

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70663

(P2010-70663A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 59/16 (2006.01)	C O 8 G 59/16	2 H O 2 5
C O 8 F 290/00 (2006.01)	C O 8 F 290/00	4 J O 3 6
G O 3 F 7/032 (2006.01)	G O 3 F 7/032 5 O 1	4 J 1 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-240305 (P2008-240305)	(71) 出願人	000166683
(22) 出願日	平成20年9月19日 (2008.9.19)		互応化学工業株式会社
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
		(74) 代理人	100095670
			弁理士 小林 良平
		(74) 代理人	100155228
			弁理士 市岡 牧子
		(72) 発明者	小檜山 登
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
			化学工業株式会社内
		(72) 発明者	池上 幸一
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
			化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボキシル基含有化合物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】保存安定性に優れ、また現像性、硬度、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可撓性等の特性を十分に満足する優れた硬化膜が得られる光及び／又は熱硬化性化合物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】本発明は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(b)を0.3～0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2～5モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(f)を0.0～5.0モルの割合で反応させて得られる酸価18～180mg KOH/gの反応生成物(g)の2級アルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物(h)を反応させて得られる酸価40～200mg KOH/gのカルボキシル基含有化合物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b) を 0.3 ~ 0.9 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、多塩基酸 (d) を 0.2 ~ 5 モルの割合で反応させ、さらに得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (f) を 0.0 ~ 5.0 モルの割合で反応させて得られる酸価 18 ~ 180 mg KOH / g の反応生成物 (g) の 2 級のアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物 (h) を反応させて得られる酸価 40 ~ 200 mg KOH / g のカルボキシル基含有化合物。

10

【請求項 2】

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

【請求項 3】

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

【請求項 4】

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

20

【請求項 5】

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

【請求項 6】

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

【請求項 7】

前記多塩基酸 (d) がマロン酸又はマロン酸と他の二塩基酸との混合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のカルボキシル基含有化合物。

30

【請求項 8】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) がノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のカルボキシル基含有化合物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のカルボキシル基含有化合物の硬化物。

【請求項 10】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b) を 0.3 ~ 0.9 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、多塩基酸 (d) を 0.2 ~ 5 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (f) を 0.0 ~ 5.0 モルの割合で反応させて得られる酸価 18 ~ 180 mg KOH / g の反応生成物 (g) の 2 級のアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物 (h) を反応させて得られる酸価 40 ~ 200 mg KOH / g のカルボキシル基含有化合物を得る方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板のソルダーレジスト等の形成に使用される硬化性化合物に関し、特にカルボキシル基含有化合物及びその硬化物に関する。

50

【背景技術】

【0002】

現在、プリント配線板のソルダーレジストの形成に使用される硬化性化合物は、環境問題への配慮から、希アルカリ水溶液で現像ができる不飽和基及びカルボキシル基含有化合物が主流になっている。このような化合物としては、エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性化合物が一般的である。

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

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

【0003】

近年、エレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴いプリント配線板が高密度化されており、プリント配線板の高密度化に対応して、ソルダーレジストを形成する硬化性化合物の高性能化が要求されている。しかし、従来市販されている硬化性化合物は、現像性が十分でないためにソルダーレジストの極微細なパターンが得られない。また、従来の硬化性化合物を用いてソルダーレジストを形成した高密度化のプリント配線板は、高温及び高湿下での電気絶縁性が低い。さらに、従来の硬化性化合物を用いて形成されたソルダーレジストは十分な可撓性がないために、フレキシブルプリント配線板に適用できない。

【0004】

これらの問題のうち可撓性の問題を解決する硬化性化合物として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性の二級の水酸基に、エピハロヒドリンを反応させ、次いで得られた多官能エポキシ樹脂に、エポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸を反応させ、さらにエポキシ当量当たり0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸又はその無水物あるいはその両方を反応させて得られるカルボキシル基含有化合物が提案されている（特許文献3参照）。

また、特許文献4には、ノボラック型エポキシ樹脂及びゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物と、この混合物のエポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物と、上記混合物のエポキシ当量当たり0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸及び/又はその無水物とを反応させて得られるカルボキシル基含有化合物が開示されている。

【0005】

特許文献3や特許文献4のカルボキシル基含有化合物を用いてレジストを形成した高密度化プリント配線板は、可撓性に優れている。しかし、これらカルボキシル基含有化合物は、多官能エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に対するエチレン性不飽和カルボン酸の反応割合がある範囲内のときはゲル化したり、高分子化したりするため、十分な現像性が得られない。

即ち、特許文献3や特許文献4のカルボキシル基含有化合物は、多官能エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に、エポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸を反応させて得られる生成物に、エポキシ当量当たり、0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸及び/又はその無水物を反応させて得られるが、多塩基カルボン酸及び/又はその無水物の反応割合が上記範囲内のときに、多官能エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に対してエポキシ当量当たり1モル未満のエチレン性不飽和カルボン酸を反応させると、多塩基カルボン酸及び/又はその無水物が上記エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂の架橋剤として働き、ゲル化、又は高分子化して現像性が低下する。

