

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03807509.1

C08G 65/26

C08G 65/332

C08F290/14

C08F299/02

G03F 7/027

G03F 7/038

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1646600A

[22] 申请日 2003.4.2 [21] 申请号 03807509.1

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 4 [33] JP [31] 103070/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004195 2003.4.2

[87] 国际公布 WO2003/085028 日 2003.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.29

[71] 申请人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 冈崎明 三宅弘人

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 5 页 说明书 25 页 附图 2 页

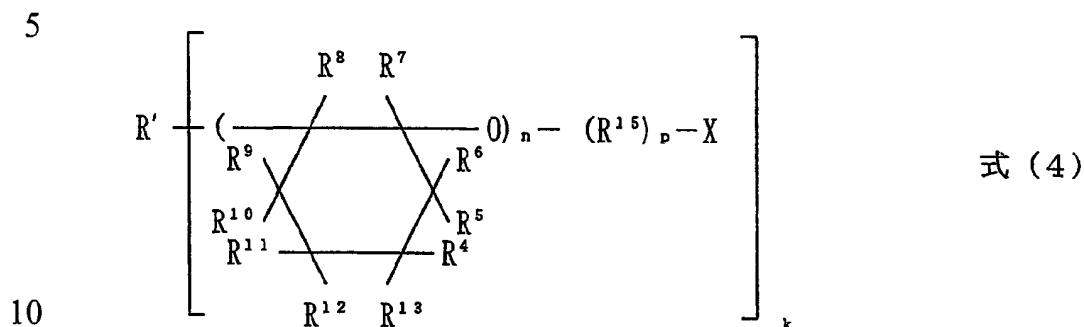
[54] 发明名称 含酸基和不饱和基的新型聚醚化合物、其制法及树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有环己环的聚醚化合物，其是在一个分子中含有两个或多个以(甲基)丙烯酰氧基为代表的聚合性不饱和基和一个或一个以上的羧基为代表的酸基的聚醚化合物，通过使用该聚醚化合物，可以获得具有用稀碱产生的高显影性和灵敏度，适用于印刷基板等的焊料抗蚀剂、颜料分散抗蚀剂等图像形成用途中的树脂组合物，以及将其固化形成的固化物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在 1 个分子中具有多个聚合性不饱和基和一个或一个以上酸基的以下式(4)所示的聚醚化合物:



[在式(4)中,

R'是在 1 个分子中含有 m 个活泼氢的有机化合物 RH_m 的残基- RH_{m-k} 或来自该残基的基(此处, m 为 1 至 30 的整数, k 为 1 至 m);

15 $R^4 \sim R^{13}$ 是氢原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、或具有聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基(此处, 聚合性不饱和基含有 $-\text{OCO}-\text{CR}^3=\text{CR}^1\text{R}^2$, $R^1 \sim R^2$ 为氢原子, R^3 为氢原子或 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基, 烷基与 $-\text{OCO}-\text{CR}^3=\text{CR}^1\text{R}^2$ 之间也可以有其他的基存在), 而且 $R^4 \sim R^{13}$ 中的至少一个是具有该聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基;

R^{15} 为多元酸酐的残基;

20 X 为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_a(\text{OR})_b$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}$ (此处, R 为氢、甲基、或乙基, a 为 1 或 0, 而且 $a+b=2$);

n 为 1 或 1 以上的整数, 而且在 1 个分子中 n 的总计为 2 至 50;

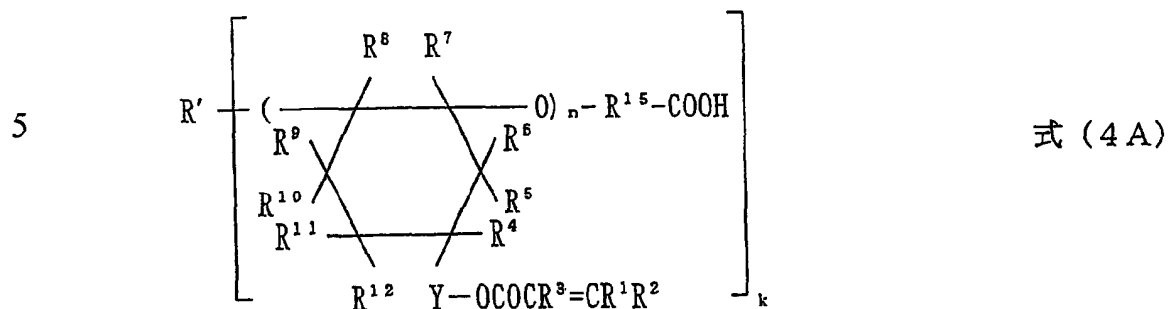
p 在 X 为 $-\text{PO}(\text{OH})_a(\text{OR})_b$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}$ 的情况下是为 0; 而在 X 为 $-\text{COOH}$ 的情况下是 1 或 1 以上的整数]。

25 2. 按照权利要求 1 所述的聚醚化合物, 其中聚合性不饱和基为(甲基)丙烯酰氧基。

3. 按照权利要求 1 所述的聚醚化合物, 其中酸基为羧基。

4. 按照权利要求 1 所述的聚醚化合物, 其是在 1 个分子中具有多个(甲基)丙烯酰氧基和一个或一个以上羧基的以下式(4A)所表示的聚醚化合物:

30



10 [在式(4A)中,

R'是在1个分子中含有m个活泼氢的有机化合物RH_m的残基-RH_{m-k}或来自该残基的基(此处, m为1至30的整数, k为1至m);

R⁴~R¹²是氢原子或C₁~C₁₀的烃基;

-OCO-CR³=CR¹R²为(甲基)丙烯酰氧基;

15 Y为以下结构式中的任一种:

-(CH₂)_{n1}-、

-(CH₂)_{n1}-(OCO(CH₂)₄)_{n2}-、

-(CH₂)_{n1}-(OCO(CH₂)₅)_{n2}-、

-(CH₂)_{n1}-(OCO CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₂)_{n2}-

20 (此处, n₁为1~6, 氢的一部分也可以为甲基、乙基、丙基所取代, n₂为1~10);

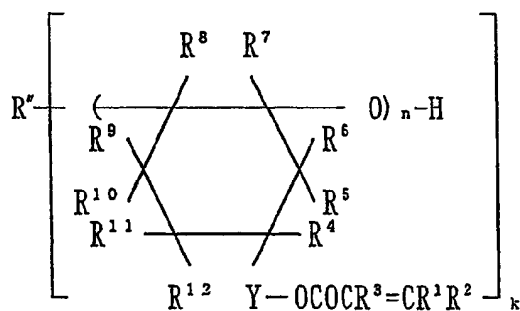
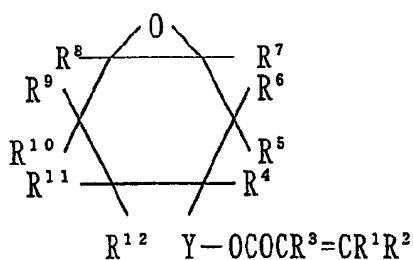
R¹⁵为多元酸酐经开环所产生的残基;

n为1或1以上的整数, 而且在1个分子中n的总计为2至50]。

5. 按照权利要求1至4中任一项所述的聚醚化合物, 其中多元酸酐是
25 选自四氢化酞酸酐、4-甲基四氢化酞酸酐、3-甲基四氢化酞酸酐、3,4,5,6-四氢化酞酸酐、六氢化酞酸酐中的至少一种。

6. 按照权利要求1所述的聚醚化合物, 其是通过使1个分子中含有m个活泼氢的羧酸类、醇类、酚类、胺类、硫醇类、或硅烷醇类(这些用R*H_m表示, 且m为1至30的整数)的有机化合物RH_m与以下式(2A)所示的化合物
30 反应而形成的下式(3A)所示的化合物和多元酸酐反应所构成的以下式(4A')所示的聚醚化合物:

5



[在式(2A)中,

10

R^1 及 R^2 为氢原子, R^3 为氢原子或甲基;

$R^4 \sim R^{12}$ 是氢原子、甲基、乙基、或丙基;

Y 为以下结构式中的任一种:

$-(CH_2)_{n1}-$,

$-(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_4)_{n2}-$,

15

$-(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_5)_{n2}-$,

$-(CH_2)_{n1}-(OCOCH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2)_{n2}-$,

(此处, $n1$ 为 1~6, 氢的一部分也可以为甲基、乙基、丙基所取代,
 $n2$ 为 1~10);

[在式(3A)中,

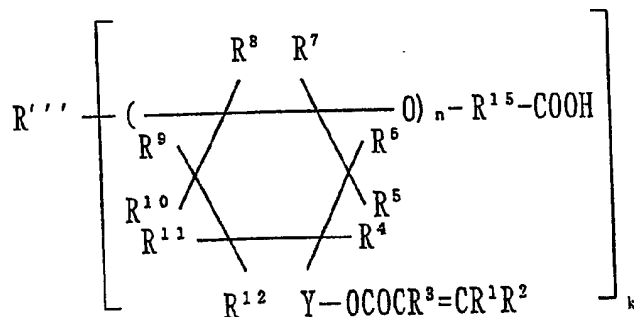
20

R' 是羧酸类、醇类、酚类、胺类、硫醇类、或硅烷醇类的残基- R^*H_{m-k} (此处, m 为 1 至 30 的整数, k 为 1 至 m);

$R^1 \sim R^{12}$ 及 Y 是与式(2A)的情况相同;

n 为 1 或 1 以上的整数, 而且在 1 个分子中 n 的总计为 2 至 50];

25



30

[在式(4A')中,

R'' 是残基- R^*H_{m-k} 或来自该残基与多元酸酐反应而得的基

$R^1 \sim R^{12}$ 、Y及n是与式(3A)的情况相同;

R^{15} 为多元酸酐的残基]。

5 7. 按照权利要求1至6项中任一项所述的聚醚化合物, 其中在1个分子中具有m个活泼氢的有机化合物为三羟甲基丙烷。

8. 按照权利要求6或7项所述的聚醚化合物, 其中以式(2A)所示的化合物为3,4-环氧环己基甲基(甲基)丙烯酸酯。

9. 按照权利要求1至8项中任一项所述的聚醚化合物, 其中酸值(固体成分换算值)为5~150 KOH 毫克/克。

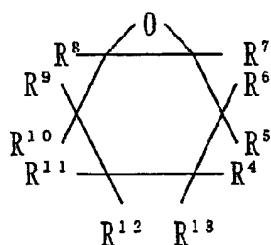
10. 一种固化性树脂组合物, 其特征在于: 该组合物含有权利要求1至9项中任一项所述的聚醚化合物, 以及其他的固化性树脂和/或乙烯型不饱和化合物。

