



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I377217B1

(45) 公告日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：098105893

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 25 日

(51) Int. Cl. : C08G59/16 (2006.01)
 C08F290/06 (2006.01)
 G03F7/027 (2006.01)

C08G59/42 (2006.01)
 C08F20/32 (2006.01)

(30) 優先權：2008/06/09 日本 JP2008-150506
 2008/07/04 日本 JP2008-175307
 2008/07/25 日本 JP2008-191773

(71) 申請人：互應化學工業股份有限公司 (日本) GOO CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：池上幸一 IKEGAMI, KOICHI (JP)；小檜山登 KOHIYAMA, NOBORU (JP)；西川
 哲平 NISHIKAWA, TEPPEI (JP)；樋口倫也 HIGUCHI, MICHIYA (JP)；濱田巨人
 HAMADA, NOBUHITO (JP)；大同弘子 DAIDO, HIROKO (JP)；乾稚英子 INUI,
 CHIEKO (JP)；久保龍哉 KUBO, TATSUYA (JP)

(74) 代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56) 參考文獻：

EP 1455227A2

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：13 共 64 頁

(54) 名稱

含羧基樹脂及具有含羧基樹脂之硬化性組成物及其硬化物

(57) 摘要

本發明之含羧基樹脂，係藉由以下方法製得：使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得。上述方法所製得之含羧基樹脂，其酸價為 20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用於形成印刷配線板之防焊層(solder resist)等之硬化性樹脂，特別是關於一種含羧基樹脂、及具有含羧基樹脂之硬化性組成物及其硬化物。

【先前技術】

目前作為形成印刷配線板之防焊層所使用之硬化性樹脂而言，因考慮到對環境的問題，故係以使用可藉稀鹼性水溶液顯像之光以及熱硬化性樹脂之組成物作為主流。可藉稀鹼性水溶液顯像之樹脂，一般而言係於環氧樹脂與含有不飽和基之單羧酸的反應物中加成有酸酐之硬化性樹脂。

例如專利文獻 1 中記載有於酚醛清漆型環氧樹脂與含有不飽和基之單羧酸的反應物中加成酸酐之硬化性樹脂。此外，專利文獻 2 中揭示有一種之硬化性樹脂，係使得由 1 分子中具有 2 個環氧丙基的芳香族環氧樹脂與 1 分子中具有 2 個酚性羥基的芳香族醇樹脂反應所得之醇性二級羥基來和表鹵醇(epihalohydrin)反應得到反應物，對該反應物先加成含有不飽和基之單羧酸，繼而加成酸酐。

如上所述，過去已提案出幾種硬化性樹脂，現在正被大量使用於實際之印刷配線板的製造上。

伴隨著近年來電子機器之輕薄短小化使得印刷配線板被要求高密度化，而對應印刷配線板的高密度化，亦要求防焊層的高性能化。亦即，製造高密度化印刷配線板時，

以往市售之硬化性組成物其顯像性並不充分，而缺乏對應高密度化之解析性。此外，使用以往之硬化性組成物而形成有防焊層之高密度化印刷配線板中，存在有可撓性的降低、於高溫高濕下電氣絕緣性的降低以及白化現象之問題。

作為解決可撓性問題之硬化性組成物而言，已提案有：將表鹵醇與雙酚 A 型環氧樹脂之醇性二級羥基反應，接著以每環氧當量 0.2~1.2 莫耳之乙烯性不飽和羧酸與所得之多官能環氧樹脂反應，然後再以每環氧當量 0.2~1.0 莫耳之多元羧酸或其酸酐(或此兩者)反應，而製得含羧基感光性預聚合物(參照專利文獻 3)。

此外，專利文獻 4 中揭示有一種含羧基感光性預聚合物，其係由如下方法所製得：使得由酚醛清漆型環氧樹脂與橡膠改質雙酚 A 型環氧樹脂所成的混合物來和相對於該混合物每環氧當量為 0.2~1.2 莫耳之乙烯性不飽和羧酸反應而得到生成物；該生成物，再與相對於上述混合物每環氧當量為 0.2~1.0 莫耳之多元羧酸及／或其酸酐反應而製得。

此外，專利文獻 5 中揭示有一種使用乙烯酯樹脂之硬化性組成物，其係由如下方法所製得：將於 1 分子內具有 2 個以上之環氧丙基之環氧樹脂，與乙烯性不飽和單羧酸及多元羧酸以既定的比例反應，然後將所得之反應物之一級及／或二級之羥基的一部分與乙烯性不飽和單羧酸的氯化物進行酯化反應，接著再對所得反應物中殘餘之一部分或全部的羥基，以多元羧酸及／或多元羧酸酐進行酯化反應

而製得。

使用上述硬化性組成物所得到的保護膜，其可撓性優異。然而，乙烯性不飽和羧酸的反應比例位於某範圍內時，會於反應中膠化、高分子化，而無法得到足夠的顯像性。亦即，若將上述環氧樹脂與每環氧當量例如為 0.2~0.7 莫耳之乙烯性不飽和羧酸反應，再將所得之含乙烯性不飽和基之環氧樹脂與每環氧當量 0.2~1.0 莫耳之多元羧酸及／或其酸酐反應，則多元羧酸及／或其酸酐會被當成上述含乙烯性不飽和基之環氧樹脂的交聯劑，而發生膠化、或高分子化使得顯像性降低。因此，上述硬化性組成物並無法對應伴隨著近年來電子機器之輕薄短小化的印刷配線板的高密度化。

另一方面，已有利用上述高分子化來提升硬化性樹脂的去黏附性(去黏著性)的方法被提案出(專利文獻 5)。去黏附性為液狀顯像型光阻的重要特性之一，係與鹼性顯像性相反的特性。因此，專利文獻 5 所揭示之硬化性樹脂，其藉由羥基與多元羧酸及／或多元酸酐進行加成反應，而謀求不黏著性與顯像性並存。然而即使如此，目前仍未得到可對應伴隨著近年來電子機器之輕薄短小化的印刷配線板的高密度化所需足夠的顯像性。

此外，作為解決可撓性、進而電氣絕緣性的問題之硬化性組成物而言，已提案有使用如下含羧基感光性樹脂之硬化性組成物：將酚醛清漆型酚樹脂與環氧烷之反應生成物，與含有不飽和基之單羧酸反應，然後所得之反應生成

物再與多元羧酸酐反應所製得之含羧基感光性樹脂(參照專利文獻 6)、將酚醛清漆型酚樹脂與環氧烷或環狀碳酸酯之反應生成物，與含有不飽和基之單羧酸以及飽和脂肪族單羧酸及／或芳香族單羧酸反應，然後所得之反應生成物再與多元羧酸酐反應所製得之含羧基感光性樹脂(參照專利文獻 7)。然而，該等組成物其顯像性不佳。此外，使用上述組成物而形成有光阻之高密度化印刷配線板於高溫以及高濕下其電氣絕緣性雖優異，但硬度較低，且有白化現象。

[專利文獻 1]：日本專利特開昭 61-243869 號公報

[專利文獻 2]：日本專利特開平 5-32746 號公報

[專利文獻 3]：日本專利特開平 11-675117 號公報

[專利文獻 4]：日本專利特開平 9-5997 號公報

[專利文獻 5]：日本專利特開 2004-067815 號公報

[專利文獻 6]：國際公開 WO 02／024774 A1 公報

[專利文獻 7]：日本專利特開 61-243869 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明有鑑於上述問題，其第一目的在於提供一種光及／或熱硬化性樹脂，其可製得不會膠化、顯像性優異、此外可充分滿足硬度、耐熱性、耐藥品性、電氣絕緣性、可撓性等特性之優異的硬化皮膜。此外，其第二目的在於提供一種硬化性組成物，其可形成顯像性優異、且硬度、焊料耐熱性、耐藥品性、密合性、PCT(Pressure Cooker Test，壓力鍋試驗)耐性、無電鍍金耐性、白化耐性、電氣

絕緣性、可撓性等之特性優異的硬化膜。

用以解決課題之手段

用以解決上述課題而成之本發明之含羧基樹脂，其特徵在於：

藉由以下方法製得：使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得；其酸價為 20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑。

此外，本發明之可鹼性顯像之硬化性組成物，其特徵在於含有：

(A)含羧基樹脂，其藉由以下方法製得：使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得；其酸價為 20~200mgKOH/g，且可

溶於有機溶劑；

(B)感光性(甲基)丙烯酸酯化合物，以及；

(C)光聚合起始劑。

此外，本發明之可鹼性顯像之硬化性組成物，除了含有(A)含羧基樹脂、(B)感光性(甲基)丙烯酸酯化合物、(C)光聚合起始劑以外，亦可進一步含有(D)含羧基化合物。

根據本發明之具體的較佳態樣，其單羧酸(b)以及單羧酸(f)為含有不飽和基之單羧酸；或單羧酸(b)為含有不飽和基之單羧酸，單羧酸(f)為未含有不飽和基之單羧酸。或單羧酸(b)為未含有不飽和基之單羧酸，單羧酸(f)為含有不飽和基之單羧酸。該情況下，上述單羧酸(b)及／或單羧酸(f)為含有不飽和基之單羧酸時，上述單羧酸(b)及／或單羧酸(f)為丙烯酸或甲基丙烯酸。此外，1分子中具有2個以上環氧基之樹脂(a)為酚醛清漆型環氧樹脂，多元酸(d)為可溶於反應溶劑及／或藉由反應溫度而溶於溶劑中之羧酸。

發明效果

依據本發明可製得一種硬化膜，其具有可充分滿足印刷配線板之高密度化所要求之顯像性、且硬度、焊料耐熱性、耐藥品性、密合性、PCT耐性、無電鍍金耐性、白化耐性、電氣絕緣性、可撓性等之特性優異。

【實施方式】

本發明者等人，為解決上述課題而經過致力研究，結果發現：將1分子中具有2個以上環氧基之樹脂的環氧基，與單羧酸進行部分的加成反應，接著將殘餘的環氧基與多

元羧酸再進行部分的加成反應，然後再將殘餘的環氧基與單羧酸再一次進行加成反應而製得之含羧基樹脂，其不會膠化、顯像性優異，此外可提供具有優越的電氣絕緣性、硬度、耐熱性、耐藥品性、可撓性之硬化物，而完成了本發明。

此外，本發明者等人亦發現：含有上述含羧基樹脂、感光性(甲基)丙烯酸酯化合物、光聚合起使劑之組成物；以及含有上述含羧基樹脂、含羧基化合物、感光性(甲基)丙烯酸酯化合物、光聚合起使劑之組成物，其顯像性優異，此外可提供具有優越的硬度、焊料耐熱性、耐藥品性、密合性、PCT 耐性、無電鍍金耐性、白化耐性、電氣絕緣性、可撓性之硬化物，而完成了本發明。

本發明之含羧基樹脂，藉由將 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)，與單羧酸(b)進行部分的加成反應，可不發生膠化，其反應生成物(c)之環氧基可再與多元羧酸(d)進行部分的加成反應，進而殘餘的環氧基可再與單羧酸(f)進行加成反應。此外，上述符號(a)~(f)僅為了方便而用，並非意指一個符號對應一個物質。例如，單羧酸(b)與單羧酸(f)亦可為相同的單羧酸，亦可為不同的 2 種以上的單羧酸。

藉由將反應生成物(c)之環氧基與多元羧酸(d)進行部分的加成反應可製得羧基，而對於反應生成物(c)之環氧基 1 當量，可混入 1 莫耳以上的多元羧酸(d)使之反應。此情況下，隨反應條件不同，會存在未反應的環氧基，而得到反應生成物(e)與多元羧酸(d)的混合物。之後，該等混合物之

反應生成物(e)可與單羧酸(f)進行反應。其結果，本發明之含羧基樹脂雖以未反應之多元羧酸(d)以及未反應之單羧酸(f)之混合狀態所製得，但本發明之含羧基樹脂不論有無未反應之多元羧酸(d)以及未反應之單羧酸(f)的存在，皆具有優異的顯像性，此外其可製得具有優越的電氣絕緣性、硬度、耐熱性、耐藥品性、可撓性之硬化物。

本發明之含羧基樹脂，其單羧酸(b)及／或(f)為含有不飽和基之單羧酸時，可獲得光硬化性。此外，藉由 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)與單羧酸(b)及／或(f)、多元羧酸(d)進行上述反應，本發明之含羧基樹脂其任一側鏈均存在二級之醇性羥基。因此可獲得優異之顯像性，且因不飽和基或羧基位於各側鏈的末端，故反應性優異。並且，上述本發明之含羧基樹脂添加有感光性(甲基)丙烯酸酯化合物、以及光聚合起始劑之組成物，以及本發明之含羧基樹脂添加有含羧基化合物、感光性(甲基)丙烯酸酯化合物、以及光聚合起始劑之組成物，可提供交聯密度高、特性優異之硬化物。

具體而言，本發明之含羧基樹脂係藉由以下方法製得：使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的

環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得。各反應可使用後述之觸媒，且於溶劑或無溶劑下簡單進行。

