

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 3/12 (2006.01)

B32B 27/26 (2006.01)

C08F 291/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824433.8

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1262576C

[22] 申请日 2002.11.20 [21] 申请号 02824433.8

[30] 优先权

[32] 2001.12.6 [33] CH [31] 2230/01

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012970 2002.11.20

[87] 国际公布 WO2003/048234 英 2003.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.7

[71] 专利权人 范蒂科股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 R·P·-E·萨尔文 M·霍施诺

A·马尔谢西尼

审查员 刘磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 14 页

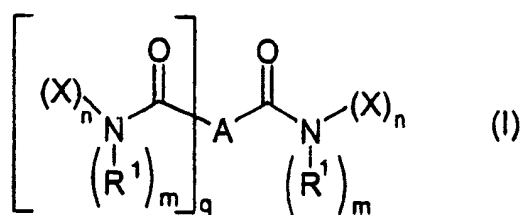
[54] 发明名称

树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物，包括一种热固性的至少双官能的酸性预聚物(A)，和式 I 化合物，其中 A 是一至四价的、具有 1-60 个碳原子的饱和或不饱和的烷基，一至四价芳基，具有 1-4 个碳原子的单或二烷基氨基，具有 2-4 个碳原子的亚烯基，具有 1-4 个碳原子的羧基亚烷基或烷氧基羰基亚烷基，n 是 1 或 2，m 是 2-n，q 是 1-3 的整数，R¹ 是氢、具有 1-5 个碳原子的烷基或具有 1-5 个碳原子的羟烷基，X 是式(α)基团，其中 R³ 和 R⁴ 相同或不同，并且每个基团独立地是氢或具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基或羟烷基，或 R³ 和 R⁴ 与它们连接的碳原子一起形成一个脂环。所述组合物适于生产印刷电路板。

1. 一种组合物，包括一种热固性的至少双官能的酸性预聚物 (A)，它另外包括式 I 化合物



其中

A 是一至四价的、具有 1-60 个碳原子的饱和或不饱和的烷基，一至四价芳基，具有 1-4 个碳原子的单或二烷基氨基，具有 2-4 个碳原子的亚烯基，在亚烷基中具有 1-4 个碳原子的羧基亚烷基或烷氧基羰基亚烷基，

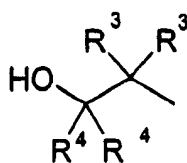
n 是 1 或 2，

m 是 2-n，

q 是 0-3 的整数，

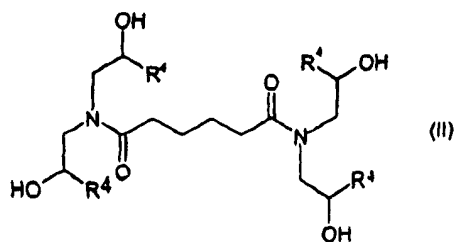
R¹ 是氢、具有 1-5 个碳原子的烷基或具有 1-5 个碳原子的羟烷基，

X 是下式的基团



其中 R³ 和 R⁴ 相同或不同，并且每个基团分别独立地是氢，或具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基或羟烷基，或 R³ 和 R⁴ 与它们连接的碳原子一起形成一个脂环。

2. 根据权利要求 1 的组合物，包括作为式 I 化合物的式 II 化合物



其中在每种情况下 R^4 是氢或甲基。

3. 根据前面任何一项权利要求的组合物，其中所述酸性预聚物 (A) 既是可光固化的又是热固性的。

4. 根据权利要求 1-2 中任何一项权利要求的组合物，它另外包括可光固化的预聚物 (B)。

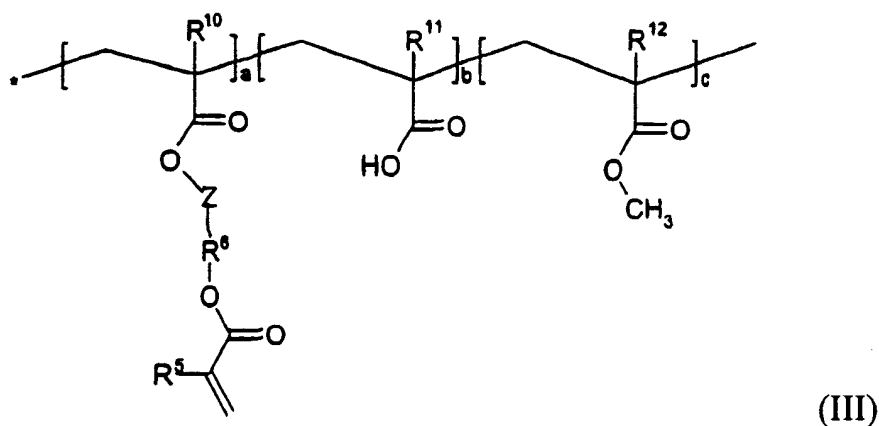
5. 根据权利要求 1-2 中任何一项权利要求的组合物，它另外包括光聚合引发剂。

