

公告本

申請日期	89. 9. 14
案 號	89118524
類 別	G03F7/02P. C08G59/28

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

581776

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	能源射線硬化型樹脂組合物
	英 文	"ENERGY-RAY CURING RESIN COMPOSITION"
二、發明 創作人	姓 名	林 宣也
	國 籍	日本
	住、居所	日本國愛知縣名古屋市中村區石塚町字高道1番地三菱重工業股份有限公司名古屋研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商三菱重工業股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區丸之內2丁目5番1號
	代 表 人 姓 名	西岡 喬

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 1999年09月24日 特願平11-269648 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之領域

本發明係關於一種可藉如UV(紫外線)、EB(電子束)之UV能源射線，紅外線，X-射線，可見光射線，氫、CO₂或激元雷射之雷射射線，日光，及如放射與輻射之熱射線硬化之組合物；及具有高硬化力之所謂之能源射線硬化型樹脂組合物。

特別地，本發明係關於一種基於能源射線硬化型樹脂組合物而具有改良硬化力之樹脂組合物，及此種具有改良硬化力之組合物之製造方法。

上述之樹脂組合物無關光敏感試劑、感光劑、反應性稀釋劑、及各用於能源射線硬化型樹脂之其他填料與添加劑而為有效的。此外，藉由使用適合之光聚合引發劑成分(例如，光-熱聚合引發劑及鏈硬化型光聚合引發劑成分)，其無關填料與添加劑之形式、UV-遮蔽性質之存在、及硬化產物之膜厚與形式而為有效的。其可應用於可應用硬化樹脂之各種領域，如一般之模塑材料及注射模塑材料，此外，漿料材料、複合材料、研磨石料材料、黏著劑、遮蔽材料、清漆、塗料、墨水、調色劑、及塗層材料。

發明之背景

近年來，由成本降低、模塑容易度、改良之加工性、生產力、改良之控制與處理、能源節省、空間節省、增加之安全性、及較嚴格之環境保護之觀點，目前已調查各種領域以使用特徵為藉如UV硬化之能源射線硬化之能源射線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明（2）

硬化型樹脂。然而，不足之能源射線硬化力已成為抑制其用途之因素。

如UV硬化型樹脂之能源射線硬化型樹脂特徵為，以特定量或更多之能源射線照射僅一部份硬化，及如UV射線之能源射線在穿透樹脂時衰減，使得能源射線硬化大幅度地受樹脂本身之硬化力，及能源射線之強度、照射時間與衰減特徵影響。

為了擴張此種技術之用途及未來將其應用至各種領域，在許多之情形需要較高之硬化力，而且目前已進行以改良能源射線硬化力之方法包括改良之光引發劑性能、所照射能源射線強度之提升，照射時間之延伸，及能源射線種類之變化。

然而，在使用上述方法時，發展引發劑與昂貴樹脂組合物所需之時間與成本已被視為有關樹脂組合物之問題。如較大型裝置之需求、增加之能量消耗、較高之運行時間、降低之生產力、對於射線來源之特別需求、裝置與設備之高成本、及降低之安全性之問題，已涉及能源射線照射裝置與設備。因此，難以使用及應用上述方法，除非解決如失去使用能源射線之優點及增加總成本之問題。

例如，一般能源射線硬化型樹脂在能源射線有效地到達之表面上之硬化膜厚度為數微米至數毫米，而且如果穿透距離延伸，則有效量之能源射線未到達，及超過特定深度之部份未固化。除了其影響程度，為了改良硬化力，考慮樹脂組合物之變化、所照射能源射線強度之增加、及射線

五、發明說明(3)

來源之變化。然而，在此情形，亦發生類似以上討論之問題。

因此，能源射線硬化之可應用領域目前已限制於如光阻、塗層、塗料、黏著劑、清漆等之領域。

改良能源射線硬化力之代表性實例包括高UV-硬化型樹脂(以三菱人造絲有限公司之名提出之日本專利申請案公開8-283388所揭示之活性能源射線硬化組合物)及UV-熱組合硬化型樹脂(Asahi Denka工業有限公司之Optomer KS系列；日立Kasei工業有限公司之Redicure；Toyo Boseki有限公司之UE樹脂；及日本專利公告(Kokoku) 61-38023)。

然而，以高UV-硬化型樹脂代表之習知高硬化力能源射線硬化型樹脂目前已有關對能源射線硬化為有效的之新穎光可聚合引發劑之發展，或雖然其實例比以上少，新穎光可聚合寡聚物之發展。其中亦涉及上述之問題，而且難以承認易於得到適合特定用途之組合物。UV-熱組合硬化型樹脂亦具有較寬之硬化條件。另一方面，其具有如伴隨高硬化力能源射線硬化型樹脂之相同問題。此外，加熱過程之需求亦造成需要加熱裝置與相關之設備，使得能源射線硬化技術之優點關於總需求或裝置與設備而降低。

