



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119072510 A

(43) 申请公布日 2024.12.03

(21) 申请号 202380035711.X

(22) 申请日 2023.05.02

(30) 优先权数据

2022-077261 2022.05.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/017108 2023.05.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/219039 JA 2023.11.16

(71) 申请人 日油株式会社

地址 日本国东京都涉谷区惠比寿四丁目20番3号

(72) 发明人 宗形裕基 田上安宣 田中将启

长泽敦

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 刘煜

(51) Int.Cl.

C08G 18/67 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

C08F 299/06 (2006.01)

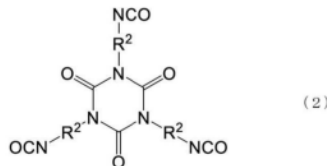
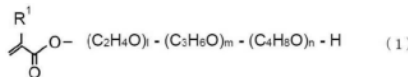
权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

聚氨酯(甲基)丙烯酸酯及含有其的光固化性树脂组合物

(57) 摘要

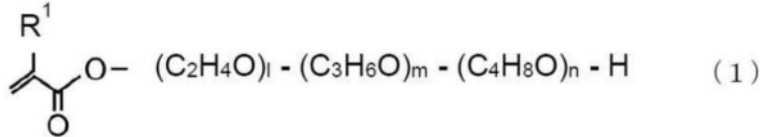
本发明提供:一种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,其为使75~90质量%的由下述式(1)表示的聚氧亚烷基衍生物(A)、10~25质量%的由下述式(2)表示的多异氰酸酯化合物(B)以及0~5质量%由下述式(3)表示的二羟基化合物(C)反应而得,以及一种含有上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的光固化性树脂组合物(下述式中的符号的定义如说明书记载所述)。



HO-(R<sup>3</sup>O)<sub>p</sub>-H(3)。

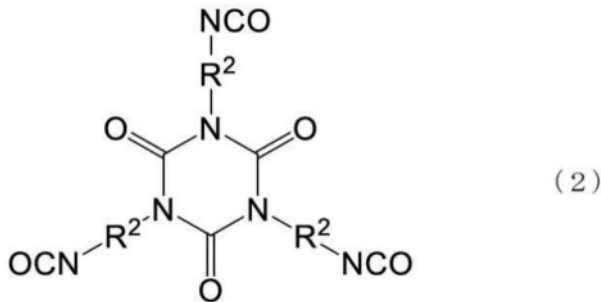
1. 一种氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,其特征在于,使75~90质量%的由式(1)表示的聚氧亚烷基衍生物(A)、10~25质量%的由式(2)表示的多异氰酸酯化合物(B)以及0~5质量%的由式(3)表示的二羟基化合物(C)反应而得;

式(1):



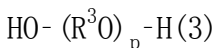
式(1)中, $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基,1、m和n分别表示平均聚合度,1为1~20的数,m为0~15的数,以及n为1~10的数;

式(2):



式(2)中,3个 $\text{R}^2$ 分别独立地为碳原子数1~10的亚烷基;

式(3):

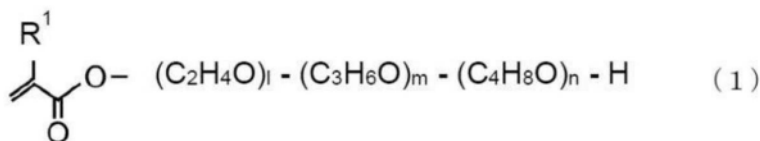


式(3)中, $\text{R}^3$ 为碳原子数2~4的亚烷基,以及p表示平均聚合度,其为1以上、小于5的数。

2. 一种光固化性树脂组合物,其特征在于,含有35~60质量%的权利要求1所述的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、35~60质量%的酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物以及光聚合引发剂0.1~5质量%。

3. 一种光固化性树脂组合物,其特征在于,含有30~50质量%的权利要求1所述的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、0.01~10质量%的由式(1)表示的聚氧亚烷基衍生物(A)、40~60质量%的酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物以及0.1~5质量%的光聚合引发剂;

式(1):



式中, $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基,1、m和n分别表示平均聚合度,1为1~20的数,m为0~15的数,以及n为1~10的数。

## 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯及含有其的光固化性树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯(urethane(meth)acrylate)及含有其的光固化性树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 光固化性树脂被广泛用于硬涂层(hard coat)等被覆材、三维成型品的制造、光致抗蚀剂(photoresist)等各种用途。其中,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯是代表性的光固化性树脂之一,随着光固化性树脂组合物的用途的扩大、对光固化性树脂组合物的物性要求提高和多样化等,对于聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和含有其的光固化性树脂组合物中,要求其能够形成力学强度、柔软性等各种特性优异的膜或层。