6. 根据权利要求 1-2 中任何一项权利要求的组合物，它另外包括填料。

7. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中在式 II 的化合物中， R^4 在每种情况下都是氢。

8. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中在式 II 的化合物中， R^4 在每种情况下都是甲基。

9. 根据权利要求 1-2 中任何一项权利要求的组合物，其中所述酸性预聚物 (A) 是式 III 的预聚物



其中

R^5 是氢或甲基,

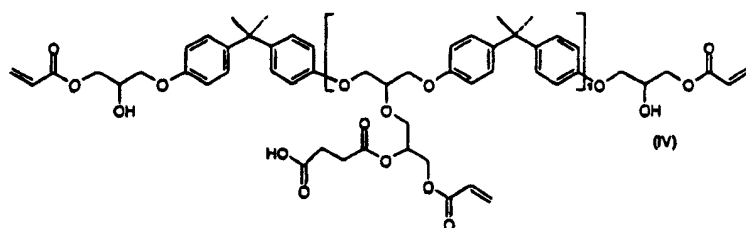
R^6 是具有1-14个碳原子的直链或支链亚烷基链,

R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 彼此独立地是氢或甲基,

Z 是一个直键或具有 5-10 个碳原子的亚环烷基,

a 和 b 是 1-10 的整数, c 是 0-10 的整数。

10. 根据权利要求 1-2 中任何一项权利要求的组合物, 其中所述酸性预聚物(A)是通过式 IV 的预聚物与二羧酸酐反应制备的。



其中 s 是 1-20 的整数, 并且

所述的酸性预聚物(A)既能在加热下固化也能在曝光下固化。

11. 根据权利要求 1-2 中任何一项权利要求的组合物, 它另外包括远萼弹性体和/或具有核心和壳层的颗粒材料, 核心包括硅树脂, 壳层包括丙烯酸树脂。

12. 一种印刷电路, 它具有至少一层从前述任何一项权利要求的组合物制备的层。

13. 根据权利要求 12 的印刷电路, 它是电路板。

14. 一种包括两个组件 A 和 B 的包装单元, 包括权利要求 1-11 中任何一项的组合物, 其中组件 A 包括式 I 化合物, 并且组件 B 包括该热固性的至少双官能的酸性预聚物(A)和任选的可光固化的预聚物(B)、光聚合引发剂和/或填料。

15. 根据权利要求 1-11 中任何一项权利要求的组合物的用途, 作为电路板生产中的光刻胶。

树脂组合物

本发明涉及一种树脂组合物和印刷电路，印刷电路中任选含有由
5 这种树脂组合物产生的光致结构层。

在印刷电路的制造中，保护膜应用于印刷电路板以保护印刷电路，并在电气元件焊接到电路板上时防止焊接材料粘附在不希望的区域。对照明电路板日益增大的需求和对高密度电路的需求意味着组合物必须具有很好的粘合性质、化学稳定性和优良的电气性质。

10 传统的热固性和光聚合性组合物通常包括环氧化合物和光敏预聚物。如果将上述组合物在干燥和曝光后在碱性溶液中显影，则由于环氧化合物的存在，光敏预聚物的未曝光部分将更加难于溶解。此外，环氧化合物通常能够早在干燥步骤期间就与环氧化物固化剂发生化学反应，它使显影放慢并在铜表面形成不良的可显影层。

15 US-A-4,438,189公开了一种组合物，其包括含有至少两个末端乙烯型不饱和基团的化合物、固化剂、可光固化的预聚物和热固性化合物。

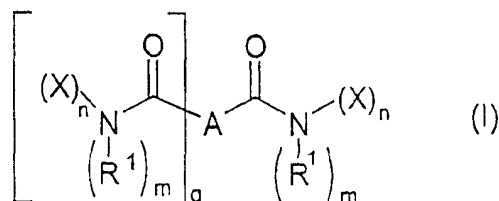
EP 0 323 563公开了一种树脂组合物，其包括光敏预聚物、光引发剂、光聚合性乙烯基单体和/或溶剂，以及一种精细粉状环氧化合物。
20 物。

W094/03545公开了一种用于金属和木材表面作为涂层材料的组合物，其包括具有游离羧酸的固化剂、具有 β -羟基烷基酰胺基的化合物和聚酯树脂。

现已惊奇地发现，如果含有酸基的热交联预聚物与N-羟基烷基取代的羧酰胺混合，可以实现显著的固化并因此具有良好的耐溶剂性，
25 并且可以基本上避免在干燥期间发生交联。人们惊奇地发现，这样的组合物在150℃以上的温度下极佳地交联从而形成耐溶剂层。

