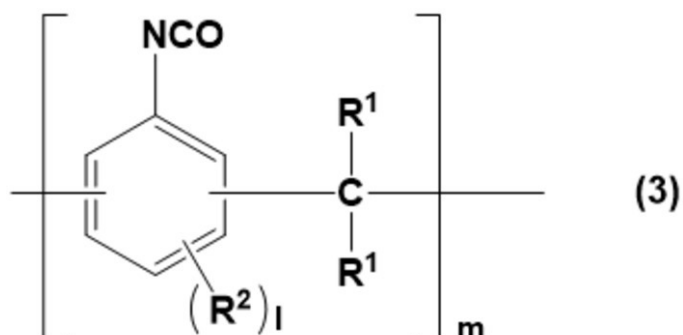
前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ブタンジイソシアネート、ヘキサメ

50

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等の脂肪族ジイソシアネート化合物；ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタ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、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、o-トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；下記構造式(3)で表される繰り返し構造を有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。また、これらのポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0034】

【化3】



〔式中、R¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6の炭化水素基の何れかである。R²はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基であり、lは0又は1～3の整数であり、mは1～15の整数である。〕

【0035】

前記水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、分子構造中に水酸基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物であれば他の具体構造は特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。その一例としては、例えば、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、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジ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テトラ(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、ジトリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、前記各種の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)オキシエチレン鎖、(ポリ)オキシプロピレン鎖、(ポリ)オキシテトラメチレン鎖等の(ポリ)オキシアルキレン鎖を導入した(ポリ)オキシアルキレン変性体や、前記各種の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)ラクトン構造を導入したラクトン変性体等も用いることができる。これらの水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【0036】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記酸基及び重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

【0037】

前記有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の環状エーテル溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶剤；トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族溶剤；カルビトール、セロソルブ、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール溶剤；アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート等のグリコールエーテル溶剤；メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエ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等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、前記有機溶剤の使用量は、反応効率が良好となることから、反応原料の合計質量に対し0.1～5倍量程度の範囲で用いることが好ましい。

【0038】

前記塩基性触媒としては、例えば、N-メチルモルフォリン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、トリ-n-ブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1,4-ジエチルイミダゾール、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等のアミン化合物；トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムアセテート等の四級アンモニウム塩；トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物；テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラプロピルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリメチル(2-ヒドロキシルプロピル)ホスホニウムクロライド、トリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩；ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、オクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジネオデカノエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、1,1,3,3-テトラブチル-1,3-ドデカノイルジスタノキサン等の有機錫化合物；オクチル酸亜鉛、オクチル酸ビスマス等の有機金属化合物；オクタン酸錫等の無機錫化合物；無機金属化合物などが挙げられる。また、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等を用いることもできる。特にエポキシ樹脂合成反応の触媒活性に優れることからアルカリ金属水酸化物が好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。これらの塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。なお、前記塩基性触媒の使用に際しては、10質量%～55質量%程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用してもよい。

【0039】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物、カルボキシル基を有するポリオール化合物、及び必要に応じて多塩基酸無水物、前記カルボキシル基を有するポリオール化合物以外のポリオール化合物とを反応させて得られたものや、ポリイソシアネート化合物、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物、多塩基酸無水物、及びカルボキシル基を有するポリオール化合物以外のポリオール化合物とを反応させて得られたもの等が挙げられる。

【0040】

前記ポリイソシアネート化合物としては、上述のポリイソシアネート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0041】

前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、上述の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0042】

前記カルボキシル基を有するポリオール化合物としては、例えば、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、2，2－ジメチロール吉草酸等が挙げられる。前記カルボキシル基を有するポリオール化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0043】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0044】

前記カルボキシル基を有するポリオール化合物以外のポリオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール化合物；ビフェノール、ビスフェノール等の芳香族ポリオール化合物；前記各種のポリオール化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性体；前記各種のポリオール化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性体等が挙げられる。前記カルボキシル基を有するポリオール化合物以外のポリオール化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0045】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するウレタン樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記酸基及び重合性不飽和基を有するウレタン樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

【0046】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0047】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0048】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するアクリル樹脂としては、例えば、水酸基やカルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基等の反応性官能基を有する（メタ）アクリレート化合物（ α ）を必須の成分として重合させて得られるアクリル樹脂中間体に、これらの官能基と反応し得る反応性官能基を有する（メタ）アクリレート化合物（ β ）をさらに反応させることにより（メタ）アクリロイル基を導入して得られる反応生成物や、前記反応生成物中の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるもの等が挙げられる。

【0049】

前記アクリル樹脂中間体は、前記（メタ）アクリレート化合物（ α ）の他、必要に応じてその他の重合性不飽和基を有する化合物を共重合させたものであってもよい。前記その

10

20

30

40

50

他の重合性不飽和基を有する化合物は、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式構造含有（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の芳香環含有（メタ）アクリレート；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシリル基を有する（メタ）アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

10

【0050】

前記（メタ）アクリレート化合物（ β ）は、前記（メタ）アクリレート化合物（ α ）が有する反応性官能基と反応し得るものであれば特に限定されないが、反応性の観点から以下の組み合わせであることが好ましい。即ち、前記（メタ）アクリレート化合物（ α ）として水酸基を有する（メタ）アクリレートを用いた場合には、（メタ）アクリレート化合物（ β ）としてイソシアネート基を有する（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。前記（メタ）アクリレート化合物（ α ）としてカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートを用いた場合には、（メタ）アクリレート化合物（ β ）としてグリシジル基を有する（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。前記（メタ）アクリレート化合物（ α ）としてイソシアネート基を有する（メタ）アクリレートを用いた場合には、（メタ）アクリレート化合物（ β ）として水酸基を有する（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。前記（メタ）アクリレート化合物（ α ）としてグリシジル基を有する（メタ）アクリレートを用いた場合には、（メタ）アクリレート化合物（ β ）としてカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。前記（メタ）アクリレート化合物（ β ）は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0051】

前記多塩基酸無水物は、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0052】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するアクリル樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記酸基及び重合性不飽和基を有するアクリル樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

30

【0053】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0054】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

40

【0055】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂としては、例えば、酸基及び／又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂と、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物及び／又はエポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物と、必要に応じて、水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基、及び酸無水物基からなる群より選ばれる1種以上の反応性官能基を有する化合物を反応させて得られるものが挙げられる。なお、前記反応性官能基を有する化合物は、（メタ）アクリロイル基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

【0056】

前記アミドイミド樹脂としては、酸基又は酸無水物基のどちらか一方のみを有するもの

50

であってもよいし、両方を有するものであってもよい。水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物や（メタ）アクリロイル基を有するエポキシ化合物との反応性や反応制御の観点から、酸無水物基を有するものであることが好ましく、酸基と酸無水物基との両方を有するものであることがより好ましい。前記アミドイミド樹脂の固形分酸価は、中性条件下、即ち、酸無水物基を開環させない条件での測定値が60～350mg KOH/gの範囲であることが好ましい。他方、水の存在下等、酸無水物基を開環させた条件での測定値が61～360mg KOH/gの範囲であることが好ましい。

【0057】

前記アミドイミド樹脂としては、例えば、ポリイソシアネート化合物と、多塩基酸無水物とを反応原料として得られるものが挙げられる。

【0058】

前記ポリイソシアネート化合物としては、上述のポリイソシアネート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0059】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0060】

また、前記アミドイミド樹脂は、必要に応じて、前記ポリイソシアネート化合物及び多塩基酸無水物以外に、多塩基酸を反応原料として併用することもできる。

【0061】

前記多塩基酸としては、一分子中にカルボキシル基を2つ以上有する化合物であれば何れのものも用いることができる。例えば、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、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサントラカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸、メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントラカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノントラカルボン酸等が挙げられる。また、前記多塩基酸としては、例えば、共役ジエン系ビニルモノマーとアクリロニトリルとの共重合体であって、その分子中にカルボキシル基を有する重合体も用いることができる。これらの多塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0062】

前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、上述の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0063】

前記エポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、分子構造中に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基とを有するものであれば他の具体構造は特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のグリシジル基を有する（メタ）アクリレートモノマー；ジヒドロキシベンゼンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル等のジグ