作為 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)，例如可列舉：日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 828、EPIKOTE 834、EPIKOTE 1001、EPIKOTE 1004、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON 840、EPICLON 850、EPICLON 1050、EPICLON 2055、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、陶氏化學(股)製造之 D.E.R.317、D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ESA-014、ESA-115、ESA-128(均為商品名)等之雙酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE YL903、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON 152、EPICLON 165、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YDB-400、YDB-500、陶氏化學(股)製造之 D.E.R.542、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ESB-400、ESB-700 (均為商品名)等之溴化環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 152、EPIKOTE 154、陶氏化學(股)製造之 D.E.N.431、D.E.N.438、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON N-730、EPICLON N-770、EPICLON N-865、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YDCN-701、YDCN-704、日本化藥(股)製造之 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ESCN-195X、ESCN-220 (均為商品名)等之

酚醛清漆型環氧樹脂；大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON 830、日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 807、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YDF-170、YDF-175、YDF-2004(均為商品名)等之雙酚 F 型環氧樹脂；東都化成(股)製造之 EPOTHOTO ST-2004、ST-2007、ST-3000(均為商品名)等之加氫雙酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 604、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YH-434、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ELM-120(均為商品名)等之環氧丙胺型環氧樹脂；Daicel Chemical Industries, Ltd.製造之 Celloxide 2021(商品名)等之脂環式環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 YL-933、日本化藥(股)製造之 EPPN-501、EPPN-502、(均為商品名)等之三羥苯基甲烷型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 YL-6056、YX-4000、YL6121(均為商品名)等之雙萘酚型環氧樹脂或雙酚型環氧樹脂或其等之混合物；日本化藥(股)製造之 EBPS-200、旭電化工業(股)製造之 EPX-30、大日本油墨化學工業(股)製造之 EXA-1514(均為商品名)等之雙酚 S 型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 157S(商品名)等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 YL-931(商品名)等之四苯醇甲烷型環氧樹脂；日產化學(股)製造之 TEPIC(商品名)等之雜環式環氧樹脂；日本油脂(股)製造之 BLEMMER-DGT(商品名)等之鄰苯二甲酸環氧丙酯樹脂；東都化成(股)製造之 ZX-1063(商品名)等之四環氧丙基二甲苯甲烷樹脂；新日鐵化學(股)製造之

酸、十八烯酸或辛烯酸之鋰、鉻、鋅、鉀、鈉等之有機酸金屬鹽等，但並非限於此等，可單獨使用，亦可混合使用 2 種類以上。

作為聚合抑制劑，例如可列舉：氫醌、甲基氫醌、氫醌單甲醚、兒茶酚、五倍子酚、啡嗪等，但並非限於此等，可單獨使用，亦可混合使用 2 種類以上。

此外，上述反應生成物(c)之環氧基與多元羧酸(d)進行部分加成反應，此時反應溫度較佳為 50~150°C、更佳為 70~120°C。對上述反應生成物(c)與多元羧酸(d)的反應比例為：對反應生成物(c)的環氧基每當量以多元羧酸(d)0.15~0.95 莫耳，較佳為 0.5~0.9 莫耳。若多元羧酸(d)位於 0.15~0.95 莫耳之範圍外，則反應中會有膠化或最終生成物的顯像性不夠充分的疑慮。

作為多元羧酸(d)之代表，可列舉：乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、甲烷三羧酸、丙三甲酸、苯三羧酸、苯四羧酸等，可使用其等之 1 種或 2 種以上。該等之中，較佳為可溶於溶劑及／或於反應溫度可溶於溶劑中之多元羧酸(d)，更佳為丙二酸、戊二酸、順丁烯二酸、四氫鄰苯二甲酸以及苯二甲酸，最佳為順丁烯二酸、四氫鄰苯二甲酸以及苯二甲酸。

上述環氧樹脂(a)與單羧酸(b)、接著再與多元羧酸(d)進行加成後，所殘餘的環氧樹脂再與單羧酸(f)進行加成，

而製得本發明之含羧基樹脂，其中加成單羧酸(f)的作用係為了抑制對多元羧酸(d)的反應生成物(c)的交聯反應時間。因此，反應生成物(c)與多元羧酸(d)的反應時間不可太長。若該等的反應時間太長，則多元羧酸(d)會有成為反應生成物(c)的交聯劑而作用的疑慮。當單羧酸(f)為含有不飽和基之單羧酸時，最終生成物會得到光硬化性。反應溫度較佳為 50~150°C、更佳為 70~120°C。反應比例，對反應生成物(e)的環氧基每當量以單羧酸(f)1.0~5.0 莫耳，較佳為 1.01~2.0 莫耳。若單羧酸(f)未滿 1.0 莫耳時，則會有膠化或因高分子化而導致最終生成物的顯像性不夠充分的疑慮。上述環氧樹脂(a)、單羧酸(b)、多元羧酸(d)以及單羧酸(f)的反應量，較佳為對上述環氧樹脂(a)的環氧基每當量以單羧酸(b)、多元羧酸(d)以及單羧酸(f)的總計為 0.94~1 莫耳。若反應量未滿 0.94 莫耳，則會有膠化或因高分子化而導致最終生成物的顯像性不夠充分的疑慮。此外，反應生成物的環氧當量較佳為 3000 g/eq.以上，更佳為 5000 g/eq.以上。若環氧當量為 3000 g/eq.以下，則會有膠化而不溶於有機溶劑，或因高分子化而導致最終生成物的顯像性不夠充分的疑慮。

上述含羧基樹脂的酸價係 20~200mgKOH/g，較佳為 33~150 mgKOH/g。藉由位於該等範圍，本發明之含羧基樹脂可不僅於顯像性，於其他諸特性亦表現優異。

接著對本發明之可鹼性顯像之硬化性組成物來加以說明。本發明之硬化性組成物，係由上述含羧基樹脂(A)與感

光性(甲基)丙烯酸酯化合物(B)、光聚合起始劑(C)所配合而成，或由上述含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)、感光性(甲基)丙烯酸酯化合物(B)、光聚合起始劑(C)所配合而成。此處所用之(甲基)丙烯酸酯，意指丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之總稱的用語，而於其他類似的表現方面亦相同。

上述含羧基化合物(D)，意指於 1 分子中至少具有 1 個，較佳為 2 個以上的羧基之化合物。具體而言，其本身可為不具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基化合物以及具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基感光性化合物之其中任一者，雖無限定於特定種類，但以下所特別列舉之化合物可較佳地使用。

(1) 由不飽和羧酸與具有不飽和雙鍵之化合物進行共聚所製得之含羧基化合物。

(2) 由不飽和羧酸與具有不飽和雙鍵之化合物所生成之共聚物，與作為側基之乙烯性不飽和基進行加成所製得之含羧基感光性化合物。

(3) 由具有環氧基與不飽和雙鍵之化合物、與具有不飽和雙鍵之化合物所生成之共聚物，與不飽和羧酸進行反應，所生成之二級羥基再與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(4) 由具有不飽和雙鍵之酸酐與具有不飽和雙鍵之化合物所生成之共聚物，與具有羥基與不飽和雙鍵之化合物進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(5) 由 1 分子中至少具有 2 個環氧基之多官能環氧化合物的環氧基與不飽和單羧酸的羧基進行酯化反應所生成之

羥基，進一步與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(6) 由具有不飽和雙鍵之化合物與(甲基)丙烯酸環氧丙酯所生成之共聚物的環氧基，與 1 分子中具有 1 個羧基且無乙烯性不飽和鍵結之有機酸進行反應，所生成之二級羥基再與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基化合物。

(7) 由含羥基聚合物與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基化合物。

(8) 由含羥基聚合物與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所得之含羧基化合物，進一步與具有環氧基與不飽和雙鍵之化合物進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(9) 由 1 分子中至少具有 2 個環氧基之多官能環氧化合物、不飽和單羧酸、以及 1 分子中至少具有 2 個羥基、1 個會與環氧基反應之羥基以外的其他反應性基之化合物所生成之反應生成物，來和飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(10) 由 1 分子中至少具有 2 個環氧基之多官能環氧化合物、不飽和單羧酸、以及 1 分子中至少具有 2 個羥基、1 個會與環氧基反應之羥基以外的其他反應性基之化合物所生成之反應生成物、來和飽和或不飽和多元羧酸酐、含有不飽和基之單異氰酸酯所生成之反應生成物構成之含有不飽和基之多羧酸胺基甲酸酯化合物。

(11) 由 1 分子中至少具有 2 個氧雜環丁烷環(oxetane

ring)之多官能氧雜環丁烷與不飽和單羧酸反應所得之改質氧雜環丁烷化合物中之一級羥基，與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(12) 由雙環氧化合物與二羧酸所生成之反應生成物，其中導入不飽和雙鍵，接著再與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(13) 由雙環氧化合物與雙酚類所生成之反應生成物，其中導入不飽和雙鍵，接著再與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

(14) 由酚醛清漆型酚樹脂與環氧烷及／或環狀碳酸酯所生成之反應生成物，與不飽和單羧酸反應，所生成之反應生成物再與飽和或不飽和多元羧酸酐進行反應所製得之含羧基感光性化合物。

上述含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的配合比例，以質量比表示較佳為 $A:D=20:80\sim 80:20$ 、更佳為 $A:D=30:70\sim 70:30$ 。若配合比例位於 $A:D=20:80\sim 80:20$ 之範圍外，則會有無法得到足夠之特性的疑慮。此外，上述含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的酸價係 $20\sim 200\text{mgKOH/g}$ ，較佳為 $33\sim 150\text{mgKOH/g}$ 。藉由位於該等範圍，本發明之含羧基樹脂可不僅於顯像性，於其他諸特性亦表現優異。

作為上述感光性(甲基)丙烯酸酯化合物(B)，例如可列舉：(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、三丙烯酸季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯等之含羥基

之丙烯酸酯類；二丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸聚丙二醇酯等之水溶性丙烯酸酯類；三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯等之多元醇之多官能聚酯丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷、加氫雙酚 A 等之多元醇或雙酚 A、雙酚等之多元酚之環氧乙烷加成物及／或環氧丙烷加成物之丙烯酸酯類；上述含羥基丙烯酸酯之異氰酸酯改質物之多官能或單官能甲基丙烯酸聚胺基甲酸酯；雙酚 A 二環氧丙醚、加氫雙酚 A 二環氧丙醚或酚醛環氧樹脂之(甲基)丙烯酸加成物之環氧丙烯酸酯類；四丙烯酸己內酯改質雙三羥甲基丙烷酯、 ϵ -己內酯改質二季戊四醇之丙烯酸酯、己內酯改質羥基三甲基乙酸新戊二醇酯二丙烯酸酯等之己內酯改質之丙烯酸酯類、以及對應上述丙烯酸酯類之甲基丙烯酸酯類等，該等可單獨使用，亦可混合使用 2 種類以上。該等之中，較佳為 1 分子中具有 2 個以上之(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。該等感光性(甲基)丙烯酸酯化合物的使用目的，係為了提升上述含羧基樹脂(A)的光反應性，以及上述含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物的光反應性。於室溫為液狀的感光性(甲基)丙烯酸酯化合物，除了提升光反應性的目的之外，亦具有將組成物調整為各種塗佈方法所適合的黏度，以及有助於組成物對於鹼性水溶液的溶解性的效果。然而，當於室溫為液狀的感光性(甲基)丙烯酸酯化合物使用過多，則會無法獲得塗膜的觸碰乾燥性，此外塗膜的特性亦有惡化的傾向，故過度使用較不佳。感光性(甲基)丙烯酸酯化合物

(B)的配合量，相對於上述含羧基樹脂(A)100質量份，較佳為100質量份以下。此外，當本發明之硬化性組成物含有含羧基樹脂化合物(D)時，感光性(甲基)丙烯酸酯化合物(B)的配合量，相對於上述含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物100質量份，較佳為100質量份以下。

作為光聚合起始劑(C)，例如可列舉：安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚等之安息香與安息香烷基醚類；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等之苯乙酮類；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、N,N-二甲胺苯乙酮等之胺苯乙酮類；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌等之蒽醌類；2,4-二甲基氧硫 \square 山 \square 星、2,4-二乙基氧硫 \square 山 \square 星、2-氯基氧硫 \square 山 \square 星、2,4-二異丙基氧硫 \square 山 \square 星等之氧硫 \square 山 \square 星類；苯乙酮二甲基縮酮、苯甲基二甲基縮酮等之縮酮類；過氧化苯甲醯、過氧化異丙苯等之有機過氧化物；2,4,5-三芳基咪唑二倍體；核黃素四丁酸酯；2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并三唑等之硫醇化合物；2,4,6-三-s-三嗪、2,2,2-三溴乙醇、三溴甲基苯基砷等之有機鹵化物；二苯基酮、4,4'-雙二乙胺基二苯基酮等之二苯基酮類或氧雜蒽酮類；2,4,6-氧化三甲基苯甲醯二苯基磷等。該等公知慣用的光聚合起始劑，可單獨使用或混合2種以上，進一步可添加N,N-二甲胺苯甲酸乙酯、N,N-二甲胺苯甲酸異戊酯、戊基-4-二甲胺苯甲酸酯、三乙胺、三乙

醇胺等之三級胺類等之光起始助劑。此外，亦可添加於可見光區吸收之 CGI-784 等 (Ciba Specialty Chemicals(股)製) 之二茂鈦化合物來促進光反應。特佳之光聚合起始劑為 2,4,6-氧化三甲基苯甲醯二苯基磷、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮等，但並無特別限定，只要是可於紫外光區或可見光區吸收光，使(甲基)丙烯醯基等不飽和基進行自由基聚合反應者，則不限於光聚合起始劑、光起始助劑，可單獨使用或併用複數使用。此外，光聚合起始劑(C)的使用量，相對於上述含羧基樹脂(A)100 質量份(合計量或於單獨使用時的單獨量)較佳為 0.5~25 質量份的比例。此外，當本發明之硬化性組成物含有含羧基化合物(D)時，光聚合起始劑(C)的使用量，相對於上述含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物 100 質量份較佳為 0.5~25 質量份的比例。