[0003] 例如,作为用于制造印刷线路板时的蚀刻、金属的精密加工领域中的镀覆等的抗蚀剂材料,可使用感光性元件,其由以感光性树脂组合物组成的层(以下,称为“感光层”)、支撑膜、根据需要还由保护膜构成。

[0004] 印刷线路板的图案形成通过显影工序进行。在使用负型光致抗蚀剂的显影中,对上述的感光层照射使用掩膜(mask)的活性能量射线,使曝光部与未曝光部表现出溶解度差别,通过用溶剂使未曝光部溶解,形成规定形状的图案。近年来,随着电子产品的小型化、集成电路的微细化、显示装置的高精细化,需要形成细微的图案,因此要求在形成该图案时基于显影液的未溶解部分的残膜率优异。

[0005] 感光性元件有时作为卷材状的形态使用,而由于卷取为卷材状时使感光层弯曲,因此要求感光层有柔软性。进一步由于使感光层弯曲,有时可能部分白化,这会导致产品的品质不良,因此还要求不引起白化的性能。此外,如多层电路板那样设置于基板上的通孔被感光层被覆时,要求光固化性树脂组合物形成不致由于显影液或水洗的喷射压而破裂的感光层。然而,一般来说,提高力学强度则柔软性恶化,但为了满足全部上述要求,需要形成相互矛盾的柔软性和力学强度均优异感光层。

[0006] 此外,在支撑膜上形成感光层通常通过将溶液态的光固化性树脂组合物涂布于支撑膜而进行,此时如果组合物的粘度过高,则不能均匀地涂布组合物,反之如果粘度过低,由组合物形成的膜变薄,得不到强度等期望的特性。因此,对光固化性树脂组合物,还要求用于控制流变(rheology)的触变性。

[0007] 对于这些要求,以往,研究了各种光固化性树脂组合物。例如,专利文献1中公开了一种感光性树脂组合物,其通过将分散度(重均分子量/数均分子量)为1.6以下的粘合剂聚合物与特定的光聚合性化合物进行组合,能够形成分辨率、弯曲性优异的图案。然而,专利文献1中记载的感光性树脂组合物的残膜率、触变性不充分。专利文献2中公开了具有触变性的感光性抗蚀剂液,但对于柔软性没有研究。专利文献3中公开了通过特定的丙烯酸树脂组合物,形成在弯曲时不白化的膜,但对于残膜率、触变性没有研究。

【现有技术文献】

【专利文献】

- [0008] 【专利文献1】日本特开2013-109323号公报  
 【专利文献2】日本特开2005-152736号公报  
 【专利文献3】日本特开2020-147653号公报

## 发明内容

### 【发明要解决的课题】

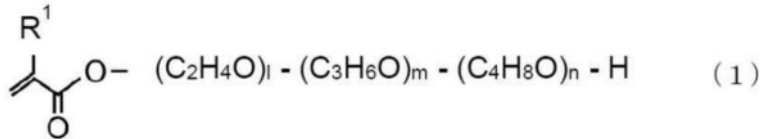
[0009] 本发明的课题能够提供一种光固化性树脂组合物,其显影后的残膜率、柔软性和力学强度优异,以及能够形成卷取时不白化的膜,并且触变性优异。

### 【解决课题的手段】

[0010] 本发明人等为了解决上述课题研究后结果发现,通过使用特定的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,能够解决上述课题。基于该发现的本发明如以下所述。

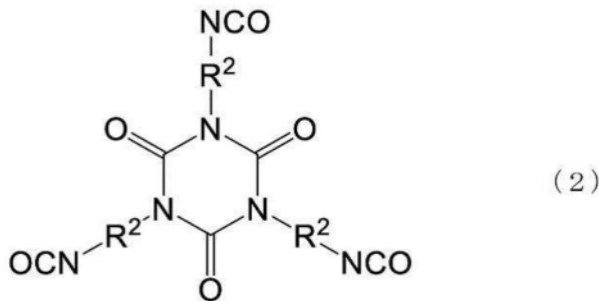
[0011] [1]聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,其特征在于,其为使75~90质量%的由式(1)表示的聚氧亚烷基衍生物(A),10~25质量%的由式(2)表示的多异氰酸酯化合物(B),以及0~5质量%的由式(3)表示的二羟基化合物(C)反应而得。

### [0012] 【化学式1】

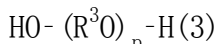


[0013] (式中, $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基, $l$ 、 $m$ 和 $n$ 分别表示平均聚合度, $l$ 为1~20的数, $m$ 为0~15的数,以及 $n$ 为1~10的数。)

### [0014] 【化学式2】



[0015] (式中,3个 $\text{R}^2$ 分别独立地为碳原子数1~10的亚烷基。)



(式中, $\text{R}^3$ 为碳原子数2~4的亚烷基,以及 $p$ 表示平均聚合度,其为1以上、小于5的数。)