10

20

30

40

50

リシジルエーテル化合物のモノ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。これらのエポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、伸度、弾性及び基材密着性に優れた硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、エポキシ基を１つ有する（メタ）アクリレート化合物が好ましく、優れたアルカリ現像性を有し、優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、グリシジル基を有する（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。また、前記グリシジル基を有する（メタ）アクリレートモノマーの分子量は５００以下であることが好ましい。さらに、前記エポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物の総質量に対する前記グリシジル基を有する（メタ）アクリレートモノマーの割合が７０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましい。

10

【００６４】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記酸基及び重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

【００６５】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

20

【００６６】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００６７】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物と、アルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートと、Ｎ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド化合物と、多塩基酸無水物と、必要に応じて不飽和一塩基酸とを反応させて得られたものが挙げられる。

【００６８】

前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、上述のフェノール性水酸基を有する化合物（a1）として例示したものと同様のものを用いることができ、前記フェノール性水酸基を有する化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

30

【００６９】

前記アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイド等が挙げられる。これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、伸度、弾性及び基材密着性に優れた硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが好ましい。前記アルキレンオキサイドは、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００７０】

前記アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、伸度、弾性及び基材密着性に優れた硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが好ましい。前記アルキレンカーボネートは、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

40

【００７１】

前記Ｎ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシエチル（メタ）アクリルアミド

50

、N-エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。前記N-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0072】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0073】

前記不飽和一塩基酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

10

【0074】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記酸基及び重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒及び酸性触媒を用いてもよい。

【0075】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0076】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0077】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸などが挙げられる。また、スルホニル基等の強酸を有する固体酸触媒等も用いることができる。これらの酸性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0078】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するエステル樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物と、アルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートと、不飽和一塩基酸と、多塩基酸無水物とを反応させて得られたものが挙げられる。

30

【0079】

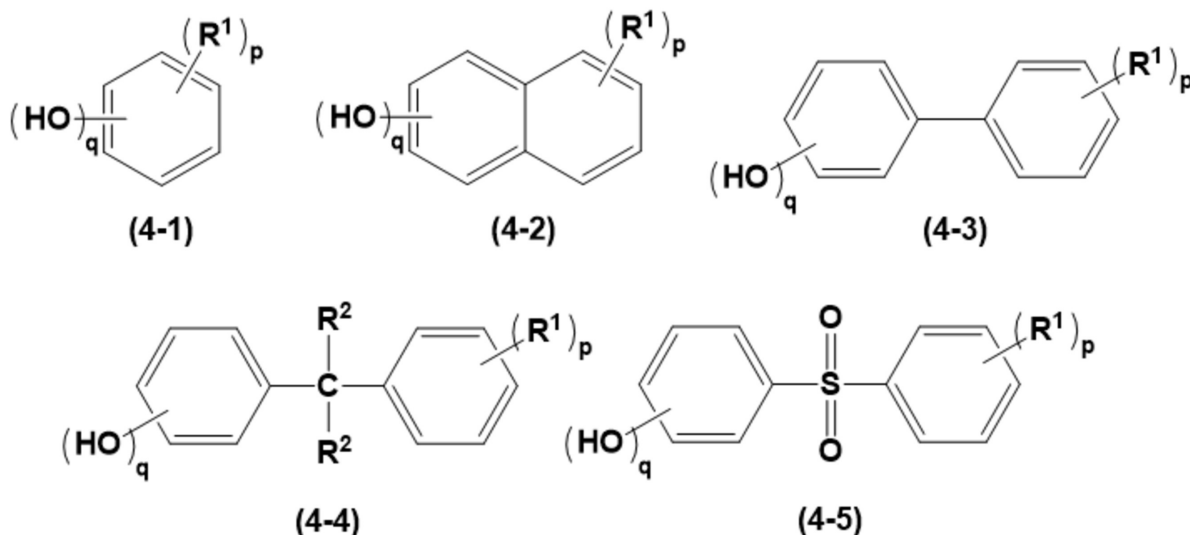
前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも1つ有する化合物をいう。前記分子内にフェノール性水酸基を少なくとも1つ有する化合物としては、例えば、下記構造式（4-1）～（4-5）で表される化合物が挙げられる。

【0080】

40

50

【化 4】



【 0 0 8 1】

上記構造式（４－１）～（４－５）において、 R^1 は、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子の何れかであり、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基である。また、 p は、０または１以上の整数であり、好ましくは０または１～３の整数であり、より好ましくは０または１であり、さらに好ましくは０である。 q は、１以上の整数であり、好ましくは、２または３である。なお、上記構造式における芳香環上の置換基の位置については、任意であり、例えば、構造式（４－２）のナフタレン環においてはいずれの環上に置換していてもよく、構造式（４－３）では、１分子中に存在するベンゼン環のいずれの環上に置換していてもよく、構造式（４－４）では、１分子中に存在するベンゼン環のいずれかの環上に置換していてもよく、構造式（４－５）では、１分子中に存在するベンゼン環のいずれかの環上に置換していてもよいことを示し、１分子中における置換基の個数が p 及び q であることを示している。

【 0 0 8 2】

また、前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも１つ有する化合物と下記構造式（ $x-1$ ）～（ $x-5$ ）の何れかで表される化合物とを必須の反応原料とする反応生成物なども用いることができる。また、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも１つ有する化合物の１種又は２種以上を反応原料とするノボラック型フェノール樹脂なども用いることができる。

【 0 0 8 3】

10

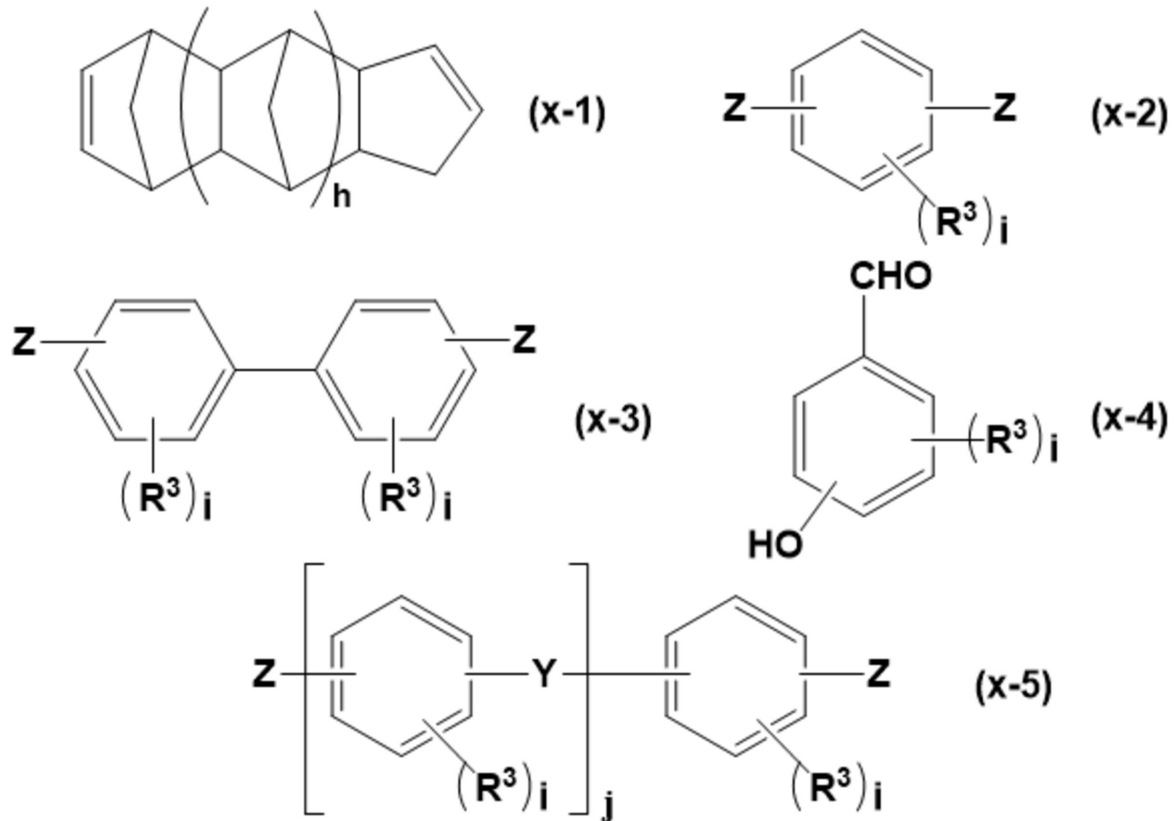
20

30

40

50

【化 5】



〔式 (x-1) 中、h は 0 または 1 である。式 (x-2) ~ (x-5) 中、 R^3 は、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子の何れかであり、i は、0 または 1 ~ 4 の整数である。式 (x-2)、(x-3) 及び (x-5) 中、Z は、ビニル基、ハロメチル基、ヒドロキシメチル基、アルキルオキシメチル基の何れかである。式 (x-5) 中、Y は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基の何れかであり、j は 1 ~ 4 の整数である。〕