此外，本發明之硬化性組成物，為了促進含羧基樹脂之熱硬化性之目的，或為了促進含羧基樹脂與含羧基化合物之混合物之熱硬化性之目的，可配合熱硬化成分。熱硬化成分，若可使上述含羧基樹脂之羧基、或上述含羧基樹脂與上述含羧基化合物與熱進行反應則可為任意物。一般而言，可列舉環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂等。

作為環氧樹脂，例如可列舉：日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 828、EPIKOTE 834、EPIKOTE 1001、EPIKOTE 1004、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON 840、EPICLON 850、EPICLON 1050、EPICLON 2055、東都化成

(股)製造之 EPOTHOTO YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、陶氏化學(股)製造之 D.E.R.317、D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ESA-014、ESA-115、ESA-128(均為商品名)等之雙酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE YL903、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON 152、EPICLON 165、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YDB-400、YDB-500、陶氏化學(股)製造之 D.E.R.542、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ESB-400、ESB-700 (均為商品名)等之溴化環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 152、EPIKOTE 154、陶氏化學(股)製造之 D.E.N.431、D.E.N.438、大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON N-730、EPICLON N-770、EPICLON N-865、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YDCN-701、YDCN-704、日本化藥(股)製造之 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化學工業(股)製造之 SUMI-EPOXY ESCN-195X、ESCN-220 (均為商品名)等之酚醛清漆型環氧樹脂；大日本油墨化學工業(股)製造之 EPICLON 830、日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 807、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YDF-170、YDF-175、YDF-2004 (均為商品名) 等之雙酚 F 型環氧樹脂；東都化成(股)製造之 EPOTHOTO ST-2004、ST-2007、ST-3000(均為商品名) 等之加氫雙酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 604、東都化成(股)製造之 EPOTHOTO YH-434、住友化學工業(股)製造之

SUMI-EPOXY ELM-120(均為商品名) 等之環氧丙胺型環氧樹脂； Daicel Chemical Industries, Ltd.製造之 Celloxide 2021(商品名) 等之脂環式環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 YL-933、日本化藥(股)製造之 EPPN-501、EPPN-502、(均為商品名) 等之三羥苯基甲烷型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 YL-6056、YX-4000、YL6121 (均為商品名) 等之雙萘酚型環氧樹脂或雙酚型環氧樹脂或其等之混合物；日本化藥(股)製造之 EBPS-200、旭電化工業(股)製造之 EPX-30、大日本油墨化學工業(股)製造之 EXA-1514(均為商品名)等之雙酚 S 型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 EPIKOTE 157S(商品名)等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；日本環氧樹脂(股)製造之 YL-931(商品名)等之四苯醇甲烷型環氧樹脂；日產化學(股)製造之 TEPIC(商品名) 等之雜環式環氧樹脂；日本油脂(股)製造之 BLEMMER-DGT(商品名) 等之鄰苯二甲酸環氧丙酯樹脂；東都化成(股)製造之 ZX-1063 (商品名) 等之四環氧丙基二甲苯甲烷樹脂；新日鐵化學(股)製造之 ESN-190、ESN-360、大日本油墨化學工業(股)製造之 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700(均為商品名) 等之含萘基環氧樹脂；大日本油墨化學工業(股)製造之 HP-7200、HP-7200H (均為商品名)等之具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日本油脂(股)製造之 CP-50S、CP-50M(均為商品名) 等之甲基丙烯酸環氧丙酯共聚合系環氧樹脂；進一步乙內醯型環氧樹脂、環己基馬來醯亞胺與甲基丙烯酸環氧丙酯之共聚合環氧樹脂；1,5-二羥基萘與雙酚 A 型環氧樹脂

咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑衍生物；二氰二胺、苯甲基二甲胺、4-(二甲胺)-N,N-二甲基苯甲胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苯甲胺、4-甲基-N,N-二甲基苯甲胺等之胺化合物；己二酸醯肼、癸二酸醯肼等之醯肼化合物；三苯基磷等之磷化合物。以市售品而言，例如可列舉：四國化成(股)製造之 2MZ-A、AMZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(均為咪唑系化合物的商品名)、SAN-APRO(股)製造之 U-CAT3503N、U-CAT3502T(均為二甲胺之嵌段異氰酸酯化合物的商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(均為二環式脒化合物及其鹽)等。特別是，若為了提升熱硬化特性，則不限於此，只要是具有環狀醚之化合物之硬化觸媒、或可促進具有環狀醚之化合物與羧酸的反應者即可，可單獨使用或混合使用 2 種以上。此外，亦可使用發揮作為密合性賦予劑之胍胺、乙醯胍胺、苯甲醯胍胺、三聚氰胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧乙基-S-三嗪、2-乙烯-4,6-二胺基-S-三嗪、2-乙烯-4,6-二胺基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧乙基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物等之 S-三嗪衍生物，較佳為該等之化合物與上述硬化觸媒併用。上述硬化觸媒的配合量以通常量的比例即可，例如相對於含羧基樹脂(A)100 質量份、或含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物 100 質量份為 0.1~20 質量份，較佳為 0.5~15.0 質量份的比例。

本發明之硬化性組成物中，可視情況進一步配合硫酸鋇、鈦酸鋇、非晶態矽、結晶性矽、鎔融矽、球狀矽、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、雲母等之公知慣用的無機填充劑，可單獨使用或配合 2 種以上。使用該等之目的係用以抑制塗膜的硬化收縮，提升密合性、硬度等特性。無機填充劑的配合量，相對於上述含羧基樹脂(A)100 質量份、或含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物 100 質量份為 10~300 質量份，較佳為 30~200 質量份的比例較適當。

此外，本發明之硬化性組成物，可視情況進一步配合鈦菁藍(phthalocyanine blue)、鈦菁綠(phthalocyanine green)、碘綠(iodine green)、雙偶氮黃(disazo yellow)、水晶紫、氧化鈦、碳黑、萘黑等之公知慣用的著色劑、氫醌、氫醌單甲醚、第三丁基兒茶酚、五倍子酚、硫二苯胺等之公知慣用的慣用的熱聚合抑制劑、微粉矽、有機膨土、微晶高嶺石等之公知慣用的增黏劑、二氧化矽系、氟素系、高分子系等之消泡劑及/或調平劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等之矽烷偶合劑等之公知慣用的添加劑。

此外，本發明之硬化性組成物，為了獲得難燃性之目的，視情況可配合鹵系難燃劑、磷系難燃劑、以及銻系難燃劑等之難燃劑。難燃劑的配合量，相對於上述含羧基樹脂(A)100 質量份、或含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物 100 質量份通常為 1~200 質量份，較佳為 5~50 質量份。難燃劑的配合量若位於上述範圍，則組成物的難燃

耐藥品性、無電鍍金耐性等優異之硬化膜(硬化物)。

作為上述鹼性水溶液，可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺類等之鹼性水溶液。

此外，作為用以光硬化之照射光源，可適用低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙氣燈、金屬鹵素燈等。此外，亦可使用雷射光等來作為活性能量線。

實施例

以下，針對本發明之含羧基樹脂及硬化性組成物之具體實施例，列舉其合成例以及配合組成例來加以說明，但本發明並不限定於該等合成例、組成例中。此外，以下如無特別說明，「份」係表示質量份。

實施例 1

含羧基樹脂的合成

[合成例 1]

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 YDCN-700-5(東都化成(股)製，環氧當量：203)203份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 291份，然後加熱溶解。接著，添加丙烯酸 36份、甲基氫醌 0.2份以及三苯基磷 3份，並一邊導入空氣一邊於 95~105℃反應 3小時。之後，再添加馬來酸 46.4份以及甲基氫醌 0.3份於 95~105℃反應 2小時，然後再添加乙酸 8.4份於 95~105℃反應 4小時，製得不揮發成分 50%

的溶液。該溶液為含羧基樹脂與乙酸的混合物，酸價為 88mgKOH/g 、環氧當量為 9836g/eq. 。以下將該溶液稱為 A-1。所製得之含羧基樹脂與乙酸的混合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜、紅外光吸收光譜、凝膠層析圖分別顯示於圖 1、圖 2、圖 3。

[合成例 2]

使用苯二甲酸 66.4 份來取代合成例 1 的馬來酸 46.4 份，其餘以相同方式反應，製得不揮發成分 52% 的溶液。該溶液為含羧基樹脂與乙酸的混合物，酸價為 84mgKOH/g 、環氧當量為 5465g/eq. 。以下將該溶液稱為 A-2。所製得之含羧基樹脂與乙酸的混合物之紅外光吸收光譜、凝膠層析圖分別顯示於圖 4、圖 5。

[合成例 3]

使用丙烯酸 14.4 份來取代合成例 1 的乙酸 8.4 份，其餘以相同方式反應，製得不揮發成分 51% 的溶液。該溶液為含羧基樹脂與丙烯酸的混合物，酸價為 92mgKOH/g 、環氧當量為 6428g/eq. 。以下將該溶液稱為 A-3。所製得之含羧基樹脂與丙烯酸的混合物之紅外光吸收光譜、凝膠層析圖分別顯示於圖 6、圖 7。

[合成例 4]

使用苯二甲酸 66.4 份來取代合成例 3 的馬來酸 46.4 份，其餘以相同方式反應，製得不揮發成分 52% 的溶液。該溶液為含羧基樹脂與丙烯酸的混合物，酸價為 91mgKOH/g 、環氧當量為 6560g/eq. 。以下將該溶液稱為 A-4。所

製得之含羧基樹脂與丙烯酸之混合物之紅外光吸收光譜、凝膠層析圖分別顯示於圖 8、圖 9。

[合成例 5]

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 YDCN-700-5(東都化成(股)製，環氧當量：203)162.2 份以及雙酚 A 型環氧樹脂之 EPIKOTE 828(日本環氧樹脂(股)製，環氧當量：186)37.2 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 289 份，然後加熱溶解。接著，添加丙烯酸 36 份、甲基氫醌 0.2 份以及三苯基膦 3 份，並一邊導入空氣一邊於 95~105°C 反應 3 小時。之後，再添加馬來酸 46.4 份以及甲基氫醌 0.3 份於 95~105°C 反應 2 小時，然後再添加丙烯酸 14.4 份於 95~105°C 反應 4 小時，製得不揮發成分 51% 的溶液。如上述所製得之溶液為 2 種類的含羧基樹脂與丙烯酸的混合物，酸價為 100mgKOH/g、環氧當量為 7099g/eq。以下將該溶液稱為 A-5。所製得之 2 種類的含羧基樹脂與丙烯酸的混合物之紅外光吸收光譜、凝膠層析圖分別顯示於圖 10、圖 11。

[合成例 6]

將甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯以及甲基丙烯酸第三丁酯之共聚物溶液(二乙二醇單乙醚乙酸酯，不揮發成分 50%、重量平均分子量 5836、固體成分之環氧當量為 214g/eq.)428 份、丙烯酸 43.2 份、甲基氫醌 0.2 份以及三苯基膦 0.5 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導

入管之反應容器，並一邊導入空氣一邊於 95~105°C 反應 4 小時。之後，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 237 份、馬來酸 40.6 份以及甲基氫醌 0.2 份於 75~85°C 反應 0.5 小時，然後再添加乙酸 6 份於 80~90°C 反應 3 小時，製得不揮發成分 40% 的溶液。該溶液為 2 種類的含羧基樹脂與乙酸的混合物，酸價為 82mgKOH/g、環氧當量為 5401g/eq.。以下將該溶液稱為 A-6。所製得之含羧基樹脂與乙酸的混合物之紅外光吸收光譜、凝膠層析圖分別顯示於圖 12、圖 13。

[比較合成例 1]

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 YDCN-700-5(東都化成(股)製，環氧當量：203)203 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 281 份，然後加熱溶解。接著，添加丙烯酸 43.2 份、甲基氫醌 0.2 份以及三苯基膦 3 份，並一邊導入空氣一邊於 95~105°C 反應 3 小時。之後，再添加馬來酸 34.8 份以及甲基氫醌 0.3 份於 95~105°C 反應 6 小時。其結果，不僅會膠化，且不溶於二乙二醇單乙醚乙酸酯。以下將該膠體稱為 B-1。

[比較合成例 2]

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 YDCN-700-5(東都化成(股)製，環氧當量：203)203 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 305 份，然後加熱溶解。接著，添加丙烯酸 43.2 份、甲基氫醌 0.2 份以及三苯基膦 3 份，並一邊導入空

氣一邊於 95~105°C 反應 3 小時。之後，再添加己二酸 58.4 份以及甲基氫醌 0.3 份於 95~105°C 反應 6 小時，製得不揮發成分 50% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂，酸價為 106mgKOH/g、環氧當量為 1510g/eq.。以下將該溶液稱為 B-2。

[比較合成例 3]