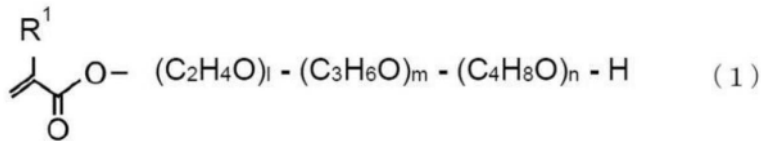
[0016] 此外,上述[1]的反应中上述成分的量均为相对于上述聚氧亚烷基衍生物(A)、上述多异氰酸酯化合物(B)和上述二羟基化合物(C)的总量(以下,有时记载为“反应物的总量”)的值。

[0017] [2]一种光固化性树脂组合物,其特征在于,含有  
 35~60质量%的上述[1]所述的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,  
 35~60质量%的酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物,以及  
 0.1~5质量%的光聚合引发剂。

[0018] 以下,有时将上述[2]的光固化性树脂组合物记载为“光固化性树脂组合物(I)”。此外,光固化性树脂组合物(I)中上述成分的含量均为相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、上述(甲基)丙烯酸系聚合物和上述光聚合引发剂的总量(以下,有时记载为“成分的总量(I)”)的值。

[0019] [3]一种光固化性树脂组合物,其特征在于,含有  
30~50质量%的上述[1]所述的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,  
0.01~10质量%的由式(1)表示的聚氧亚烷基衍生物(A),  
40~60质量%的酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物,以及  
0.1~5质量%的光聚合引发剂。

[0020] 【化学式3】



[0021] (式中, $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基, $l$ 、 $m$ 和 $n$ 分别表示平均聚合度, $l$ 为1~20的数, $m$ 为0~15的数,以及 $n$ 为1~10的数。)

[0022] 以下,有时将上述[3]的光固化性树脂组合物记载为“光固化性树脂组合物(II)”。此外,光固化性树脂组合物(II)中上述成分的含量均为相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、上述聚氧亚烷基衍生物(A)、上述(甲基)丙烯酸系聚合物和上述光聚合引发剂的总量(以下,有时记载为“成分的总量(II)”)的值。

#### 【发明效果】

[0023] 使用本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,则可得到一种光固化性树脂组合物,其显影后的残膜率、柔软性和力学强度优异,以及能够形成卷取时不白化的膜,并且触变性优异。

#### 具体实施方式

[0024] 以下对本具体实施方式作详细说明。但本发明不限于以下的方式。

[0025] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。此处,(甲基)丙烯酸酯可以仅使用1种,也可以2种以上并用。因此,可能存在2种以上的(甲基)丙烯酸酯时,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。“(甲基)丙烯酸”等用词的含义也与“(甲基)丙烯酸酯”相同。

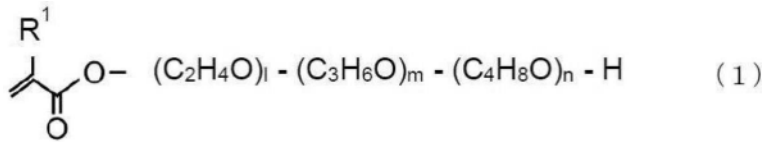
[0026] 本说明书中,“聚乙二醇链”表示聚氧乙烯链,“聚丙二醇链”表示聚氧丙烯链,“聚丁二醇链”表示聚氧丁烯链,“聚四亚甲基二醇链”表示聚氧四亚甲基链。

[0027] 本说明书中,“丙烯基”表示亚丙基,“丁烯基”表示亚丁基。因此,丙烯基和丁烯基均可以是直链状,也可以是分枝链状。

[0028] [聚氧亚烷基衍生物(A)]

本发明中使用的聚氧亚烷基衍生物(A)是由式(1):

[0029] 【化学式4】



[0030] (式中,  $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基,  $l$ 、 $m$ 和 $n$ 分别表示平均聚合度,  $l$ 为1~20的数,  $m$ 为0~15的数, 以及 $n$ 为1~10的数。)

表示的化合物。聚氧亚烷基衍生物(A)可以仅使用1种, 也可以2种以上并用。

[0031] 从提高聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的柔软性的观点出发,  $\text{R}^1$ 优选为甲基。

[0032] 式(1)中,  $l$ 、 $m$ 和 $n$ 分别是氧乙烯基( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )、氧丙基基( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )、氧丁基基( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )的平均聚合度。因此,  $l$ 、 $m$ 和 $n$ 均可以是小数。此外, ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )是任意的构成单元,  $m$ 也可以是0。

[0033]  $l$ 为1~20, 优选为4~17, 更优选为6~15, 进一步优选为8~12。 $m$ 为0~15, 优选为0~10, 更优选为0~5, 进一步优选为0~2, 特别优选为0。 $n$ 为1~10, 优选为2~9, 更优选为3~8, 进一步优选为4~6。通过使用 $l$ 、 $m$ 和 $n$ 为上述范围的聚氧亚烷基衍生物(A), 能够在维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性的同时, 提高其残膜率。