10

20

30

40

50

【0006】

一方、このような高分子化を利用して硬化性組成物の塗膜のタック(粘着)フリー性を向上させる方法が提案されている(特許文献5参照)。タックフリー性は液状現像型レジストの重要な特性の一つであるが、アルカリ現像性と背反する特性である。そこで、特許文献5に開示された硬化性化合物では、ヒドロキシル基に多塩基酸及び/又は多塩基酸無水物を付加反応させることにより、硬化性組成物の塗膜のタックフリー性と現像性の両立を図っている。しかし、それでもなお、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応した十分な現像性は得られていない。

【0007】

また、可撓性、さらには電気絶縁性の問題を解決するために、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシドとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有化合物(特許文献6参照)、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシド又は環状カーボネートとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸及び飽和脂肪族モノカルボン酸及び/又は芳香族モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有化合物(特許文献7参照)等が提案されている。しかしながら、上記化合物は現像性に劣る。また、上記化合物を用いてレジストを形成したプリント配線板は、高温及び高湿下での電気絶縁性には優れているが、硬度が低い。

【特許文献1】特開昭61-243869号公報

【特許文献2】特開平5-32746号公報

【特許文献3】特開平11-65117号公報

【特許文献4】特開平9-5997号公報

【特許文献5】特開2004-067815号公報

【特許文献6】国際公開WO 02/024774 A1公報

【特許文献7】特開2005-91783号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記のような問題に鑑みなされたものであり、ゲル化することなく、現像性に優れ、また硬度、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可撓性等の特性を十分に満足する優れた硬化膜が得られる光及び/又は熱硬化性化合物及びその硬化物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために成された本発明に係るカルボキシル基含有化合物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(b)を0.3~0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2~5モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(f)を0.0~5.0モルの割合で反応させて得られる酸価18~180mg KOH/gの反応生成物(g)の2級のアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物(h)を反応させて得られる酸価40~200mg KOH/gであることを特徴とする。

【0010】

本発明の具体的な好適な態様によれば、モノカルボン酸(b)及びモノカルボン酸(f)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、モノカルボン酸(f)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、モノカルボン酸(f)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)及びモノカルボン酸(f)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)

）及び／又は（f）が不飽和基含有モノカルボン酸と不飽和基を含有しないモノカルボン酸の混合物であり、又は多塩基酸（d）がマロン酸又はマロン酸と他の二塩基酸との混合物であり、特に１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）がノボラック型エポキシ樹脂である。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、プリント配線板の高密度化に対応可能な化合物に要求される現像性を十分に満足し、且つ硬度、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可撓性などに優れた硬化膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【００１２】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ基にモノカルボン酸を部分的に付加反応させ、次いで残りのエポキシ基に多塩基酸を部分的又は全部に付加反応させ、次いで多塩基酸が部分的に付加されている場合には、残りのエポキシ基にモノカルボン酸を付加反応させ、最後に得られた反応生成物の２級のアアルコール性水酸基に、多塩基酸無水物を反応させることによって得られる硬化性化合物であるカルボキシル基含有化合物が、ゲル化することなく、現像性に優れ、また優れた硬度、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可撓性を持つ硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

20

【００１３】

すなわち、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）にモノカルボン酸（b）を部分的に付加させることによって、ゲル化させることなく、その反応生成物（c）のエポキシ基に多塩基酸（d）を付加させることができ、さらにモノカルボン酸（f）を残存するエポキシ基に付加させることができ、その結果、その後の２級のアアルコール性水酸基への多塩基酸無水物の反応を容易にさせることができる。

このようにして得られる本発明のカルボキシル基含有化合物は、優れた現像性を示し、また反応性にも優れるために、架橋密度の高い、優れた特性を持つ硬化物を与える。

【００１４】

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

30

【００１５】

以下、本発明に係る光及び／又は熱硬化性化合物について詳細に説明する。

本発明のカルボキシル基含有化合物は、前記したように、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、モノカルボン酸（b）を０．３～０．９モルの割合で反応させ、得られた反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、多塩基酸（d）を０．２～５モルの割合で反応させ、得られた反応生成物（e）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、モノカルボン酸（f）を０．０～５．０モルの割合で反応させて得られる酸価１８～１８０mg KOH / g の反応生成物（g）の２級のアアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物（h）を反応させて得られるが、各反応は、後述するような触媒を用い、溶媒中又は無溶媒下で容易に行なわれる。

40

【００１６】

１分子中に２個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート８２８、エピコート８３４、エピコート１００１、エピ

50

コート1004、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成(株)製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル(株)製のD.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128(何れも商品名)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成(株)製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル(株)製のD.E.R.542、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESB-400、ESB-700(何れも商品名)等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル(株)製のD.E.N.431、D.E.N.438、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成(株)製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬(株)製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESCN-195X、ESCN-220(何れも商品名)等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン製エピコート807、東都化成(株)製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004(何れも商品名)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成(株)製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000(何れも商品名)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート604、東都化成(株)製のエポトートYH-434、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシELM-120(何れも商品名)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業(株)製のセロキサイド2021(商品名)等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のYL-933、日本化薬(株)製のEPPN-501、EPPN-502(何れも商品名)等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のYL-6056、YX-4000、YL-6121(何れも商品名)等のビスフェノール型もしくはビスフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬(株)製のEBPS-200、旭電化工業(株)製のEPX-30、大日本インキ化学工業(株)製のEXA-1514(何れも商品名)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート157S(商品名)等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコートYL-931(商品名)等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学(株)製のTEPIC(商品名)等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂(株)製のブレンマーDGT(商品名)等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成(株)製のZX-1063(商品名)等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学(株)製のESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業(株)製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700(何れも商品名)等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製のHP-7200、HP-7200H(何れも商品名)等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂(株)製のCP-50S、CP-50M(何れも商品名)等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；1,5-ジヒドロキシナフタレンとビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂(国際公開WO 01/024774号公報)；エポキシ基の一部にケトン