發明之概要

因此，關於上伴隨能源射線硬化型樹脂之問題、改良硬化力之需求、習知高硬化力能源射線硬化型樹脂之問題、及改良硬化力之缺陷方法，本發明人已廣泛地研究新穎之

五、發明說明（ 4 ）

高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物。

結果，本發明人已發現，一種新穎之高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物，其包含光可聚合樹脂成分、光聚合引發劑成分、及無需能源射線之照射將以上光可聚合樹脂成分硬化之硬化劑成分；及一種能源射線硬化型樹脂組合物，其包含將無需能源射線照射之硬化加速之硬化加速成分，提供比習知能源射線硬化型樹脂高之硬化力，使用容易，而且具有高程度之設計自由度，因而解決上述伴隨能源射線硬化型樹脂之習知問題。

即，本發明之目的可藉以下組合物有效地達成：

- (1) 一種能源射線硬化型樹脂組合物，其包含可藉由以能源射線照射而硬化之光可聚合樹脂成分，如光可聚合寡聚物或光可聚合單體，在以能源射線照射時可將以上光可聚合樹脂成分硬化之光聚合引發劑成分，及無需能源射線之照射可硬化至少一種以上光可聚合樹脂成分之硬化劑成分，如室溫或熱硬化劑。
- (2) 如以上第(1)項所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其更包含在無需能源射線之照射，如室溫或熱硬化，硬化以上光可聚合樹脂成分及以上硬化劑至少之一時，加速硬化之硬化加速劑成分。
- (3) 如以上第(1)或(2)項所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含在分子結構具有環醚結構之環氧樹脂成分作為光可聚合樹脂成分。
- (4) 如以上第(1)至(3)項任何所述之能源射線硬化型樹

五、發明說明(5)

脂組合物，其包含如羧酸之酸酐或其衍生物，或其酯化產物，作為硬化劑成分。

(5) 如以上第(1)至(3)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含單羥基或多羥基醇作為硬化劑成分。

(6) 如以上第(2)或(3)項所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含酸酐或其衍生物及單羥基或多羥基醇作為硬化劑成分或硬化加速劑成分。

(7) 如以上第(3)至(6)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其中硬化劑成分或硬化加速劑成分包含一種可與上述環氧樹脂成分反應，而且在分子結構中不具有氮原子之化合物。

(8) 如以上第(3)至(7)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯作為光可聚合樹脂成分。

(9) 如以上第(4)項或以上(6)至(8)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含順丁烯二酐或其衍生物作為上述之酸酐或其衍生物。

(10) 如以上第(5)至(8)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含聚乙二醇作為上述之醇。

(11) 如以上第(1)至(10)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其中以每莫耳上述可與硬化劑成分反應之光可聚合樹脂成分為0.1至1.4莫耳之比例含上述之硬化劑成分。

(12) 如以上第(2)、(3)項或以上(6)至(11)項任何所述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

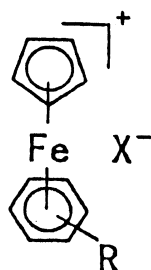
線

五、發明說明 (6)

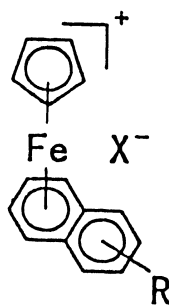
之能源射線硬化型樹脂組合物，其中以每莫耳上述硬化劑成分為 0.04 至 0.6 莫耳之比例含上述之硬化加速劑成分。

(13) 如以上第(1)至(12)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含陽離子性光聚合引發劑成分作為上述之光聚合引發劑成分。

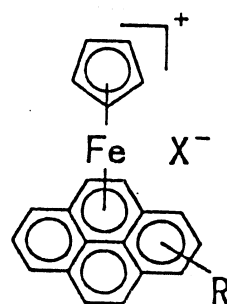
(14) 如以上第(1)至(13)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含下式(I)、(II)或(III)所示之鐵-丙二烯基礎化合物作為上述之光聚合引發劑成分：



(I)



(II)



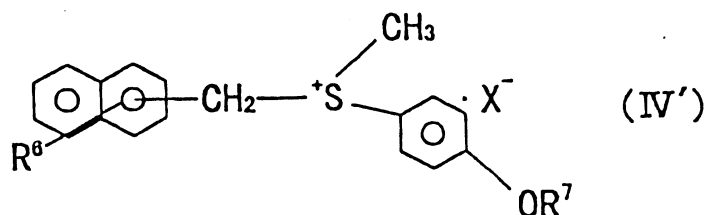
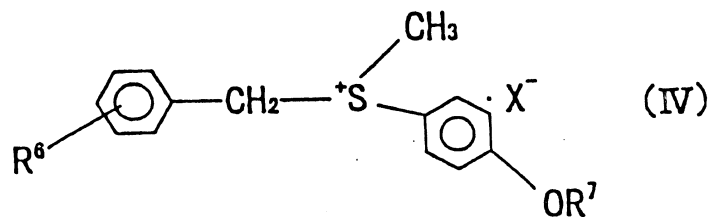
(III)