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 EPICLON-695(大日本油墨化學工業(股)製，環氧當量：220)220 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 220 份，然後加熱溶解。接著，添加甲基氫醌 0.46 份以及三苯基膦 3.0 份。將該混合物加熱至 95~105°C，並緩慢滴加丙烯酸 72 份，一邊導入空氣一邊反應 4 小時。將該反應生成物冷卻至 80~90°C，再添加四氫鄰苯二甲酸酐 106 份然後反應 5 小時，製得不揮發成分 65% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂，酸價為 100mgKOH/g。以下將該溶液稱為 B-3。

[比較合成例 4]

於具備氣體導管、攪拌裝置、冷卻管、溫度計、以及鹼性金屬氫氧化物水溶液連續滴加用之滴下漏斗的反應容器內，裝入酚性氫氧基當量為 80g/eq.之 1,5-二氫萘 224 份與雙酚 A 型環氧樹脂 (日本環氧樹脂(股)製，EPIKOTE 828、環氧當量：189g/eq.)1075 份，以氮環境氣氛下於 110°C 攪拌使之溶解。之後，添加三苯基膦 0.65 份，再將反應容器內的溫度升溫至 150°C，然後一邊將溫度保持在 150°C

一邊反應約 90 分鐘，製得環氧當量 452g/eq.之環氧樹脂 (a)。接著，將燒瓶內的溫度冷卻至 40°C，再添加表氯醇 1920 份、甲苯 1690 份、四甲基溴化銨 70 份，於攪拌下升溫並保持在 45°C。之後，將 48wt% 氫氧化鈉水溶液 364 份歷經 60 分鐘連續滴加，然後再反應 6 小時。反應結束後，將過剩之大部分表氯醇以及甲苯減壓蒸餾回收，並將含有副生成之鹽與甲苯之反應生成物溶解於甲基異丁酮加以清洗。有機溶劑層與水層分離後，從有機溶劑層將甲基異丁酮減壓蒸餾除去，製得環氧當量 277g/eq.之多核環氧樹脂 (b)。所得之環氧樹脂 (b) 以環氧當量來計算，環氧樹脂 (a) 中醇性羥基 1.98 個之中約有 1.59 個被環氧化。因此，醇性羥基的環氧化率為約 80%。接著，將多核環氧樹脂 (b) 277 份裝入於具備攪拌裝置、冷卻管、以及溫度計之燒瓶內，再添加丙二醇單甲醚乙酸酯 290 份，加熱溶解，再添加甲基氫醌 0.46 份與三苯基膦 1.38 份，然後加熱至 95~105°C，並緩慢滴加丙烯酸 72 份，一邊導入空氣一邊反應 4 小時。將該反應生成物冷卻至 80~90°C，再添加四氫鄰苯二甲酸酐 129 份然後反應 5 小時，製得不揮發成分 62% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂，酸價為 100mgKOH/g。以下將該溶液稱為 B-4。

[比較合成例 5]

於具備溫度計、氮氣導入裝置兼環氧烷導入裝置以及攪拌裝置之高壓釜內，裝入昭和 高分子(股)製酚醛清漆型甲酚樹脂(商品名「CRG 951」，酚性羥基當量：119.4g/

eq.)119.4 份，氫氧化鉀 1.19 份、甲苯 119.4 份，一邊攪拌一邊於系統內進行氮氣取代，然後加熱升溫。接著，緩慢滴加環氧丙烷 63.8 份，於 $125\sim 132^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 4.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 反應 16 小時。之後，冷卻至室溫，再對該反應溶液添加 89% 磷酸 1.56 份並混合，然後以氫氧化鉀加以中和，製得不揮發成分 62.1%、醇性羥基當量為 $182.2\text{g}/\text{eq.}$ 之酚醛清漆型甲酚樹脂之環氧丙烷反應溶液。其中，酚性羥基每當量附加有平均約 1.08 莫耳的環氧烷。將所得之酚醛清漆型甲酚樹脂之環氧丙烷反應溶液 293.0 份、丙烯酸 43.2 份、甲磺酸 11.53 份、甲基氫醌 0.18 份、甲苯 252.9 份，裝入具備有攪拌機、溫度計、空氣導入管之反應容器內，將空氣以 $10\text{ml}/\text{分}$ 的速度導入，攪拌下於 110°C 反應 12 小時。反應所生成之水被作為與甲苯的共沸混合物，而有 12.6 份的水餾出。之後，冷卻至室溫，將所得之反應溶液以 15% 氫氧化鈉水溶液 35.35 份加以中和，然後清洗。之後，藉蒸發器 (evaporator) 將甲苯取代為丙二醇單甲醚乙酸酯 149 份蒸餾除去，製得酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液。接著，將所得之酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液 332.5 份、三苯基膦 1.22 份，裝入具備有攪拌器、溫度計、空氣導入管之反應容器內，將空氣以 $10\text{ml}/\text{分}$ 的速度導入，攪拌下緩慢添加四氫鄰苯二甲酸酐 60.8 份然後於 $95\sim 101^{\circ}\text{C}$ 反應 6 小時，製得不揮發成分 65% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂，酸價為 $84\text{mgKOH}/\text{g}$ 。以下將該溶液稱為 B-5。

樹脂的評價

(1) 顯像性

將上述合成例 1~6 以及比較合成例 2~5 之各溶液，利用塗佈棒以厚度成為 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 的方式，對形成有圖案之銅貫通孔印刷配線基板進行整面塗佈，並將塗膜以 80°C 的熱風循環式乾燥爐乾燥 20 分鐘。然後，用 1% 的碳酸鈉水溶液以 20 秒、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的噴壓進行顯像，再以目視判定顯像後的狀態。其中，膠化之試樣(比較合成例 1)未進行試驗。

○：塗膜已被除去

×：有部分未顯像

結果記錄於表 1。

表 1

特性	合成例						比較合成例				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
(1)顯像性	○	○	○	○	○	○	-	×	×	×	×

硬化性組成物的調整

利用上述合成例 1~6 以及比較合成例 2~5 之各溶液，依據表 2 所示之配合組成(數值為質量份)調配各成分，再以三輥研磨機分別混練調製成各硬化性組成物。將所得之硬化性組成物作為組成例 1~6、比較組成例 1~5。表 2 中 IRGACURE 907 為光聚合起始劑、DPHA 為感光性丙烯酸酯化合物。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98105893

C08G 59/06 (2006.01)

※申請日：98.07.25

※IPC 分類：

C08G 59/42 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08F 29/06 (2006.01)

含羧基樹脂及具有含羧基樹脂之硬化性組成物及

其硬化物

C08F 2/32 (2006.01)

G02F 7/27 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明之含羧基樹脂，係藉由以下方法製得：

使得單羧酸(b)與1分子中具有2個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為0.3~0.85莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為0.15~0.95莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為1.0~5.0莫耳的比例進行反應而製得。上述方法所製得之含羧基樹脂，其酸價為20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑。

三、英文發明摘要：

無

七、申請專利範圍：

1. 一種含羧基樹脂，係藉由以下方法製得：

使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得；

其酸價為 20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含羧基樹脂，其中該單羧酸(b)以及(f)為含有不飽和基之單羧酸。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含羧基樹脂，其中該單羧酸(b)為含有不飽和基之單羧酸，該單羧酸(f)為未含有不飽和基之單羧酸。

4. 如申請專利範圍第 1 項之含羧基樹脂，其中該單羧酸(b)為未含有不飽和基之單羧酸，該單羧酸(f)為含有不飽和基之單羧酸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之含羧基樹脂，其中該單羧酸(b)以及(f)為未含有不飽和基之單羧酸。

6. 如申請專利範圍第 1 項之含羧基樹脂，其中該單羧酸(b)及/或(f)為丙烯酸或甲基丙烯酸。

7. 如申請專利範圍第 1 項之含羧基樹脂，其中 1 分子中

具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)為酚醛清漆型環氧樹脂。

8.如申請專利範圍第 1~7 項中任一項之含羧基樹脂，其中該多元酸(d)為可溶於反應溶劑及／或藉由反應溫度而溶於溶劑中之羧酸。

9.一種可鹼性顯像之硬化性組成物，其特徵在於含有：

(A)含羧基樹脂，其藉由以下方法製得：使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得；其酸價為 20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑；

(B)感光性(甲基)丙烯酸酯化合物，以及；

(C)光聚合起始劑。

10.如申請專利範圍第 9 項之硬化性組成物，其中進一步含有(D)含羧基化合物。

11.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中該單羧酸(b)以及(f)為含有不飽和基之單羧酸。

12.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中該單羧酸(b)為含有不飽和基之單羧酸，該單羧酸(f)為未含有不飽和基之單羧酸。

13.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中該單羧酸(b)為未含有不飽和基之單羧酸，該單羧酸(f)為含有不飽和基之單羧酸。

14.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中該單羧酸(b)以及(f)為未含有不飽和基之單羧酸。

15.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中該單羧酸(b)及 / 或(f)為丙烯酸或甲基丙烯酸。

16.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)為酚醛清漆型環氧樹脂。

17.如申請專利範圍第 9 或 10 項之硬化性組成物，其中該多元酸(d)為可溶於反應溶劑及 / 或藉由反應溫度而溶於溶劑中之羧酸。

18.一種可鹼性顯像之硬化性組成物之硬化物，其含有：

(A)含羧基樹脂，其藉由以下方法製得：使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應而製得；其酸價為 20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑；

(B)感光性(甲基)丙烯酸酯化合物，以及；

(C)光聚合起始劑。

19.如申請專利範圍第 18 項之硬化物，其中進一步含有 (D)含羧基化合物。

20.一種含羧基樹脂之製造方法，係使得單羧酸(b)與 1 分子中具有 2 個以上環氧基之樹脂(a)的環氧基，以單羧酸(b)相對於樹脂(a)每當量環氧基為 0.3~0.85 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(c)，再使得多元酸(d)與反應生成物(c)的環氧基，以多元酸(d)相對於反應生成物(c)每當量環氧基為 0.15~0.95 莫耳的比例進行反應得到反應生成物(e)，再使得單羧酸(f)與反應生成物(e)的環氧基，以單羧酸(f)相對於反應生成物(e)，每當量環氧基為 1.0~5.0 莫耳的比例進行反應，而製得酸價為 20~200mgKOH/g，且可溶於有機溶劑之含羧基樹脂。

八、圖式：

(如次頁)