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

【0017】

これらのエポキシ樹脂の中でも好ましいのは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有す

10

20

30

40

50

る樹脂であり、より好ましくは、ノボラック型エポキシ樹脂である。

【0018】

上記エポキシ樹脂(a)に、部分的にモノカルボン酸(b)を付加反応させるが、その際、重合禁止剤及び触媒を用いて溶媒中で反応を行うことが好ましく、反応温度は好ましくは50～150、より好ましくは70～120である。上記エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(b)を0.3～0.9モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.5～0.9モルである。モノカルボン酸(b)が0.3モル未満では、この後の反応でゲル化する。

【0019】

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

10

20

【0020】

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

30

【0021】

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

40

【0022】

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

【0023】

50

さらに、前記反応生成物(c)のエポキシ基に多塩基酸(d)を付加反応させるが、反応温度は、好ましくは50~150、より好ましくは70~120である。前記反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2~5.0モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.2~2.0モルである。多塩基酸(d)が5.0モルを超えると、多量の未反応の多塩基酸(d)が残り、最終生成物の硬化膜に悪影響を及ぼす。

【0024】

多塩基酸(d)の代表的なものとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの多塩基酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。これらの中でも、二塩基酸が好ましく、より好ましくは、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸であり、特に好ましくは、マロン酸、マロン酸と他の二塩基酸との混合物である。但し、前記反応生成物(c)のマロン酸と他の二塩基酸との混合物の反応において、(N1)マロン酸と他の二塩基酸は前記反応生成物(c)に同時に、又は、(N2)マロン酸と他の二塩基酸は時間差で前記反応生成物(c)に、反応させることができる。特に、(N2)の反応は、マロン酸と他の二塩基酸の反応容器への投入時間をずらすことでなされる。

10

20

【0025】

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

30

【0026】

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

【0027】

得られた反応生成物(g)の酸価は18~180mg KOH/gであるが、好ましくは30~150mg KOH/gである。反応生成物(g)の酸価が18~180mg KOH/gの範囲を外れると、最終生成物の特性が十分に得られない恐れがある。

40

【0028】

前記反応生成物(g)の2級のアルコール性水酸基に、多塩基酸無水物(h)を反応させて、本発明のカルボキシ基含有化合物が得られるが、この反応において、多塩基酸無水物(h)の使用量は、生成するカルボキシ基含有化合物の酸価が、40~200mg KOH/g、好ましくは40~150mg KOH/gとなるような付加量とする。反応は、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下で、通常、約50~150で行なう。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

50

【0029】

上記多塩基酸無水物(h)としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸等の脂環式二塩基酸無水物；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の脂肪族又は芳香族二塩基酸無水物、あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は芳香族四塩基酸二無水物が挙げられ、これらに限られるものではない。これらの多塩基酸無水物は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。これらの中でも、脂環式二塩基酸無水物が特に好ましい。

10

【0030】

本発明のカルボキシル基含有化合物の酸価は、40~200mg KOH/gであるが、未反応の多塩基酸(d)及びモノカルボン酸(f)が存在する場合には、固形分酸価は、カルボン酸全体として、200mg KOH/gを超える場合がある。しかし未反応のカルボン酸は、多量に含まれていなければ、本発明のカルボキシル基含有化合物の硬化膜に悪影響を及ぼさない。

【0031】

尚、本発明のカルボキシル基含有化合物のある一つの構造(これを構造1とする)に近い化合物を得ることは可能である。例えば、ノボラック型クレゾール樹脂のフェノール性水酸基に部分的にグリシジルメタクリレートに反応させ、得られた反応生成物の残りのフェノール性水酸基にグリシドールをフェノール性水酸基を残さないような量で反応させ、さらに得られた反応生成物の一級及び二級のアルコール性水酸基に酸無水物を反応させて得られる構造(これを構造2とする)である。しかし、構造1と構造2とは違いがある。つまり、ノボラック型クレゾール樹脂のフェノール性水酸基に部分的にグリシジルメタクリレートに反応させて得られた生成物の残りのフェノール性水酸基にグリシドールを反応させようとする、各フェノール性水酸基にグリシドール1分子ずつを付加させることはできない。即ち、フェノール性水酸基にグリシドール1分子が付加したところにさらに他のグリシドールが付加した構造も得られる。従って、一般的にはフェノール性水酸基にグリシドールをフェノール性水酸基を残さないように反応させるためには、フェノール性水酸基1当量に対して、グリシドールを1モルを超える割合で反応させる。その結果、構造1と構造2とは、異なる化合物となる。また、構造1は1級のアルコール性水酸基は存在しないが、構造2はグリシドール由来の1級のアルコール性水酸基が存在する又は存在する可能性が大きい。1級のアルコール性水酸基は電気特性を低下させる。従って、1級のアルコール性水酸基を有しない本発明のカルボキシル基含有化合物の硬化膜は、優れた電気特性を示す。