其中 X^- 表示 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 或 SbF_6^- 。

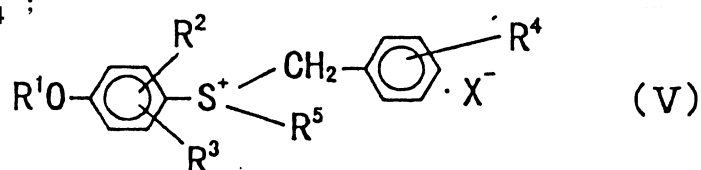
(15) 如以上第(1)至(14)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含可藉光與熱引發聚合之光-熱聚合引發劑作為上述之光聚合引發劑成分。

(16) 如以上第(1)至(15)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含下式(IV)、(IV')或(V)所示之銻鹽作為上述之光聚合引發劑成分：

五、發明說明(7)



在上述之式(IV)或(IV')中， R^6 表示氫、鹵素、硝基或甲基； R^7 表示氫、 CH_3CO 或 CH_3OCO ；及 X^- 表示 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 或 BF_4^- ；



在上述之式(V)中， R^1 表示氫、甲基、乙醯基或甲氧基羰基； R^2 與 R^3 獨立地表示氫、鹵素、或 C_1 至 C_4 烷基； R^4 表示氫、鹵素、或甲氧基； R^5 表示 C_1 至 C_4 烷基；及 X^- 表示 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 或 BF_4^- 。

(17) 如以上第(1)至(16)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其中上述之光聚合引發劑成分包含一種光聚合引發劑，其包含含光聚合引發劑與光-熱聚合引發劑之二元或更高系統。

(18) 如以上第(17)項所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其中包含上述二元或更高系統之聚合引發劑成分含至

五、發明說明(8)

少一種上述之式(I)，(II)或(III)所示之芳基基礎鎢鹽或鐵-丙二烯基礎化合物，作為光聚合引發劑，及至少一種上述之式(IV)或(V)所示之鎢鹽，作為光-熱聚合引發劑。

(19) 如以上第(17)或(18)項所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其中包含上述二元或更高系統之聚合引發劑成分以10至100重量%之比例含光-熱聚合引發劑。

(20) 如以上第(1)至(19)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，其中以每100重量份之所有成分(除了光聚合引發劑成分)為0.1至6.0重量份之比例含上述之光聚合引發劑成分。

本發明之樹脂組合物藉由具有上述之結構(1)至(20)而解決上述之主題及問題及顯示高硬化特徵，而且這些特徵(效果)可應用於依照上述組合物(1)至(20)之所有其他之能源射線硬化型樹脂組合物。通常，能源射線硬化型樹脂組合物含光可硬化樹脂成分及光聚合引發劑成分。因此，在上述之第(1)至(20)項中，可對能源射線硬化型樹脂組合物取代一些存在於能源射線硬化型樹脂組合物中之成分(例如，光可聚合樹脂成分及光聚合引發劑成分)，以滿足上述之第(1)至(20)項，而其他之能源射線硬化型樹脂組合物可具有相同之特徵(例如，高可硬化特徵)。特定言之，例如，

(i) 將可硬化至少一種含於以上無需能源射線之照射(如室溫或熱硬化)之能源射線硬化型樹脂組合物之光聚合樹

五、發明說明 (9)

脂成分之硬化劑成分，加入能源射線硬化型樹脂組合物，而改良硬化力；

(ii) 將以上第(i)項所述之硬化劑成分，及在無需能源射線之照射(如室溫或熱硬化)硬化光可聚合樹脂成分與以上含於以上能源射線硬化型樹脂組合物之硬化劑成分至少之一時，加速硬化之硬化加速劑成分，加入以上之能源射線硬化型樹脂組合物，而改良硬化力；

(iii) 在能源射線硬化型樹脂組合物含在分子結構中具有環醚結構之環氧樹脂成分，將無需能源射線之照射(如室溫或熱硬化)可硬化至少一種以上環氧樹脂成分之硬化劑成分，加入以上能源射線硬化型樹脂組合物，以改良硬化力，而且更將在硬化以上環氧樹脂成分與以上硬化劑成分至少之一時，加速硬化之硬化加速劑成分，加入以上能源射線硬化型樹脂組合物，以改良硬化力；