11. 按照权利要求10所述的固化性树脂组合物, 其中其他的固化性树脂是将权利要求6中所示的以式(2A)表示的化合物对(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物进行加成所构成的树脂。

12. 一种固化物, 其是将权利要求10或11所记载的固化性树脂组合物予以固化所形成的。

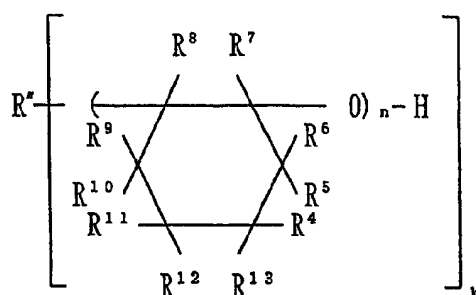
13. 权利要求1所示的以式(4)表示的聚醚化合物的制造方法, 该方法包括以下步骤: 使1个分子中含有m个活泼氢的有机化合物 RH_m (此处, m为1至30)与以下式(2)所示的化合物反应而得到下式(3)所示的化合物的步骤,

25



式(2)

30



式(3)

[在式(2)中,

$R^4 \sim R^{13}$ 是氢原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、或具有聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基(此处, 聚合性不饱和基是含有 $-\text{OCO}-\text{CR}^3=\text{CR}^1\text{R}^2$, 且 $R^1 \sim R^2$ 为氢原子, R^3 为氢原子或 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基, 而且烃基与 $-\text{OCO}-\text{CR}^3=\text{CR}^1\text{R}^2$ 之间也可以有其他的基存在), 而且 $R^4 \sim R^{13}$ 中的至少一个是具有该聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基];

[在式(3)中,

R'' 是 1 个分子中含有 m 个活泼氢的有机化合物的残基 $-\text{RH}_{m-k}$ (此处, m 为 1 至 30 的整数, k 为 1 至 m);

$R^4 \sim R^{13}$ 是与式(2)的情况相同;

- 10 n 为 1 或 1 以上的整数, 而且在 1 个分子中 n 的总计为 2 至 50], 以及使上述所得到的以式(3)所示的化合物与多元酸酐、磷酸、磷酸乙酯、磷酸二乙酯、葡萄糖磷酸的单烷基酯或二烷基酯、硫酸、甲基硫酸、乙基硫酸中的任一种反应的步骤。

14. 按照权利要求 13 所述的聚醚化合物的制造方法, 其中当量比(以式(3)所示的化合物/多元酸酐)为 1 至 30。

15. 按照权利要求 13 或 14 所述的聚醚化合物的制造方法, 其中将含有氧气的混合气体通气到反应体系中。

16. 一种图像形成材料, 其特征在于: 其是以权利要求 1 中所示的以式(4)表示的聚醚化合物、和其他固化性树脂和/或乙烯型不饱和化合物作为必要成分。

17. 按照权利要求 16 所述的图像形成材料, 其中其他的固化性树脂是将权利要求 6 中所示的以式(2A)表示的化合物对(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物进行加成所构成的树脂。

含酸基和不饱和基的新型聚醚化合物、
其制法及树脂组合物

5

技术领域

本发明是关于一种含有多个聚合性不饱和基，而且含有酸基的聚醚化合物、含有该聚醚化合物的树脂组合物、图像形成材料、使其固化所构成的固化物、以及制造该聚醚化合物的方法。

- 10 本发明的具有聚合性不饱和基的多官能聚醚化合物，可以应用于油墨、塑胶涂料、纸印刷、薄膜涂覆剂、金属涂覆剂、家具的涂装等各种的涂覆剂领域，内衬剂、粘结剂、以及可用在关于电子设备领域的绝缘漆、颜料分散抗蚀剂、绝缘片、层压板、半导体封装材料等众多领域。除此之外，本发明的聚醚化合物还由于含有酸基，因而具有由稀碱产生的高显影性及高灵敏度，所以非常适合于印刷基板等的焊料抗蚀剂、颜料分散抗蚀剂等图像形成用途。

背景技术

- 20 在关于印刷、涂料、电气绝缘等种种相关用途方面，业已开发出一种通过照射紫外线或电子线等的活性能量线而使之固化的活性能量线固化性树脂组合物，并且一直被实用地使用着。

- 25 由于(1)因无溶剂而为低公害型、(2)固化速度极快速且制品生产性高、(3)由于作为固体成分固化所以固化前后体积变化极小、(4)材料不产生热损失或材料不受热影响等的优点，因而已开发出塑料、纸、无机材料等的涂料、粘结剂、液态抗蚀油墨等各种物质。然而，常用的液态抗蚀油墨是使用有机溶剂作为显影液，因而不仅存在着大气污染的问题，而且除了具有溶剂昂贵的缺点以外，尚且具有耐溶性、耐酸性也不稳定等缺点。

而且，在特开昭 57-164595 号等公报上，业已揭示一种不使用有机溶剂作为显影液但使用碱性溶液的方法。

- 30 被广泛地使用来作为涂料、印油、粘结剂等活性能量线固化性树脂。

例如有记载在特开平 6-157965 号公报中的一种利用丙烯酸或甲基丙烯酸使环氧树脂的环氧基进行开环反应而得的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。然而, 该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂是具有硬且脆、无柔软性、固化时收缩大等缺点。

例如, 在作为纸印刷用的油墨使用的情况下, 印刷后的纸面不仅会产生弯曲皱褶, 而且油墨部分也会发生龟裂等的问题。

再者, 在利用于铁或铝等金属上的涂料的情况下, 在对经涂布涂料的金属板进行弯曲加工时, 涂膜就会破裂, 不仅不能进行加工, 而且即使涂布于铁或铝等的金属上, 其粘着性亦不佳。另外, 为了使(甲基)丙烯酸对环氧基充分地开环加成, 以及控制酸值, 则就必需使环氧基与羧基以当量比进行反应, 但是为了不残留游离的酸成分则必须提高反应温度, 或延长熟化时间, 或者投入多量的反应催化剂; 从而, 不仅会具有制造效率变差, 而且会使得反应溶液的着色增强等问题。

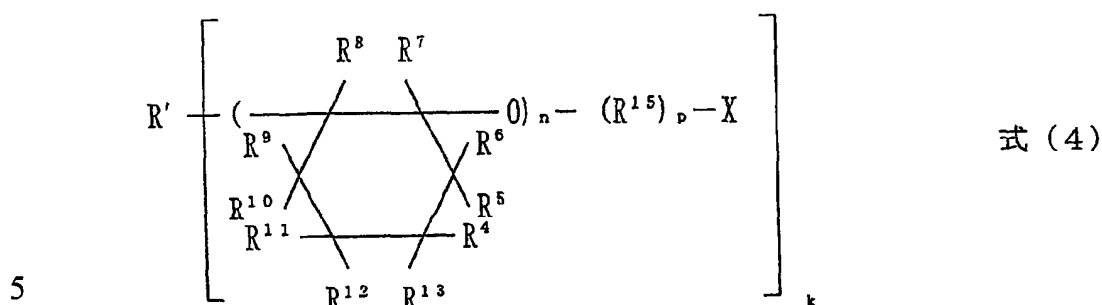
为了解决这些问题, 业已知道在特开平 4-164921 号公报及特开平 4-258617 号公报上所记载的式(3)的丙烯酸酯系化合物是有效的。但是, 该式(3)的丙烯酸酯系化合物的树脂骨架上不具有羧基, 因而没有碱显影性, 所以有必要使用有机溶剂作为显影液。

本发明的目的在于提供一种可提高碱显影性及灵敏度的化合物、及其制造方法、使用该化合物的树脂组合物、以及其固化物。

20 发明内容

本发明人鉴于上述实际情况, 锐意地研究了赋予优良的活性能量线固化性组合物及固化物的固化性化合物的开发, 结果发现了本发明的具有多个聚合性不饱和基, 且还具有酸基的聚醚化合物, 另外还发现通过使用以含有该化合物为特征的固化性组合物, 可以制造得到一种具有高显影性、且高光灵敏度的固化物的新颖性聚醚化合物, 至此完成了本发明。

本发明的第 1 项, 提供一种在 1 个分子中具有多个聚合性不饱和基及一个或一个以上的酸基的以下式(4)所示的聚醚化合物:



[在式(4)中,

R' 是在1个分子中含有 m 个活泼氢的有机化合物 RH_m 的残基- RH_{m-k} 、或来自该残基的基(此处, m 为1至30的整数, k 为1至 m);

10 $R^4 \sim R^{13}$ 是氢原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、或具有聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基(此处, 聚合性不饱和基是含有 $-OCO-CR^3=CR^1R^2$, $R^1 \sim R^2$ 为氢原子, R^3 为氢原子或 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基, 且烃基与 $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ 之间也可以有其他的基存在), 而且 $R^4 \sim R^{13}$ 中的至少一个是具有该聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基;

R^{15} 为多元酸酐的残基;