20

30

【0032】

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

40

【0033】

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノ

50

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

10

【0034】

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

20

【0035】

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

30

【実施例】

【0036】

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

40

実施例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN - 700 - 5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203 g / eq.）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート108部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸50.4部、メチルヒドロキノ0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105℃で7時間反応させた。その後、マレイン酸40.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート50部及びメチルヒドロキノ0.2部を加え95～105℃で4時間反応させ、エポキシ当量44636 g / eq.の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無

50

水フタル酸 30.4 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 33 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させて、不揮発分 63 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 116 mg KOH / g、であった。以下、この溶液を A - 1 と称す。得られたカルボキシル基含有化合物の IR スペクトルを図 1、ゲルクロマトグラムを図 2 にそれぞれ示す。

【0037】

実施例 2

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN - 700 - 5 (東都化成(株)製、エポキシ当量: 203 g / eq.) 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 108 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 50.4 部、メチルヒドロキノン 0.3 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 6 時間反応させた。その後、マレイン酸 40.6 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 50 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、エポキシ当量 55500 g / eq. の反応生成物を得た。次いで無水フタル酸 29.6 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 32 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させて、不揮発分 63 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 115 mg KOH / g、であった。以下、この溶液を A - 2 と称す。得られたカルボキシル基含有化合物の IR スペクトルを図 3、ゲルクロマトグラムを図 4 にそれぞれ示す。

【0038】

実施例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN - 700 - 5 (東都化成(株)製、エポキシ当量: 203 g / eq.) 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 108 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、酢酸 6 部、メチルヒドロキノン 0.3 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 6 時間反応させた。その後、マレイン酸 40.6 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 50 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、エポキシ当量 44115 g / eq. の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸 15.2 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 23 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させて、不揮発分 63 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 94 mg KOH / g であった。以下、この溶液を A - 3 と称す。得られたカルボキシル基含有化合物の IR スペクトルを図 5、ゲルクロマトグラムを図 6 にそれぞれ示す。

【0039】

実施例 4

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN - 700 - 5 (東都化成(株)製、エポキシ当量: 203 g / eq.) 159.5 部及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 828 (ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量: 186 g / eq.) 39.9 を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 107 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 50.4 部、メチルヒドロキノン 0.3 部及びトリフェニルホスフィン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 95 ~ 105 で 6 時間反応させた。その後、マレイン酸 40.6 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 79 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させ、エポキシ当量 48232 g / eq. の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸 15.2 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 9 部を加え 95 ~ 105 で 4 時間反応させて、不揮発分 61 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 107 mg KOH / g であった。以下、この溶液を A - 4 と称す。得られたカルボキ

シル基含有化合物のIRスペクトルを図7、ゲルクロマトグラムを図8にそれぞれ示す。

【0040】

実施例5

グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及びt-ブチルメタクリレートの共重合体溶液（ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、不揮発分50%、重量平均分子量5836、固形分のエポキシ当量：214g/eq.）428部、アクリル酸57.6部、メチルヒドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン0.5部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、空気を吹き込みながら95～105℃で10時間反応させた。その後、マレイン酸26.7部及びメチルヒドロキノン0.2部を加えて85～95℃で3時間反応させ、エポキシ当量29479g/eq.の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸30.4部を加え95～105℃で4時間反応させて、不揮発分61%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価101mg KOH/gであった。以下、この溶液をA-5と称す。得られたカルボキシル基含有化合物のIRスペクトルを図9、ゲルクロマトグラムを図10にそれぞれ示す。

10

【0041】

実施例6

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-10（東都化成（株）製、エポキシ当量：206.4g/eq.）206.4部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート113部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸57.6部、メチルヒドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105℃で10時間反応させた。次いで、マロン酸26部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート177部及びメチルヒドロキノン0.2部を加え95～105℃で6時間反応させ、エポキシ当量2520g/eq.の反応生成物を得た。さらに、マレイン酸13.9部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート13.9部を加え95～105℃で6時間反応させ、エポキシ当量21577g/eq.の反応生成物を得た。その後、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート45.6部を加え95～105℃で4時間反応させて、不揮発分50%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価132mg KOH/gであった。以下、この溶液をA-6と称す。得られたカルボキシル基含有化合物のIRスペクトルを図11、ゲルクロマトグラムを図12にそれぞれ示す。

20

30

【0042】

比較例1

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

40

【0043】

比較例2

ガス導入管、攪拌装置、冷却管、温度計、及びアルカリ金属水酸化物水溶液の連続滴下用の滴下ロートを備えた反応容器に、フェノール性水酸基当量80g/eq.の1,5-ジヒドロキシナフタレン224部とビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート828、エポキシ当量189g/eq.）1075部を仕込