(iv) 以上第(i)至(iii)項所述之硬化劑成分可含酸酐或其衍生物，以改良硬化力；

(v) 以上第(i)至(iii)項所述之硬化劑成分可含單羥基或多羥基醇，以改良硬化力；

(vi) 可含以上第(ii)或(iii)項所述之酸酐或其衍生物及單羥基或多羥基醇，作為硬化劑成分或硬化加速劑成分，以改良硬化力；

(vii) 以上第(iii)至(vi)項所述之硬化劑成分或硬化加速劑成分可包含一種可與環氧樹脂成分反應及在其分子結構中不具有氮原子之化合物，以改良硬化力；

五、發明說明 (10)

(viii) 含順丁烯二酐或其衍生物作為以上第(iv)至(vi)項所述之酸酐或其衍生物，以改良硬化力；

(ix) 可含聚乙二醇作為以上第(v)或(vi)項所述之醇，以改良能源射線硬化型樹脂硬化力；及

(x) 除了(i)至(ix)，將光-熱聚合引發劑加入以上能源射線硬化型樹脂組合物，而改良硬化力。

此外，本發明之目的可藉由提供以下之產物而有效地達成：

(21) 藉由使用如以能源射線照射、室溫硬化或熱硬化之硬化技術，硬化以上第(1)至(20)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物，而得到之能源射線硬化型樹脂模塑物件，其包括樹脂硬化物質及樹脂產物。

(22) 包括磁性漿料、導電性漿料、焊料、金屬漿料、無機漿料及肋形材料(用於薄顯示板)之漿料材料，其包含以上第(1)至(20)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物。

(23) 包括模塑材料、注射模塑材料、填料(無機填料、有機填料與金屬填料)、充填填料、纖維強化複合填料(玻璃纖維、碳纖維、無機纖維、有機纖維與金屬纖維)、及研磨石料材料(磨粒黏合劑)之複合模塑材料，其包含以上第(1)至(20)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物。

(24) 包括密封材料之黏著劑，其包含以上第(1)至(20)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物。

(25) 如清漆、絕緣清漆、用於二極體、IC、電容器、電路板等之密封材料、塗料、調色劑等，其包含以上第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

(1)至(20)項任何所述之能源射線硬化型樹脂組合物。

即，總之，本發明有關高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物，其包含光可聚合樹脂成分及光聚合引發劑成分，其為此種能源射線硬化型樹脂組合物之重要成分，此外，及藉室溫與熱硬化等而無需能源射線之照射可硬化至少一種以上之光可聚合樹脂成分之硬化劑成分，作為其他之重要成分，除了此樹脂組合物，高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物包含硬化加速劑成分，其為在無能源射線照射而硬化(例如，藉室溫或熱硬化)時可加速其硬化反應之成分；一種將無需能源射線之照射，例如，藉室溫或熱硬化，可硬化至少一種含於以上能源射線硬化型樹脂組合物之硬化劑成分，及硬化加速劑成分，其為可加速以上樹脂成分與硬化劑成分之硬化反應之成分，加入能源射線硬化型樹脂組合物，而改良能源射線硬化型樹脂組合物之能源射線硬化力之方法；使用這些特定能源射線硬化型樹脂組合物之樹脂模塑物件與應用材料(漿料材料、複合材料、黏著劑材料、塗層材料等)，及可應用之材料。特別地，較佳為含物理性質優良且具有許多種硬化劑之環氧樹脂作為光可聚合樹脂成分，以順丁烯二酐代表之酸酐或酸酐衍生物作為硬化劑成分，及以聚乙二醇代表之單羥基或多羥基醇作為硬化加速劑成分。此外，本發明有關硬化劑成分之組合百分比及硬化加速劑成分之組合百分比。

此外，特佳為使用包含光聚合引發劑與光-熱聚合引發劑之二元或更高系統之陽離子性光-熱聚合引發劑或光聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

合引發劑系統，作為聚合引發劑成分。特別地，可適當地使用上述式(I)至(III)所示之鐵-丙二烯化合物型，鎂鹽型，銦鹽型，上述式(IV)與式(V)所示之光-熱聚合引發劑，及包含上述式(I)至(III)所示之鐵-丙二烯化合物型、鎂鹽型與芳基基礎鎂鹽型(三芳基鎂鹽)至少之一及至少一種式(IV)與式(V)所示之光-熱聚合引發劑之二元或更高系統之聚合引發劑成分。本發明有關包含上述二元或更高系統之聚合引發劑成分之百分比組合。

此外，本發明更藉由將上述之特定成分加入樹脂組合物之結構成分，而改良能源射線硬化型樹脂組合物之硬化力，而且其有關使用以上樹脂組合物之硬化物質、模塑物件及產物，藉能源射線硬化法之以上樹脂組合物之製造方法，及其利用方法。