【0084】

これらのフェノール性水酸基を有する化合物は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0085】

前記アルキレンオキサイドとしては、上述のアルキレンオキサイドとして例示したものと同様のものを用いることができる。これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、伸度、弾性及び基材密着性に優れた硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが好ましい。前記アルキレンオキサイドは、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0086】

前記アルキレンカーボネートとしては、上述のアルキレンカーボネートとして例示したものと同様のものを用いることができる。これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、伸度、弾性及び基材密着性に優れた硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが好ましい。前記アルキレンカーボネートは、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0087】

前記不飽和一塩基酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0088】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００８９】

前記酸基及び重合性不飽和基を有するエステル樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記酸基及び重合性不飽和基を有するエステル樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒及び酸性触媒を用いてもよい。

【００９０】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００９１】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００９２】

前記酸性触媒としては、上述の酸性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記酸性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００９３】

本発明の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（Ａ）の酸価は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、 $50 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ の範囲が好ましく、 $60 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であることがより好ましい。なお、本願発明において酸基を有する（メタ）アクリレート樹脂の酸価は J I S K 0070（1992）の中和滴定法にて測定される値である。

【００９４】

前記重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（Ｂ）は、エポキシ樹脂（ｂ１）、不飽和一塩基酸（ｂ２）、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（ｂ３）、及びイソシアネート基を有する化合物（ｂ４）とを必須原料とするものであることを特徴とする。なお、本発明において、酸基、重合性不飽和基、及びウレタン結合を有する樹脂は、前記樹脂（Ａ）として扱う。

【００９５】

前記エポキシ樹脂（ｂ１）としては、上述のエポキシ樹脂として例示したものと同様のものを用いることができ、前記エポキシ樹脂（ｂ１）は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。

【００９６】

前記エポキシ樹脂（ｂ１）としては、軟化点が 78°C 以下であることが好ましく、 50°C 以上 70°C 以下の範囲がより好ましく、 60°C 以上 70°C 以下の範囲がより好ましい。なお、本発明において軟化点は、J I S K 7234（1986）に準拠した方法で測定した値である。

【００９７】

前記不飽和一塩基酸（ｂ２）としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸（ｂ２）は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【００９８】

前記不飽和一塩基酸（ｂ２）の使用量が、前記不飽和一塩基酸（ｂ２）の有する酸基を

10

20

30

40

50

基準として、前記エポキシ樹脂（b 1）が有するエポキシ基 1 モルに対して、0.95～1.1 モルの範囲が好ましく、0.95～1.05 がより好ましい。

【0099】

前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b 3）としては、上述の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記化合物（b 3）は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。

10

【0100】

前記化合物（b 3）の使用量は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、前記化合物（b 3）の有する水酸基を基準として、後述するイソシアネート基を有する化合物（b 4）が有するイソシアネート基 1 モルに対して、0.3～0.7 モルの範囲が好ましく、0.4～0.6 モルの範囲がより好ましい。

【0101】

前記イソシアネート基を有する化合物（b 4）としては、上述のポリイソシアネート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記化合物（b 4）は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、脂肪族及び／または脂環式骨格を有するイソシアネート基を有する化合物が好ましく、脂環式骨格を有するイソシアネート基を有する化合物がより好ましく、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

20

【0102】

前記化合物（b 4）の使用量は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、前記化合物（b 4）の有するイソシアネート基を基準として、前記エポキシ樹脂（b 1）が有するエポキシ基 1 モルに対して、0.1～0.7 モルの範囲が好ましく、0.2～0.6 モルの範囲がより好ましい。

30

【0103】

前記樹脂（B）としては、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、（メタ）アクリロイル基及びイソシアネート基、並びにウレタン結合を有するものであることが好ましい。

【0104】

前記樹脂（B）の製造方法としては、特に制限されず、どのような方法にて製造してもよい。例えば、反応原料の全てを一括で反応させる方法で製造してもよいし、反応原料を順次反応させる方法で製造してもよい。

【0105】

前記反応原料の全てを一括で反応させる方法としては、例えば、エポキシ樹脂（b 1）、不飽和一塩基酸（b 2）、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b 3）、とイソシアネート基を有する化合物（b 4）を含む反応原料を、塩基性触媒の存在下、60～150℃の温度範囲で反応させる方法が挙げられる。

40

【0106】

前記反応原料を順次反応させる方法としては、予め、エポキシ樹脂（b 1）と、不飽和一塩基酸（b 2）とを、塩基性触媒の存在下、80～150℃の温度範囲で反応させて反応物（I）を得、また、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b 3）、とイソシアネート基を有する化合物（b 4）とを、塩基性触媒の存在下、50～120℃の温度範囲で反応させて反応物（II）を得たのち、反応物（I）と反応物（II）とを、塩基性

50

触媒の存在下、50～150℃の温度範囲で反応させる方法等が挙げられる。

【0107】

これらの製造方法の中でも、優れたアルカリ現像性を有し、優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する硬化物を形成可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、反応原料を順次反応させる方法が好ましく、前記反応物（I）及び前記反応物（II）をそれぞれ得たのち、前記反応物（I）と前記反応物（II）とを反応させて製造する方法がより好ましい。

【0108】

また、前記エポキシ樹脂（b1）と前記不飽和一塩基酸（b2）と前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b3）と前記イソシアネート基を有する化合物（b4）との反応、前記エポキシ樹脂（b1）と前記不飽和一塩基酸（a2）との反応、前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b3）と前記イソシアネート基を有する化合物（b4）との反応、並びに前記反応物（I）と前記反応物（II）との反応は、必要に応じて有機溶剤中で行うこともできる。

【0109】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0110】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0111】

前記塩基性触媒の使用量は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、例えば、前記エポキシ樹脂（b1）と前記不飽和一塩基酸（b2）と前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b3）と前記イソシアネート基を有する化合物（b4）との反応においては、前記エポキシ樹脂（b1）、前記不飽和一塩基酸（b2）、前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（b3）及び前記イソシアネート基を有する化合物（b4）の合計100質量部に対して、0.001～1.0質量部の範囲が好ましく、0.01～0.8の範囲がより好ましい。

【0112】

前記樹脂（A）と、前記樹脂（B）との固形分の質量割合〔（A）／（B）〕は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、95／5～50／50の範囲であるの範囲が好ましく、95／5～60／40の範囲がより好ましく、95／5～70／30の範囲がより好ましい。

【0113】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法としては、特に制限されず、どのような方法にて製造してもよい。例えば、各配合成分を混合して製造する方法等が挙げらる。混合方法は特に限定されず、ペイントシェイカー、ディスパー、ロールミル、ビーズミル、ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等を用いてもよい。

【0114】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、用いる活性エネルギー線の種類によっては、光重合開始剤を用いることが好ましい。

【0115】

前記光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ジフェニル（2,4,6-トリメトキシベンゾイル）ホスフィンオキシド、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シド、ビス（2,4,

10

20

30

40

50

6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、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)-1-ブタノン等の光ラジカル重合開始剤などが挙げられる。