[0034] 此外, 丁烯基可以是直链状或分枝链状的任意一种, 但从由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性和残膜率的观点出发, 优选直链状的丁烯基。即, 式(1)中的( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )优选氧四亚甲基。

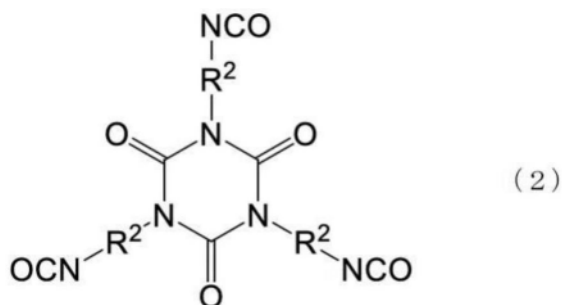
[0035] 此外,  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_l - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n -$ 中的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 可以随机地存在, 也可以形成嵌段, 此外, 它们的排列顺序没有特别限定, 也可以与式(1)中记载的排列不同。

[0036] 作为聚氧亚烷基衍生物(A), 可以使用市售的物质, 也可以使用合成的物质。为了形成柔软性、残膜率和力学强度优异的膜, 作为聚氧亚烷基衍生物(A), 优选为: $\text{R}^1$ 为甲基,  $m$ 为0, 且 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 为氧四亚甲基的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯。此外, 聚乙二醇-聚乙二醇四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯中的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 如上述所述地, 可以随机地存在, 也可以形成嵌段, 此外, 它们的排列顺序没有特别限定。

[0037] [多异氰酸酯化合物(B)]

本发明中使用的多异氰酸酯化合物(B)是由式(2):

[0038] 【化学式5】



[0039] (式中, 3个 $\text{R}^2$ 分别独立地为碳原子数1~10的亚烷基。)

表示的化合物。多异氰酸酯化合物(B)可以仅使用1种, 也可以2种以上并用。

[0040] 式(2)中的3个 $\text{R}^2$ 可以分别相同, 也可以不同, 但从容易获得性的观点出发, 3个 $\text{R}^2$ 优选为相同的物质。 $\text{R}^2$ 的亚烷基可以是直链状或分枝链状的任意一种, 但优选直链状。

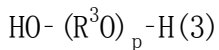
[0041]  $\text{R}^2$ 的碳原子数优选为3~9, 更优选为4~8, 进一步优选为5~7。通过使用 $\text{R}^2$ 的碳原子数为上述范围的多异氰酸酯化合物(B), 能够维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔

软性的同时,提高其力学强度和残膜率。

[0042] 多异氰酸酯化合物(B)可以使用市售的物质,也可以使用合成的物质。作为多异氰酸酯化合物(B),例如,可列举二异氰酸酯的异氰脲酸酯(即,二异氰酸酯的三聚体)(例如,旭化成化学公司制的DURANATE TPA-100、DURANATE TKA-100)等。从由光固化性树脂组合物形成的膜的残膜率的观点出发,作为多异氰酸酯化合物(B),特别优选六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯(即,六亚甲基二异氰酸酯的三聚体)。

[0043] [二羟基化合物(C)]

本发明中使用的二羟基化合物(C)是由式(3):



(式中, $\text{R}^3$ 为碳原子数2~4的亚烷基,以及p表示平均聚合度,其为1以上、小于5的数。)

表示的化合物。二羟基化合物(C)可以仅使用1种,也可以2种以上并用,此外,二羟基化合物(C)是任选成分,可不使用二羟基化合物(C)地制造本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0044]  $\text{R}^3$ 的亚烷基可以是直链状或分枝链状的任意一种。 $\text{R}^3$ 的碳原子数优选为2~4,更优选为2~3,进一步优选为2。通过使用 $\text{R}^3$ 的碳原子数为上述范围的二羟基化合物(C),能够提高由光固化性树脂组合物形成的膜的残膜率。

[0045] p为平均聚合度,因此也可以是小数。p优选为1~4,更优选为1~3,进一步优选为2。通过使用p为上述范围的二羟基化合物(C),能够提高由光固化性树脂组合物形成的膜的残膜率。

[0046] 作为二羟基化合物(C),从膜的残膜率的观点出发,特别优选二乙二醇。

[0047] [聚氨酯(甲基)丙烯酸酯]

本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯可通过75~90质量%的聚氧亚烷基衍生物(A)、10~25质量%的多异氰酸酯化合物(B)和0~5质量%的二羟基化合物(C)的聚氨酯化反应而得。

[0048] 上述聚氨酯化反应中的聚氧亚烷基衍生物(A)的量相对于反应物的总量优选为78~89质量%,更优选为79~88质量%,进一步优选为81~86质量%,特别优选为83~85质量%。