15 X 为 $-COOH$ 、 $-PO(OH)_a(OR)_b$ 或 $-SO_3R$ (此处, R 为氢、甲基、或乙基, a 为1或0, 而且 $a+b=2$);

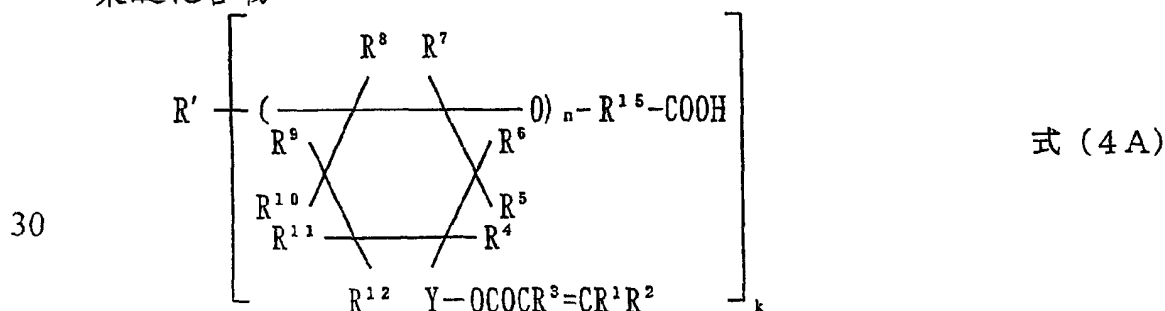
n 为1或1以上的整数, 而且在1个分子中 n 的总计为2至50;

p 在 X 为 $-PO(OH)_a(OR)_b$ 、或 $-SO_3R$ 的情况下是为0; 而在 X 为 $-COOH$ 的情况下为1或1以上的整数]。

20 本发明的第2项, 提供按照本发明第1项所记载的聚醚化合物, 其中聚合性不饱和基为(甲基)丙烯酰氧基。

本发明的第3项, 提供按照本发明第1项所记载的聚醚化合物, 其中酸基为羧基。

25 本发明的第4项, 提供本发明第1项所述的聚醚化合物, 其是在1个分子中具有多个(甲基)丙烯酰氧基及一个或一个以上羧基的以下式(4A)所示的聚醚化合物:



[在式(4A)中,

R'是在1个分子中含有m个活泼氢的有机化合物RH_m的残基-RH_{m-k}、或来自该残基的基(此处, m为1至30的整数, k为1至m);

R⁴ ~ R¹²是氢原子、或C₁ ~ C₁₀的烷基,

5 -OCO-CR³=CR¹R²为(甲基)丙烯酰氧基;

Y为以下结构式中的任一种:

-(CH₂)_{n1}-、

-(CH₂)_{n1}-(OCO(CH₂)₄)_{n2}-、

-(CH₂)_{n1}-(OCO(CH₂)₅)_{n2}-、

10 -(CH₂)_{n1}-(OCO CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₂)_{n2}-

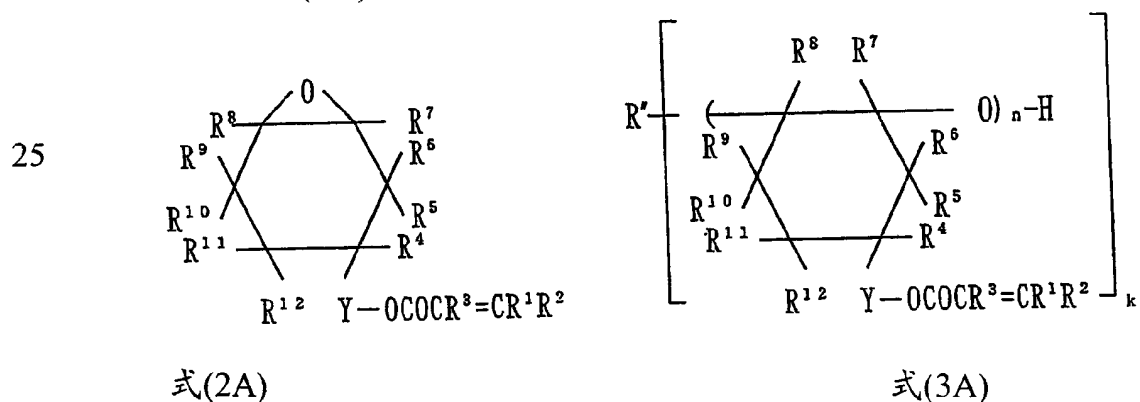
(此处, n₁为1 ~ 6, 氢的一部分也可以被甲基、乙基、丙基所取代, n₂为1 ~ 10);

R¹⁵为多元酸酐经开环所产生的残基;

n为1或1以上的整数, 而且在1个分子中n的总计为2至50].

15 本发明的第5项, 提供本发明第1至4项中任一项所记载的聚醚化合物, 其中多元酸酐是选自四氢化酞酸酐、4-甲基四氢化酞酸酐、3-甲基四氢化酞酸酐、3,4,5,6-四氢化酞酸酐、六氢化酞酸酐中的至少一种。

本发明的第6项, 提供本发明第1项所记载的聚醚化合物, 其是使1个分子中含有m个活泼氢的羧酸类、醇类、酚类、胺类、硫醇类、或硅烷醇类
20 (这些是用R*H_m表示的, m为1至30的整数)的有机化合物RH_m与以下式(2A)所示的化合物反应而形成的下式(3A)所示的化合物和多元酸酐反应所构成的, 并以下式(4A')表示:



30 [在式(2A)中,

R¹及R²为氢原子, R³为氢原子或甲基;

$R^4 \sim R^{12}$ 是氢原子、甲基、乙基、或丙基；

Y 为以下结构式中的任一种：

$-(CH_2)_{n1}-$ 、

$-(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_4)_{n2}-$ 、

5 $-(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_5)_{n2}-$ 、

$-(CH_2)_{n1}-(OCOCH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2)_{n2}-$

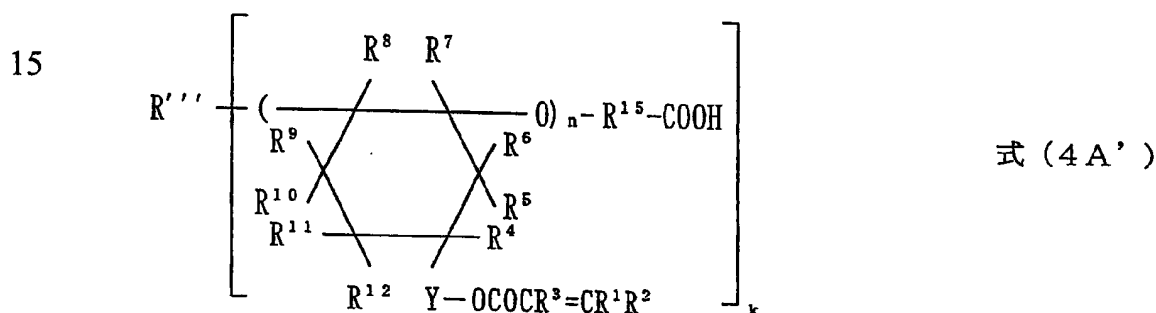
(此处， $n1$ 为 1~6，氢的一部分也可以为甲基、乙基、丙基所取代， $n2$ 为 1~10)；

[在式(3A)中，

10 R'' 是羧酸类、醇类、酚类、胺类、硫醇类、或硅烷醇类的残基- R^*H_{m-k} (此处， m 为 1 至 30 的整数， k 为 1 至 m)；

$R^1 \sim R^{12}$ 及 Y 是与式(2A)的情况相同；

n 为 1 或 1 以上的整数，而且在 1 个分子中 n 的总计为 2 至 50]；



20 [在式(4A')中，

R''' 是残基- R^*H_{m-k} 或由该残基的与多元酸酐间反应而得的基

$R^1 \sim R^{12}$ 、Y 及 n 是与式(3A)的情况相同；

R^{15} 为多元酸酐的残基]。

25 本发明的第 7 项，提供本发明第 1 至 6 项中任一项所记载的聚醚化合物，其中在 1 个分子中具有 m 个活泼氢的有机化合物为三羟甲基丙烷。

本发明的第 8 项，提供本发明第 6 或 7 项所记载的聚醚化合物，其中以式(2A)所示的化合物为 3,4-环氧环己基(甲基)丙烯酸甲酯。

本发明的第 9 项，提供本发明第 1 至 8 项中任一项所记载的聚醚化合物，其中酸值(固体成分换算值)为 5~150KOH 毫克/克。

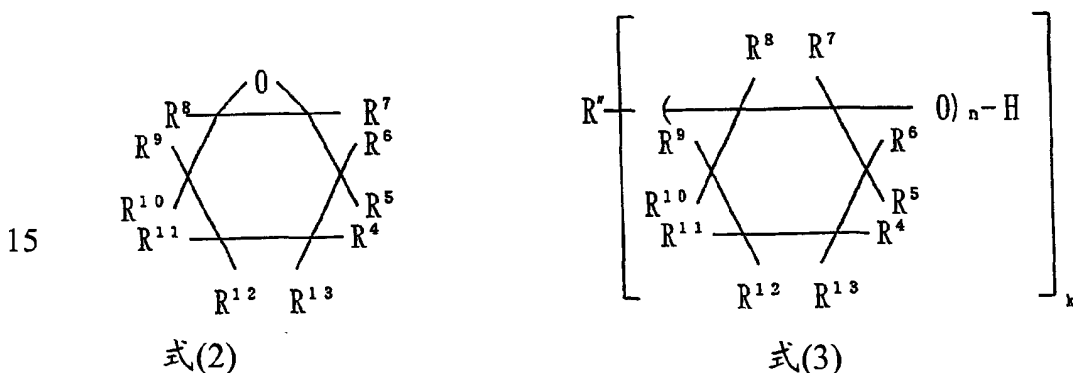
30 本发明的第 10 项，提供一种固化性树脂组合物，其特征在于：含有本发明第 1 至 9 项中任一项记载的聚醚化合物，以及其他的固化性树脂和/或烯

属不饱和化合物。

本发明的第 11 项, 提供本发明第 10 项所记载的固化性树脂组合物, 其中其他的固化性树脂是将本发明第 6 项中所示的以式(2A)表示的化合物对(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物进行加成所构成的树脂。

5 本发明的第 12 项, 提供一种固化物, 其是将本发明第 10 或 11 项所记载的固化性树脂组合物予以固化所形成的。

本发明的第 13 项, 提供一种本发明第 1 项所示的以式(4)表示的聚醚化合物的制造方法, 该方法包括以下步骤: 使 1 个分子中含有 m 个活泼氢的有机化合物 RH_m (此处, m 为 1 至 30), 与以下式(2)表示的化合物起反应而
10 得到下式(3)所示的化合物的步骤;



[在式(2)中,

$R^4 \sim R^{13}$ 是氢原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、或具有聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基(此处, 聚合性不饱和基是含有 $-OCO-CR^3=CR^1R^2$, $R^1 \sim R^2$ 为氢原子, R^3 为氢原子或 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基, 且烷基与 $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ 之间也可以有其他的基存在), 而且 $R^4 \sim R^{13}$ 中的至少一个是具有该聚合性不饱和基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基];