【0116】

前記その他の光重合開始剤の市販品としては、例えば、「Omnirad 1173」、「Omnirad 184」、「Omnirad 127」、「Omnirad 2959」、「Omnirad 369」、「Omnirad 379」、「Omnirad 907」、「Omnirad 4265」、「Omnirad 1000」、「Omnirad 651」、「Omnirad TPO」、「Omnirad 819」、「Omnirad 2022」、「Omnirad 2100」、「Omnirad 754」、「Omnirad 784」、「Omnirad 500」、「Omnirad 81」(IGM Resins社製)；「KAYACURE DETX」、「KAYACURE MBP」、「KAYACURE DMBI」、「KAYACURE EPA」、「KAYACURE OA」(日本化薬株式会社製)；「Vicure 10」、「Vicure 55」(Stoffa Chemical社製)；「Trigonal P1」(Akzo Nobel社製)、「SANDORAY 1000」(SANDOZ社製)；「DEAP」(Upjohn Chemical社製)、「Quantacure PDO」、「Quantacure ITX」、「Quantacure EPD」(Ward Blenkinsop社製)；「Runtecure 1104」(Runtec社製)等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【0117】

前記光重合開始剤の添加量は、例えば、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の溶剤以外の成分の合計中に0.05~15質量%の範囲であることが好ましく、0.1~10質量%の範囲であることがより好ましい。

【0118】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、前記樹脂(A)と前記樹脂(B)以外のその他の樹脂成分を含有しても良い。前記その他の樹脂成分としては、各種の(メタ)アクリレートモノマー等が挙げられる。なお、前記樹脂(A)及び前記樹脂(B)の合計の含有量は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることから、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の溶剤以外の成分の合計中10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、50質量%以上が特に好ましい。

【0119】

前記各種の(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート等の脂肪族モノ(メタ)アクリレート化合物；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチルモノ(メタ)アクリレート等の脂環型モノ(メタ)アクリレート化合物；グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の複素環型モノ(メタ)アクリレート化合物；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシベンジル(メタ)アクリレート、フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族モノ(メタ)アクリレート化合物等のモノ(メタ)アクリレート化合物：前記各種のモノ(メタ)アクリレートモノマーの分子構造中に(ポリ)オキシエチレン鎖、(ポリ)オキシプロピレン鎖、(ポリ)オキシテトラメチレン鎖等のポリオキシアルキレン鎖を導入した(ポリ)オキシアルキレン変性モノ(メタ)アクリレート化合物；前記各種の

モノ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート化合物；1，4-シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の脂環型ジ（メタ）アクリレート化合物；ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート等の芳香族ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入したポリオキシアルキレン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の4官能以上の脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した4官能以上の（ポリ）オキシアルキレン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入した4官能以上のラクトン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

【0120】

また、前記その他の（メタ）アクリレートモノマーとしては、上述したものの他に、フェノール化合物と、環状カーボネート化合物又は環状エーテル化合物と、不飽和モノカルボン酸とを必須の反応原料とする（メタ）アクリレートモノマーを用いることができる。

【0121】

前記フェノール化合物としては、例えば、クレゾール、キシレノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、4-アリルピロカテコール、1，2，3-トリヒドロキシベンゼン、1，2，4-トリヒドロキシベンゼン、1-ナフトール、2-ナフトール、1，3-ナフタレンジオール、1，5-ナフタレンジオール、2，6-ナフタレンジオール、2，7-ナフタレンジオール、水添ビスフェノール、水添ビスフェノール、ポリフェニレンエーテル型ジオール、ポリナフチレンエーテル型ジオール、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック型樹脂、ナフトールノボラック型樹脂、フェノールアラルキル型樹脂、ナフトールアラルキル型樹脂、シクロ環構造を有するフェノール樹脂等が挙げられる。

【0122】

前記環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネート等が挙げられる。これらの環状カーボネート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0123】

前記環状エーテル化合物としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの環状エーテル化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0124】

前記不飽和モノカルボン酸としては、上述の不飽和一塩基酸（B）として例示したものと同様のものを用いることができる。

【0125】

前記その他の（メタ）アクリレートモノマーの含有量は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の不揮発分中に90質量%以下が好ましい。

【0126】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、有機溶剤、無機質充填材やポリマー微粒子、顔料、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤、難燃剤、保存安定化剤等の各種添加剤を含有することもできる。

10

【0127】

前記硬化剤としては、例えば、エポキシ樹脂、多塩基酸、不飽和一塩基酸、アミン化合物、アミド化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ポリオール化合物、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0128】

前記エポキシ樹脂としては、上述のエポキシ樹脂として例示したものと同様のものを用いることができ、前記エポキシ樹脂は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0129】

前記多塩基酸としては、例えば、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、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントラカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。また、前記多塩基酸としては、例えば、共役ジエン系ビニルモノマーとアクリロニトリルとの共重合体であって、その分子中にカルボキシル基を有する重合体も用いることができる。これらの多塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

30

【0130】

前記不飽和一塩基酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0131】

前記アミン化合物としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。これらのアミン化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

40

【0132】

前記アミド系化合物としては、例えば、ジシアングリアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。これらのアミド化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0133】

前記アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0134】

50

前記有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、アルキルパーオキシカーボネート等が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0135】

前記ポリオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールメタンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート等のポリオールモノマー；前記ポリオールモノマーと、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等のジカルボン酸との共縮合によって得られるポリエステルポリオール；前記ポリオールモノマーと、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、3-メチル-δ-バレロラクトン等の種々のラクトンとの重縮合反応によって得られるラクトン型ポリエステルポリオール；前記ポリオールモノマーと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル等の環状エーテル化合物との開環重合によって得られるポリエーテルポリオールなどが挙げられる。これらのポリオール化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0136】

前記エポキシ樹脂としては、上述のエポキシ樹脂として例示したものと同様のものを用いることができ、前記エポキシ樹脂は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0137】

前記硬化促進剤としては、硬化反応を促進するものであり、例えば、リン系化合物、アミン系化合物、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、前記硬化促進剤の添加量は、例えば、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の固形分中に0.01~10質量%の範囲で用いることが好ましい。

【0138】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン誘導体、2-(2'-キサンテンカルボキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-o-ニトロベンジロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-キサンテンカルボキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-o-ニトロベンジロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0139】

前記重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、p-メトキシクレゾール、4-メトキシ-1-ナフトール、4,4'-ジアルコキシ-2,2'-ビ-1-ナフトール、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、N'-1,N'-1,2-ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)ドデカンジヒドラジド、スチレン化フェノール、N-イソプロピル-N'-フェニルベンゼン-1,4-ジアミン、6-エトキシ-2,2,4-ト

リメチル-1, 2-ジヒドロキノリン等のフェノール化合物、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジフェニルベンゾキノン、2-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、アントラキノン、ジフェノキノン等のキノン化合物、メラミン、p-フェニレンジアミン、4-アミノジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-1-プロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、4, 4'-ジクミル-ジフェニルアミン、4, 4'-ジオクチル-ジフェニルアミン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、スチレン化ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミンと2, 4, 4-トリメチルペンテンの反応生成物、ジフェニルアミンと2, 4, 4-トリメチルペンテンの反応生成物等のアミン化合物、フェノチアジン、ジステアリルチオジプロピオネート、2, 2-ビス([3-(ドデシルチオ)プロピオニル]オキシ)メチル)-1, 3-プロパンジール=ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオネート]、ジトリデカン-1-イル=3, 3'-スルファンジールジプロパノアート等のチオエーテル化合物、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルナフチルアミン、p-ニトロソフェノール、ニトロソベンゼン、p-ニトロソジフェニルアミン、 α -ニトロソ- β -ナフトール等、N, N-ジメチルp-ニトロソアニリン、p-ニトロソジフェニルアミン、p-ニトロソジメチルアミン、p-ニトロソ-N, N-ジエチルアミン、N-ニトロソエタノールアミン、N-ニトロソジブチルアミン、N-ニトロソ-N-n-ブチル-4-ブタノールアミン、N-ニトロソジイソプロパノールアミン、N-ニトロソ-N-エチル-4-ブタノールアミン、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、N-ニトロソモルホリン、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ニトロソベンゼン、N-ニトロソ-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-ニトロソ-N-エチルウレタン、N-ニトロソ-N-n-プロピルウレタン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、1-ニトロソ-2-ナフトール-3, 6-スルホン酸ナトリウム、2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム、2-ニトロソ-5-メチルアミノフェノール塩酸塩、2-ニトロソ-5-メチルアミノフェノール塩酸塩等のニトロソ化合物、リン酸とオクタデカン-1-オールのエステル、トリフェニルホスファイト、3, 9-ジオクタデカン-1-イル-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、トリスノニルフェニルホスフィット、亜リン酸-(1-メチルエチリデン)-ジ-4, 1-フェニレンテトラ-C12-15-アルキルエステル、2-エチルヘキシル=ジフェニル=ホスフィット、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリイソデシル=ホスフィット、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のホスファイト化合物、ビス(ジメチルジチオカルバマト-k(2)S, S')亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチル・ジチオカルバミン酸亜鉛等の亜鉛化合物、ビス(N, N-ジブチルカルバモジチオアト-S, S')ニッケル等のニッケル化合物、1, 3-ジヒドロ-2H-ベンゾイミダゾール-2-チオン、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、2-メチル-4, 6-ビス[(オクタン-1-イルスルファニル)メチル]フェノール、ジラウリルチオジプロピオン酸エステル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアリル等の硫黄化合物などが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0140】