本发明涉及一种组合物，包括一种热固性的至少双官能的酸性预聚物(A)，它另外包括下式I的化合物。根据说明书，本发明的更有利的实施方式是显而易见的。
30

所述组合物包括式(I)所示化合物，

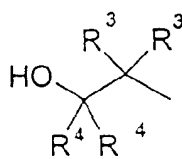


其中

A 是一至四价、饱和或不饱和的烷基，其具有 1-60 个，优选 1-20 个，尤其优选 2-10 个碳原子，例如：乙基、甲基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、二十烷基、三十烷基、四十烷基、五十烷基或六十烷基；一至四价芳基，例如苯基或萘基；具有 1-4 个碳原子的单或二烷基氨基；具有 2-4 个碳原子的单或二(羟烷基)氨基，例如，二甲胺、乙胺或羟乙胺；具有 2-4 个碳原子的一至四价烯基，例如乙烯基、1-甲基乙烯基、3-丁烯-1, 3-二基和 2-丙烯-1, 2-二基，羧基烷基或羧基烯基，例如 3-羧基-2-丙烯基，具有 1-4 个碳原子的烷氧基羰基烷基或烷氧基羰基烯基，如 3-甲氧羰基-2-丙烯基，

R¹ 是氢、具有 1-5 个碳原子的烷基或羟烷基(例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或戊基、2-羟基乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3-羟基丁基或 2-羟基-2-甲基丙基)，并且 n 是 1 或 2，m 是 2-n，并且 q 是 0-3 的整数，

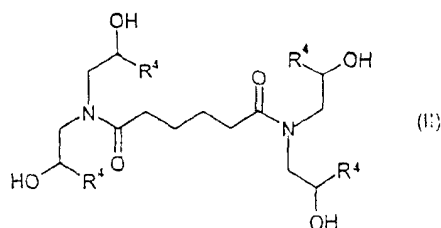
X 是下式的基团



其中 R³ 和 R⁴ 相同或不同，并且每个基团独立地是氢或具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基，或 R³ 和 R⁴ 与它们连接的碳原子一起形成一个脂环(例如环戊基或环己基)，或是具有 1-5 个碳原子的羟烷基(羟甲基和 1-羟基乙基)。

尤其优选 n 是 2，m 是 0。A 优选是 C₂-C₁₀ 的亚烷基并尤其优选 C₂-C₈ 的亚烷基，其可以是直链或支链的。

根据本发明的组合物尤其优选包含式 II 的化合物，



其中 R^4 定义如上并优选为氢或甲基。这些化合物在 120℃ 时是固体，并在 150℃ 以上成为液体。

在进一步优选的实施方式中，式 I 化合物是在 25℃ 粘度为 1000-10000mPa-s 的液态二至四官能化合物。尤其优选 Primid V 40-30。

在加热条件下可固化的至少二官能的酸性预聚物 (A) 优选选自丙烯酸酯树脂、聚氨酯树脂、氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、聚亚苯基树脂、聚酰亚胺树脂及其混合物。

本发明的组合物，基于含有两种组分的组合物的总重量，优选含有 3-50 重量%，尤其优选 5-35 重量%，特别优选 8-20 重量%的式 I 化合物，和 97-50 重量%，尤其优选 95-65 重量%，特别优选 92-80 重量%的可固化的至少双功能的酸性预聚物 (A)。

在尤其优选的实施方式中，根据本发明的组合物包括酸性预聚物 (A)，其既是可光固化的又是热固性。其优选选自：

具有酸值 40-250mg KOH/g 的可光固化和热固性酸性预聚物，可以通过含不饱和羧基的聚合物或共聚物与含有脂环族环氧基的化合物反应得到；

可光固化的和热固性酸性预聚物，可以通过用 α , β 不饱和羧酸完全酯化环氧树脂的环氧基，然后所得产物与饱和或不饱和羧酸酐进行反应得到；

可光固化的和热固性酸性预聚物，可以通过双酚 A 型环氧化合物与环氧氯丙烷反应形成缩水甘油化 (post-glycidylated) 的环氧化合物，随后用 α , β 不饱和羧酸完全酯化缩水甘油化 (post-glycidylated) 的环氧化合物的环氧基，然后所得产物与饱和或不饱和羧酸酐进行随后的反应得到；和

光固化和热固性酸性预聚物，可以通过双酚 A 型环氧化合物与表

氯醇反应形成缩水甘油基化后 (post-glycidylated) 的环氧化合物, 将缩水甘油基化后的环氧化合物与酚醛清漆环氧化合物混合, 随后用 α, β 不饱和羧酸完全酯化该混合物, 然后所得产物与饱和或不饱和羧酸酐进行反应得到。