圖式之簡要說明

圖 1 為顯示製造本發明樹脂組合物之製造流程(製造流程 1)之實例之圖式。

圖 2 為顯示另一個製造本發明樹脂組合物之製造流程之實例之圖式；(a) 顯示製造流程 2；(b) 顯示製造流程 3；及(c) 顯示製造流程 4。

發明之詳細說明

本發明人已注意到習知高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物結合發展樹脂組合物之時間與成本，及使用之昂貴材料之缺點。亦注意到難以得到在不同之用途為適合的之樹脂組合物。本發明人注意到，此問題因新穎光聚合引發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

劑之發展、其相關之光敏感劑與感光劑之發展、及新穎可聚合寡聚物之發展而造成。此外注意到，其本身之製造機構與以前相同，而且如果藉由改良裝置而增加硬化力，則趨於失去結合能源硬化之優點。其廣泛地研究使用先前尚未被研究之不同樹脂組合物成分增加硬化力，如光聚合引發劑、光敏感劑、感光劑與光可聚合寡聚物，使用樹脂組合物與新穎成分之組合，提供習知光硬化機構以外之新穎機構，使用不昂貴組合物以改良硬化力及控制不同用途之樹脂特徵。結果，發展一種新穎之高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物，其具有比習知能源射線硬化型樹脂高之硬化力且不昂貴，及其關於樹脂特徵易於控制且解決習知高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物之問題；及一種改良能源射線硬化力之方法，其簡單且具有高設計自由度。

在此情形，能源射線包括 UV 射線，此外，電子束、X 射線、紅外線、日光、可見光射線、雷射(激元雷射、CO₂雷射、氬雷射等)及熱射線(放射及輻射)。如樹脂組合物之特徵所示，發展之高可硬化能源射線硬化型樹脂組合物含硬化劑成分，其可藉熱及光與電磁波作為所賦與之能源而硬化。此外，關於樹脂組合物之此種特徵，事先將樹脂組合物加熱至不完全硬化之程度，對於改良能源射線硬化之特徵為有效的。

首先，發展包含可用於能源射線硬化之所謂之光可聚合樹脂成分，如光可聚合寡聚物或光可聚合單體，可藉能源射線硬化以上樹脂組合物之光聚合引發劑成分，及無需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明（ 14 ）

能源射線之照射(如室溫或熱硬化)可硬化至少一種以上之樹脂成分之硬化劑成分，作為重要成分之高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物；一種高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物，除了以上之高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物，在藉熱硬化以上之樹脂成分及以上之硬化劑成分時，可加速硬化反應之硬化加速劑成分；一種將無需能源射線之照射(如室溫或熱硬化)可硬化至少一種樹脂成分，特別是含於以上能源射線硬化型樹脂組合物之光可聚合樹脂成分之硬化劑，加入能源射線硬化型樹脂組合物作為重要成分，使得改良硬化力之方法，及一種將在藉熱硬化硬化以上樹脂成分及以上硬化劑成分時，可加速硬化之硬化加速劑成分，加入能源射線硬化型樹脂組合物，使得改良能源射線硬化型樹脂組合物之硬化力之方法。在本發明中，藉由將適合之光引發劑成分加入硬化型樹脂組合物，其包括相關材料，以提供能源射線硬化特徵而得到者，亦為有效的。

上述之組合物可使用目前最常用於控制能源射線硬化型樹脂之物理性質之不同光可聚合樹脂成分、填料、添加劑等，及選擇已知用於熱硬化之硬化劑與硬化加速劑，組合材料設計技術以得到所需之物理性質。本發明人提供廣泛範圍之設計選擇及技術。

包含上述各成分之能源射線硬化型樹脂組合物之硬化力由於以下之原因而改良：首先，在以能源射線照射能源射線硬化型樹脂組合物時，光可聚合樹脂組合物因光聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

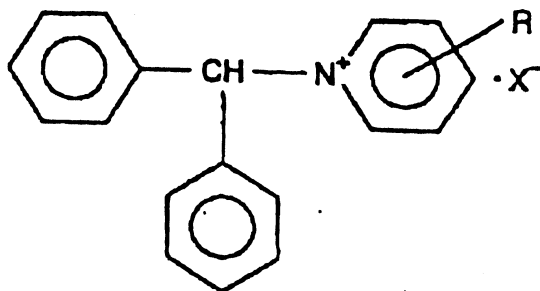
線

五、發明說明 (15)