前記酸化防止剤としては、前記重合禁止剤で例示した化合物と同様のものを用いることができ、前記酸化防止剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0141】

また、前記重合禁止剤、及び前記酸化防止剤の市販品としては、例えば、和光純薬工業株式会社製「Q-1300」、「Q-1301」、住友化学株式会社製「スミライザーB BM-S」、「スミライザーGA-80」等が挙げられる。

【0142】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いること

10

20

30

40

50

ができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１４３】

前記無機質充填材としては、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、水酸化アルミ等が挙げられる。

【０１４４】

前記顔料としては、公知慣用の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

【０１４５】

前記無機顔料としては、例えば、白色顔料、アンチモンレッド、ベンガラ、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。これらの無機顔料は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

10

【０１４６】

前記白色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子、硫化亜鉛等が挙げられる。

【０１４７】

前記有機顔料としては、例えば、キナクリドン顔料、キナクリドンキノン顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料、アントラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料、ベンツイミダゾロン顔料、アゾ顔料等が挙げられる。これらの有機顔料は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

20

【０１４８】

前記難燃剤としては、例えば、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム、リン酸アミド等の無機リン化合物；リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物、９，１０－ジヒドロ－９－オキサー－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、１０－（２，５－ジヒドロオキシフェニル）－１０Ｈ－９－オキサー－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、１０－（２，７－ジヒドロオキシナフチル）－１０Ｈ－９－オキサー－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド等の環状有機リン化合物、及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた誘導体等の有機リン化合物；トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等の窒素系難燃剤；シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂等のシリコーン系難燃剤；金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等の無機難燃剤などが挙げられる。これらの難燃剤は、単独でも用いることも２種以上を併用することもできる。また、これら難燃剤を用いる場合は、全樹脂組成物中０．１～２０質量％の範囲であることが好ましい。

30

【０１４９】

本発明の硬化物は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射することで得ることができる。前記活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線が挙げられる。また、前記活性エネルギー線として、紫外線を用いる場合、紫外線による硬化反応を効率よく行う上で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射してもよく、空気雰囲気下で照射してもよい。

40

【０１５０】

紫外線発生源としては、実用性、経済性の面から紫外線ランプが一般的に用いられている。具体的には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ガリウムランプ、メタルハライドランプ、太陽光、ＬＥＤ等が挙げられる。

【０１５１】

前記活性エネルギー線の積算光量は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 50 \text{ kJ/m}^2$ で

50

あることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ kJ/m}^2$ であることがより好ましい。積算光量が上記範囲であると、未硬化部分の発生の防止又は抑制ができることから好ましい。

【0152】

なお、前記活性エネルギー線の照射は、一段階で行ってもよいし、二段階以上に分けて行ってもよい。

【0153】

また、本発明の硬化物は、優れたアルカリ現像性を有し、伸度、弾性及び基材密着性に優れることから、例えば、半導体デバイス用途における、ソルダーレジスト、層間絶縁材料、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や、集積回路素子と回路基板の接着層として好適に用いることができる。また、LCD、OLEDに代表される薄型ディスプレイ用途における、薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ用顔料レジスト、ブラックマトリクス用レジスト、スペーサー等に好適に用いることができる。これらの中でも、特にソルダーレジスト用途に好適に用いることができる。

【0154】

本発明のレジスト部材は、例えば、前記ソルダーレジスト用樹脂材料を基材上に塗布し、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で有機溶媒を揮発乾燥させた後、所望のパターンが形成されたフォトリソマスクを通して活性エネルギー線にて露光させ、アルカリ水溶液にて未露光部を現像し、更に $140 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で加熱硬化させて得ることができる。

【0155】

前記基材としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属張積層板などが挙げられる。

【実施例】

【0156】

以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、以下に挙げた実施例に限定されるものではない。

【0157】

(合成例1：酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(1)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート392質量部、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体(EVONIK社製「VESTANAT T-1890/100」、イソシアネート基含有量17.2質量%) (以下、「T-1890」と略記する。) 244質量部、無水トリメリット酸192質量部、ジブチルヒドロキシトルエン1.0質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、 160°C で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。酸無水物基非開環条件で測定した固形分酸価は 160 mg KOH/g であった。メトキノン0.3質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物(東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価 159.7 mg KOH/g) 172質量部及びトリフェニルホスフィン3.6質量部を添加し、空気を吹き込みながら 110°C で5時間反応させた。次いで、グリシジルメタクリレート163質量部を添加し、 110°C で5時間反応させた。更に、無水コハク酸112質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート122質量部を加えて 110°C で5時間反応させ、不揮発分が62質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(1)を得た。この酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(1)の固形分酸価は 79 mg KOH/g であった。なお、酸価は、JIS K 0070 (1992)の中和滴定法に基づいて測定した値である。

【0158】

(合成例2：酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート123質量部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON N-680」(DIC株式会社製、軟化点 86°C 、エポキシ当量： 214 g/eq .) (以下、「エポキシ樹脂(1)」と略記する) 214質量部を溶解し、

ジブチルヒドロキシトルエン 0.9 質量部、メトキノ 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 7.2 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 10 時間反応を行なった。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.2 質量部、テトラヒドロ無水フタル酸 7.6 質量部を加え 110℃で 3 時間反応し、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂 (2) を得た。この酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂 (2) の不揮発分は 65 質量%で、固形分酸価は 80 mg KOH/g であった。

【0159】

(合成例 3: ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (東亜合成株式会社製「アロニックス M-305」、水酸基価 115 mg KOH/g) (以下、「ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (1)」と略記する) 486 質量部、ジブチルヒドロキシトルエン 0.2 質量部、メトキノ 0.2 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (日東化成株式会社製「ネオスタン U-830」) (以下、「ジオクチル錫ジネオデカノエート (1)」と略記する) 0.07 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いでイソホロンジイソシアネート 22.2 質量部を分割で添加し、70℃で 4 時間反応を行い、NCO%が 5.9%のウレタン含有アクリレート樹脂 (1) を得た。イソホロンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物の有する水酸基のモル数は 0.5 であった。

【0160】

(合成例 4: ウレタン含有アクリレート樹脂 (2) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (1) 29.2 質量部、ジブチルヒドロキシトルエン 0.2 質量部、メトキノ 0.2 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.05 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いで、イソホロンジイソシアネート 22.2 質量部を分割で添加し、70℃で 4 時間反応を行い、NCO%が 11.4%のウレタン含有アクリレート樹脂 (2) を得た。イソホロンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物の有する水酸基のモル数は 0.3 であった。

【0161】

(合成例 5: ウレタン含有アクリレート樹脂 (3) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (1) 24.3 質量部、ジブチルヒドロキシトルエン 0.1 質量部、メトキノ 0.1 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.05 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いで、イソホロンジイソシアネート 22.2 質量部を分割で添加し、70℃で 3 時間反応を行い、NCO%が 13.5%のウレタン含有アクリレート樹脂 (3) を得た。イソホロンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物の有する水酸基のモル数は 0.25 であった。

【0162】

(合成例 6: ウレタン含有アクリレート樹脂 (4) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (1) 68.1 質量部、ジブチルヒドロキシトルエン 0.3 質量部、メトキノ 0.3 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.09 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いで、イソホロンジイソシアネート 22.2 質量部を分割で添加し、70℃で 4 時間反応を行い、NCO%が 2.8%のウレタン含有アクリレート樹脂 (4) を得た。イソホロンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物の有する水酸基のモル数は 0.7 であった。