- 5 这些可光固化的和热固性酸性预聚物 (A) 可以单独或作为混合物用在本发明的组合物中。

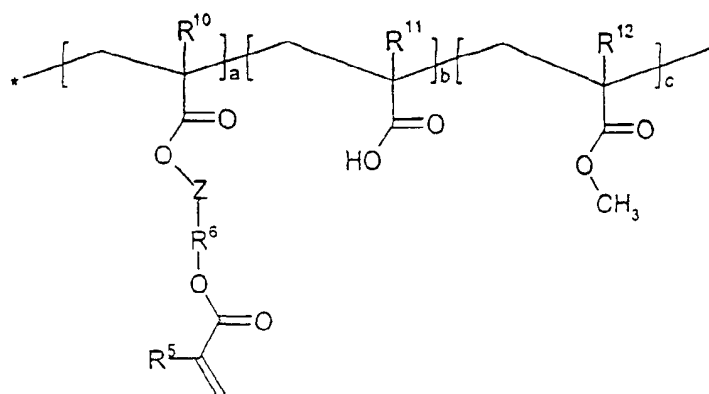
上述不饱和一元酸共聚物树脂可以通过乙烯型不饱和羧酸, 例如 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸 2-羧乙基酯、(甲基) 丙烯酸 2-羧丙基酯、马来酸酐等, 与至少一种选自 (甲基) 丙烯酸酯, 例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基) 丙烯酸十八烷基酯、(甲基) 丙烯酸羟乙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丙基酯等; 乙烯基芳族化合物, 例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯等; 类酰胺不饱和化合物, 例如 (甲基) 丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等; 聚烯烃化合物, 丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等; 以及其它化合物, 例如 (甲基) 丙烯腈、甲基异丙烯基酮、乙酸乙烯基酯, Beoba 单体 (壳牌化的产品)、丙酸乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯等的单体共聚合获得。不饱和共聚物的酸值优选为 30-260mg KOH/g。

- 20 含有脂环族环氧基的不饱和化合物是在一个分子中具有能够自由基聚合的不饱和基团和脂环族环氧基的化合物。含有脂环族环氧基的不饱和化合物是通过作为主要单体成分的含有脂肪族环氧基的不饱和单体, 与上述不饱和一元酸共聚物树脂单体, 例如 (甲基) 丙烯酸酯、乙烯基芳香族化合物等中的至少一种共聚和而制得的。

- 25 为了从含有脂环族环氧基的不饱和树脂和含有酸基的不饱和化合物制备可辐射固化和可光固化的酸性预聚物, 使含有脂环族环氧基的不饱和树脂在惰性有机溶剂中的溶液与含有酸基的不饱和化合物在 20-110℃ 的温度下反应 1-7 小时。

- 30 如此得到的可辐射固化和可光固化的含酸的预聚物, 在每 1000 分子量单元中具有 0.2-4.0, 优选 0.7-3.5 个双键, 并且具有 1000-100000g/mol, 优选 3000-20000g/mol 的平均分子量。

下面通式 (III) 表示可光固化的和热固性酸性预聚物 (A)



其尤其优选存在于根据本发明的组合物中，其中

R^5 是氢或甲基，

- 5 R^6 是具有 1-14 个碳原子的二价脂肪族饱和烃基，特别是直链或支链亚烷基链，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、四亚甲基、乙基亚乙基、五亚甲基或六亚甲基，或亚苯基，

R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 彼此独立地是氢或甲基，

Z 是一个直键或具有 5-10 个碳原子的二价环烷烃，

- 10 a 和 b 是 1-10 的数，c 是 0-10 的数。

在根据本发明的树脂组合物中，比值 a:b:c 优选为 5:3:2。酸值优选为 60-90mg KOH/g，因为在此范围组合物最稳定并具有最好的性质。分子量优选为 400-6000g/mol。

- 15 为了从含有酸基的丙烯酸树脂和含有脂肪族环氧基的不饱和化合物制备热固性和可光固化的酸性预聚物，例如可以使具有酸基的丙烯酸树脂在惰性有机溶剂（醇、酯、芳香烃等）中的溶液，与含有脂肪族环氧基不饱和化合物在 20-120℃ 下反应 1-5 小时。

- 20 酸性预聚物优选在每 100g/mol 分子量中包括 0.2-4.0，尤其优选 0.7-3.7 个双键。如果双键的数目在此范围内，可以达到充分的固化并且对于基底的胶粘性质和耐水性是理想的。

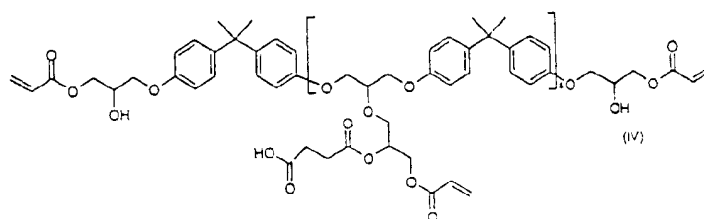
可光固化的和热固性酸性预聚物优选具有 1000-100000g/mol，尤其优选 3000-70000g/mol 的平均分子量。具有这种分子量，则含酸的可光固化的预聚物由于其粘性而易于使用。