上述聚氨酯化反应中的多异氰酸酯化合物(B)的量相对于反应物的总量优选为11~22质量%,更优选为12~21质量%,进一步优选为14~19质量%,特别优选为15~17质量%。

上述聚氨酯化反应中的二羟基化合物(C)的量相对于反应物的总量优选为0~4质量%,更优选为0~3质量%,进一步优选为0.01~2质量%,特别优选为0.1~1质量%。

通过使各成分以上述范围的量发生反应,能够制造生产性良好、且不引起原料残留或凝胶化的本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,进一步地,能够维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性的同时,提高其力学强度、残膜率。

[0049] 上述聚氨酯化反应优选为在催化剂和阻聚剂的存在下进行。作为聚氨酯化催化剂,例如,可列举环烷酸钴、环烷酸锌、氯化亚锡、氯化锡、四正丁基锡、三正丁基乙酸锡、正丁基三氯化锡、三甲基氢氧化锡、二甲基二氯化锡、二丁基乙酸锡、二月桂酸二丁基锡、二乙

基己酸二丁基锡、二丁基亚硫酸锡、辛酸锡等。催化剂可以仅使用1种,也可以2种以上并用。使用催化剂时,其量相对于反应物的总量优选为10~1,000ppm(质量基准)。

[0050] 作为阻聚剂,例如,可列举对苯二酚、对苯二酚单甲醚、单叔丁基对苯二酚、邻苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、2,6-二叔丁基间甲酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、连苯三酚、 $\beta$ -萘酚等酚类;苯醌、2,5-二苯基对苯醌、甲基对苯醌、二甲基对苯醌等醌类;硝基苯、间二硝基苯、2-甲基-2-亚硝基丙烷、 $\alpha$ -苯基叔丁基硝酮、5,5-二甲基-1-吡咯啉-1-氧化物等硝基化合物或亚硝基化合物;四氯苯醌-胺、二苯胺、二苯基苦味基肼、苯酚- $\alpha$ -萘胺、吡啶、吩噻嗪(phenothiazine)等胺类;二硫代苯甲酰基硫醚、二苄基四硫醚等硫醚类等。阻聚剂可以仅使用1种,也可以2种以上并用。

[0051] 使用阻聚剂时,其量相对于反应物的总量优选为10~10,000ppm(质量基准),更优选为100~1,000ppm。阻聚剂的量小于10ppm时,有时得不到充分的阻聚效果,大于10,000ppm时,可能对得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的各种物性产生不良影响。

[0052] 上述聚氨酯化反应中的反应温度优选为20~90°C,反应时间优选为1~30小时。反应温度低于20°C时或反应时间短于1小时时,目标聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的收率变得容易降低。另一方面,反应温度大于90°C时或反应时间长于30小时时,趋于容易发生聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的着色、副反应。

[0053] 上述聚氨酯化反应中,也可以使用有机溶剂。作为有机溶剂,例如,可列举甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯等酯系溶剂等。

[0054] 上述聚氨酯化反应的终点可通过表示异氰酸酯基的 $2270\text{cm}^{-1}$ 的红外吸收光谱消失,或者用JIS K 7301中记载的方法求出异氰酸酯基的含量而确认。后者的方法中,计算异氰酸酯基的含量,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯变为0.5质量%以下,优选为0.1质量%以下时,作为终点。

[0055] [光固化性树脂组合物]

本发明提供一种光固化性树脂组合物(I),其含有  
本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,  
酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物,以及  
光聚合引发剂。

[0056] 本发明还提供一种光固化性树脂组合物(II),其含有  
本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,  
由上述式(1)表示的聚氧亚烷基衍生物(A),  
酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物,以及  
光聚合引发剂。

[0057] 以下,依次对光固化性树脂组合物(I)和(II)中的各成分进行说明。各成分均可仅使用1种,也可以2种以上。此外,以下,有时将“光固化性树脂组合物(I)和(II)”统称为“本发明的光固化性树脂组合物”。

[0058] 本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的说明如上所述。光固化性树脂组合物(I)中的本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的含量相对于成分的总量(I)为35~60质量%,优选为43~57质量%,更优选为47~53质量%。

光固化性树脂组合物(II)中的本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的含量相对于成分的总量(II)为30~50质量%,优选为40~50质量%,更优选为44~50质量%。

通过将本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的含量调节为上述范围,能够维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性的同时,提高其力学强度和残膜率。

[0059] 光固化性树脂组合物(II)中的聚氧亚烷基衍生物(A)的说明与[聚氧亚烷基衍生物(A)]中说明的内容相同。从不损害上述组合物的触变性以及得到的膜的力学强度、赋予膜柔软性的观点出发,光固化性树脂组合物(II)中的聚氧亚烷基衍生物(A)的含量相对于成分的总量(II)为0.01~10质量%,优选为0.1~8质量%,更优选为1~6质量%。该含量少于0.01质量%时,确认不到膜的柔软性提高,多于10质量%时,膜的力学强度降低。