【0163】

(合成例 7：ウレタン含有アクリレート樹脂 (5) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (1) 729 質量部、ジブチルヒドロキシルエン 0.3 質量部、メトキノン 0.3 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.1 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いで、イソホロンジイソシアネート 222 質量部を分割で添加し、70℃で 4 時間反応を行い、NCO% が 2.2% のウレタン含有アクリレート樹脂 (5) を得た。イソホロンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物の有する水酸基のモル数は 0.75 であった。

【0164】

(合成例 8：ウレタン含有アクリレート樹脂 (6) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ヒドロキシエチルアクリレート 116 質量部、ジブチルヒドロキシルエン 0.1 質量部、メトキノン 0.1 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.03 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いで、イソホロンジイソシアネート 222 質量部を分割で添加し、70℃で 4 時間反応を行い、NCO% が 21.9% のウレタン含有アクリレート樹脂 (6) を得た。イソホロンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ヒドロキシエチルアクリレートの有する水酸基のモル数は 0.5 であった。

【0165】

(合成例 9：ウレタン含有アクリレート樹脂 (7) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物 (1) 486 質量部、ジブチルヒドロキシルエン 0.2 質量部、メトキノン 0.2 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.07 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した。次いで、m-キシリレンジイソシアネート (三井化学株式会社製「タケネート 500」) 188 質量部を分割で添加し、70℃で 3 時間反応を行い、NCO% が 6.2% のウレタン含有アクリレート樹脂 (7) を得た。m-キシリレンジイソシアネートが有するイソシアネート基 1 モルに対して、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物の有する水酸基のモル数は 0.5 であった。

【0166】

(合成例 10：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (1) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 123 質量部を入れ、エポキシ樹脂 (1) 214 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシルエン 0.9 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 72 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 10 時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 227 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (1) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (1) の不揮発分は 62 質量% であった。また、エポキシ樹脂 (1) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0167】

(合成例 11：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (2) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 121 質量部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-673」、軟化点 78℃、エポキシ当量：210 g/eq.) 210 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシルエン 0.8 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 72 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 10 時間エステル化反応を行った。次

10

20

30

40

50

いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 227 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (2) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (2) の不揮発分は 62 質量%であった。また、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0168】

(合成例 12：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (3) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 120 質量部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-665」、エポキシ当量：207 g/eq、軟化点 69℃) (以下、「エポキシ樹脂 (2)」と略記する) 207 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン 0.8 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 72 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 10 時間エステル化反応を行い、エポキシアクリレート樹脂 (X1) を得た。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 226 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (3) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (3) の不揮発分は 62 質量%であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0169】

(合成例 13：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (4) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 120 質量部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-660」、エポキシ当量：207 g/eq、軟化点 65℃) 207 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン 0.8 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 72 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 10 時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 226 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (4) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (4) の不揮発分は 62 質量%であった。また、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0170】

(合成例 14：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (5) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 118 質量部を入れ、エポキシ樹脂 (2) 207 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン 0.8 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 69 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 110℃で 10 時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 225 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有す

10

20

30

40

50

る樹脂（５）を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（５）の不揮発分は６２質量％であった。また、エポキシ樹脂（２）が有するエポキシ基１モルに対して、アクリル酸のモル数は、０．９６であり、ウレタン含有アクリレート樹脂（１）が有するイソシアネート基のモル数は、０．４であった。

【０１７１】

（合成例１５：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（６）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート１１７質量部を入れ、エポキシ樹脂（２）２０７質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン０．８質量部、メトキノン０．２質量部を加えた後、アクリル酸６９質量部、トリフェニルホスフィン１．４質量部を添加し、空気を吹き込みながら１１０℃で１０時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート２２５質量部、合成例３で得たウレタン含有アクリレート樹脂（１）２８５質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート（１）０．０６質量部を添加し、空気を吹き込みながら８０℃で８時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（６）を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（６）の不揮発分は６２質量％であった。また、エポキシ樹脂（２）が有するエポキシ基１モルに対して、アクリル酸のモル数は、０．９３であり、ウレタン含有アクリレート樹脂（１）が有するイソシアネート基のモル数は、０．４であった。

【０１７２】

（合成例１６：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（７）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２１質量部を入れ、エポキシ樹脂（２）２０７質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン０．８質量部、メトキノン０．２質量部を加えた後、アクリル酸７５質量部、トリフェニルホスフィン１．４質量部を添加し、空気を吹き込みながら１２０℃で１２時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート２２７質量部、合成例３で得たウレタン含有アクリレート樹脂（１）２８５質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート（１）０．０６質量部を添加し、空気を吹き込みながら８０℃で８時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（７）を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（７）の不揮発分は６２質量％であった。また、エポキシ樹脂（２）が有するエポキシ基１モルに対して、アクリル酸のモル数は、１．０４であり、ウレタン含有アクリレート樹脂（１）が有するイソシアネート基のモル数は、０．４であった。

【０１７３】

（合成例１７：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（８）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２２質量部を入れ、エポキシ樹脂（２）２０７質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン０．９質量部、メトキノン０．２質量部を加えた後、アクリル酸７８．５質量部、トリフェニルホスフィン１．４質量部を添加し、空気を吹き込みながら１２０℃で１３時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート２２７質量部、合成例３で得たウレタン含有アクリレート樹脂（１）２８５質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート（１）０．０６質量部を添加し、空気を吹き込みながら８０℃で８時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（８）を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（８）の不揮発分は６２質量％であった。また、エポキシ樹脂（２）が有するエポキシ基１モルに対して、アクリル酸のモル数は、１．０９であり、ウレタン含有アクリレート樹脂（１）が有するイソシアネート基のモル数は、０．４であった。

【０１７４】

（合成例１８：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（９）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２３質量部を入れ、エポキシ樹脂（２）２０７質量部を溶解し、

ジブチルヒドロキシトルエン 0.9 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 80.6 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 14 時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 228 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (9) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (9) の不揮発分は 62 質量%であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.12 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

10

【0175】

(合成例 19：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (10) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 111 質量部を入れ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-770」、エポキシ当量：188 g/eq、軟化点 70℃) 188 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン 0.8 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 72 質量部、トリフェニルホスフィン 1.3 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 120℃で 9 時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 222 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.05 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (10) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (10) の不揮発分は 62 質量%であった。また、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

20

【0176】

(合成例 20：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (11) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 119 質量部を入れ、ナフタレン型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON HP-4770」、エポキシ当量：205 g/eq、軟化点 73℃) 205 質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン 0.8 質量部、メトキノン 0.2 質量部を加えた後、アクリル酸 72 質量部、トリフェニルホスフィン 1.4 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 110℃で 12 時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 226 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 285 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.06 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (11) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (11) の不揮発分は 62 質量%であった。また、ナフタレン型エポキシ樹脂が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (1) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

30

40

【0177】

(合成例 21：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (12) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂 (X1) 401 質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 104 質量部、合成例 3 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (1) 85.4 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.04 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃で 6 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (12) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (12) の不揮発分は 62 質量%であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、

50

1. 0であり、ウレタン含有アクリレート樹脂(1)が有するイソシアネート基のモル数は、0.12であった。

【0178】

(合成例22:重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(13)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂(X1)401質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート86質量部、合成例3で得たウレタン含有アクリレート樹脂(1)57質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート(1)0.03質量部を添加し、空気を吹き込みながら80℃で5時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(13)を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(13)の不揮発分は62質量%であった。また、エポキシ樹脂(2)が有するエポキシ基1モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0であり、ウレタン含有アクリレート樹脂(1)が有するイソシアネート基のモル数は、0.08であった。

10

【0179】

(合成例23:重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(14)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂(X1)401質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート389質量部、合成例3で得たウレタン含有アクリレート樹脂(1)484質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート(1)0.08質量部を添加し、空気を吹き込みながら80℃で10時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(14)を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(14)の不揮発分は60質量%であった。また、エポキシ樹脂(2)が有するエポキシ基1モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0であり、ウレタン含有アクリレート樹脂(1)が有するイソシアネート基のモル数は、0.68であった。