[在式(3)中,

25 R' 是 1 个分子中含有 m 个活泼氢的有机化合物的残基 $-R^*H_{m-k}$ (此处, m 为 1 至 30 的整数, k 为 1 至 m);

$R^4 \sim R^{13}$ 是与式(2)的情况相同;

n 为 1 或 1 以上的整数, 而且在 1 个分子中 n 的总计为 2 至 50]; 以及

使上述所得到的以式(3)所示的化合物与多元酸酐、磷酸、磷酸酯、磷酸二酯、葡萄糖磷酸的单烷酯或二烷酯、硫酸、甲基硫酸、乙基硫酸中的
30 任一种起反应的步骤。

本发明的第 14 项, 提供本发明第 13 项所记载的聚醚化合物的制造方法, 其中化学当量比(以式(3)所示的化合物/多元酸酐)为 1 至 30。

本发明的第 15 项, 提供本发明第 13 或 14 项所记载的聚醚化合物的制造方法, 其是将含有氧气的混合气体通气到反应系统中。

- 5 本发明的第 16 项, 提供一种图像形成材料, 其是以本发明第 1 项中所示的以式(4)表示的聚醚化合物、和其他固化性树脂和/或烯属不饱和化合物作为必要成分构成的。

本发明的第 17 项, 提供本发明第 16 项所记载的图像形成材料, 其中其他的固化性树脂是将本发明的第 6 项中所示的以式(2A)表示的化合物与
10 (甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物进行加成所构成的树脂。

图式简单说明

图 1 是在实施例 1 中所得到的相当于式(3)的化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

图 2 是在实施例 1 中所得到的相当于式(4)的化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

15

实施发明的最佳方案

以下, 说明本发明的实施方案。

起始剂(具有活泼氢的有机化合物 RH_m)

- 在作为本发明目标化合物的含有不饱和基的聚醚化合物的合成的第一
20 阶段中, 使用在 1 个分子中具有 1 个以上的活泼氢的有机化合物 RH_m 作为反应原料。作为这些实例, 可以举出羧酸类、醇类、酚类、胺类、硫醇类、硅烷醇类。

- 该羧酸类的具体例子, 可以举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、从动植物
油所得到的脂肪酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、琥
珀酸、己二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢化
25 酞酸、甲基六氢化酞酸、四氢化酞酸、偏苯三酸、均苯四酸、二苯基四羧
酸、二苯基醚四羧酸、二苯基砜四羧酸、四羧基二苯甲酮、(甲基)丙烯酸 β -
羧基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢
化酞酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酞酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基氢化酞
30 酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基氢化酞酸酯等。

作为该醇类的具体例子, 可以举出, 例如, 甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、

乙醇、辛醇等的脂肪族醇，苄基醇等的芳香族醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氧代三甲基乙酸新戊二醇酯、环己烷二甲醇、甘油、二丙三醇、聚丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、加氢双酚 A、加氢双酚 F、加氢双酚 S 等的多元醇等，除此之外，也可以使用其他的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸 2-羟乙基酯、或甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯等。

作为该酚类的具体例子，可以举出酚、甲酚、儿茶酚、焦棓酚、氢醌、氢醌单甲醚、双酚 A、双酚 F、双酚 S、4,4-二羟基二苯甲酮、酚醛树脂、甲酚酚醛清漆树脂等。

作为该胺类的具体例子，可以举出单甲胺、二甲胺、单甲胺、单乙胺、二乙胺、丙胺、单丁胺、二丁胺、苄胺、己胺、环己胺、辛胺、月桂胺、4,4-二氨基二苯基胺、异佛尔酮二胺、甲苯二胺、六亚甲基二胺、二甲苯二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、乙醇胺等。

作为该硫醇类的具体例子，可以举出，甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、苯基硫醇等。

另外，作为其他的具有 1 个或 1 个以上活泼氢的化合物的例子包括，具有硅烷醇基的硅氧烷化合物、或聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯部分水解物、淀粉、纤维素、纤维素乙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、羟基乙基纤维素、丙烯酸多醇(アクリルポリオール)树脂、苯乙烯烯丙醇共聚树脂、苯乙烯-马来酸共聚树脂、醇酸树脂、聚酯多醇树脂、聚酯羧酸树脂、聚己内酯多醇树脂、聚亚丙基多醇(polypropylene polyols)、聚四亚甲基二醇、聚碳酸酯多醇类及具有羟基的聚丁二烯、羟基乙基纤维素、乙酸纤维素等的纤维素系聚合物。

只要是上述的具有 1 个或 1 个以上活泼氢的化合物任何一种都可以使用，也可以使用这些中的 2 种或 2 种以上的混合者。而且，不使用上述化合物 RH_m 的话，也可以使用原料中的水分作为起始剂，并形成以式(3)所示的聚醚化合物。

上述化合物 RH_m 与以式(2)所示的化合物起反应时，优选使用催化剂。作为催化剂，可以举出， BF_3 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 等路易斯酸或络合物类。而且，也可以使用通过铈系、镧系等的光照射而产生酸的光阳离子催化剂。这些催化剂相对于反应物的使用量，优选的是 0.01 至 10 重量%，特别

优选的是, 0.1 至 5 重量%的范围。催化剂的使用量比 0.01 重量%少时, 反应需要长时间, 因而不佳。而且, 当使用量超过 10 重量%时, 则易引起副反应, 不仅生成物会着色, 而且形成凝胶化, 因而不佳。

5 含有不饱和基聚醚化合物(3)的合成

化合物 RHm 与前述以式(2)所示的化合物的反应, 相对于 1 化学当量的活泼氢, 就需要使用 3 至 50 当量比的以式(2)所示的化合物的环氧基, 特佳是 5 至 30 当量比。如当量比小于 3 的话, 所得到的聚醚化合物作为固化组合物时, 固化物的涂膜硬度就会降低, 因而不好。另外, 如当量比超过 50 的话, 则易于凝胶化, 而且液体粘度也会变得过高, 于处理或紫外线固化时的灵敏度等就会变差, 因而不好。

另外, 反应时间, 优选 0.5 至 24 小时, 特别优选的是 2 至 5 小时。反应温度优选的是 -50℃ 至 100℃, 特别优选的是 -20℃ 至 50℃。如果超过 100℃ 的话, 则易引起凝胶化, 同时着色严重。

15 为了抑制凝胶化及着色, 可以使用如在前述特开平 4-164921 号公报、及特开平 4-258671 号公报上所记载的不具有活泼氢的溶剂。可作为此种溶剂, 可举例的是甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类、苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶剂, 除此之外, 其他的可以是醚、脂肪族烃、酯类等。

20 另外, 除了丙二醇二乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯等之外, 还可以使用不具有活性羟基及活性羧基的丙烯酸类单体等, 理想上是使用如甲苯及二甲苯等的烃系化合物。

溶剂的使用量, 相对于起始原料按重量比计为 0.2 倍量至 5 倍量; 优选的是 0.5 至 3 倍量。溶剂的使用比低于 0.2 倍量时, 生成物的粘度变高, 所以反应热的除热就会变得困难, 所得到的生成物因着色而不佳。相反的, 25 当比 5 倍量多的话, 含有后述的以式(4)所示的 1 分子中同时具有多个聚合性不饱和基与一个或一个以上酸基的聚醚化合物的固化性树脂组合物的固化速度就会变慢, 而且固化物的物性也会变差, 因而不好。

另外, 在上述特开平 4-258617 号公报上, 虽然记载着在反应液中必须添加聚合防止剂用的 50 至 10000ppm 的氢醌、氢醌单甲醚、甲基氢醌、p-苯醌、30 酚噻嗪等, 然而, 具有活泼氢的阻聚剂, 会在合成中与基质起反应而失去效果, 因而在本发明的制造方法中, 为了防止凝胶化优选的是在反应时以空气

等含氧气体进行通气。在不以含氧气体进行通气的情况下，当以式(2)所示的化合物相对于1当量的化合物 RH_m 的当量比小于2时就难以凝胶化，但当式(2)的当量比上升时则易形成凝胶化。从工业制造的安全上考虑，理想的是使用氮气与空气混合而作成氧浓度为7%左右的混合气体。

- 5 再者，在具有活泼氢的化合物与以式(2)所示的化合物的反应中，即可以在环氧乙烷氧的 R^8 侧进行环氧乙烷环开环，也可以在 R^7 侧开环。而且，在生成物中以式(2)所示的化合物进行反应，与生成聚醚化合物的反应也是同样的。在本说明书的式(3)中，全都是代表在 R^8 侧开环的产物。

10 含有不饱和基的脂环式环氧化合物(以式(2)所示的化合物)

作为以式(2)所示的化合物，可以举出(甲基)丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯、 ϵ -己内酯改性基(甲基)丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯等。又且，不是以式(2)所示的，而是乙烯基己烯单环氧化物、环己烯氧化物、 α -蒎烯氧化物、环氧化四氢苺基醇、及己内酯改性环氧化四氢苺基醇等，也与以式(2)所示的化合物同样地可以使用。

其中，优选使用(甲基)丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯(大赛璐(グイセル)化学工业(株)制，CyclomerA-200 等)。

含有酸基及不饱和基的聚醚化合物(4)的合成

- 20 将以上所得到的式(3)的聚醚化合物，进一步与多元酸酐反应，由此得到关于本发明中以式(4)所示的在1个分子中具有多个聚合性不饱和基、及一个或一个以上的酸基等的聚醚化合物。