圖1

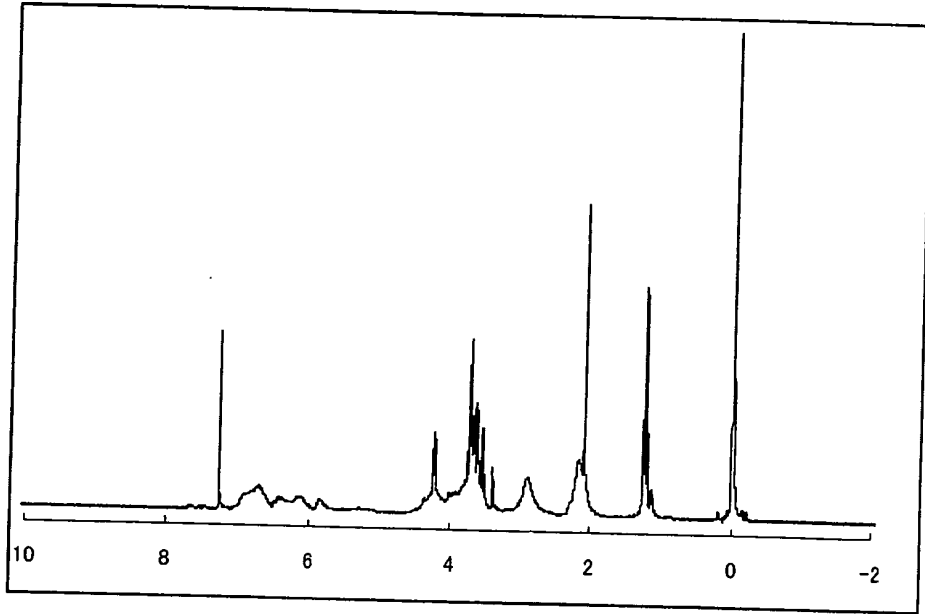


圖2

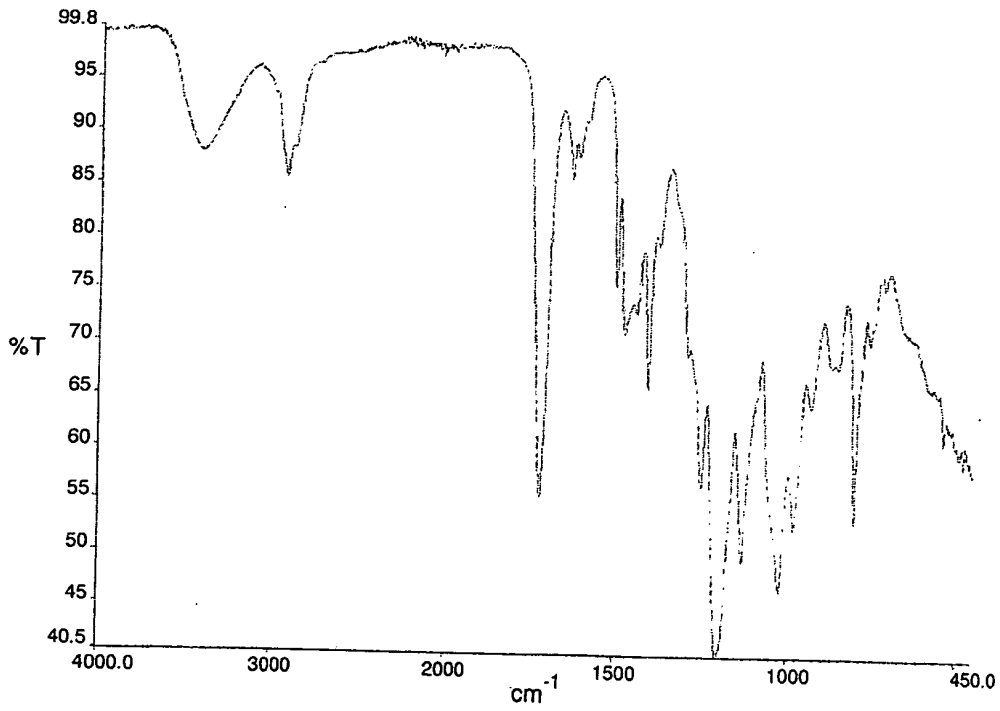


圖3

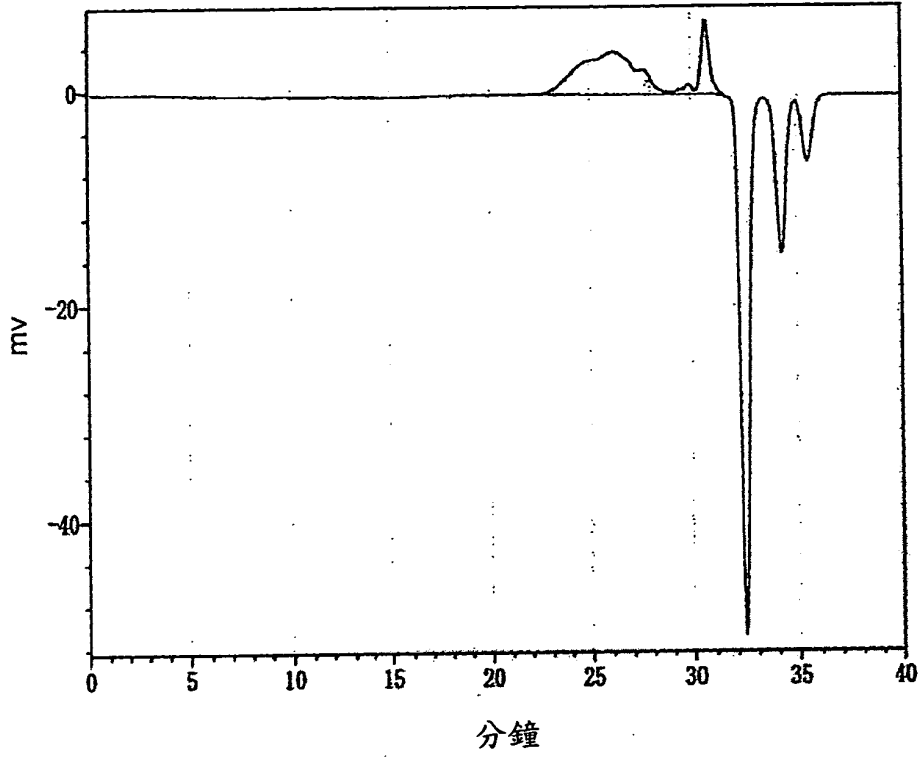


圖4

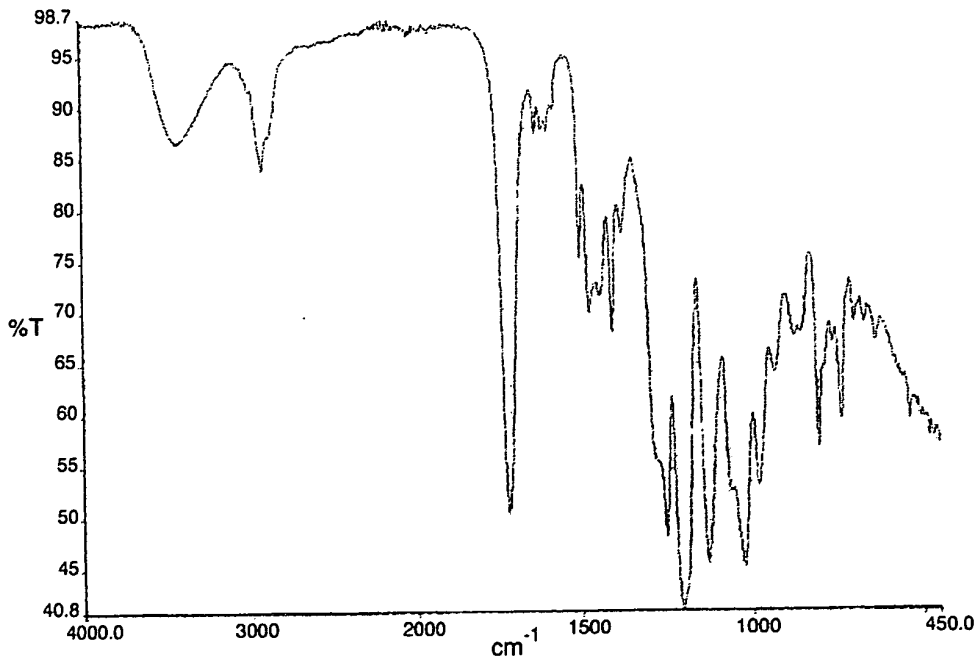


圖5

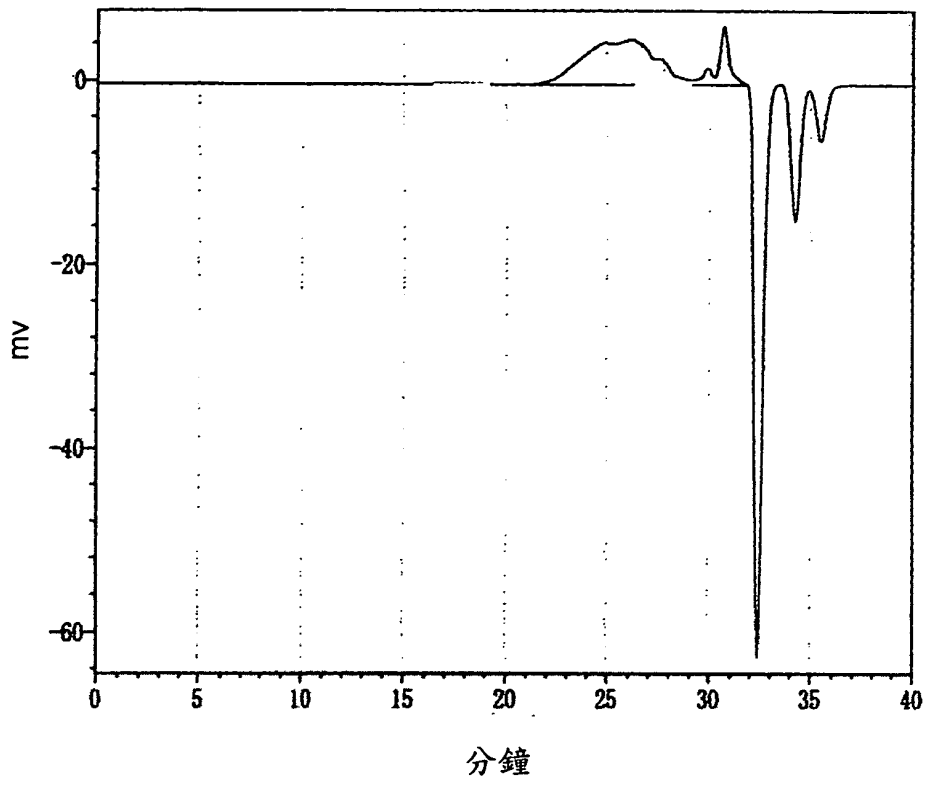


圖6

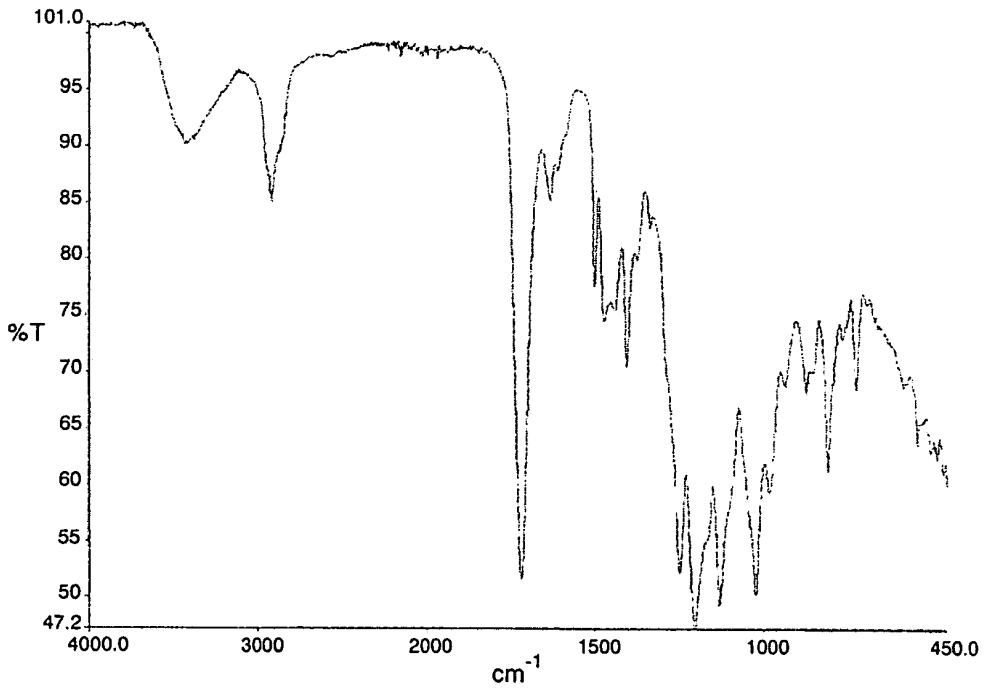
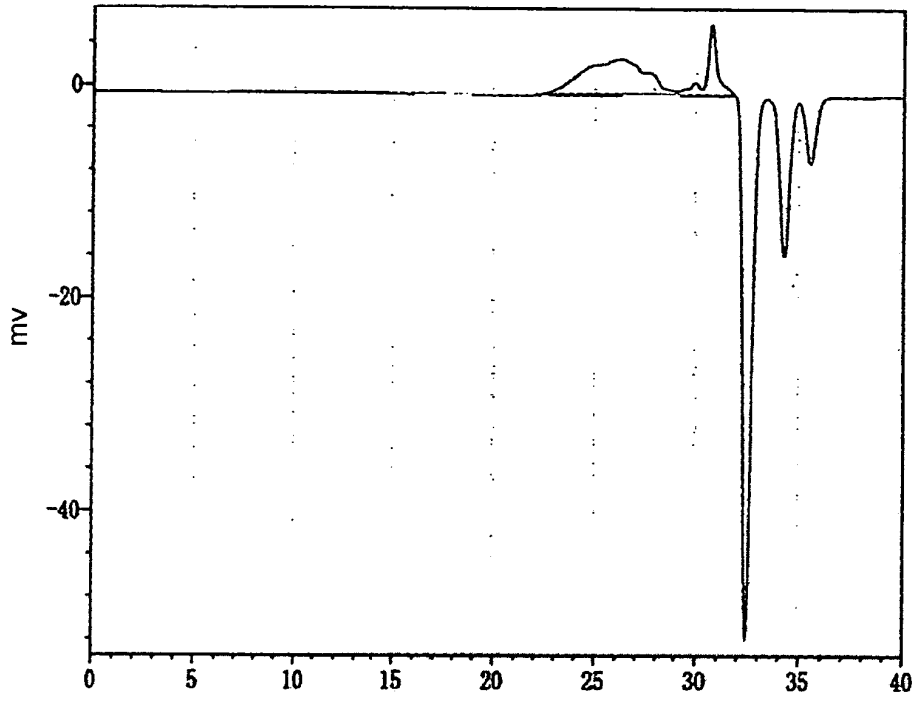