20

【0180】

(合成例24:重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(15)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂(X1)401質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート408質量部、合成例3で得たウレタン含有アクリレート樹脂(1)512.5質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート(1)0.08質量部を添加し、空気を吹き込みながら80℃で12時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(15)を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(15)の不揮発分は60質量%であった。また、エポキシ樹脂(2)が有するエポキシ基1モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0であり、ウレタン含有アクリレート樹脂(1)が有するイソシアネート基のモル数は、0.72であった。

30

【0181】

(合成例25:重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(16)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂(X1)401質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート142質量部、合成例4で得たウレタン含有アクリレート樹脂(2)147.4質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート(1)0.04質量部を添加し、空気を吹き込みながら80℃で10時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(16)を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(16)の不揮発分は62質量%であった。また、エポキシ樹脂(2)が有するエポキシ基1モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0であり、ウレタン含有アクリレート樹脂(2)が有するイソシアネート基のモル数は、0.4であった。

40

【0182】

(合成例26:重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(17)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂(X1)401質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート128質量部、

50

合成例 5 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (3) 124.4 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.04 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃ で 1 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (17) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (17) の不揮発分は 62 質量% であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (3) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0183】

(合成例 27：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (18) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂 (X1) 401 質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 419 質量部、合成例 6 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (4) 600 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.09 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃ で 8 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (18) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (18) の不揮発分は 62 質量% であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (4) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0184】

(合成例 28：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (19) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂 (X1) 401 質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 519.5 質量部、合成例 7 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (5) 763.6 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.1 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃ で 7 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (19) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (19) の不揮発分は 62 質量% であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (5) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0185】

(合成例 29：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (20) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂 (X1) 401 質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 98.4 質量部、合成例 8 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (6) 76.7 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.1 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃ で 10 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (20) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (20) の不揮発分は 62 質量% であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂 (6) が有するイソシアネート基のモル数は、0.4 であった。

【0186】

(合成例 30：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (21) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂 (X1) 401 質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 217.5 質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート (1) 0.1 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 80℃ に昇温した。次いで、合成例 9 で得たウレタン含有アクリレート樹脂 (7) 271 質量部を分割で添加し、80℃ で 5 時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (21) を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂 (21) の不揮発分は 62 質量% であった。また、エポキシ樹脂 (2) が有するエポキシ基 1 モルに対して、アクリル酸のモル数は、1.0 であり、ウレタン含有アクリレート樹脂

脂（７）が有するイソシアネート基のモル数は、０．４であった。

【０１８７】

（合成例３１：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２２）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２５．６質量部を入れ、エポキシ樹脂（２）２０７質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシルエン０．９質量部、メトキノン０．２質量部を加えた後、メタクリル酸８６質量部、トリフェニルホスフィン１．５質量部を添加し、空気を吹き込みながら１２０℃で９時間エステル化反応を行った。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート２２８．５質量部、合成例３で得たウレタン含有アクリレート樹脂（１）２８５質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート（１）０．０６質量部を添加し、空気を吹き込みながら８０℃で８時間反応を行い、目的の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２２）を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２２）の不揮発分は６２質量％であった。また、エポキシ樹脂（２）が有するエポキシ基１モルに対して、メタクリル酸のモル数は、１．０であり、ウレタン含有アクリレート樹脂（１）が有するイソシアネート基のモル数は、０．４であった。

【０１８８】

（合成例３２：重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２３）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エポキシアクリレート樹脂（Ｘ１）４０１質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート２７３質量部、合成例３で得たウレタン含有アクリレート樹脂（１）２８５質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート（１）０．０６質量部を添加し、空気を吹き込みながら８０℃で８時間反応を行った。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸７６質量部を添加し、１１０℃で３時間反応させ、重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２３）を得た。この重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２３）の不揮発分は６２質量％であり、固形分酸価は４６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１８９】

（実施例１：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（１）の調製）

合成例１で得た酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（１）と、合成例１１で得た重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（３）と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６８０」）と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートと、光重合開始剤（ＩＧＭ社製「Ｏｍｎｉｒａｄ ９０７」）と、２－エチル－４－メチルイミダゾールと、フタロシアニングリーンとを表１～３に示す質量部で配合し、ロールミルにより混練して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（１）を得た。

【０１９０】

（実施例２～２８：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（２）～（２８）の調製）

表１～３に示す組成及び配合で実施例１と同様の方法にて、硬化性樹脂組成物（２）～（２８）を得た。

【０１９１】

（比較例１：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（Ｒ１）の調製）

合成例２で得た酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（２）と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ Ｎ－６８０」）と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートと、光重合開始剤（ＩＧＭ社製「Ｏｍｎｉｒａｄ ９０７」）と、２－エチル－４－メチルイミダゾールと、フタロシアニングリーンとを表３に示す質量部で配合し、ロールミルにより混練して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（Ｒ１）を得た。

【０１９２】

（比較例２：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（Ｒ２）の調製）

合成例３０で得た重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（２１）と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ

10

20

30

40

50

N-680」と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートと、光重合開始剤（IGM社製「OmniRad 907」）と、2-エチル-4-メチルイミダゾールと、フタロシアニングリーンとを表3に示す質量部で配合し、ロールミルにより混練して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（R2）を得た。

【0193】

上記の実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（1）～（28）、（R1）及び（R2）を用いて、下記の評価を行った。

【0194】

〔アルカリ現像性の評価方法〕

各実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、アプリケーションターを用いてガラス基材上に膜厚50μmとなるように塗布した後、80℃でそれぞれ70分間、80分間、90分間、100分間、110分、120分、130分、140分間乾燥させ、乾燥時間が異なるサンプルを作成した。これらを1%炭酸ナトリウム水溶液で30℃180秒間現像し、基板上に残渣が残らなかったサンプルの80℃での乾燥時間を乾燥管理幅として、以下の基準に従い評価した。なお、乾燥管理幅が長いほどアルカリ現像性が優れていることを示す。

【0195】

A：乾燥管理幅が140分超であった。

B：乾燥管理幅が120分超140分以下であった。

C：乾燥管理幅が100分超120分以下であった。

D：乾燥管理幅が80分超100分以下であった。

E：乾燥管理幅が80分以下であった。

【0196】

実施例1～28で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（1）～（28）、及び比較例1及び2で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（R1）及び（R2）の組成及び評価結果を表1～3に示す。

【0197】

10

20

30

40

50

【表 1】

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
活性エネルギー硬化性樹脂組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
組成 (質量部)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(1)	62									
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)		65	65	65	65	65	65	65	65	65
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(1)		10								
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(2)			10							
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(3)	10			10						
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(4)					10					
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(5)						10				
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(6)							10			
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(7)								10		
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(8)									10	
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(9)										10
	硬化剤	18.5	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.0	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	7.2	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	2-エチル-4-メチル-イミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	アルカリ現像性 [乾燥管理幅 (分)]	130	110	130	140	150	130	100	130	110	90
		B	C	B	B	A	B	D	B	C	D

【 0 1 9 8 】

【表 2】

表 2		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
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(10)	10									
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(11)		10								
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(12)			10							
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(13)				10						
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(14)					10					
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(15)						10				
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(16)							10			
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(17)								10		
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(18)									10	
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(19)										10
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	2-エチル-4-メチル-イミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	アルカリ現像性 【乾燥管理幅（分）】	150	120	130	120	120	110	120	100	140	120
		A	C	B	C	C	C	C	D	B	C

【 0 1 9 9 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3		実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	比較例 1	比較例 2
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(R1)	(R2)
評価	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(1)				3.4	2.0	27.9	65	79.4		
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(20)	10									
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(21)		10								
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(22)			10							
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(23)										62
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	10.5
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	5.7
	光重合開始剤	3.8	3.8	3.8	3.4	3.4	4.6	6.5	7.2	3.3	3.1
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	7.5	7.5	7.5	6.8	6.7	9.3	13.0	14.4	6.5	6.2
評価	2-エチル-4-メチル-イミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
	フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.8	0.8	0.5	0.4
	アルカリ現像性 [乾燥管理幅(分)]	150 A	130 B	140 B	110 C	110 C	120 C	100 D	90 D	50 E	- E

【0200】

なお、表 3 中の「-」は、現像不可を示す。

【0201】

(実施例 29：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(29)の調製)

合成例 1 で得た酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(1)と、合成例 11 で得た重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(3)と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(DIC 株式会社製「EPICLON N-680」)、光重合開始剤として 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(IGM Resins 社製「OmniRad 907」)、有機溶剤としてジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを表 4 に示す質量部で配合して、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(29)を得た。