引發劑成分而硬化，而且在此情形，將硬化中產生之熱輻射。其次，在光可聚合樹脂組合物與接受此熱之硬化劑成分之間發生熱硬化。

能源射線硬化與上述熱硬化之不同硬化機構幾乎同時作用，而且在某些情形由這些機構補充缺乏之硬化。因此，依照本發明比僅以能源射線硬化改良整體硬化力。

可作為光可聚合樹脂成分之實例為，例如，丙烯酸環氧脂、環氧化油丙烯酸酯、胺甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸脂、聚醚丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、及聚甲基丙烯酸苯乙烯乙酯所示之各種丙烯酸酯，脂環環氧基、縮水甘油醚型環氧基、聯酚 A 型環氧基、及酚醛清漆型環氧基所示之各種環氧化物，各種光可聚合寡聚物，如不飽和聚酯、聚烯/硫醇、矽、聚丁二烯、乙烯醚化合物、及環氧化聚烯烴，及各種光可聚合單體，如環氧基單體、丙烯基單體、乙烯醚與環醚。然而，應不限於此。可作為光聚合引發劑成分之實例為基團光聚合引發劑、陽離子性光聚合引發劑、及陰離子性光聚合引發劑，雖然視目標光可聚合樹脂成分之性質而有所不同，例如，如以下表 1 所示之重氮鹽型化合物、以下表 2 所示之鎂鹽型化合物、下式所示之吡啶鹽型化合物：



五、發明說明 (16)

日本專利申請案公開 6-157624 與日本專利申請案公開 7-82283 所示之磷鹽型化合物、以下表 3 所示之鎢鹽型化合物、上述之式 (I)、(II) 與 (III) 所示之鐵-丙二烯化合物型化合物、磺酸酯型化合物、上述之式 (IV) 與 (V) 所示之光-熱聚合引發劑、以下表 4 所示之 P1 型光聚合引發劑、以下表 5 所示之 P2 型光聚合引發劑、及光學鹼產生劑，如 Co-胺錯合物、鄰-丙烯肟、苄氧基羰基衍生物及甲醯胺。然而，應不限於此。

近年來，已報告一種陽離子性光聚合引發劑，其中陰離子部份為肆(五氟苯基)硼酸鹽 $B(C_6F_5)_4^-$ ，其具有比習知代表(例如，四氟化銻 SbF_6^-)良好之性能，而且因此可進一步預期其性能之增加。以下所述這些樹脂成分與光聚合引發劑及填料與添加劑之細節可參考 S. Kato 所著之"UV 射線硬化系統(UV Koka Shisutemu)"，Sogo Gijutsu Center 出版(1988 年 2 月 28 日)，高分子研究所編著之"Optically Functional Material (Dai 6 Kan, Hikarikinou Zairyo)"，Kyoritsu Shuppan 有限公司(1991 年 6 月 15 日)，S. Kato. 演講之課程材料，標題 "Trend of Photoinitiator in UV Curing and How to Select and Use (UV Koka Niokeru Hikari Kaishizai No Doko To Erabikata Tsukaikata)"，Techno Forum 有限公司贊助(1992 年 11 月 27 日)，及 M. Kadooka 演講之課程材料，標題 "Recent Technical Trend of Optical Cross-Linking System and Application-Chemistry of Photoacid-Base-Generating Agent and Application in Polymer Material System

五、發明說明 (17)

(Saikin No Hikari Kankyo Shisutemu No Gijyutsu Doko To Sono Oyo)"，Enterprise Service Training Association 贊助 (1996 年 9 月 17 日)。

硬化劑成分可視對應之樹脂成分而不同，而且可作為實例為，例如，在光可聚合樹脂成分含羥基與胺時，環氧化物及異氰酸酯，在其含環氧基時，酸酐與多元醇。然而，應不限於此。在硬化劑成分及至少一種重要成分光可聚合樹脂成分間建立如室溫硬化與熱硬化之能源射線硬化以外之硬化(化學反應)關係為可能的。硬化劑成分、光可聚合樹脂成分、及光引發劑成分各可包含多種成分。

即使是在特定之情形，硬化劑成分及光可聚合樹脂成分間之位置關係被替換，而且安置光可聚合樹脂成分成為硬化劑成分(通常，組合物之主要成分為樹脂成分及其附屬成分為硬化劑成分，但是其可相反，而且在組合物之主要成分為硬化劑成分時，其附屬成分為光可聚合樹脂成分(在此情形，光聚合引發劑成分然後與附屬成分有關))，其視本發明而定，只要建立上述之關係。用於某些種類之光可聚合樹脂成分之硬化劑成分為光可聚合樹脂成分並無問題。特別地，在主要成分及硬化劑成分均為光可聚合樹脂成分時，光聚合引發劑成分適合主要成分及硬化劑成分至少之一。因此，具有包括選擇區域寬之優點之廣泛能源射線硬化特徵之材料設計為可能的。

此外，其他之成分可加入包含各重要成分之本發明樹脂成分，例如，可加入與重要硬化劑成分無關之其他光可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (18)

聚合樹脂成分，及有關之光聚合引發劑成分。

硬化加速劑成分亦視光可聚合樹脂成分及硬化劑成分而不同，而且可作為實例為，例如，對於胺為單羥基或多羥基醇及酸酐，及對於酸酐為單羥基或多羥基醇及胺。然而，應不限於此。作為重要成分之硬化加速劑成分用於加速硬化反應(化學反應)為重要的，其可發生於上述作為重要成分之硬化劑成分與至少一種光可聚合樹脂成分之間。