- 25 可光固化的和热固性酸性预聚物的酸值优选最高达 120mg KOH/g，因此根据本发明的组合物具有良好的防水性。

或者,可光固化的和热固性酸性预聚物,其可通过含有脂环族环氧基的乙烯基树脂和含有酸基的不饱和化合物反应得到,也可存在于根据本发明的组合物中。

上述可光固化的和热固性的树脂可以单独或混合存在于根据本发明的组合物中。

在进一步的优选实施方式中,根据本发明的组合物包括,作为热固性和辐射固化的酸性预聚物(A)的式(IV)的预聚物,其已经与二羧酸酐,例如邻苯二酸酐发生反应,



其中 s 是 1-20 的整数。

根据本发明的制剂可以包括仅仅是可光固化的预聚物(B)。

根据本发明的组合物具有极好的感光性。式 I 的化合物不会不利地影响显影过程,并且不会发生胶凝。因此,根据本发明的组合物可以快速地显影。在随后的加热步骤中,将式 I 的化合物熔化(除非它已经以液态存在),并与可光固化的和热固性的含酸预聚物反应。这样形成了一个层,例如用于电路板的耐焊掩膜,其满足上述要求。

在进一步的优选实施方式中,根据本发明的制剂,其另外包括远整弹性体和/或具有核心和壳层的颗粒材料,核心包括有机硅树脂,壳层包括丙烯酸树脂。远整弹性体在其分子的一端具有至少一个伯羟基,在分子的另一端具有至少一个环氧化聚异戊二烯基。尤其优选的远整弹性体是克拉通(Kraton)液态 EKP-207 聚合物。尤其优选的具有核心和壳层的颗粒材料是 Silicone Core Shell(Wacker AG, Germany)。使用上述制剂生产的层非常耐快速的温度变化。

优选将作为光可聚合乙烯系单体和/或有机溶剂的稀释剂加入到根据本发明的组合物中。

可光聚合的乙烯基单体优选选自丙烯酸羟烷基酯,例如丙烯酸 2-羟乙基酯、丙烯酸 2-羟丁基酯等;二醇(例如乙二醇、甲氧基四甘醇、

聚乙二醇、丙二醇等)的单或二丙烯酸酯,例如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯等;丙烯酰胺,例如N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、二丙烯酰胺基丙氧基乙烷,甲基丙烯酸二(甲基丙烯酰胺基)乙基酯、N-[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺等;丙烯酸氨基烷基酯,例如丙烯酸N,N-二甲氨基乙基酯等;多元醇(例如己烷三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、异氰脲酸三羟乙基酯等)的多价丙烯酸酯及其环氧乙烷加成物或环氧丙烷加成物;苯氧基丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯和这些酚的环氧乙烷加成物或环氧丙烷加合物的丙烯酸酯;缩水甘油醚,例如甘油基二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三缩水甘油基异氰脲酸酯等的丙烯酸酯;三聚氰氨丙烯酸酯;和上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯;等等。

有机溶剂优选选自酮,例如甲乙酮和环己酮等;芳香烃,例如甲苯、二甲苯、四甲苯等;乙二醇醚,例如甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二缩丙二醇单乙醚、三缩乙二醇单乙醚等;酯,例如醋酸乙酯、醋酸丁酯和上述乙二醇醚的醋酸酯等;醇,例如乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等;脂肪族烃,例如辛烷、癸烷等;以及石油溶剂,例如石油醚、石脑油、氢化石脑油、石脑溶剂等。这些有机溶剂用于降低根据本发明组合物的粘度,其导致组合物应用性质的改进。

稀释剂可以单独使用,也可以多种稀释剂混合使用。根据本发明的组合物,有利地含有最高占本发明组合物的总重量的15重量%的稀释剂。

通过添加可光聚合的乙烯系单体作为稀释剂,不仅粘度降低同时光聚合速度也增加。

如果组合物通过紫外线照射固化,则也可以将光聚合引发剂添加到根据本发明的组合物中。光聚合引发剂的典型实例是安息香和安息香烷基醚,例如安息香、苯偶酰、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香正丙醚、安息香正丁醚、安息香异丙醚等;二苯甲酮类,例如二苯甲酮、对甲基二苯甲酮、米蚩酮、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮等;乙酰苯类,例如乙酰苯、2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、2,2-二乙氧基-2-苯基乙酰苯、1,1-二氯乙酰苯、