【0202】

(実施例 30～56：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(30)～(56)の調製)

表 4～6 に示す組成及び配合で実施例 29 と同様の方法にて、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(30)～(56)を得た。

【0203】

(比較例 3 及び 4：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(R3)及び(R4)の調製)

表 6 に示す組成及び配合で実施例 29 と同様の方法にて、硬化性樹脂組成物(R3)及び(R4)を得た。

【0204】

上記の実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(29)～(56)、(R3)及び(R4)を用いて、下記の評価を行った。

【0205】

[伸度及び弾性率の測定方法]

伸度の測定及び弾性率の測定は、引張試験に基づいて行った。

<試験片 1 の作製>

銅箔(古河産業株式会社製、電解銅箔「F2-WS」18 μm)上に実施例及び比較例

で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を $50\text{ }\mu\text{m}$ のアプリーケーターで塗布し、メタルハライドランプを用いて 10 kJ/m^2 の紫外線を照射した後、 160°C で1時間加熱した。銅箔から硬化物を剥離し、試験片1（硬化物）を得た。

【0206】

<引張試験>

前記試験片1を $10\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ の大きさに切り出し、株式会社島津製作所製精密万能試験機オートグラフ「AG-IS」を用いて、下記の測定条件で試験片1の引張試験を行った。試験片が破断するまでの伸度（%）及び弾性率（MPa）を測定し、以下の基準に従い評価した。

【0207】

測定条件：温度 23°C 、湿度 50% 、標線間距離 20 mm 、支点間距離 20 mm 、引張速度 10 mm/分

【0208】

- A：伸度が 2.9% 超であった。
- B：伸度が 2.6% 超 2.9% 以下であった。
- C：伸度が 2.3% 超 2.6% 以下であった。
- D：伸度が 2.0% 超 2.3% 以下であった。
- E：伸度が 2.0% 以下であった。

【0209】

- A：弾性率が 2080 MPa 未満であった。
- B：弾性率が 2080 MPa 以上 2160 MPa 未満であった。
- C：弾性率が 2160 MPa 以上 2250 MPa 未満であった。
- D：弾性率が 2250 MPa 以上 2330 MPa 未満であった。
- E：弾性率が 2330 MPa 以上であった。

【0210】

[基材密着性の評価方法]

基材密着性の評価は、ピール強度の測定により行った。

<試験片2の作製>

銅箔（古河産業株式会社製、電解銅箔「F2-WS」 $18\text{ }\mu\text{m}$ ）上に実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を $50\text{ }\mu\text{m}$ のアプリーケーターで塗布し、メタルハライドランプを用いて 10 kJ/m^2 の紫外線を照射した後、 160°C で1時間加熱し、試験片2を得た。

【0211】

<ピール強度の測定方法>

前記試験片2を幅 1 cm 、長さ 12 cm の大きさに切り出し、剥離試験機（株式会社A&D製「A&Dテンシロン」、剥離速度 50 mm/分 ）を用いて 90° ピール強度を測定し、以下の基準に従い評価した。

【0212】

- A：密着性が 0.95 N/cm 以上であった。
- B：密着性が 0.90 N/cm 以上 0.95 N/cm 未満であった。
- C：密着性が 0.85 N/cm 以上 0.90 N/cm 未満であった。
- D：密着性が 0.80 N/cm 以上 0.85 N/cm 未満であった。
- E：密着性が 0.80 N/cm 未満であった。

【0213】

実施例29～56で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（29）～（56）、及び比較例3及び4で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（R3）及び（R4）の組成及び評価結果を表4～6に示す。

【0214】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4		実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)
組成 (質量部)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(1)	62									
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)		65	65	65	65	65	65	65	65	65
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(1)		10								
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(2)			10							
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(3)	10			10						
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(4)					10					
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(5)						10				
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(6)							10			
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(7)								10		
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(8)									10	
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(9)										10
	硬化剤	18.5	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.0	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
評価	伸度 (%)	2.8	2.7	2.7	2.9	3.0	2.7	2.4	2.7	2.5	2.4
		B	B	B	B	A	B	C	B	C	C
	弾性率 (MPa)	2160	2240	2170	2090	2030	2110	2280	2110	2150	2270
		C	C	C	B	A	B	D	B	B	D
	密着性 (N/cm)	1.124	0.911	0.917	0.931	0.974	0.921	0.897	0.918	0.904	0.897
		A	B	B	B	A	B	C	B	B	C

【 0 2 1 5 】

【表 5】

表 5		実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)	(48)
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(10)	10									
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(11)		10								
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(12)			10							
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(13)				10						
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(14)					10					
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(15)						10				
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(16)							10			
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(17)								10		
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(18)									10	
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(19)										10
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
評価	伸度 (%)	3.0	2.7	2.7	2.5	2.7	2.4	2.7	2.5	2.6	2.4
		A	B	B	C	B	C	B	C	C	C
	弾性率 (MPa)	2110	2160	2210	2240	2150	2220	2200	2240	2230	2310
		B	C	C	C	B	C	C	C	C	D
	密着性 (N/cm)	0.924	0.953	0.903	0.887	0.905	0.891	0.906	0.857	0.917	0.863
		B	A	B	C	B	C	B	C	B	C

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6		実施例 49	実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	比較例 3	比較例 4
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(R3)	(R4)
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(2)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(1)				3.4	2.0	27.9	65	79.4		
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(20)	10									
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(21)		10								
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(22)			10							
	重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂(23)										62
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	10.5
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	5.7
	光重合開始剤	3.8	3.8	3.8	3.4	3.4	4.6	6.5	7.2	3.3	3.1
評価	伸度 (%)	3.2	2.7	2.8	2.7	2.5	3.0	2.9	2.8	2.0	1.4
		A	B	B	B	C	A	B	B	E	E
	弾性率 (MPa)	2000	2150	2130	2140	2200	2070	2060	2080	2550	2340
		A	B	B	B	C	A	A	B	E	E
	密着性 (N/cm)	0.987	0.947	0.945	0.920	0.906	0.925	0.917	0.898	0.729	0.356
		A	B	B	B	B	B	B	C	E	E

10

20

【0217】

なお、表1～6における酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂、重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂の質量部の記載は、固形分値である。

【0218】

表1～6中の「硬化剤」は、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（DIC株式会社製「EPICLON N-680」）を示す。

【0219】

表1～6中の「有機溶剤」は、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを示す。

30

【0220】

表1～6中の「光重合開始剤」は、IGM Resins社製「OmniRad-907」を示す。

【0221】

表1～3に示した実施例1～28は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有することが確認できた。

【0222】

また、表4～6に示した実施例29～56は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物は、優れた伸度、弾性及び密着性を有することが確認できた。

40

【0223】

一方、比較例1は、本発明で規定する重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂を用いない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、アルカリ現像性が不十分であることが確認できた。

【0224】

比較例2は、本発明で規定する酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂を用いない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、アルカリ現像性が不十分であることが確認できた。

50

【0225】

また、比較例3は比較例1同様に本発明で規定する重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂を用いない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、伸度、弾性及び基材密着性が著しく不十分であることが確認できた。

【0226】

比較例4は比較例2同様に本発明で規定する酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂を用いない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、伸度、弾性及び基材密着性が著しく不十分であることが確認できた。

10

20

30

40

50

【要約】

本発明は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（Ａ）と、前記樹脂（Ａ）以外の重合性不飽和基及びウレタン結合を有する樹脂（Ｂ）とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂（Ｂ）が、エポキシ樹脂（ｂ１）、不飽和一塩基酸（ｂ２）、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（ｂ３）、及びイソシアネート基を有する化合物（ｂ４）とを必須原料とするものであることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供するものである。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有し、硬化物における優れた伸度、弾性及び基材密着性を有する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 B 3/30 (2006.01)

F I

H 0 1 B

3/30

F

G 0 3 F

7/027

5 1 4

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 2 0 2 0 - 0 9 7 7 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 F 2 9 9 / 0 6

H 0 1 B 3 / 4 0

H 0 1 B 3 / 3 0

G 0 3 F 7 / 0 3 8

G 0 3 F 7 / 0 2 7

C 0 9 D

C 0 9 J