[0060] 本发明的光固化性树脂组合物含有酸价为50~300mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物。通过使用这样的(甲基)丙烯酸系聚合物,使用碱溶液的显影时的显影性提高。本说明书中,“(甲基)丙烯酸系聚合物”表示具有源自(甲基)丙烯酸的构成单元的聚合物。从显影性的观点出发,上述(甲基)丙烯酸系聚合物的酸价优选为80~180mgKOH/g,优选为100~150mgKOH/g。

[0061] 上述(甲基)丙烯酸系聚合物优选为(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物。此外,本说明书中的“烷基”中也包含环烷基。(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯均可以仅使用1种,也可以使用2种以上。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,可列举(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)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等。上述(甲基)丙烯酸系聚合物更优选(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸甲酯的共聚物,进一步优选甲基丙烯酸、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

[0062] 从由光固化性树脂组合物形成的膜的力学强度和柔软性的观点出发,上述(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量优选为10,000~100,000,更优选为15,000~80,000,进一步优选为20,000~60,000。上述重均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。

[0063] 光固化性树脂组合物(I)中的上述(甲基)丙烯酸系聚合物的含量相对于成分的总量(I)为35~60质量%,优选为39~56.5质量%,更优选为44~52质量%。

光固化性树脂组合物(II)中的上述(甲基)丙烯酸系聚合物的含量相对于成分的总量(II)为40~60质量%,优选为43~57质量%,更优选为46~54质量%。

通过将上述(甲基)丙烯酸系聚合物的含量调节为上述范围,能够维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性的同时,提高其力学强度和残膜率。

[0064] 本发明的光固化性树脂组合物含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如,可列举安息香异丙醚、安息香异丁醚、二苯甲酮、米氏酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、苯乙酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、乙基蒽醌、对二甲氨基苯甲酸异戊酯、对二甲氨基苯甲酸乙酯、1-羟基环己基苯酮(例如,BASF公司制的Irgacure 184)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(例如,BASF公司制的Darocur 1173)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮(例如,BASF公司制的Irgacure 651)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮(例如,BASF公司制的Irgacure 907)、2-苄基-2-二甲氨基-1(4-吗啉苯基)-1-丁酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物、甲基苯甲醇甲酸酯(methyl benzylformate)等。

[0065] 光固化性树脂组合物(I)中的光聚合引发剂的含量相对于成分的总量(I)为0.1~5质量%,优选为0.5~4质量%,更优选为1~3质量%。

光固化性树脂组合物(II)中的光聚合引发剂的含量相对于成分的总量(II)为0.1~5质量%,优选为0.5~4质量%,更优选为1~3质量%。

通过将光聚合引发剂的含量调节为上述范围,能够维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性的同时,提高其力学强度。

[0066] 本发明的光固化性树脂组合物中,只要不损害本发明效果,可以添加溶剂或其他成分。

[0067] 作为溶剂,可以使用公知的任意溶剂,例如,可列举甲醇、乙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、苯、甲苯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等。溶剂可以仅使用1种,也可以2种以上并用。

[0068] 使用溶剂时,光固化性树脂组合物(I)中的其含量相对于光固化性树脂组合物(I)整体优选为35~60质量%,更优选为40~60质量%,进一步优选为45~55质量%。

使用溶剂时,光固化性树脂组合物(II)中的其含量相对于光固化性树脂组合物(II)整体优选为35~65质量%,更优选为40~60质量%,进一步优选为45~55质量%。

通过将溶剂的含量调节为上述范围,能够维持由光固化性树脂组合物形成的膜的柔软性的同时,提高其力学强度、残膜率。

[0069] 作为其他成分,例如,可列举耐热增强剂、流平剂、显影助剂、无机微粒、偶联剂、填料、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯基苯酚等热固性树脂、固化剂、增塑剂、阻聚剂、抗氧化剂、消泡剂、粘度调节剂、颜料等。其他成分可以仅使用1种,也可以2种以上并用。

[0070] 将本发明的光固化性树脂组合物涂布于基材的方法可用公知的方法进行,作为这样的方法,例如,可列举浸涂法、喷涂法、流涂法、淋涂法、辊涂法、旋涂法、刷涂法等。

[0071] 本发明的光固化性树脂组合物中,通过照射紫外线、可见光、放射线、电子束等活化能射线,可使其形成固化膜。对于光固化,可使用高压水银灯、金属卤素灯等。照射光的气氛可以是空气,也可以是氮、氩等非活性气体。

#### 【实施例】

[0072] 以下,列举实施例和比较例,对上述实施方式作进一步的具体说明。

[0073] (聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的合成)