1-羟基环己基苯基酮、2-甲基[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、N,N-二甲氨基乙酰苯等；噻吨酮和喹吨酮，例如2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等；蒽醌类，例如蒽醌、氯代蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌、2-氨基蒽醌等；缩酮，例如苯乙酮二甲基缩酮、苄基二甲基缩酮等；安息香酯，例如4-二甲氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸2-(二甲氨基)乙基酯、对二甲氨基苯甲酸乙酯等；二硫二苯、2-硝基苄、丁基偶姻(butyloin)、茴香偶姻乙醚、偶氮二异丁腈、二硫化四甲基秋兰姆等。这些化合物可以单独或混合用于根据本发明的组合物。

基于本发明的组合物，光聚合引发剂优选以0.1-10重量%的量存在。

根据本发明的组合物还可以包括无机和/或有机填料，以提高层的粘合性质和硬度。无机填料优选选自硫酸钡、钛酸钡、粉状硅石、精细粉状硅石、无定形硅石、滑石、白垩、碳酸镁、碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、云母粉等。基于本发明的组合物，本发明的组合物含有最高达40重量%，优选5-30重量%的无机填料。

根据本发明的组合物还可以含有添加剂，例如着色剂、增稠剂、防沫剂、均化剂、热聚合抑制剂或抗氧化剂。合适的着色剂是酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄、结晶紫、钛白、炭黑、炭黑等。可用的热聚合抑制剂是对苯二酚、对苯二酚单甲醚、叔丁基邻苯二酚、焦培酚、吩噻嗪等。合适的增稠剂是，例如orbene、有机皂土、蒙脱土等。合适的防沫剂是，例如氟硅酮类似物、氟化物类或聚合物类防沫剂。

在包括例如阻焊掩膜层的电路板的制造中，先给印刷电路板涂敷根据本发明的组合物，然后干燥以蒸发稀释剂形成涂层(60-90℃，15-60分钟)。然后涂层优选借助于压花负像遮片进行选择性地曝光。曝光后，涂层在显影液中显影，以除去涂层的未曝光部分。最后，涂层在加热下进行二次固化，这样在电路板上得到了作为保护层的耐焊掩膜。二次固化的加热处理可以在100-160℃，优选在130-180℃进行。

包括使用本发明的制剂制备的涂层的电子器件在很长时间内稳定。包括至少一层使用本发明组合物生产的涂层的单层或多层电路板是尤其优选的。

根据本发明的制剂优选以包括组件 A 和组件 B 的一组出售。那些在一起进行反应的组分被分离开，这样组件 A 包含式 I 化合物，并且组件 B 包含其它成分，例如热固性的含酸预聚物和任选的可光固化的含酸预聚物、光聚合引发剂和/或填料。

5 以下实施例更详细地说明本发明。份是重量份。

实施例 1：可光固化的含酸预聚物

将由 20 份甲基丙烯酸甲酯、20 份苯乙烯、25 份丙烯酸甲酯、15 份甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、20 份丙烯酸和 5 份偶氮二异丁腈组成的混
10 合物，在氮气保护下 3 个小时内滴加到最初引入到反应器中的 60 份丁基溶纤剂中。滴加后，得到的混合物再反应 1 小时。之后，将由 1 份偶氮双(二甲基戊腈)和 7 份丁基溶纤剂组成的混合物在一个小时内加入，并且使所得到的混合物接着反应 5 小时。这样形成的树脂具有高酸值(150)。加入 25 份具有脂环族环氧基的不饱和树脂和 0.06 份对苯
15 二酚后，使所得混合物在加入空气的条件下，于 80℃ 反应 5 小时。如此得到的可光固化的预聚物的酸值为 60，并且平均分子量为 10000g/mol。

实施例 2

环氧树脂侧链的缩水甘油化可以通过所述已知方法进行，例如在
20 JP-A-8-134390 中公开的方法。将 100 份双酚 A 型树脂(Vantico 生产的 GT7004；软化温度 101℃，环氧当量 = 7301，平均分子量 1460，平均 $n = 3.9$)溶于 171 份表氯醇和 116 份二甲基亚砷的混合物。在 70℃，100 分钟内向此溶液中滴加 15 份 98.5% 的氢氧化钠。滴加后，在 70℃ 进行反应 3 小时。然后在减压下，未反应的过量环氧氯丙烷和二甲基
25 亚砷的主要部分被馏出。将被二甲基亚砷和作为副产物形成的盐污染的反应产物溶于 187.5 份的甲基异丁基酮。向此溶液中加入 1.8 份 30% 的氢氧化钠，在 70℃ 进行反应 1 小时。反应后，用 50 份水洗涤反应混合物。有机相与水相分离后，从有机相中馏出异丁酮，从而得到 81.2 份环氧当量为 305、软化温度为 83℃ 的环氧树脂。在该环氧树脂中，
30 3.9mol 醇 OH 中的 3.5mol 被环氧化。