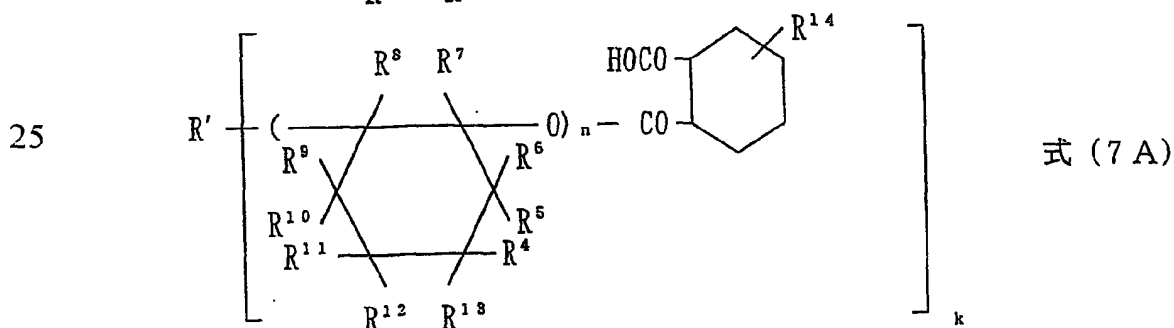
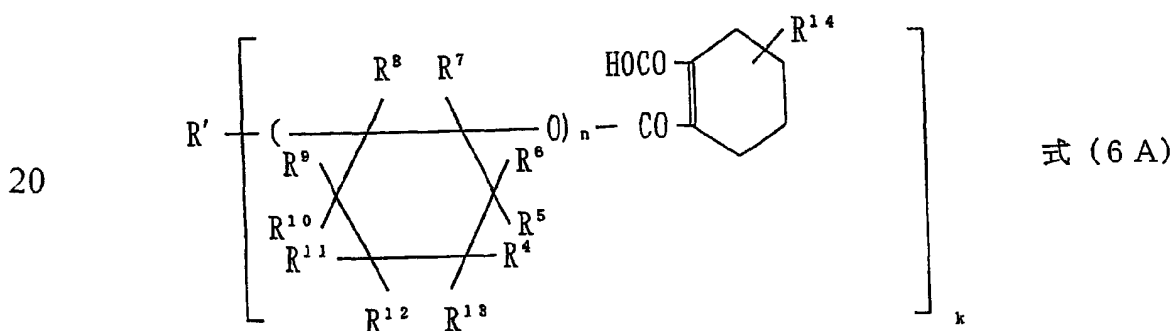
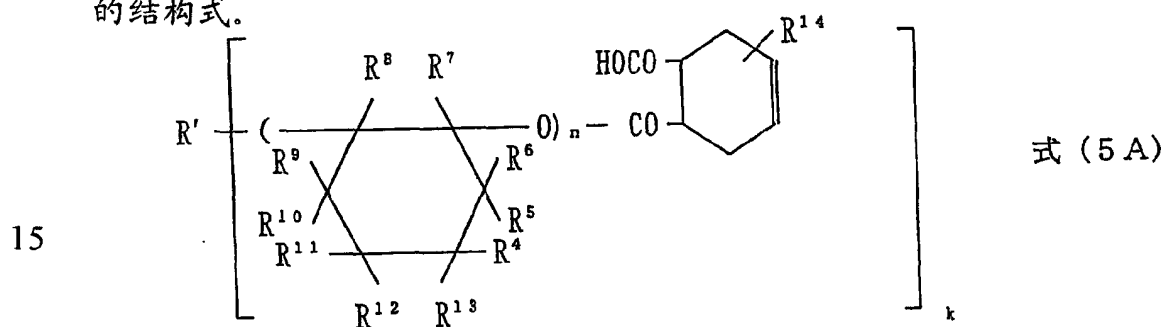
多元酸酐等

- 25 对于该多元酸酐没有特别地限定，可以使用饱和多元酸酐及不饱和多元酸酐中的任何一种，或者也可以使用其本身已含有羧基等的酸基的二元酸酐。作为此种多元酸酐，可以举出，例如，琥珀酸酐、马来酸酐、酞酸酐、降冰片烯二酸酐、四氢化酞酸酐、四溴化酞酸酐、六氢化酞酸酐、甲基四氢化酞酸酐、甲基六氢化酞酸酐、桥亚甲基四氢化酞酸酐、甲基桥亚甲基四氢化酞酸酐、甲基丁烯基四氢化酞酸酐、衣康酸酐、辛烯基(オクテニル)琥珀酸酐、二十烯基(ペンタドデセニル)琥珀酸酐、六氯降冰片烯二酸酐、联苯
- 30

基四羧酸二酐、双苯基醚四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、偏苯三酸酐、氯桥酸酐、4-降冰片烯-1,2-二酸酐、己二酸酐、壬二酸酐、癸二酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐等。这些之中，虽然是非常适合使用琥珀酸酐、四氢化酞酸酐、甲基四氢化酞酸酐，然而这些之中以使用
5 脂环式多元酸酐特别理想。在本发明中，多元酸酐可以1种单独使用，或组合2种或2种以上使用也可以。

多元酸酐优选的是含有脂环基的。

例如，在使用1,2,3,6-四氢化酞酸酐、3,4,5,6-四氢化酞酸酐、3-或4-甲基四氢化酞酸酐、六氢化酞酸酐、3-或4-甲基六氢化酞酸酐等作为多元酸酐
10 的情况下，所得到的式(4)的聚醚化合物的X为-COOH，并具有如以下所示的结构式。



[在式(5A)、(6A)、(7A)中， R^{14} 为氢原子、或甲基等烷基]。

30 在式(4)中，当X为 $-PO(OH)_a(OR)_b$ 的情况，是使用磷酸、及磷酸乙酯、磷酸二乙酯、葡萄糖磷酸等的单烷基酯或二烷基酯等(磷酸类)来代替多元酸

酐。

另外，在式(4)中，当 X 为 $-\text{SO}_3\text{R}$ 时，是使用硫酸、及硫酸乙酯、硫酸甲酯等酸性硫酸酯等(硫酸类)来代替多元酸酐。

- 5 另外，多元酸酐、及磷酸类、硫酸类的反应，可以在合成式(3)的聚醚化合物时，不分离所用的反应介质，而照着反应稀释溶液原样地进行，也可以对反应稀释剂进行分离后进行。

另外，将多元酸酐溶解在甲苯、二甲苯等的芳香族烃类、甲醇、异丙醇、环己醇等的醇类，环己烷、甲基环己烷等的脂环式烃类，石油醚、石脑油等的石油系溶剂，溶纤剂、丁基溶纤剂等的溶纤剂类，卡必醇、丁基卡必醇等的卡必醇类，乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酯酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯等的乙酸酯类，及甲乙酮、环己酮等酮类等有机溶剂中进行加成反应也可以。

另外，除了这些有机溶剂外，还可以使用光聚合性单体来作为反应稀释剂。作为可以用来作为反应稀释剂的光聚合性单体，可以举出，例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸 n-丙酯、(甲基)丙烯酸 n-丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酰酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸酚氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-丁氧乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯等的单官能丙烯酸酯化合物，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、多官能环氧丙烯酸酯类等的多官能丙烯酸酯等。另外，(甲基)丙烯酸酯是表示丙烯酸酯、及甲基丙烯酸酯两者。

在本发明中，这些反应稀释剂可以 1 种单独使用，或者组合 2 种或 2 种以上使用也可以。在本发明中，式(3)的聚醚化合物与多元酸酐的反应，较佳的是在以含有氧的混合气体通气下，于氢醌或甲醌(メトキノン)等的聚合禁止剂存在下，在 80 至 120℃ 下进行。当反应温度不足 80℃ 时，反应速度变慢，则反应需要长时间进行。当反应温度超过 120℃ 时，有引起多官能丙烯

酸酯的热聚合，而在反应中产生凝胶化的担心。此时，视情况需要也可以添加三乙胺等叔胺，三乙基苄基氯化铵等季铵，2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物，三苯基膦等磷化合物等催化剂。

本发明的聚醚化合物，如从前述的合成法中表明的那样，是以前述式
5 (4)为代表的。

在式(4)中，1个分子中n的总和是2至50，优选的是5至20。但是k个构造可以是相互相同，也可以是相互不同，各构造中的n可以是相互相同，也可以是相互不同。当n的总和比50多时，在以式(4)所示的聚醚化合物中的不饱和基数目就会多于所需要者，作为固化性树脂使用的情况下，
10 交联密度就会变得过高，所得到的固化膜变脆，因而不好。

另外，作为以式(4)所示的聚醚化合物的酸值(固体成分换算值)，当考虑碱显影性及灵敏度时，通常是5至150 KOH 毫克/克，优选的是25至150 KOH 毫克/克，更优选的是45至140 KOH 毫克/克。当酸值不足5 KOH 毫克/克时，于作为软焊抗蚀油墨组合物使用的情况下，恐怕就会使藉由稀碱的显影性降低；当酸值超过150 KOH 毫克/克时，于作为固化性组合物的情况下，恐怕就会降低保存稳定性。

另外，作为在1个分子中含有m个活泼氢的有机化合物 RH_m ，当使用m为2或2以上的多价化合物的情况，作为上述式(4)的 R' ，其具有的活泼氢与K个以上式(2)所示的化合物的反应，除了会残留m-k个情况的 $-RH_{m-k}$
20 之外，尚可以有残留的活泼氢与多元酸化合物等反应等的各种情况。前述的式(3)的 R'' 也会与 R' 一样。在本说明书中即是成为所谓的“由该残基而来的基”的情况。

如举具体实施例，作为在1个分子中含有m个活泼氢的有机化合物，当把使用三羟甲基丙烷的情况看作是式(3)的化合物时， R'' 为残基
25 $CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CH_2O$ -(残留的活泼氢全部未反应)的情形，除此以外，尚且使其中所含的2个活泼氢中的1个或2个全部为各种反应的起点时，式(2)的化合物即为反应的产物，也就是说，变成具有1个或2个与除去式(3)的 R'' 的结构相同的构造的“由该残基而来的基”。当残基中的2个活泼氢全部反应的情况，可以成为总计3个前述的构造(以分枝作为整个分子)。在三羟基丙烷的情况中相当于式(3)的化合物，进一步与多元酸酐等起反应，同样
30 也可以得到相当于式(4)的醚化合物。

树脂组合物

本发明的树脂组合物，优选含有 15 重量%或 15 重量%以上的前述以式(4)所示的聚醚化合物。本发明的树脂组合物，举例来说，例如其可以是前述本发明的聚醚化合物、和(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物与前述的式(2A)所示的化合物加成构成的树脂之类的固化型树脂和/或乙烯性不饱和化合物的掺混物。