50

み、窒素雰囲気下にて、撹拌下 110 で溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン 0.65 部を添加し、反応容器内の温度を 150 まで昇温し、温度を 150 で保持しながら、約 90 分間反応させ、エポキシ当量 452 g / 当量のエポキシ樹脂 (a) を得た。次にフラスコ内の温度を 40 まで冷却し、エピクロルヒドリン 1920 部、トルエン 1690 部、テトラメチルアンモニウムブロマイド 70 部を加え、撹拌下 45 まで昇温し保持した。その後、48 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 364 部を 60 分間かけて連続滴下し、その後、さらに 6 時間反応させた。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリン及びトルエンの大半を減圧蒸留して回収し、副生塩とトルエンを含む反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解させ水洗した。有機溶媒層と水層を分離後、有機溶媒層よりメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して留去し、エポキシ当量 277 g / eq. の多核エポキシ樹脂 (b) を得た。得られた多核エポキシ樹脂 (b) は、エポキシ当量から計算すると、エポキシ樹脂 (a) におけるアルコール性水酸基 1.98 個のうち約 1.59 個がエポキシ化されている。従って、アルコール性水酸基のエポキシ化率は約 80 % である。次に、多核エポキシ樹脂 (b) 277 部を撹拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 290 部を加え、加熱溶解し、メチルヒドロキノン 0.46 部と、トリフェニルホスフィン 1.38 部を加え、95 ~ 105 に加熱し、アクリル酸 72 部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら 4 時間反応させた。この反応生成物を、80 ~ 90 まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 129 部を加え、5 時間反応させ、不揮発分 62 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 100 mg KOH / g であった。以下、この溶液を B - 2 と称す。

10

20

【0044】

比較例 3

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置及び撹拌装置を備えたオートクレーブに、昭和高分子 (株) 製ノボラック型クレゾール樹脂 (商品名「ショーノール CRG 951」、フェノール性水酸基当量: 119.4 g / eq.) 119.4 部、水酸化カリウム 1.19 部、トルエン 119.4 部を仕込み、撹拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド 63.8 部を徐々に滴下し、125 ~ 132、0 ~ 4.8 kg / cm² で 16 時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に 89 % リン酸 1.56 部を添加混合し、水酸化カリウムを中和し、不揮発分 62.1 %、アルコール性水酸基当量が 182.2 g / eq. であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基 1 当量当りアルキレンオキシドが平均約 1.08 モル付加しているものであった。得られたノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液 293.0 部、アクリル酸 43.2 部、メタンスルホン酸 11.53 部、メチルヒドロキノン 0.18 部、トルエン 252.9 部を、撹拌機、温度計、空気吹き込み管を備えた反応容器に仕込み、空気を 10 ml / 分の速度で吹き込み、撹拌しながら、110 で 12 時間反応させた。反応により生成した水はトルエンとの共沸混合物として、12.6 部の水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を 15 % 水酸化ナトリウム水溶液 35.35 部で中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 149 部で置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート化合物溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート化合物溶液 332.5 部、トリフェニルホスフィン 1.22 部を、撹拌器、温度計、空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を 10 ml / 分の速度で吹き込み、撹拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物 60.8 部を徐々に加え、95 ~ 101 で 6 時間反応させ、不揮発分 65 % の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価 84 mg KOH / g であった。以下、この溶液を B - 3 と称す。

30

40

【0045】

硬化性化合物の評価

(1) 現像性

50

前記実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 の各溶液をバーコーターを用いて、 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚さになるように、パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を 80°C の熱風循環式乾燥炉で 30 分間乾燥し、1% の炭酸ナトリウム水溶液で 20 秒間、 2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、現像後の状態を目視判定した。

○：塗膜が除去された。

×：現像されない部分があった。

結果を表 1 に記す。

【表 1】

特性	実施例						比較例		
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3
(1)現像性	○	○	○	○	○	○	×	×	×

10

【0046】

光硬化性・熱硬化性組成物の調製及び各組成物の特性値

前記実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 の各溶液を表 2 に示す成分及び成分比で配合し、3 本ロールミルでそれぞれ混練して、光硬化性・熱硬化性組成物を調整した。

【表 2】

成分(質量部)	組成例						比較組成例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
A-1	159								
A-2		159							
A-3			159						
A-4				164					
A-5					164				
A-6						200			
B-1							154		
B-2								161	
B-3									154
イルガキュア-907	10	10	10	10	10	10	10	10	10
DETX	1	1	1	1	1	1	1	1	1
EAB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20
エポトートYDCN704P	41	41	34	38	36	41	36	36	30
RE306	19	19	16	18	17	19	17	17	14
メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコーンKS66	1	1	1	1	1	1	1	1	1
備考	イルガキュア-907： 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ プロパン-1(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) DETX：2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬(株)製) EAB：4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(保土谷化学工業(株)製) DPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリ トールヘキサアクリレートの混合物(日本化薬(株)製) エポトートYDCN704P：ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製) RE306：ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製) シリコーンKS66：シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製)								

【0047】

各組成物の特性値を表3に示す。

10

20

30

40

【表 3】

特性	組成例						比較組成例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	5H	4H	3H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(6)電気絶縁性	○	○	○	○	○	○	×	×	○
(7)可撓性	○	○	○	○	○	○	×	△	△