圖7



分鐘

圖8

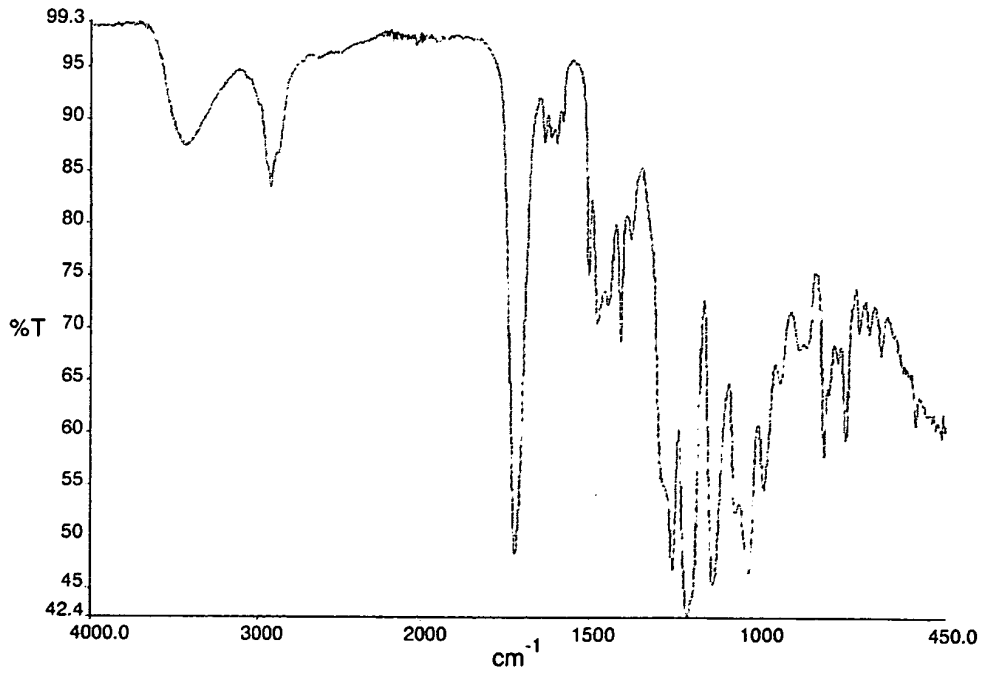


圖9

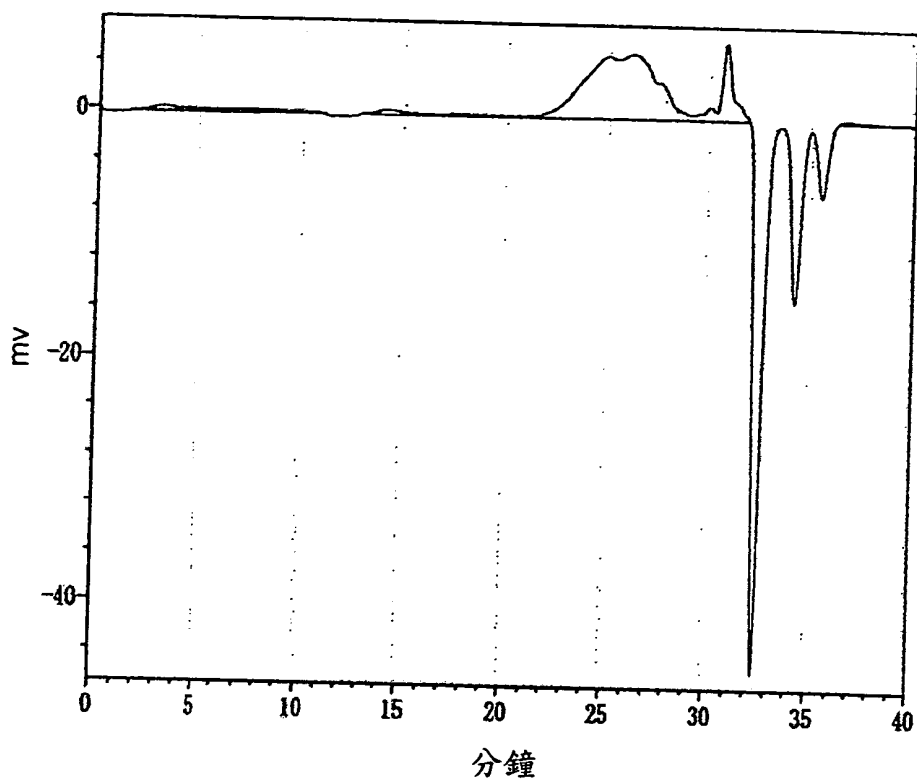


圖10

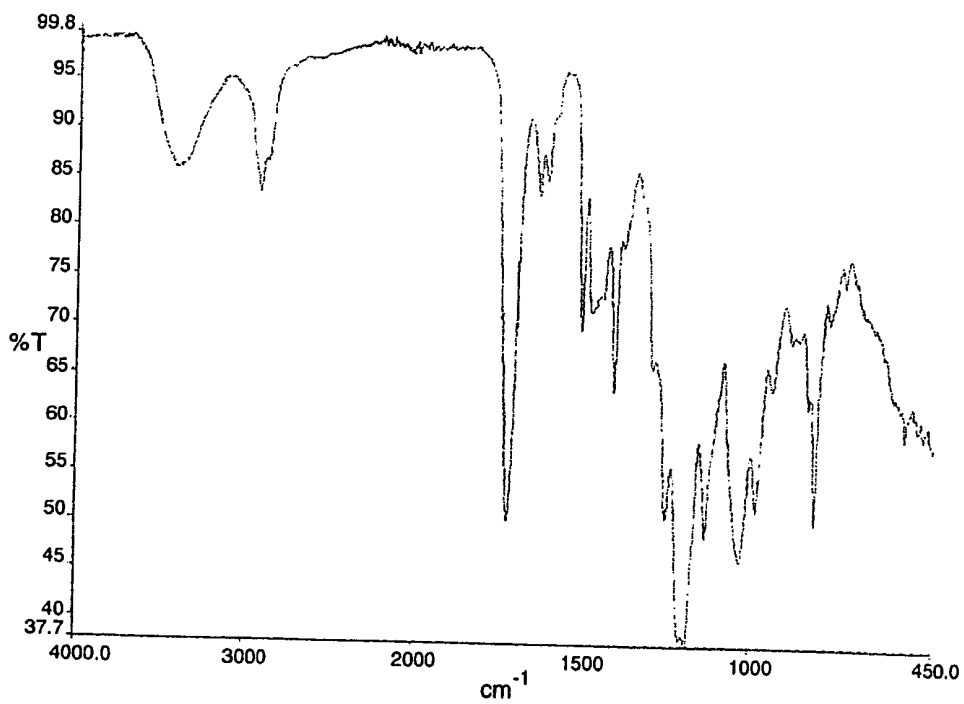


圖11

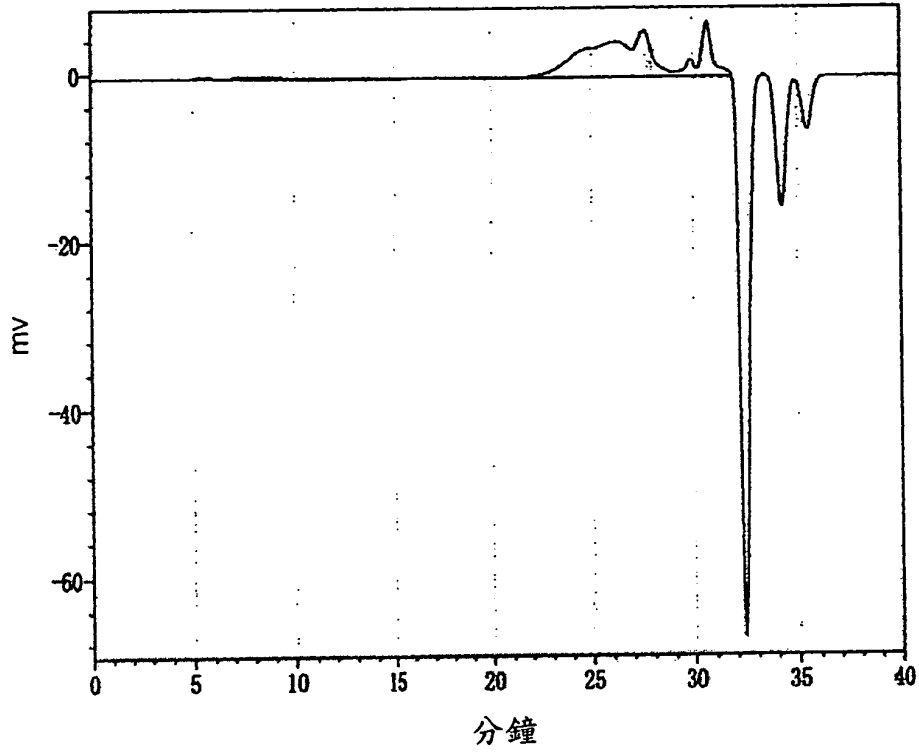
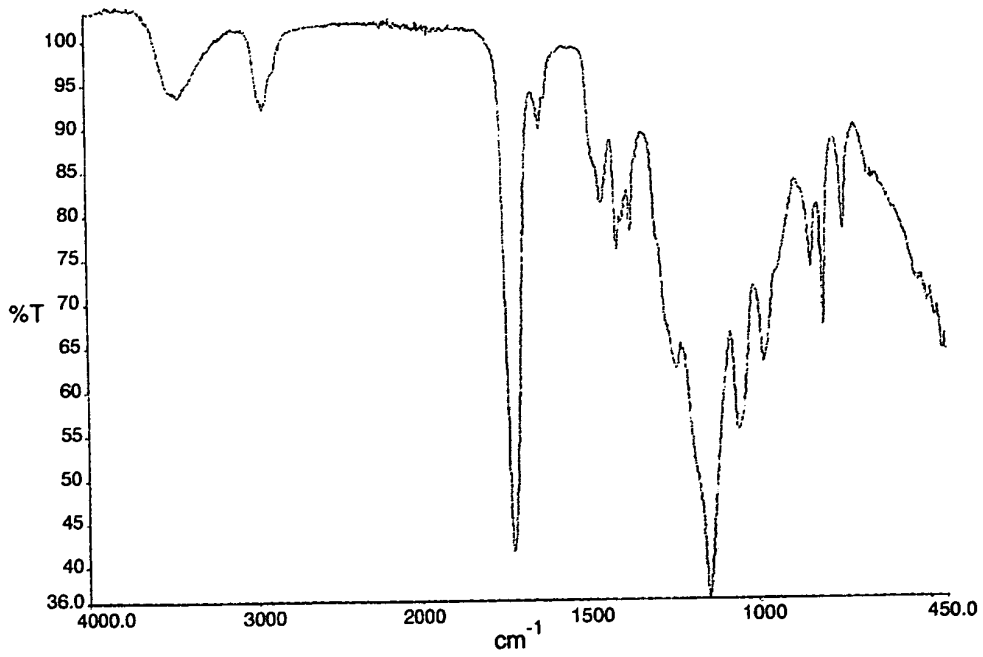


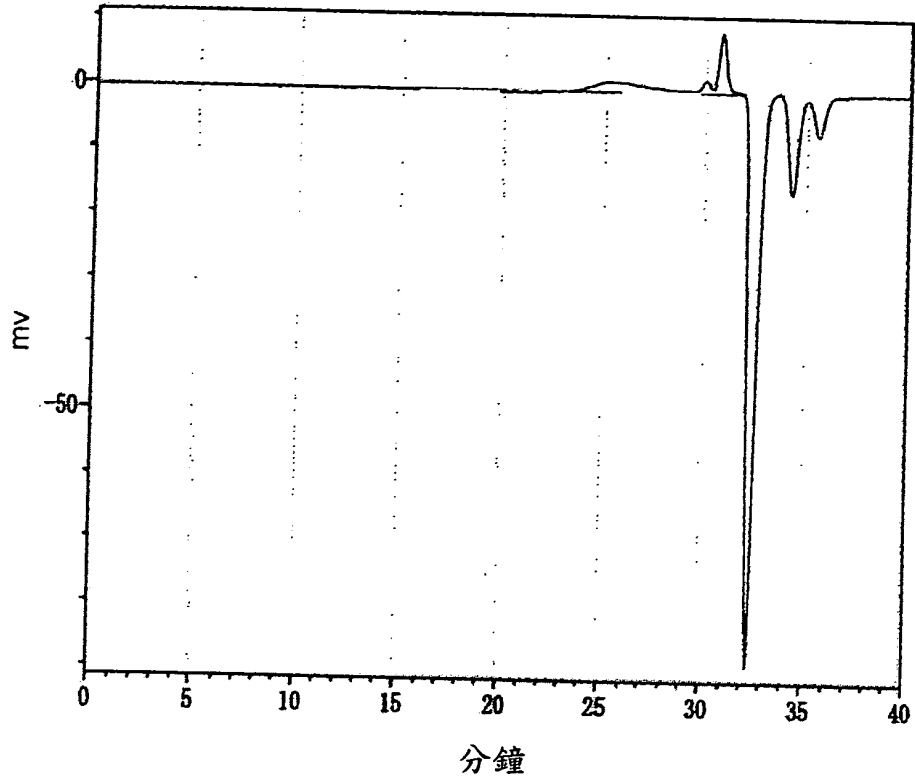
圖12

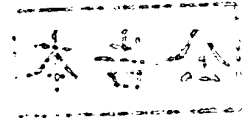


I377217

λ

圖13





四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

ESN-190、ESN-360、大日本油墨化學工業(股)製造之 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700(均為商品名)等之含萘基環氧樹脂；大日本油墨化學工業(股)製造之 HP-7200、HP-7200H (均為商品名)等之具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日本油脂(股)製造之 CP-50S、CP-50M(均為商品名)等之甲基丙烯酸環氧丙酯共聚合系環氧樹脂；環己基馬來醯亞胺與甲基丙烯酸環氧丙酯之共聚合環氧樹脂；1,5-二羥基萘與雙酚 A 型環氧樹脂反應所得之醇性二級羥基，與表鹵醇反應所製得之多官能環氧樹脂(日本特開 2001-270930 號公報)；環氧基之一部分讓酮進行加成反應所製得之具有 1,3-二草脲胺(dioxolan)環之環氧樹脂(日本專利特開 2007-176987 號公報)等，但並非限於此等。該等環氧樹脂可單獨使用，亦可混合使用 2 種類以上。