#### (合成例1)

向具备搅拌机、温度计和冷凝器的1000ml容量的烧瓶中加入300g作为聚氧亚烷基衍生物(A)的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯(日油公司制,商品名:BLEMMER 55PET-800,式(1)中的 $R^1$ :甲基,1:约10,m:0,n:约5, $C_2H_4O$ 和 $C_4H_8O$ 无规存在),0.05g作为聚氨酯化催化剂的二月桂酸二丁基锡,以及0.05g作为阻聚剂的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。向上述烧瓶中加入57.1g多异氰酸酯化合物(B)(旭化成化学公司制,六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,商品名:DURANATE TPA-100,异氰酸酯基含量:23.1质量%),使得聚氧亚烷基衍生物(A):多异氰酸酯化合物(B)的质量比为84:16,在70°C下保持5小时进行反应。然后,进行反应直至用根据JIS K 7301的方法的异氰酸酯基的含量为0.1质量%以下,然后向上述烧瓶中加入0.1g作为阻聚剂的对苯二酚单甲醚,得到作为目标的聚氨酯(甲基)丙烯酸

酯。

[0074] (合成例2)

除了代替300g聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯,使用299g作为聚氧亚烷基衍生物(A)的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯(日油公司制,商品名:BLEMMER 55PET-800)以及1g作为二羟基化合物(C)的二乙二醇以外,进行与合成例1同样的操作,得到作为目标的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0075] (比较合成例1)

除了代替300g聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯,使用300g作为聚氧亚烷基衍生物的聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油公司制,商品名:BLEMMER AE-200)以外,进行与合成例1同样的操作,得到作为目标的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0076] (光固化性树脂组合物的制备)

(实施例1)

混合200g作为溶剂的甲基乙基酮、100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、3g光聚合引发剂(BASF制“Irgacure 907”)以及100g作为(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物1(甲基丙烯酸、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物,相对于形成聚合物1的单体成分(即,甲基丙烯酸、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸甲酯的总量),甲基丙烯酸的量:20质量%,甲基丙烯酸环己酯的量:50质量%,甲基丙烯酸甲酯的量:30质量%,聚合物1的酸价:130mgKOH/g,聚合物1的重均分子量:30,000),制备光固化性树脂组合物。

[0077] (实施例2)

除了代替100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,使用100g合成例2的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0078] (实施例3)

除了代替100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,使用99g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和1g作为聚氧亚烷基衍生物(A)的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯(日油公司制、商品名:BLEMMER 55PET-800)以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0079] (实施例4)

除了代替100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,使用95g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和5g作为聚氧亚烷基衍生物(A)的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯(日油公司制,商品名:BLEMMER 55PET-800)以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0080] (实施例5)

除了代替100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,使用97.5g合成例2的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和2.5g作为聚氧亚烷基衍生物(A)的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯(日油公司制,商品名:BLEMMER 55PET-800)以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0081] (比较例1)

除了代替合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯100g,使用50g合成例1中得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和50g作为聚氧亚烷基衍生物(A)的聚乙二醇-四亚甲基二醇单甲基丙烯

酸酯(日油公司制、商品名:BLEMMER 55PET-800)以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0082] (比较例2)

除了代替100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,使用100g比较合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0083] (比较例3)

除了代替100g合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,使用100g三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以外,进行与实施例1同样的操作,得到光固化性树脂组合物。

[0084] (评价)(触变性的评价)

用流变仪,在温度25°C和 $1s^{-1}$ ,或温度25°C和 $10s^{-1}$ 下测定光固化性树脂组合物的粘度,由下述式:

TI值 = 在温度25°C和剪切速度 $1s^{-1}$ 下的光固化性树脂组合物的粘度 / 在温度25°C和剪切速度 $10s^{-1}$ 下的光固化性树脂组合物的粘度

计算TI值,用以下的基准评价触变性。结果如表1和2所示。

◎:TI值为1.5以上

○:TI值为1.1以上、小于1.5

×:TI值为1.0以上、小于1.1

[0085] (白化的评价)

将光固化性树脂组合物涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(东洋纺株式会社制“A4100”,膜厚50 $\mu m$ ),用120°C的加热板使其干燥5分钟,得到光固化性树脂组合物的膜。通过圆柱形心轴弯曲试验器(BEVS公司制),重复10次将得到的膜卷绕于 $\phi 8mm$ 的筒上的操作。该试验后,用目视确认膜的外观,用以下的基准评价白化。结果如表1和2所示。

◎:试验后,膜的外观无变化。

○:试验后,膜稍有白化。

×:试验后,膜白化。

[0086] (残膜率的评价)

将光固化性树脂组合物涂布于玻璃基板,使其在120°C下干燥,测定得到的涂膜的膜厚(初始膜厚)。然后,对得到的涂膜照射紫外线,制备固化膜。将得到的固化膜浸渍于0.4质量%四甲基氢氧化铵水溶液中60秒,水洗并干燥后,测定固化膜的膜厚(浸渍后膜厚)。膜厚均用触针法测定3个点,将它们的平均值用作初始膜厚或浸渍后膜厚的值,由下述式:

残膜率(%) = 浸渍后膜厚( $\mu m$ ) / 初始膜厚( $\mu m$ )  $\times 100$

计算残膜率,用以下的基准评价。结果如表1和2所示。

◎:残膜率为85%以上

○:残膜率为80%以上、小于85%

×:残膜率小于80%

[0087] (膜强度的评价)

将光固化性树脂组合物涂布于玻璃基板,用120°C的加热板使其干燥,制备涂膜。然后,对得到的涂膜照射紫外线,制备固化膜。将固化膜从玻璃基板剥离,切出宽10mm $\times$ 长50mm的试验片,用Autograph(岛津制作所公司制:EZ-SX),在10mm/min的拉伸速度下实施拉

伸试验,测定拉伸强度,用以下的基准评价膜强度。结果如表1和2所示。

◎:拉伸强度为5.0N/mm<sup>2</sup>以上

○:拉伸强度为3.0N/mm<sup>2</sup>以上、小于5.0N/mm<sup>2</sup>

×:拉伸强度小于3.0N/mm<sup>2</sup>

[0088] (柔软性的评价)

与上述的膜强度的评价同样地,实施试验片的制备和拉伸试验,由下述式:断裂伸长率(%) = 100 × (L - L<sub>0</sub>) / L<sub>0</sub>

(式中,L<sub>0</sub>为标距长度,以及,L为断裂时的标距长度。)

计算断裂伸长率,用以下的基准评价柔软性。结果如表1和2所示。

◎:断裂伸长率为10%以上

○:断裂伸长率为5%以上、小于10%

×:断裂伸长率小于5%

[0089] 【表1】

		实施例				
		1	2	3	4	5
组成 (g)	合成例1的聚氨酯 (甲基)丙烯酸酯	100	0	99	95	0
	合成例2的聚氨酯 (甲基)丙烯酸酯	0	100	0	0	97.5
	比较合成例1的聚氨酯 (甲基)丙烯酸酯	0	0	0	0	0
	TMPTA	0	0	0	0	0
	聚氧亚烷基衍生物(A) (BLEMNER 55PET-800)	0	0	1	5	2.5
	光聚合引发剂 (Irgacure 907)	3	3	3	3	3
	聚合物1	100	100	100	100	100
	溶剂(甲基乙基酮)	200	200	200	200	200
评价	TI值	◎ (1.7)	◎ (1.7)	◎ (1.6)	◎ (1.5)	◎ (1.6)
	白化	○	○	◎	◎	◎
	残膜率(%)	○ (84)	◎ (90)	○ (84)	○ (83)	◎ (88)
	拉伸强度(N/mm)	◎ (5.2)	◎ (5.4)	◎ (5.2)	○ (4.8)	◎ (5.1)
	断裂伸长率(%)	○ (8)	○ (8)	○ (9)	◎ (13)	◎ (12)

TMPTA:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

聚合物1:甲基丙烯酸、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物

[0090] 【表2】

		比较例		
		1	2	3
组成 (g)	合成例1的 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯	60	0	0
	合成例2的聚氨酯 (甲基)丙烯酸酯	0	0	0
	比较合成例1的聚氨酯 (甲基)丙烯酸酯	0	100	0
	TMPTA	0	0	100
	聚氧亚烷基衍生物(A) (BLEMNER 55PET-800)	40	0	0
	光聚合引发剂 (Irgacure 907)	3	3	3
	聚合物1	100	100	100
	溶剂(甲基乙基酮)	200	200	200
评价	TI值	○ (1.2)	◎ (1.6)	× (1.0)
	白化	◎	×	×
	残膜率(%)	× (78)	○ (82)	◎ (91)
	拉伸强度(N/mm)	× (2.9)	○ (4.5)	◎ (5.1)
	断裂伸长率(%)	○ (6)	× (4)	× (3)

TMPTA:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

聚合物1:甲基丙烯酸、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物

[0091] 由表1和表2所示的评价结果可知,实施例1~5的光固化性树脂组合物的触变性优异,此外,由它们而得的固化膜具有优异的残膜率、拉伸强度、断裂伸长率以及弯曲时不白化的性能。

[0092] 比较例1中,由于聚氧亚烷基衍生物(A)的使用量较多,因此拉伸强度不充分。比较例2中,由于使用不满足本发明的条件的比较合成例1的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯代替本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,因此断裂伸长率不充分。比较例3中,由于使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯代替本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,因此断裂伸长率不充分。

**【产业上的可利用性】**

[0093] 含有本发明的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的光固化性树脂组合物作为被覆材、光致抗蚀剂等,以及用于三维成型品的制造是有用的。

[0094] 本申请以在日本申请的特愿2022-077261号作为基础,其内容全部包含于本说明书中。