在此情形，其他成分與硬化加速劑成分各可包含多種成分，如硬化劑成分之情形。在某些情形，考慮硬化加速劑成分具有硬化劑成分與光可聚合樹脂成分之功能之情形，及光可聚合引發劑成分具有本發明定義之硬化劑成分之功能之情形(在此情形，硬化劑成分未必分別地加入)。然而，在任何情形，其視本發明而定，只要其保持上述之硬化反應-加速功能。通常，在成分(物質)功能為硬化劑成分或硬化加速劑成分之情形，以上成分(物質)之安置在許多情形以含於組合物之成分比例區別。例如，在上述成分(6)之情形，在酸酐具有較大比例時，酸酐作為硬化劑成分，及醇作為硬化加速劑成分。另一方面，在醇具有較大比例時，醇作為硬化劑成分，及酸酐作為硬化加速劑成分。在兩者之量均大時，兩者均具有兩種功能。此外，在硬化加速劑成分及硬化劑成分可與至少一種光可聚合樹脂成分反應時，可預期硬化。此外，可將其他成分加入包含上述各成分之本發明樹脂成分，例如，可加入與硬化劑成分及硬化加速劑成分無關之其他光可聚合樹脂成分，及有關之光聚合引發劑成分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

高硬化力能源射線硬化樹脂成分之特定實例包括，例如，包含環氧基丙烯酸酯(光可聚合樹脂成分)、基團基礎光聚合引發劑(光聚合引發劑成分)、酸酐(硬化劑成分)、及多元醇(硬化加速劑成分)之樹脂組合物，包含環氧基丙烯酸酯與環氧樹脂(光可聚合樹脂成分)、基團基礎光聚合引發劑與陽離子性光聚合引發劑(光聚合引發劑成分)、及酸酐(硬化劑成分)之樹脂組合物，包含環氧樹脂(光可聚合樹脂成分)、陽離子性光聚合引發劑(光聚合引發劑成分)、酸酐(硬化劑成分)、及多元醇(硬化加速劑成分)之樹脂組合物，及包含環氧樹脂(光可聚合樹脂成分)、陰離子性光聚合引發劑(光聚合引發劑成分)、胺(硬化劑成分)、及酸酐(硬化加速劑成分)之樹脂組合物。

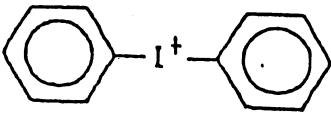
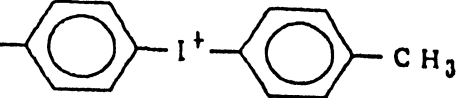
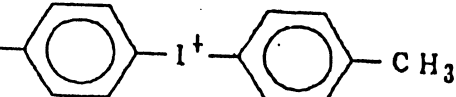
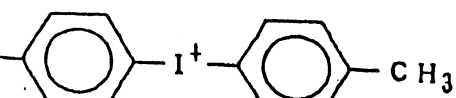
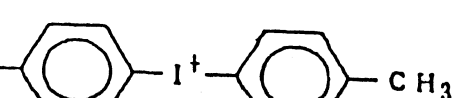
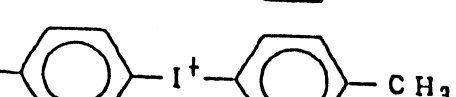
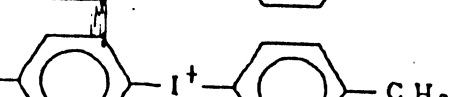
對於上述材料設計，避免在含於樹脂組合物之各種成分之間造成硬化抑制，特別是光聚合引發劑成分與其他成分之間，為重要的。例如，在使用陽離子性光聚合引發劑時，必須避免成為陽離子性光聚合引發劑之硬化抑制物質之胺。

表 1 芳基重氮鹽光引發劑

陽離子部份(重氮基)	陰離子部份	最大波長(奈米)
2,5-二乙氧基-4-(對-甲苯基氫硫基)苯	BF ₄ ⁻	355,391
2,4-二氯苯	SnCl ₄ ⁻	285
對-硝基苯	FeCl ₄ ⁻	243,257 310,360
對-氯苯	PF ₆ ⁻	273
對-(N-嗎啉基)苯	AsF ₆ ⁻	257,378
2,5-二氯苯	SbF ₆ ⁻	238,358
鄰-硝基苯	BCl ₆ ⁻	285,313

五、發明說明 (20)

表 2 芳族鎰鹽光引發劑

陽離子部份		陰離子部份	$\lambda_{MAX}(nm)$	ϵ_{MAX}
1.		BF_4^-	227	17,800
2.		BF_4^-	236	18,000
3.		BF_4^-	237	18,200
4.		AsF_6^-	237	17,500
5.		BF_4^-	238	20,800
6.		PF_6^-	238	20,000
7.		AsF_6^-	238	20,700
8.		SbF_6^-	238	21,200