該等環氧樹脂之中，較佳為 1 分子中具有 3 個以上環氧基之樹脂。

上述環氧樹脂(a)部分地與單羧酸(b)進行加成反應，此時較佳為使用聚合抑制劑以及觸媒於溶液中進行反應，反應溫度較佳為 50~150℃、更佳為 70~120℃。對上述環氧樹脂(a)與單羧酸(b)的反應比例為：對環氧樹脂(a)的環氧基每當量以單羧酸(b)0.3~0.85 莫耳，較佳為 0.5~0.8 莫耳。若單羧酸(b)位於 0.3~0.85 莫耳之範圍外，則之後的反應會有膠化、或最終生成物的顯像性不夠充分的疑慮。

作為上述單羧酸(b)之代表，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、桂皮酸、 α -氯桂皮酸、 β -桂皮丙烯酸、 β

-糠基丙烯酸等之含有不飽和基之單羧酸、甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、異丁酸、戊酸、三甲基乙酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸、二十酸、二十二酸等之飽和脂肪族單羧酸、苯甲酸、烷基苯甲酸、烷基胺苯甲酸、鹵化苯甲酸、苯基乙酸、大茴香酸、苯甲醯苯甲酸、萘甲酸等之芳香族單羧酸等。該等單羧酸可單獨使用，亦可混合使用 2 種類以上。其中特佳為丙烯酸、甲基丙烯酸、以及乙酸。

作為反應溶劑，例如可列舉：甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲苯等之芳香族烴類；乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇單乙醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯等之乙酸酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴類；石油醚、石油腦、加氫石油腦、溶劑石油腦等之石油系溶劑。該等反應溶劑可單獨使用，亦可混合使用 2 種類以上。

作為反應觸媒，例如可列舉：三乙胺等之三級胺、氯化三乙基苯甲基銨等之四級銨鹽、2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑化合物、三苯基膦等之磷化物、萘酸、十二酸、十八

反應所得之醇性二級羥基，與表鹵醇反應所製得之多官能環氧樹脂(日本特開 2001-270930 號公報)；環氧基之一部分讓酮進行加成反應所製得之具有 1,3-二草脲胺(dioxolan)環之環氧樹脂。

作為氧雜環丁烷樹脂，例如可列舉：3,7-雙(3-氧雜環丁基)-5-氧雜-壬烷、3,3'-[1,3-(2-亞甲基)丙烷二基雙(環氧甲烷)]雙-(3-乙基氧雜環丁烷)、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]苯、1,2-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、二環戊烯基雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、三乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、四乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、三環癸烷二基二亞甲基(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、三羥甲基丙烷三(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、1,4-雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)丁烷、1,6-雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)己烷、季戊四醇三(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚等。

上述熱硬化成分，可單獨使用，亦可組合使用 2 種類以上。該等之熱硬化成分，可藉由與上述含羧基樹脂(A)進行熱硬化，或藉由與含羧基樹脂(A)與含羧基化合物(D)的混合物進行熱硬化，提升保護層之密合性、耐熱性等特性。其配合量，例如相對於上述含羧基樹脂(A)100 質量份、或上述含羧基樹脂(A)與上述含羧基化合物(D)的混合物 100 質量份為 10 質量份以上、100 質量份以下的比例即可，較

佳為 15~60 質量份的比例。當熱硬化成分之配合量低於上述範圍，則硬化膜的吸濕性會變高使 PCT 耐性容易降低，此外，焊料耐熱性及無電鍍耐性亦容易降低。另一方面，當熱硬化成分之配合量超過上述範圍，則塗膜的顯像性及硬化膜的無電鍍耐性會變差，此外 PCT 耐性亦會變差。以電子材料用而言，熱硬化成分較佳為環氧樹脂，其中以 1 分子中具有 2 個以上之多官能環氧樹脂較佳。

本發明之硬化性組成物，為了使含羧基樹脂(A)、含羧基化合物(D)以及熱硬化成分溶解，或為了使組成物調整為塗佈方法所適合的黏度，可配合有機溶劑。

作為有機溶劑，例如可列舉甲苯、二甲苯、四甲苯等之芳香族烴類；乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇單乙醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯等之乙酸酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴類；石油醚、石油腦、加氫石油腦、溶劑石油腦等之石油系溶劑。該等有機溶劑可單獨使用，亦可使用 2 種類以上之混合物。有機溶劑的配合量，可為因應用途之任意的量。

此外，本發明之硬化性組成物，可配合熱硬化觸媒。作為熱硬化觸媒，例如可使用：咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基

性、焊料耐熱性以及電氣絕緣性等可高度地取得平衡故較佳。

本發明之硬化性組成物，為了降低易燃性可添加水。當添加水時，較佳為將上述含羧基樹脂(A)的羧基藉由：三甲胺、三乙胺等胺類、N,N-二(甲基)丙烯酸甲胺乙酯、N,N-二(甲基)丙烯醯胺甲胺丙酯、丙烯醯嗎啉等之具有三級胺基之(甲基)丙烯酸酯樹脂進行適化，使本發明之硬化性組成物可親水。

本發明之硬化性組成物，可為具備有支持體、與由該支持體上所形成之上述硬化性組成物所構成之層之乾膜的形態。較佳為於上述膜之硬化性組成物層上進一步積層可剝離之覆蓋膜。

作為支持體，可使用塑膠膜，較佳為使用對苯二甲酸乙二酯等之聚酯膜、聚醯亞胺膜、聚醯胺醯亞胺膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜等之塑膠膜。支持體的厚度，可於 10~150 μm 之範圍內加以適當選擇。

支持體上的上述組成物層，可利用如下方式製得：將上述硬化性組成物利用逗點塗機(註冊商標、HIRANO TECSEED 股份有限公司)、刮塗機、唇塗機、棒塗機、擠塗機、逆輥塗機、轉印式塗機等於支持體上塗佈成均勻的厚度，並加熱、乾燥使溶劑揮發。其厚度並無特別限定，可於 10~150 μm 之範圍內加以適當選擇。

此外，作為上述覆蓋膜，一般而言可使用聚乙烯膜、聚丙烯膜、鐵氟龍(註冊商標)膜、經表面處理之紙等。作為覆蓋膜，只要上述硬化性組成物層與覆蓋膜間的接著力較

上述硬化性組成物層與支持體間的接著力來得小即可，並無特別限定。

具有如上述組成之本發明之硬化性組成物，可視情況稀釋以調整至適合塗佈方法之黏度，舉例而言，例如於形成電路之印刷配線板上藉由網板印刷法、簾塗法、噴塗法、輥塗法等方法來塗佈，例如以約 60~100°C 的溫度將組成物中所含之有機溶劑揮發乾燥，以形成具有去黏附性的塗膜。此外，於具備有支持體、與由該支持體上所形成之上述硬化性組成物所構成之層之乾膜的形態時，藉由於形成電路之印刷配線板上使用熱輥積層機等來貼合(以上述硬化性組成物層與形成電路之印刷配線板接觸的方式進行貼合)，可於形成電路之印刷配線板上形成塗膜。上述膜之硬化性組成物層上進一步具備可剝離之覆蓋膜之乾膜時，於剝離覆蓋膜後，以上述硬化性組成物層與形成電路之印刷配線板接觸的方式使用熱輥積層機等進行貼合，可於形成電路之印刷配線板上形成塗膜。

於形成電路之印刷配線板上形成塗膜之後(使用上述乾膜時，不剝離支持體)，可將雷射光等活性能量線依照圖案直接照射，或透過形成有圖案之光罩選擇性地利用活性能量線來曝光，而未曝光部藉稀鹼性水溶液顯像以形成光阻圖案(使用上述乾膜時，於曝光後剝離支持體，進行顯像)。然後進一步僅加熱硬化、或於活性能量線的照射後加熱硬化、或加熱硬化後以活性能量線照射以進行最終硬化(真硬化)，以形成電氣絕緣性、PCT 耐性、密合性、焊料耐熱性、

表 2

成分(質量份)	組成例						比較組成例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
A-1	200										
A-2		192									
A-3			196								
A-4				192							
A-5					196						
A-6						250					
B-1							—				
B-2								200			
B-3									154		
B-4										161	
B-5											154
IRGACURE 907	15	15	15	15	15	15	—	15	15	15	15
DHPA	20	20	20	20	20	20	—	20	20	20	20
EPOTHOTO YDCN704P	28	26	28	26	28	23	—	38	36	36	30
RE306	13	12	13	12	13	11	—	17	17	17	14
MELAMINE	3	3	3	3	3	3	—	3	3	3	3
SILICON KS66	1	1	1	1	1	1	—	1	1	1	1
備 註	IRGACURE 907：2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1 (Ciba Specialty Chemicals(股)製) DHPA：二季戊四醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(日本化藥(股)製) EPOTHOTO YDCN704P：酚醛清漆型環氧樹脂(東都化成(股)製) RE306：酚醛清漆型環氧樹脂(日本化藥(股)製) KS66：二氧化矽系消泡劑(信越化學工業(股)製)										

硬化性組成物的評價

將所得之各硬化性組成物(組成例 1~6、比較組成例 2~5)藉由網版印刷法，使用 100mesh 的聚酯網版以使厚度成

為 30~40 μm 的方式，對形成有圖案之銅通孔印刷配線基板進行整面塗佈，並將塗膜以 80°C 的熱風循環式乾燥爐乾燥 20 分鐘。然後，將具有光阻圖案之底片(negative film)密合於塗膜上，利用紫外線曝光裝置((股)ORC 製作所製，型式 HMW-680GW)照射紫外線(曝光量 1000mJ / cm^2)。接著，用 1% 的碳酸鈉水溶液以 40 秒、2.0kg / cm^2 的噴壓進行顯像，將未曝光的部分溶解除去。之後，以 150°C 的熱風循環式乾燥爐進行 60 分鐘加熱硬化，製得具有硬化膜的評價基板。

所得之各評價基板進行以下(2)~(7)所示之性能的評價。其結果示於表 3。

表 3

特性	組成例						比較組成例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	—	—	5H	4H	3H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○	○
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○	○
(5)耐鹼性	○	○	○	○	○	○	—	—	○	○	○
(6)電氣絕緣性	○	○	○	○	○	○	—	—	×	×	○
(7)可撓性	○	○	○	○	○	○	—	—	×	△	△

(2)鉛筆硬度

上述評價基板依據 JIS K 5400 進行鉛筆硬度的試驗。其中，膠化以及無法顯像之試樣(比較組成例 1 及 2)未進行試驗。

(3)耐熱性

上述評價基板依據 JIS C 6481 的試驗方法，於 260°C 的焊料槽進行 10 秒浸漬 3 次，將外觀的變化藉以下的基準進行評價。至於回焊(松脂系)，亦依據 JIS C 6481 而使用助熔劑。其中，膠化以及無法顯像之試樣(比較組成例 1 及 2)未進行試驗。

○：無外觀變化

△：可確認硬化膜的變色

×：硬化膜浮起、剝離、焊料滲入

(4)耐酸性

上述評價基板於 20°C、10 容量%硫酸水溶液浸漬 30 分鐘後取出，對硬化膜的狀態與密合性做綜合的判定評價。判定基準如以下所述。其中，膠化以及無法顯像之試樣(比較組成例 1 及 2)未進行試驗。

○：無法確認變化

△：僅少部份變化

×：塗膜有膨大或膨脹脫落

(5)耐鹼性

除了將上述評價基板浸漬於 10 容量%氫氧化鈉水溶液來取代 10 容量%硫酸水溶液以外，其餘以與耐酸性試驗相同的方式進行試驗評價。其中，膠化以及無法顯像之試樣(比較組成例 1 及 2)未進行試驗。

(6)電氣絕緣性

除了使用 IPC 所指定之印刷電路基板(厚度 1.6mm)的 B 圖案來取代形成有圖案之銅通孔印刷配線基板以外，其餘

使用上述之方法塗佈硬化性樹脂組成物進行硬化，並將所得之硬化膜的電氣絕緣性藉以下的基準進行評價。其中，膠化以及無法顯像之試樣(比較組成例 1 及 2)未進行試驗。

加濕條件：溫度 121°C、濕度 85%RH、外加電壓 5V、100 小時。

測定條件：測定時間 60 秒、外加電壓 500V。

○：加濕後的絕緣電阻值 $10^9 \Omega$ 以上，無銅的離子遷移。

△：加濕後的絕緣電阻值 $10^9 \Omega$ 以上，有銅的離子遷移。

×：加濕後的絕緣電阻值 $10^9 \Omega$ 以下，有銅的離子遷移。

(7)可撓性

除了使用聚酯膜來取代形成有圖案之銅通孔印刷配線基板以外，其餘使用上述之方法塗佈硬化性樹脂組成物進行硬化，之後將硬化塗膜從聚酯膜上剝除，製得長 5cm、寬 2cm 的評價薄膜。將所得之的薄膜折彎，藉以下的基準進行評價。其中，膠化以及無法顯像之試樣未進行試驗。

○：薄膜折彎 170°無龜裂。

△：薄膜折彎 170°雖有龜裂，但薄膜折彎 160°無龜裂。

×：薄膜折彎 160°有龜裂。

實施例 2

硬化性組成物的調整

實施例 2 中，利用上述實施例 1 所用之溶液 A-1~A-6(合成例 1~6)以及溶液 B-3~B-5(比較合成例 3~5)，依據表 4 所示之成分以及表 4 所示之組成(數值為質量份)調配各成分，再以三輥研磨機分別混練調製成各硬化性組成