【0048】

各特性値は以下の方法で評価した。

【0049】

(2) 鉛筆硬度

前記組成例1～6及び比較組成例1～3の調整した各硬化性組成物を、スクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて30～40 μm の厚さになるように、パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた。そして、レジストパターンを有するネガフィルムを乾燥させた塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）オーク製作所製、型式HMW-680GW）を用いて、紫外線を照射した（露光量400 mJ/cm^2 ）。次いで1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、150 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥炉で60分間加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する評価基板について、JIS K 5400に準拠して、鉛筆硬度の試験を行なった。

【0050】

(3) 耐熱性

上記評価基板を、JIS C 6481の試験方法に従って、260 $^{\circ}\text{C}$ のはんだ浴へ10秒間浸漬を3回行ない、外観の変化を以下の基準で評価した。ポストフラックス（ロジン系）としては、JIS C 6481に従ったフラックスを使用した。

○：外観変化なし

：硬化膜の変色が認められるもの

×：硬化膜の浮き、剥れ、はんだ潜りあり

【0051】

(4) 耐酸性

上記評価基板を10容量%硫酸水溶液に20 $^{\circ}\text{C}$ で30分間浸漬し、取り出し、硬化膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：変化が認められないもの

：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

【0052】

(5) 耐アルカリ性

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

【 0 0 5 3 】

(6) 電気絶縁性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、I P C で定められたプリント回路基板（厚さ 1 . 6 m m ）の B パターンを用い、前記の方法にて硬化性組成物の塗布、硬化を行ない、得られた硬化膜の電気絶縁性を以下の基準にて評価した。

加湿条件：温度 1 2 1 、湿度 8 5 % R H 、印加電圧 5 V 、 1 0 0 時間。

測定条件：測定時間 6 0 秒、印加電圧 5 0 0 V 。

○：加湿後の絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上、銅のマイグレーションなし。

：加湿後の絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上、銅のマイグレーションあり。

×：加湿後の絶縁抵抗値 $10^8 \Omega$ 以下、銅のマイグレーションあり。

10

【 0 0 5 4 】

(7) 可撓性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、ポリエステルフィルムを用い、前記の方法にて硬化性組成物の塗布、硬化を行ない、その後ポリエステルフィルムから硬化塗膜をはがし、長さ 5 c m 、幅 2 c m の評価フィルムを得た。得られたフィルムを折り曲げ、以下の基準にて評価した。

○：フィルムを 1 7 0 ° 折り曲げて割れなかったもの。

：フィルムを 1 7 0 ° 折り曲げると割れるが、1 6 0 ° 折り曲げて割れなかったもの

×：フィルムを 1 6 0 ° 折り曲げて割れたもの。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 5 】

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

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 6 】

【図 1】実施例 1 のカルボキシル基含有化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図 2】実施例 1 のカルボキシル基含有化合物のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

30

【図 3】実施例 2 のカルボキシル基含有化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図 4】実施例 2 のカルボキシル基含有化合物のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

【図 5】実施例 3 のカルボキシル基含有化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図 6】実施例 3 のカルボキシル基含有化合物のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

【図 7】実施例 4 のカルボキシル基含有化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図 8】実施例 4 のカルボキシル基含有化合物のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

40

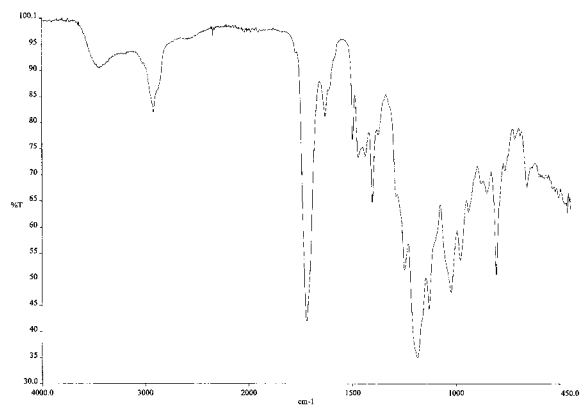
【図 9】実施例 5 のカルボキシル基含有化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図 10】実施例 5 のカルボキシル基含有化合物のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

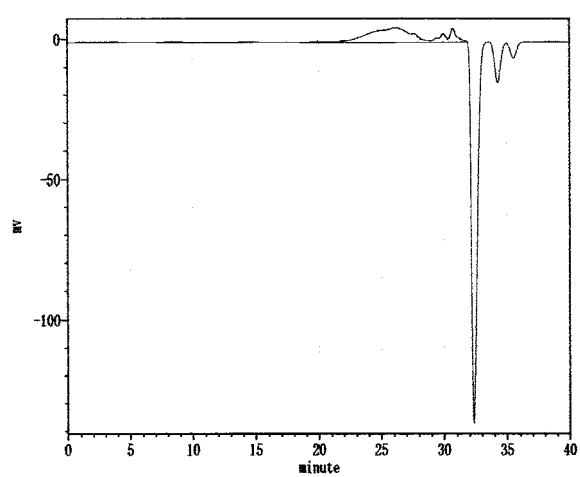
【図 11】実施例 6 のカルボキシル基含有化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図 12】実施例 6 のカルボキシル基含有化合物のゲル浸透クロマトグラフィーによるクロマトグラムである。