该固化型树脂的具体例子，例如有大赛璐(ダイセル)化学工业制的“ACA200 或 Cyclomer P”。

该乙烯型不饱和化合物的具体例子，举例来说，例如其可以是 β -羧基乙基(甲基)丙烯酸酯、降冰片基(イソボエル)(甲基)丙烯酸酯、辛基癸基(オクチルノデシル)(甲基)丙烯酸酯、乙氧基苯基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇单乙基醚(甲基)丙烯酸酯、t-丁基环己基(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、改性双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯、各种 PEG 二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇丙氧基三三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、双季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 羟乙基酯二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、内酯改性可挠性(可とう性)(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基三甲基乙酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。这些乙烯性不饱和化合物，可以依照公知的方法而合成，或者可容易地从市场中购得。

另外，以式(4)所示的聚醚化合物也可以与作为其他的各种聚合性低聚物的环氧丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、不饱和聚酯及聚酯(甲基)丙烯酸酯、以及聚醚(甲基)丙烯酸酯、及这些的聚合物等并用使用。

在上述(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中，使以式(2A)所示的化合物加成所形成的树脂、或乙烯性不饱和化合物，视情况需要，可以将 1 种或

2 种或 2 种以上按任意的比例混合使用。

在上述(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中,使以式(2A)所示的化合物加成所形成的树脂、或乙烯性不饱和化合物的使用量,在树脂组合物中以 1 至 85 重量%,优选 10 至 80 重量%的范围使用。

5

树脂组合物的固化

本发明的树脂组合物,虽然可以热固化,然而也可以通过照射紫外线、电子线、X 射线、 γ 射线之类的活性能量线而使之固化,其中最为普通的是使用紫外线予以固化。例如,利用低压或高压水银灯、氙灯来照射紫外线,

10 可容易地使之固化。

本发明的树脂组合物,可以使用来作为如纸、金属、塑料、玻璃、陶瓷、水泥及木材等各种基材的被覆剂、涂料、油墨、抗蚀剂等。利用紫外线固化的情况,通常使用光聚合引发剂。

可作为光聚合引发剂,虽然可以是公知的光聚合引发剂,然而要求掺混
15 后的保存稳定性。作为此种光聚合引发剂,举例来说,例如其可以是苯酰乙基醚、苯酰异丁基醚、苯酰异丙基醚等苯酰烷基醚类, 2,2-二乙氧基乙醚、4'-苯氧基-2,2-二氯代乙醚等的乙醚类, 2-羟基-2-甲基苯丙酮、4'-异丙基-2-羟基-2-甲基苯丙酮、4'-十二烷基-2-羟基-2-甲基苯丙酮等的丙基苯酮类,苄基二甲基苯醇(ベンジルジメチルナタール)、1-羟基环己基苯基酮和
20 2-乙基蒽醌、2-氯代蒽醌等蒽醌类等,除此之外尚有噻吨酮类光聚合引发剂等。

这些光聚合引发剂,可以使用一种,或将二种或二种以上按任意的比例混合使用也没有关系。其使用量,通常是树脂组合物的 0.1 至 30 重量%,优选的是 1 至 20 重量%。而且,优选的是 1 至 5 重量%。光聚合引发剂的使用
25 量不足 0.1 重量%时,固化速度会变慢,则需要更强的能量照射装置,因而会有稳定性、生产性及经济性上的问题;相反的,即使使用量超出 30 重量%时,固化速度也不再增加,而且固化物的物性也会降低,因而不好。

本发明的树脂组合物,可依照所期望的使用阻聚剂、硅烷耦合剂、氧化防止剂、光稳定剂、增塑剂、流平剂、消泡剂、颜料、无机填充剂、有机溶
30 剂。本发明的树脂组合物可以使各成分均一地混合而得到。

作为将本发明的树脂组合物涂布在基材上的方法,举例来说,例如其可

以是旋涂法、辊涂法、浸涂法、喷涂法、幕式淋涂法、网版印刷法、凹版印刷法、轮转凹法等。

本发明的树脂组合物还可以根据必要，通过与上述其他的固化性树脂以外的固化性树脂混合，作成图像形成材料使用。

5

实施例

以下，通过实施例来进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

另外，实施例及比较例中的份是指重量份。

10 (实施例 1)

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 5 升反应器中，投入 134.2 份的三羟甲基丙烷(TEMP)、与 2730 份的持有前述式(2)构造的 3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯(ダイセル化学工业(株)制，Cyclomer A-200)、及 1540 份的甲苯，将液温升温到 35℃，接着，以约 3 小时滴下 41 份的三氟化硼的二乙基醚络合物，并进行反应。滴下完成之后，进行反应使混合液的环氧乙烷氧浓度达到 0.05% 或 0.05% 以下。而且，为了防止反应完成前反应中的自由基聚合引起的凝胶化，则以 83 毫升/分钟的速度将含有 7% 氧气的氮气与空气的混合气对反应液进行通气。

所得到的相当于式(3)的化合物(此处，称为聚丙烯酸酯系化合物)的固体成分(120℃，干燥 1 小时的残留分)、粘度、及以 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分为 65.4%，粘度(25℃)为 181cps，酸值=2.5 KOH 毫克/克，Mw=3,640，Mn=1,760。

对所得到的聚丙烯酸酯系化合物的甲苯溶液直接以原样进行 ¹H-NMR 测定，以确认该聚丙烯酸酯系化合物的构造。NMR 曲线图如图 1 所示。

25 在图 1 的 NMR 曲线图中，7.2ppm(峰的一部分因为欠缺化学式)及 2.3ppm 是作为溶剂甲苯的质子(プロトン)峰。上述所得到聚丙烯酸酯系化合物产生的吸收为：在 6.4 至 5.8ppm(3H)(以下，()内示出质子数)范围内是丙烯酰氧基产生的峰，4ppm(2H)是挟在环状环与丙烯酸(アクリロイド)间的亚甲基的峰，3.5ppm(2H)是主环氧开环部分的峰，另外与 TMP 的羟基邻接的亚甲基的质子和树脂末端羟基的质子重叠。

30 而且，2.0ppm(1H)的峰是附在环状环上的叔碳质子，而 1.9~1.2ppm(6H)的峰则是附在环状环上的仲碳质子。可确认每一个基的质子强度比是大约

等于理论值，因而可知式(2)的环氧部分是已完全开环。

而且，作为开环起始剂用的三羟甲基丙烷的甲基(3H)的 0.9ppm 的吸收强度与先前附在环状环上的叔碳的 1H 质子的强度比是 2:10，可确认与由所投入的摩尔比 1:15 所得到的理论值相一致。

- 5 对于如以上所得到的聚丙烯酸酯系化合物，可进一步地与作为二元酸酐的四氢化酞酸酐进行如下的加成反应。

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 500 毫升反应器中，投入 300 份的聚丙烯酸酯系化合物的甲苯溶液(固体成分为 65%)、与 31 份的四氢化酞酸酐、及 0.33 份的氢醌单甲醚，将液温升温至 90℃，接着添加 0.83 份的咪唑，进行加成反应并在反应过程中随时取样，并进行酸值及 GPC 测定。反应进行 10 小时的酸值，相对于其反应的理论值的 35 KOH 毫克/克，为 36 KOH 毫克/克(固体成分换算酸值=51 KOH 毫克/克)；而且，通过 GPC 的测定可确认几乎没有四氢化酞酸酐的低分子量侧的峰。

10 所得相当式(4)的聚醚化合物(此处，称为酸酐加成聚丙烯酸酯系化合物)的固体成分(120℃，干燥 1 小时)、粘度、及以 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分为 69.2%，粘度(25℃)为 1,600 cps， $M_w=3,740$ ， $M_n=1,810$ 。

对该二元酸酐聚丙烯酸酯系化合物的甲苯溶液原样直接进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定，以确认构造。NMR 曲线图如图 2 所示。

20 在图 2 的 NMR 曲线图中，相对于图 1 的 NMR 曲线图来说，由于四氢化酞酸酐(THPA)的加入而产生了下面的 3 个峰。首先，在 5.7ppm 处的峰是由 THPA 的双键部位的次甲基质子产生的，在 3.0ppm 处是由邻接于 THPA 的酯的次甲基质子产生的峰。此 2 个峰是 THPA 单体及其反应初期样品分别在 6.0ppm 及 3.4ppm 处见到的，但是通过与聚丙烯酸酯化合物键合则产生了波峰位置偏移。最后，THPA 的亚甲基部位(4H)的吸收分别在 2.6ppm(2H)及 2.3ppm(2H)处看到了吸收。2.3ppm 处的峰是与介质的甲苯的甲基产生的吸收相重叠，而且可确认出 5.7、3.0、2.6ppm 的质子强度比约相等。而且，比较这些强度与 4.0ppm 的挟在丙烯酰氧基与环状环之间的亚甲基的强度比时，是 4:19，可确认此与所投入的摩尔比 3:15 相一致。

(实施例 2)

30 在备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 3 升反应器中，投入 134.2 份的三羟甲基丙烷(TMP)、与 1092 份的前述 3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、及 650 份的甲苯，将液温升温至 35℃，接着以约 3 小时滴下 16.4 份的三氟

化硼的二乙基醚络合物，并进行反应。滴下完成之后，进行反应使混合液的环氧乙烷氧浓度成为 0.05 % 或 0.05 % 以下。而且，为了防止在反应完成之前反应中自由基聚合引起的凝胶化，则以 50 毫升/分钟的速度向反应液中通入含 7 % 氧气的氮气和空气的混合气体进行通气。

- 5 所得到的聚丙烯酸酯系化合物的固体成分(120℃，干燥 1 小时)、粘度、及用 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分为 64.5 %，粘滞度(25℃)为 98cps，酸值=2.0 KOH 毫克/克， $M_w=1,410$ ， $M_n=1,020$ 。

对于所得到的聚丙烯酸酯系化合物，进一步依照以下所述进行四氢化酞酸酐的加成反应。

- 10 向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 500 毫升反应器中，投入 300 份的聚丙烯酸酯系化合物的甲苯溶液(固体成分为 65 %)、与 72.5 份的四氢化酞酸酐、及 0.33 份的氢醌单甲基醚，将液温升温至 90℃，接着添加 0.83 份的咪唑，进行加成反应并依照时间采取加成反应过程中的样品，进行酸值及 GPC 测定。反应进行 10 小时的酸值，相对于其 72 KOH 毫克/克的反应的理论值，为 74 KOH 毫克/克(固体成分换算酸值为 103 KOH 毫克/克)；而且，
15 在 GPC 的测定中，可确认几乎没有由四氢化酞酸酐产生的低分子量侧的峰。