物。將所得之硬化性組成物作為組成例 7~12、比較組成例 6~8。

表 4

成分(質量份)	組成例						比較組成例		
	7	8	9	10	11	12	6	7	8
A-1	200								
A-2		192							
A-3			196						
A-4				192					
A-5					196				
A-6						250			
B-3							154		
B-4								161	
B-5									154
IRGACURE 907	15	15	15	15	15	15	15	15	15
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Phthalocyanine Blue	1	1	1	1	1	1	1	1	1
BaSO ₄	50	50	50	50	50	50	50	50	50
MELAMINE	3	3	3	3	3	3	3	3	3
EPOTHOTO YDCN704P	28	26	28	26	28	23	36	36	30
RE306	13	12	13	12	13	11	17	17	14
BYK-410	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SILICON KS66	3	3	3	3	3	3	3	3	3
備 註	IRGACURE 907：2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1 (Ciba Specialty Chemicals(股)製) DPHA：二季戊四醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(日本化藥(股)製) EPOTHOTO YDCN704P：酚醛清漆型環氧樹脂(東都化成(股)製) RE306：酚醛清漆型環氧樹脂(日本化藥(股)製) BYK410：抗滴垂劑(BYK Japan(股)製) KS66：二氧化矽系消泡劑(信越二氧化矽(股)製)								

硬化性組成物的評價

(1) 顯像性

接著，將各硬化性組成物藉由網版印刷法，使用 100mesh 的聚酯網版以使厚度成為 30~40 μm 的方式，對形成有圖案之銅通孔印刷配線基板進行整面塗佈，並將塗膜以 80°C 的熱風循環式乾燥爐乾燥 20 分鐘。之後，用 1wt% 的碳酸鈉水溶液以 20 秒、2.0kg/cm² 的噴壓進行顯像，再以目視判定顯像後的狀態。判定基準如下所示。

○：塗膜已被除去

×：有部分未顯像

判定結果記錄於表 5。

表 5

特性	組成例						比較組成例		
	7	8	9	10	11	12	6	7	8
(1)顯像性	○	○	○	○	○	○	×	×	×

此外，將上述組成例 7~12 以及比較組成例 6~8 之各硬化性組成物藉由網版印刷法，使用 100mesh 的聚酯網版以使厚度成為 50~60 μm 的方式，對形成有圖案之銅通孔印刷配線基板進行整面塗佈，並將塗膜以 80°C 的熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘。然後，將具有光阻圖案之底片密合於塗膜上，利用紫外線曝光裝置((股)ORC 製作所製，型式 HMW-680GW)照射紫外線(曝光量 600mJ/cm²)。接著，用

1%的碳酸鈉水溶液以 60 秒、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的噴壓進行顯像，將未曝光的部分溶解除去。之後，以 150°C 的熱風循環式乾燥爐進行 60 分鐘加熱硬化，製得具有硬化膜的評價基板。所得之各評價基板進行以下關於(2)鉛筆硬度、(3)焊料耐熱性、(4)耐酸性、(5)耐鹼性、(6)密合性、(7)PCT 耐性、(8)無電鍍金性、(9)白化耐性、(10)電氣絕緣性、(11)可撓性之性能的評價。其結果示於表 6。

表 6

特性	組成例						比較組成例		
	7	8	9	10	11	12	6	7	8
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	5H	4H	3H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(6)電氣絕緣性	○	○	○	○	○	○	×	△	×
(7)可撓性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
(8)無電鍍金性	○	○	○	○	○	○	×	△	△
(9)白化耐性	○	○	○	○	○	○	△	△	×
(10)電氣絕緣性	○	○	○	○	○	○	×	×	○
(11)可撓性	○	○	○	○	○	○	×	△	△

各性能評價的方法如下所述。此外，關於(2)鉛筆硬度、(3)焊料耐熱性、(4)耐酸性、(5)耐鹼性、(10)電氣絕緣性、(11)可撓性之性能評價方法係與實施例 1 相同，故此處省略其說明。

(6)密合性

將上述評價基板依照 JIS D 0202 試驗方法以百格刀

(cross cut)切割成棋盤狀網目，接著再以目視判定玻璃紙膠帶剝除試驗後之剝離狀態。判定基準如下所示。

○：100/100。

△：50/100~90/100。

×：0~100/50~100。

(7)PCT 耐性

將上述評價基板之硬化膜的 PCT 耐性以 121℃ 飽和水蒸氣中 50 小時的條件藉由以下之基準進行評價。

○：硬化膜無隆起、剝離、變色。

△：硬化膜有些許隆起、剝離、變色。

×：硬化膜有隆起、剝離、變色。

(8)無電鍍金性耐性

將上述評價基板進行無電鍍鎳，接著再進行無電鍍金，然後進行使用有玻璃紙膠帶之剝除試驗，並對外觀的變化以及硬化膜的剝離狀態進行判定。判定基準如下所示。

○：無外觀變化、硬化膜完全無剝離。

△：雖無外觀變化、但硬化膜有些許剝離。

×：可見硬化膜隆起，可確認出電鍍層脫落，剝除試驗中硬化膜的剝離明顯。

(9)白化耐性

將上述評價基板浸漬於 60℃ 的熱水中 10 分鐘，然後取出之後，對自然冷卻至室溫時的硬化膜的表面狀態藉由以下之基準進行評價。

○：無外觀變化。

△：外觀有少許白色混濁。

×：外觀有白色混濁。

實施例 3

含羧基樹脂的合成

實施例 3 中，除了上述實施例 1 所示之合成例 1~6 以外，再藉由以下之合成例 7~9 製得含有含羧基樹脂之溶液 A7~A9。

[合成例 7]

將雙酚 A 型環氧樹脂之 Epikote 1001 (日本環氧樹脂(股)製，環氧當量：483)483 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 238 份，然後加熱溶解。接著，添加丙烯酸 72 份、甲基氫醌 0.2 份以及三苯基膦 3 份，並一邊導入空氣一邊於 95~105℃ 反應 6 小時。之後，再添加四氫鄰苯二甲酸酐 107 份以及甲基氫醌 0.3 份於 90~100℃ 反應 7 小時，然後再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 424 份，製得不揮發成分 50% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂之溶液，酸價為 60mgKOH/g。以下將該溶液稱為 A-7。

[合成例 8]

將甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯以及甲基丙烯酸第三丁酯之共聚物溶液(二乙二醇單乙醚乙酸酯，不揮發成分 50%、重量平均分子量 5836、固體成分之環氧當量為 214g/eq.)428 份、丙烯酸 72 份、甲基氫醌 0.2 份以及三苯基膦 1

份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，並一邊導入空氣一邊於 95~105℃ 反應 8 小時。之後，再添加四氫鄰苯二甲酸酐 55 份以及甲基氫醌 0.2 份於 95~105℃ 反應 9 小時，然後再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 127 份，製得不揮發成分 50% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂之溶液，酸價為 60mgKOH/g。以下將該溶液稱為 A-8。

[合成例 9]

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 EPICLON-695(大日本油墨化學工業(股)製，環氧當量：220)220 份裝入具備有溫度計、攪拌機、回流冷卻器以及空氣導入管之反應容器，再添加二乙二醇單乙醚乙酸酯 220 份，然後加熱溶解。接著，添加甲基氫醌 0.46 份以及三苯基磷 3.0 份。將該混合物加熱至 95~105℃，並緩慢滴加丙烯酸 72 份，一邊導入空氣一邊反應 4 小時。將該反應生成物冷卻至 80~90℃，再添加四氫鄰苯二甲酸酐 106 份然後反應 5 小時，製得不揮發成分 65% 的溶液。如上述所製得之含羧基樹脂，酸價為 100mgKOH/g。以下將該溶液稱為 A-9。

硬化性組成物的調整

接著，將實施例 1 或實施例 2 中所用之溶液 A-1~A-6(合成例 1~6)以及上述溶液 A-7~A-9，依據表 7 所示之成分以及表 7 所示之組成(數值為質量份)加以調配，再以三輥研磨機分別混練調製成各硬化性組成物。將所得之硬化性組成物作為組成例 13~18、比較組成例 9~13。

表 7

成分(質量份)	組成例						比較組成例				
	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13
A-1	120										
A-2		115									
A-3			118								
A-4				115							
A-5					118						
A-6						150					
A-7	80	80	80	80			200			80	
A-8					80	80		200			80
A-9									154	93	93
IRGACURE 907	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Phthalocyanine Blue	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
BaSO ₄	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
MELAMINE	3	3	3	3	3	3	—	3	3	3	3
EPOTHOTO YDCN704P	25	24	25	24	25	23	22	22	36	30	30
RE306	12	12	12	12	12	11	10	10	17	14	14
BYK-410	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SILICON KS66	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
備 註	IRGACURE 907：2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1 (Ciba Specialty Chemicals(股)製) DPHA：二季戊四醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(日本化藥(股) 製) EPOTHOTO YDCN704P：酚醛清漆型環氧樹脂(東都化成(股)製) RE306：酚醛清漆型環氧樹脂(日本化藥(股)製) BYK410：抗滴垂劑(BYK Japan(股)製) KS66：二氧化矽系消泡劑(信越二氧化矽(股)製)										

硬化性組成物的評價

(1) 顯像性

接著，將各硬化性組成物藉由網版印刷法，使用 100mesh 的聚酯網版以使厚度成為 30~40 μm 的方式，對形成有圖案之銅通孔印刷配線基板進行整面塗佈，並將塗膜以 80°C 的熱風循環式乾燥爐乾燥 20 分鐘。之後，用 1wt% 的碳酸鈉水溶液以 20 秒、2.0kg/cm² 的噴壓進行顯像，再以目視判定顯像後的狀態。判定基準如下所示。

○：塗膜已被除去

×：有部分未顯像

判定結果記錄於表 8。

表 8

特性	組成例						比較組成例				
	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13
(1)顯像性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

此外，將組成例 13~18、比較組成例 9~13 之各硬化性組成物藉由網版印刷法，使用 100mesh 的聚酯網版以使厚度成為 50~60 μm 的方式，對形成有圖案之銅通孔印刷配線基板進行整面塗佈，並將塗膜以 80°C 的熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘。然後，將具有光阻圖案之底片密合於塗膜上，利用紫外線曝光裝置((股)ORC 製作所製，型式 HMW-680GW)照射紫外線(曝光量 600mJ/cm²)。接著，用 1% 的碳酸鈉水溶液以 60 秒、2.0kg/cm² 的噴壓進行顯像，

將未曝光的部分溶解除去。之後，以 150°C 的熱風循環式乾燥爐進行 60 分鐘加熱硬化，製得具有硬化膜的評價基板。所得之評價基板進行以下關於(2)鉛筆硬度、(3)焊料耐熱性、(4)耐酸性、(5)耐鹼性、(6)密合性、(7)PCT 耐性、(8)無電鍍金性、(9)白化耐性、(10)電氣絕緣性、(11)可撓性之性能試驗。試驗結果示於表 9。各性能評價方法係與實施例 1 以及實施例 2 相同，故此處省略其說明。

表 9

特性	組成例						比較組成例				
	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	4H	4H	5H	4H	4H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	○	×	△	○	△	○
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(6)電氣絕緣性	○	○	○	○	○	○	△	×	×	△	×
(7)可撓性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
(8)無電鍍金性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
(9)白化耐性	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×	△
(10)電氣絕緣性	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×
(11)可撓性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×

產業上之可利用性

本發明之含羧基樹脂及硬化性組成物不會膠化、顯像性優異，且因可製得上述之諸特性優異的硬化物，適用於防焊層、乾膜、蝕刻保護層、鍍敷保護層、多層配線板之層間絕緣層、捲帶式自動封裝之製造所用之永久光罩、可

撓性配線基板用保護層、濾色器用保護層、噴墨用保護層、纖維加工用保護層等用途。

【圖式簡單說明】

圖 1 係實施例 1 之合成例 1 之含羧基樹脂的核磁共振光譜(溶劑 CDCl_3 、基準物質 TMS(四甲基矽烷))。

圖 2 係合成例 1 之含羧基樹脂的紅外光吸收光譜。

圖 3 係合成例 1 之含羧基樹脂之藉由凝膠滲透層析法測得之層析圖。

圖 4 係合成例 2 之含羧基樹脂的紅外光吸收光譜。

圖 5 係合成例 2 之含羧基樹脂之藉由凝膠滲透層析法測得之層析圖。

圖 6 係合成例 3 之含羧基樹脂的紅外光吸收光譜。

圖 7 係合成例 3 之含羧基樹脂之藉由凝膠滲透層析法測得之層析圖。

圖 8 係合成例 4 之含羧基樹脂的紅外光吸收光譜。

圖 9 係合成例 4 之含羧基樹脂之藉由凝膠滲透層析法測得之層析圖。

圖 10 係合成例 5 之含羧基樹脂的紅外光吸收光譜。

圖 11 係合成例 5 之含羧基樹脂之藉由凝膠滲透層析法測得之層析圖。

圖 12 係合成例 6 之含羧基樹脂的紅外光吸收光譜。

圖 13 係合成例 6 之含羧基樹脂之藉由凝膠滲透層析法測得之層析圖。

【主要元件符號說明】

無