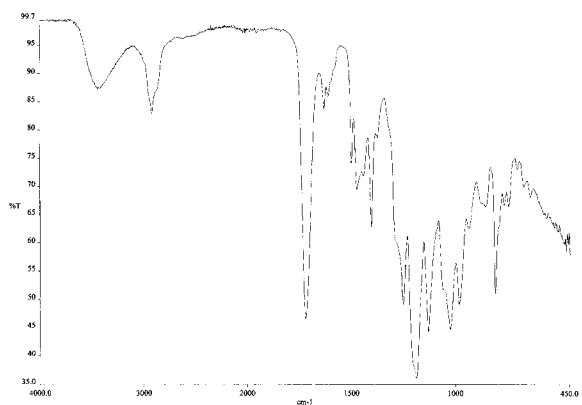
【 図 1 】



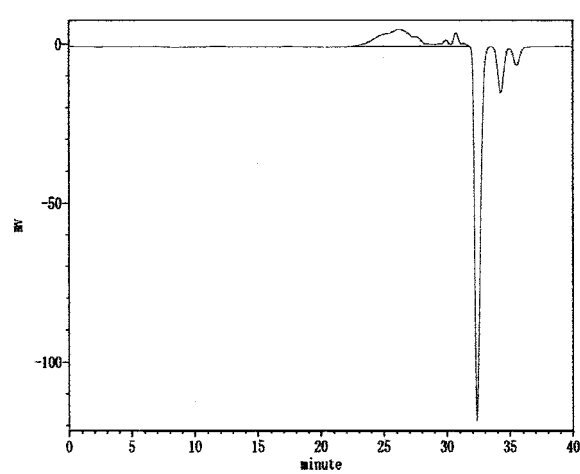
【 図 2 】



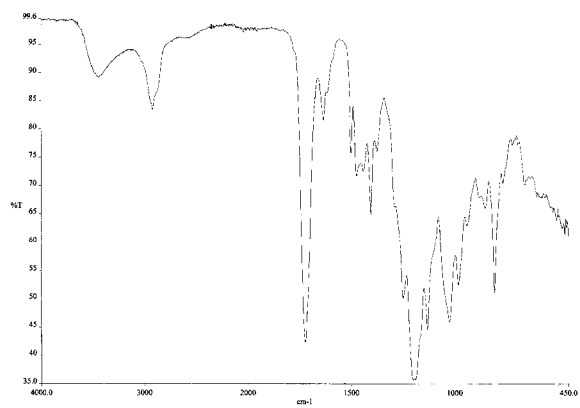
【 図 3 】



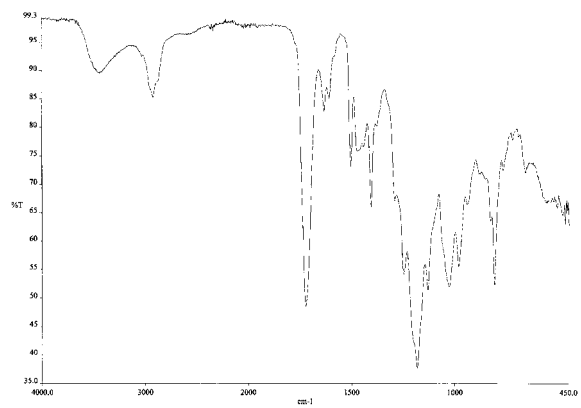
【 図 4 】



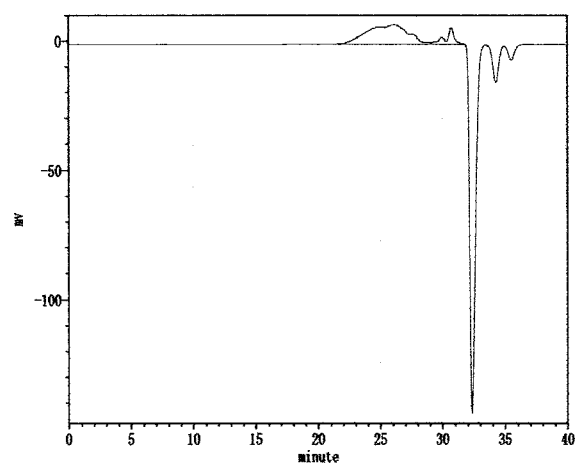
【 図 5 】



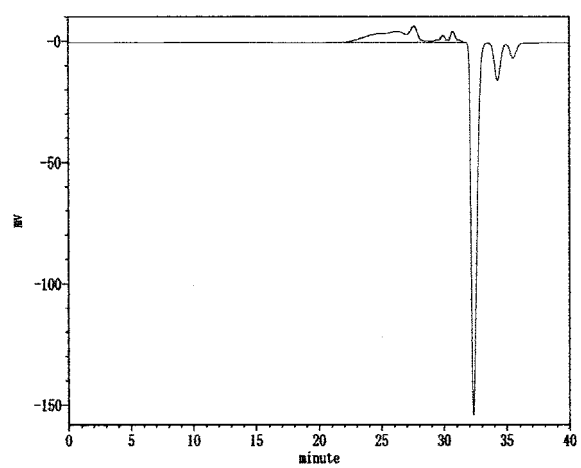
【 図 7 】



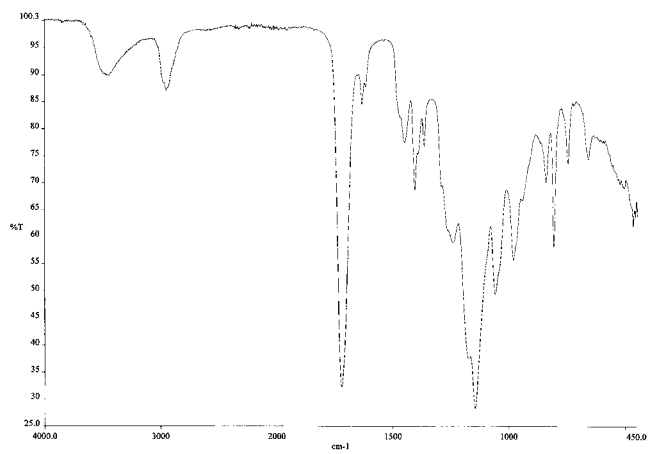
【 図 6 】



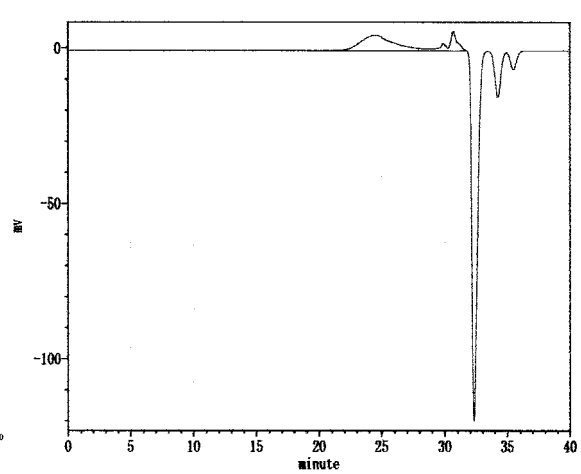
【 図 8 】



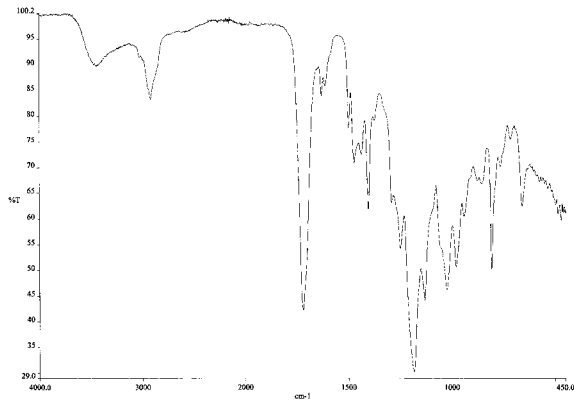
【 図 9 】



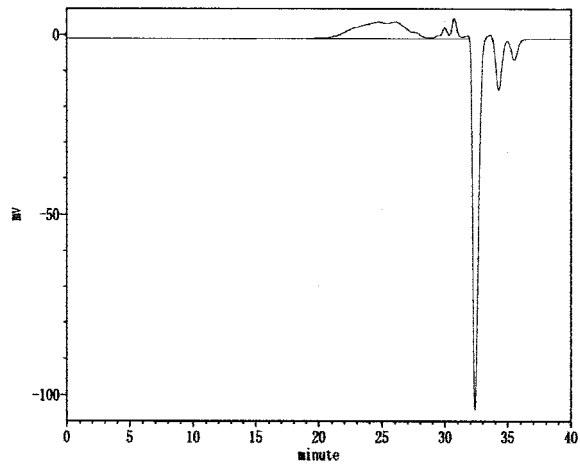
【 図 10 】



【図 1 1】



【図 1 2】



【手続補正書】

【提出日】平成21年3月11日(2009.3.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

一方、このような高分子化した樹脂を利用して硬化性組成物の塗膜のタック(粘着)フリー性を向上させる方法が提案されている(特許文献5参照)。タックフリー性は液状現像型レジストの重要な特性の一つであるが、アルカリ現像性と背反する特性である。そこで、特許文献5では、高分子化させた樹脂のヒドロキシル基に多塩基酸及び/又は多塩基酸無水物を付加反応させて得られる硬化性樹脂を用いることにより、硬化性組成物の塗膜のタックフリー性と現像性の両立を図っている。しかし、それでもなお、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応した十分な現像性は得られていない。

 フロントページの続き

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

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA06 AA07 AA08 AA10 AA13 AA14 AA20 AB15 AC01
AD01 BC13 BC43 CA02 CA03 CA09 CA27 CA30 CB30 CB43
CC04 CC17 FA17 FA29
4J036 AF06 CA18 CA19 CA21 CA22 CA24 CA25 HA02 JA10
4J127 AA01 AA02 AA04 BB041 BB042 BB052 BB081 BB131 BB132 BB221
BB222 BB251 BB252 BB281 BB282 BB301 BB302 BC031 BC032 BC131
BC132 BC151 BC152 BD201 BD202 BE11X BE111 BE31X BE311 BE34Y
BE341 BE342 BE38Z BE381 BE382 BE41Z BE411 BE412 BF30Y BF302
BF31Y BF311 BF32Y BF321 BF36Z BF361 BG05Y BG051 BG052 BG12Y
BG121 BG122 BG16Z BG161 BG162 BG17X BG17Y BG17Z BG171 BG172
CB371 CB372 CC091 CC111 CC112 FA18 FA38