所得到的酸酐加成聚丙烯酸酯类化合物的固体成分(120℃，干燥 1 小时)、粘度、及用 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分为 71.8 %，粘度(25℃)为 1,150cps， $M_w=1,550$ ， $M_n=1,180$ 。

20 (实施例 3)

- 向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 3 升反应器中，投入 134.2 份的三羟甲基丙烷(TMP)、与 1176 份的作为持有前述式(2)构造的化合物的 3,4-环氧环己基甲基甲基丙烯酸酯(大赛璐(ダイセル)化学工业(株)公司制，Cyclomer M-100)、及 695 份的甲苯，将液温升温至 35℃，接着以约 3 小时
25 滴下 17.6 份的三氟化硼的二乙基醚络合物，并进行反应。滴下完成之后，进行反应使混合液的环氧乙烷氧浓度成为 0.05 % 或 0.05 % 以下。而且，为了防止在反应完成之前由于反应中的自由基聚合而形成的凝胶化，则以 50 毫升/分钟的速度往反应液中通入含 7 % 的氧气的氮气和空气的混合气体进行通气。所得到的聚甲基丙烯酸酯系化合物的固体成分、粘度、以及用 GPC
30 测定的分子量如下所示。

固体成分为 65.2 %，粘度(25℃)为 90cps，酸值为 1.5 KOH 毫克/克，

$M_w=1,480$, $M_n=1,090$ 。

所得到的聚甲基丙烯酸酯系化合物, 进一步依照以下所述进行四氢化酞酸酐的加成反应。

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 500 毫升反应器中, 投入 300 份的聚甲基丙烯酸酯系化合物的甲苯溶液(固体成分为 65 %)、和 71 份的四氢化酞酸酐、及 0.33 份的氢醌单甲基醚, 将液温升温至 90 °C, 接着添加 0.83 份的咪唑, 进行加成反应并依照时间采取加成反应过程中的样品, 进行酸值及 GPC 测定。反应进行 10 小时的酸值, 相对于其 71 KOH 毫克/克的反应的理论值为 73 KOH 毫克/克(固体成分换算酸值为 100KOH 毫克/克); 而且, 在 GPC 的测定中, 可确认几乎没有四氢酞酸酐产生的低分子量侧上的峰。

所得到的酸酐加成丙烯酸酯系化合物的固体成分(120 °C, 干燥 1 小时)、粘度、以及用 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分为 73.0 % , 粘度(25 °C) 为 1,460cps, $M_w=1,570$, $M_n=1,200$ 。

(实施例 4)

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 2 升反应器中, 投入 72 份的丙烯酸(AA)、和 910 份的前述 3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、及 520 份的甲苯, 将液温升温至 35 °C, 接着以约 3 小时滴下 13.7 份的三氟化硼的二乙基醚络合物, 并进行反应。滴下完成之后, 进行反应直至使混合液的环氧乙烷氧浓度成为 0.05 % 或 0.05 % 以下。而且, 为了防止在反应完成之前因反应中自由基聚合而形成凝胶化, 则以 33 毫升/分钟的速度向反应液中通入含 7 % 的氧气的氮气和空气的混合气体进行通气。所得到的聚丙烯酸酯系化合物的固体成分、粘滞度、以及用 GPC 测定的分子量如下所示。

固体成分为 65.4 % , 粘度(25 °C)为 75cps, $M_w=1,380$, $M_n=940$ 。

所得到的聚丙烯酸酯系化合物, 进一步依照以下所述进行四氢化酞酸酐的加成反应。

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 500 毫升反应器中, 投入 300 份的前述聚丙烯酸酯系化合物的甲苯溶液(固体成分为 65 %)、和 30.2 份的四氢化酞酸酐、及 0.33 份的氢醌单甲基醚, 将液温升温至 90 °C, 接着添加 0.83 份的咪唑, 进行加成反应并依照时间采取加成反应过程中的样品, 进行酸值及 GPC 测定。反应进行 10 小时的酸值, 相对于其 34 KOH 毫克/克的反应的理论值为 35 KOH 毫克/克(固体成分换算酸值为 51KOH 毫克/克); 另外, 在

GPC 的测定中, 可确认几乎没有四氢化酞酸酐产生的低分子量侧的峰。

所得到的酸酐加成聚丙烯酸酯类化合物的固体成分(120℃, 干燥1小时)、粘度、以及用 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分为 68.6%, 粘度(25℃)为 1,230cps, $M_w=1,440$, $M_n=1,010$ 。

5 (比较例 1)

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 2 升反应器中, 投入 72 份的丙烯酸、和 910 份的前述 3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、及 165 份的甲苯, 以及 0.91 份的作为阻聚剂的氢醌单甲基醚, 将液温升温至 35℃, 接着以约 3 小时滴下 13.7 份的三氟化硼的二乙基醚络合物, 并依照预定进行反应, 但是反应中不进行含氮气和空气的混合气体的通气, 因此在反应时形成了凝胶化。

(比较例 2)

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 2 升反应器中, 投入 72.1 份的丙烯酸、和 620 份的乙烯基环己烯单环氧化物(大赛璐(ダイセル)化学工业(株)制, CEL2000)、及 360 份的甲苯, 将液温升温至 35℃, 接着以约 3 小时滴下 12.4 份的三氟化硼的二乙基醚络合物, 并进行反应。滴下完成之后, 进行反应使混合液的环氧乙烷氧浓度成为 0.05% 或 0.05% 以下。而且, 为了防止在反应完成之前由于反应中自由基聚合而形成的凝胶化, 则以 83 毫升/分钟的速度向反应液中通入含 7% 的氧气的氮气和空气的混合气体。

所得到的化合物的粘度、以及用 GPC 测定的分子量等如下所示。固体成分为 64.8%, 粘度(25℃)为 125cps, 酸值为 2.5 KOH 毫克/克, $M_w=1,890$, $M_n=950$ 。

对于如以上所得到的化合物(A), 进一步依照以下所述进行四氢化酞酸酐的加成反应。

向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 500 毫升反应器中, 投入 300 份的上述化合物(A)的甲苯溶液(固体成分为 65%)、和 42.8 份的四氢化酞酸酐、及 0.33 份的氢醌单甲基醚, 将液温升温至 90℃, 接着添加 0.83 份的咪唑, 进行加成反应, 并依照时间采取加成反应过程中的样品, 进行酸值及 GPC 测定。反应进行 10 小时的酸值, 相对于其 46 KOH 毫克/克的反应的理论值为 48 KOH 毫克/克(固体成分换算酸值为 68KOH 毫克/克); 而且, 在 GPC 的测定中, 可确认几乎没有由四氢化酞酸酐产生的低分子量侧的峰。

所得到的酸酐加成化合物的固体成分(120 °C, 干燥 1 小时)、粘度、以及用 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分 = 70.6 %, 粘度(25 °C)为 1,260cps, $M_w=1,990$, $M_n=1,020$ 。

(比较例 3)

- 5 作为比较例的一例,即为了得到将特开平 6-157965 号公报中所记载的环氧树脂的环氧基用丙烯酸或甲基丙烯酸进行开环反应而形成的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂和使酸酐对其反应所构成的产物,则进行以下的合成。

- 向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 2 升反应器中,投入 1000 份的利用记载于特开昭 60-166675 号公报中的方法制造的环氧化环己烷聚醚树脂 EHP3150(将 1 摩尔的三羟甲基丙烷与 15 摩尔的乙烯基环己烯单环氧化物间的反应物予以环氧化的产物,大赛璐(ダイセル)化学工业(株)制,环氧当量为 178)、和 602 份的丙二醇单甲醚乙酸酯(MMPG-Ac)、及 21.0 份的二甲基苄基胺,将液温升温至 100 °C 使 EHPE3150 溶解之后,接着经 1 小时滴下至环氧基与羧基成为当量比的量的 202 份的丙烯酸,更进一步地在 100 °C 进行熟化 7 小时,然后进行采样。

为了测定样品的酸值时为 26 KOH 毫克/克则要升温至 110 °C,继续进行熟化 3 小时,然后再度进行采样。确认酸值是 4 KOH 毫克/克或 4 KOH 毫克/克以下。而且,为了防止在反应和熟化完成之前的凝胶化,则以 17 毫升/分钟的速度向反应液中通入含 7 % 的氧气的氮气和空气的混合气体进行通气。

- 20 得到的化合物的粘度和用 GPC 测得的分子量等如下所示。固体成分 = 65.5 %、酸值为 4.8KOH 毫克/克、粘度(25 °C)为 2,150cps、 $M_w = 3,270$ 、 $M_n = 1,460$ 。

对于所得到的化合物,进一步地依照以下所述进行四氢化酞酸酐的加成反应。

- 25 向备有搅拌机、温度调节装置、温度计的 500 毫升反应器中,投入 300 份的上述化合物 MMPG-Ac 溶液(固体成分为 65 %)、和 28.1 份的四氢化酞酸酐、及 0.33 份的氢醌单甲基醚,将液温升温至 90 °C,接着添加 0.83 份的咪唑,依进行加成反应并按照规定时间采取加成反应过程中的样品,进行酸值及 GPC 测定。反应进行 10 小时的酸值,相对于其 32 KOH 毫克/克的反应的理论值为 33 KOH 毫克/克(固体成分换算酸值为 48KOH 毫克/克);而且,在 GPC 的测定中,可确认几乎没有由四氢化酞酸酐的低分子量侧的峰。

所得到的酸酐加成聚醚化合物的固体成分(120℃,干燥1小时)、粘度、以及用 GPC 测定的分子量如下所示。固体成分 = 68.8%,粘度(25℃)为 6,350cps, Mw=3,570, Mn=1,550。

在实施例及比较例中反应组成及所得到的混合液的物性汇总在一起如
5 以下的表 1 及表 2 所示。

表 1 实施例及比较例的合成条件及性状
(酸酐加成前: 式(3)化合物)