实施例 3

在具有搅拌器和冷凝器的三颈烧瓶中，将 1.09 份环氧当量为 215

的甲酚酚醛清漆型环氧树脂 (Tohto Kasei AG 生产的 JDCN-702) 在 90-100℃ 的温度边搅拌边加热和熔融。然后加入 390 份丙烯酸、1 份对苯二酚和 2 份苄基二甲胺。在搅拌下把混合物加热到 110-115℃ 并反应 12 小时。然后将所得溶液冷却至室温。得到的产物酚醛清漆型环
5 氧化合物, 其中丙烯酸已经被完全酯化, 酸值为 3mg KOH/g。将 450 份这种产物与 125 份醋酸乙基卡必醇酯和 125 份 Solvesso # 150 一起加入反应器, 并在 70-80℃ 搅拌以形成均匀溶液。然后使 1 羟基当量的所得溶液与 0.5mol 四氢化邻苯二甲酸酐反应。得到了酸值为 58mg KOH/g 的酸酐溶液。

10 根据表 1 中的比例配制组合物。数值以百分重量表示。初始简单混合配料之后, 得到的制剂在三辊滚轧机中捏合两次。每种制剂中颗粒的尺寸分布用细度计 (grindometer) (Erichsen Co. 生产) 测量。这样得到的颗粒小于 16 微米。

给电路板的所有表面区域涂敷组合物, 并在 80℃ 下的空气循环箱
15 内干燥 20 分钟。干燥后将所得到的涂层暴露于光线进行显影, 最后加热固化以得到耐焊图案。

热冷循环耐性

每种制剂通过光掩膜曝光于波长 365nm、剂量为 200-400mJ/cm² (使用 Oak Seisakusho AG 生产的积分光能测定仪) 的紫外线下。显影在喷
20 淋压力 (spray pressure) 为 2kg/cm², 在弱碱性显影水溶液下进行 60 秒。显影测试台位于提供温度变化的装置中。温度在 -55℃ 和 125℃ 间交替变化, 在每种情况下保持温度 15 分钟。术语循环用在从 55℃ 到 125℃ (或反之) 的温度变化完成时。50 次循环后检查新的裂缝。一旦发现裂缝, 就结束测试。

25 感光度测试

每个测试板在波长 365nm, 剂量 300 mJ/cm²、400 mJ/cm²、450mJ/cm² (使用 Oak Seisakusho AG 生产的积分光能测定仪 (integral actinometer)) 的紫外线下曝光。然后在温和的喷淋压力为 2kg/cm²
30 下, 用弱碱性水溶液显影 60 秒, 这样形成的薄膜的状态通过视觉检验和根据以下标准评估:

Q: 无可见变化

R: 轻微可见变化

S: 轻微可见表面变化

T: 薄膜裂开

显影测试

- 5 测试板是通过光掩膜, 将涂敷测试板曝光在波长 365nm、放射剂量 200-400mJ/cm² (使用 Oak Seisakusho AG 生产的积分光能测定仪) 的紫外线下制备的。在对比实施例中, 曝光是在剂量 200-750mJ/cm² 下进行。显影是在喷淋压力为 2kg/cm² 下, 在弱碱性水溶液中 20、40 或 60 秒完成的。显影后, 通过视觉检验和根据以下标准评估未曝光层的除去:

10 Q: 达到完全显影

R: 在表面上存在未显影材料的薄层

S: 未显影的材料分布在整个测试板上

T: 几乎未进行显影

粘附力测试(根据 DIN 53151)

- 15 使测试板通过光掩膜, 在波长 365nm、剂量 200-400mJ/cm² (使用 Oak Seisakusho AG 生产的积分光能测定仪) 的紫外线下曝光。在对比实施例中, 曝光是在剂量 200-750mJ/cm² 进行的。显影是在喷淋压力为 2kg/cm² 下, 在弱碱性水溶液中 60 秒完成。显影测试板在不同情况下二次固化。这样得到的每个测试板进行交叉阴影线测试并以玻璃纸
- 20 胶带进行剥离试验。通过视觉检验和根据以下标准评估测试板:

Q: 100/100 无可见剥落

R: 在交叉阴影线中有 100/100 轻微剥落

S: 50/100-90/100 中度粘附

T: 0/100-50/100 弱粘附

- 25 铅笔硬度测试

通过 JISK5400 方法, 使用与粘附力测试中相同的测试板在 1kg 负载下进行硬度测试。

耐酸试验

- 30 在 20℃ 下, 使用与粘附力测试中相同的测试板, 将其置于 10% (V/V) 的硫酸水溶液中 30 分钟。基于剥落和粘附评估耐酸性:

Q: 无可见变化

R: 轻微可见变化

S: 相当大的可见变化

T: 作为溶胀的结果, 可以看到薄膜的溶胀或剥落。

耐碱试验

- 除了用 10% 氢氧化钠水溶液代替硫酸水溶液外, 测试和评价的进行
- 5 类似于耐酸试验。

耐溶剂性

除了用丙酮代替硫酸水溶液外, 测试和评价的进行类似于耐酸试验。

敷金属稳定性测试(Ni/Au 稳定性)

- 10 使用的电镀液是 Aotolonex Cl(美国 Cellex 公司生产的电镀液)。使用的测试板与粘附力测试中使用的相同。在 30℃ 的液体温度和 1A/dm² 的电流密度下镀金属 9 分钟, 以涂敷厚度为 1.5 μm 的金。通过与耐酸试验中的相同的标准评价薄膜状况。

耐焊试验

- 15 根据 JISC6481 中公开的测试方法, 将粘附力测试中所用的测试板在 260℃ 下浸于浴中 10 秒钟(一侧一次, 另一侧 3 次)。根据与耐酸试验中的相同的标准评估薄膜状况。

灵敏度

- 样品的薄膜在波长 365nm、剂量 200-400mJ/cm²(使用 Oak
- 20 Seisakusho AG 生产的积分光能测定仪)的紫外线下曝光, 然后在喷淋压力(spray pressure)为 2kg/cm²下, 在弱碱性水溶液中显影 60 秒。显影后, 通过视觉核查薄膜。使用的光掩膜是梯级式小表, 由 Stoffer 公司生产。对于这样得到的测试板, 评价了干燥后的粘性/干度、感光性、显影能力(显影后薄膜的状况)、最终固化后的揉曲性、冷/热稳定性、
- 25 粘附力、薄膜硬度、耐酸性、耐碱性、耐溶剂性、镀金属稳定性、耐焊接热性、耐熔性、绝缘强度、潮湿情况下的绝缘强度、溶解、吸水性和灵敏度。结果列于表 2 中。对比实施例的测试板在 750mJ/cm² 曝光, 由于抗蚀剂的表面被破坏, 其特性不能与在 300mJ/cm² 曝光时的相比。

- 30 混合后制剂的稳定性

混合组合物的组分。组分进行初始简单混合后, 将每种制剂在三辊磨中捏合两次。在 40℃ 下储存制剂。每天检查制剂的稳定性。

涂敷后的稳定性

将制剂如上所述施加到电路板的表面。涂敷后的电路板不经进一步处理而直接储存并在以后进行进一步处理。

5 表 1: 制剂

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8
根据实施例1的树脂	40.6			24.13		44.04		
根据实施例2的树脂		40.88			43.77		44.26	
根据实施例3的树脂			39.34	14.67				39.78
Irgacure [®] 907	6.83	6.84	6.90	7.02	6.18	6.22	6.25	8.93
Quantacure [®] ITX	0.97	0.97	0.39	0.39	1.05	1.06		0.40
Sartomer [®] 351			2.93	3.04				2.96
Sartomer [®] 399	9.95	10.03	8.16	8.46	7.15	6.44	10.85	8.25
硫酸钡	24.38	23.12	25.62	25.26	24.97	33.36	25.26	25.89
Flowlen AC 303	0.31	0.31	-	-	0.33	0.34	0.34	
TSA 750 S [®]	-	-	2.02	1.99				
Disperbyl [®] 170	0.08	0.08	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09
Phthalocyanine green	0.44	0.44	0.54	0.56	0.48	0.48	0.48	0.54
Primid XL 552	6.81	6.04	5.39	6.06	6.47			
Primid [®] V 40-30						5.90	5.42	4.35
具有核心和壳层 (硅氧烷心壳) 的特别材料					5.02			
Kraton L 207					1.50			

表 2: 性质比较

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8
显影能力	Q	Q	Q	Q	Q	Q	R	Q
感光性	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
交叉阴影线测试 中粘附力	0	0	0	0	0	4	0	4
铅笔硬度	6H	6H	6H	6H	4H	5H	7H	6H
冲压性能	中等	中等	良好	中等	良好	差	中等	差
耐酸性	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
耐碱性	Q	Q	Q	Q	Q	T	S	S
耐溶剂性	R	R	R	R	R	S	S	S
耐焊接性	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
稳定性	R	Q	Q	R	Q	T	T	T
耐热/冷循环数 -55°C / 15 min + 165°C / 15 min	< 50 个循环	< 50 个循环	< 50 个循环	< 50 个循环	>700 个循环	< 50 个循环	< 50 个循环	< 50 个循环
涂敷后保持时间	>7d	>7d	>7d	>7d	>7d	>7d	>1d	>7d
40℃稳定性	>12W	>12W	>12W	>12W	>12W	>12W	<1d	>12 W