试验编号	单体 (摩尔比)	引发剂 (摩尔比)	固体成分 (重量%)	粘度 (cps/25℃)	酸值(KOH 毫克/克)	GPC		备考
						Mw	Mn	
实施例 1	A200(15)	TMP(1)	65.4	181	2.5	3,640	1,760	
实施例 2	A200(6)	TMP(1)	64.5	98	2.0	1,410	1,020	
实施例 3	M100(6)	TMP(1)	65.2	90	1.5	1,480	1,090	
实施例 4	A200(5)	AA(1)	65.4	75	2.1	1,380	940	
比较例 1	A200(5)	AA(1)	-	-	-	-	-	凝胶化
比较例 2	CEL2000(15)	AA(1)	64.8	125	2.5	1,890	950	
比较例 3	[EHPE3150]	[AA]	65.5	2,150	4.8	3,270	1,460	

酸值*: 固体成分补正酸值(以下均同)

10

表 2 实施例及比较例的合成条件及性状
(酸酐加成后: 式(4)化合物)

试验编号	固体成分 (重量%)	粘度 (cps/25℃)	酸值* (KOH 毫克/克)	GPC		备考
				Mw	Mn	
实施例 1	69.2	1,600	51	3,740	1,810	
实施例 2	71.8	1,150	103	1,550	1,180	
实施例 3	73.0	1,460	100	1,570	1,200	
实施例 4	68.6	1,230	51	1,440	1,010	
比较例 1	-	-	-	-	-	式(3)合成凝胶化
比较例 2	70.6	1,260	68	1,990	1,020	
比较例 3	68.8	6,350	48	3,570	1,550	

UV 固化物的评价

在对碱显影型抗蚀剂领域中使用的甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲基酯共聚物加成式(2A)的 3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯的市售品(ダイセル化学工業(株)制 ACA200)中, 掺混在实施例 1 至 4 及比较例 2 至 3 中所得到的酸末端丙烯酸酯化合物等, 并予以 UV 固化, 进行显影性等的评价。

而且, 将每一个组合物分别记为实施例 1a 至 4a 及比较例 2b 至 3b, 并将掺混有前述实施例 1 的二元酸酐加成前的聚丙烯酸酯系化合物的物质记为比较例 4b。另外, 追加掺混有市售且广用的具有 6 官能的丙烯酰氧基的 DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯)的情况, 以及什么也不掺混的系统, 用以比较之。

此处, ACA200 的固体成分为 47%, 并且预先使用甲苯将含有 DPHA 的多官能丙烯酸酯的丙烯酸酯成分调整为 65%, 加入光聚合引发剂及着色剂溶液的掺混系统, 予以调和使固化后固体成分为约 40%。

使用 2.0% 的欧拉索尔蓝(Orasol Bluegn)的 MMPG-Ac 溶液来作为用以使显影性明确化的着色剂, 且对于光引发剂使用伊鲁卡克阿(イルガキュア)-907(汽巴特殊公学品公司(チバスペシャリティ・ケミカルス社)制)。

将此种掺混液利用条涂机予以涂布在铜板(JIS H3100 C1160F、0.3*50*150 毫米)上, 使干燥膜厚成为约 40 微米, 经 80℃*40 分钟预烘烤之后, 通过高压水银灯(爱古拉弗克(アイグラフイック)(株)制 ECS-301), 光量为 120W/cm², 线速度为 5.0m/min(UV 照射量为 400mJ/cm²)照射 2 至 3 次, 使进行紫外线固化。

评价项目为: 在预烘烤(PB)中粘性的有无及光泽。其次为 UV 照射后的粘性、光泽、铅笔硬度、耐溶剂性及耐弯曲性, 而且, 进一步在固化涂膜上喷洒 1% 的 Na₂CO₃ 液, 以确认显影所需要的时间及灵敏度。

耐溶剂性的评价, 使用棉纸(十条金巴利公司(キンバリー社), 商品名, 金瓦布(キムワイプ))分别以甲苯及 MEK 濡湿(吸取), 以手来回摩擦经照射后的涂膜 100 次, 确认表面变化的有无。

将无变化者示为 O, 有变化者示为 ×。

耐弯曲性的评价, 使用 φ10 毫米的 JIS K5400 弯曲试验器的芯棒挠曲照射后的涂膜, 以确认涂膜割裂的有无。将无割裂者以 O 表示, 有割裂者

以×表示。

显影时间，是在预烘烤后的UV照射前的涂膜表面上卷曲一部分铝箔，于照射后剥离、记录冲洗未感光部分所需要的时间。

灵敏度，是在照射前贴附步骤标记，照射后以显影液冲洗未感光部分，
5 并进行评价之。将结果示于表3中。

表3

		实施例				比较例				
步骤	测试编号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
掺混 (掺混比)	ACA200	100	100	100	100	100	100	100	100	200
	实施例 1b	50								
	实施例 2b		50							
	实施例 3b			50						
	实施例 4b				50					
	比较例 2b					50				
	比较例 3b						50			
	比较例 4b							50		
	DPHA(65%)								50	
	Irg907	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	色素(0.02%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
干燥后 (80℃*40分钟)	光泽	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘性	○	○	○	×	○	×	○	○	○
固化后	光泽	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘性	○	○	○	○	×	○	△	○	○
	铅笔硬度	4H	3H	3H	3H	6B↓	3H	2H	4H	3H
	耐溶剂性	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	耐弯曲性	○	○	○	○	○	×	○	△	○
显影 (Na ₂ CO ₃ , 1%)	显影时间(2次)	26S	18S	15S	18S	15S	35S	55S	28S	28S
	显影时间(3次)	32S	23S	21S	25S	20S	43S	59S	35S	27S
	灵敏度(2次)	5	7	6	6	0	3	2	5	1
	灵敏度(3次)	6	9-10	9	8	0	5	3-4	6-7	2

显影时间及灵敏度的(2次)、(3次)表示以UV照射2次、3次。

工业实用性

本发明的多官能的具有(甲基)丙烯酰氧基, 末端具有羧基的聚醚化合物, 不仅是具有优异的由活性能量线产生的固化性, 而且可以应用于油墨、塑料涂料、纸印刷、薄膜被覆剂、金属被覆剂、家具的涂装等各种的被覆剂领域, 内衬剂、粘结剂、以及电子领域中的绝缘漆、绝缘片、层压板、印刷基版、抗蚀油墨、半导体封装材料等多种领域。而且, 该聚醚化合物、和其他的固化性树脂和/或含有乙烯性不饱和化合物的固化性树脂组合物, 可作为碱显影性及灵敏度高的图像材料, 而使用于印刷基板等的阻焊剂、颜料分散防止剂等。

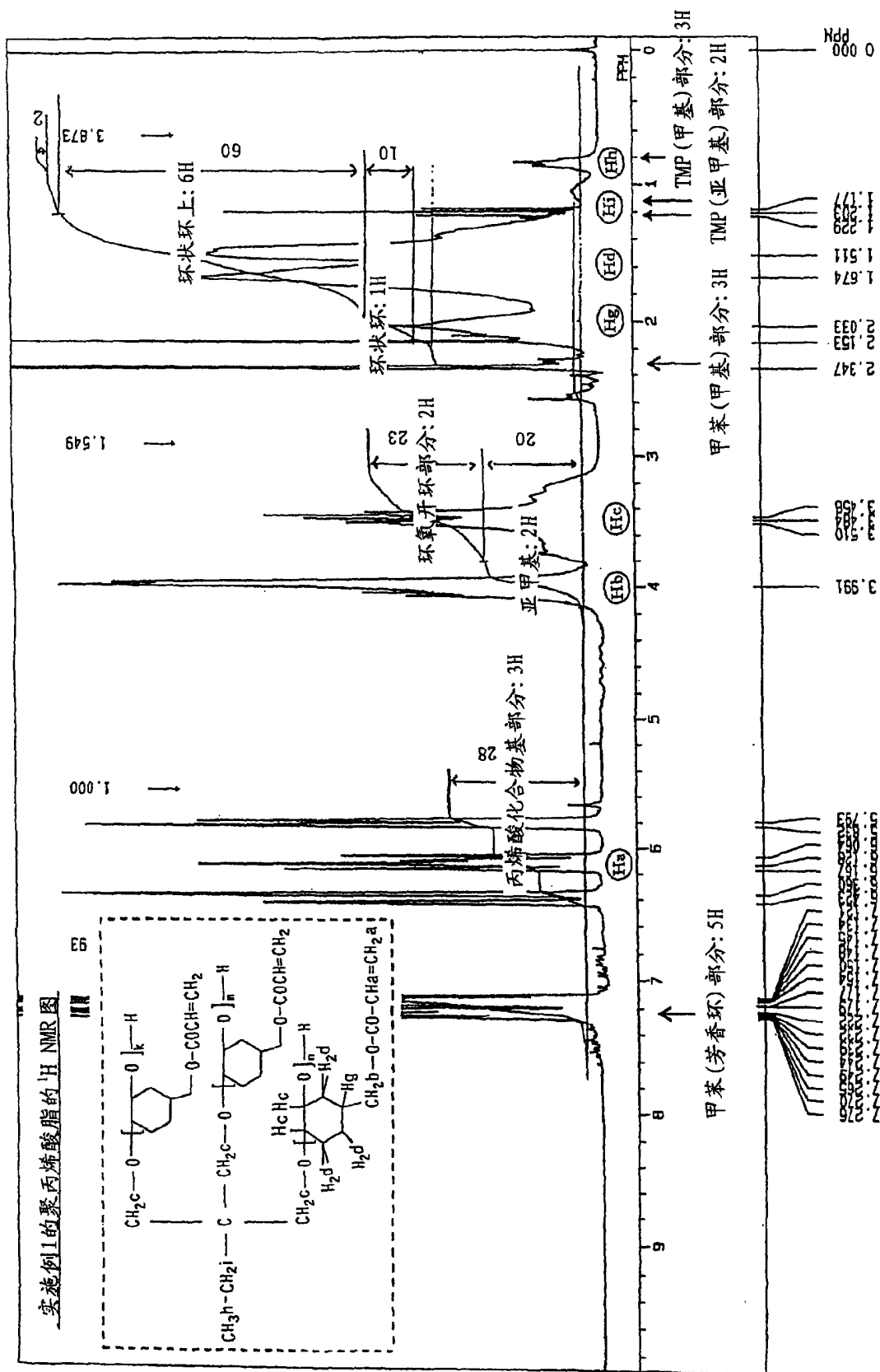


图 1