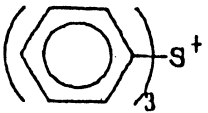
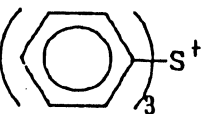
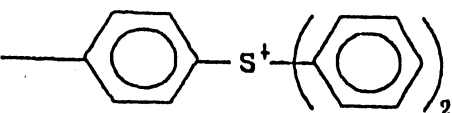
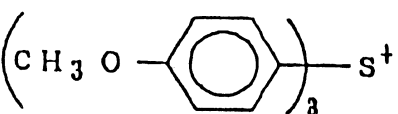
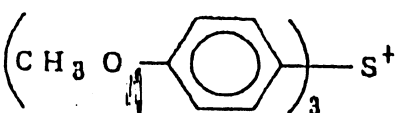
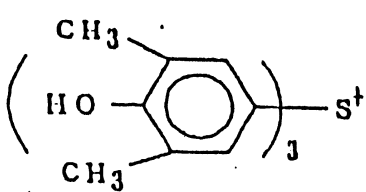
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

表 3 三芳基鎂鹽光引發劑

陽離子部份		陰離子部份	$\lambda_{MAX}(nm)$	ϵ_{MAX}
1.		BF_2^-	230	17,500
2.		AsF_6^-	230	17,500
3.		PF_6^-	237、 240	20,400、 19,700
4.		AsF_6^-	225、 280	21,740、 10,100
5.		BF_2^-	243、 278	24,700、 4,900
6.		AsF_6^-	263 280 310	25,200 22,400 7,700

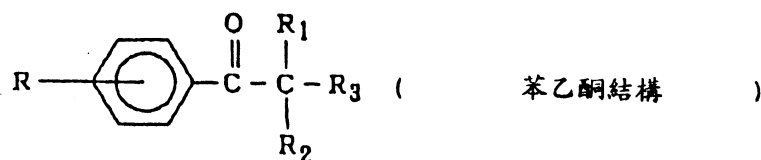
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

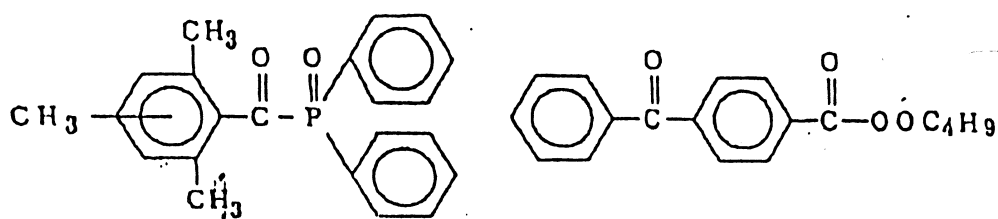
線

五、發明說明 (22)

表 4 P1 型光引發劑



名稱	R	R ₁	R ₂	R ₃
安息香丁醚	H	OC ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅
苄基二甲基縮酮	H	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅
乙氧基苯乙酮	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H
醯基肪醚	H	NOCO	CH ₃	C ₆ H ₅
	H	NOCO	OC ₂ H ₅	CH ₃
氯化苯乙酮	C ₄ H ₉	Cl	Cl	Cl
羥基苯乙酮	H	OH	CH ₃	CH ₃



醯基磷氧化物

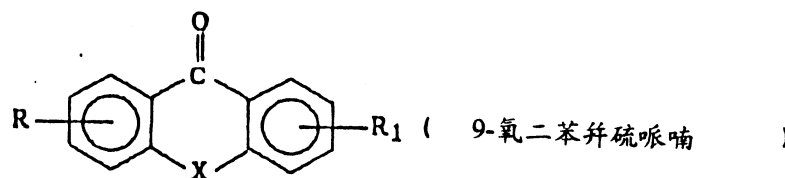
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

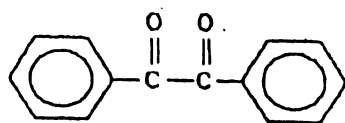
線

五、發明說明 (23)

表 5 P2 型光引發劑



名稱	X	R	R ₁
二苯基酮	—	R	H
米其勒酮	—	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N
二苯并環庚酮	CH ₂ -CH ₂	H	H
2-乙基蒽醌	C=O	H	2-C ₂ H ₅
異丁基9-氧二苯并硫派喃	S	H	2-1-C ₃ H ₇



苄基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (24)

特別地，由可得許多種硬化劑成分及硬化加速劑成分且硬化物質具有良好之物理性質之觀點，以環氧樹脂成分作為光可聚合樹脂成分較佳，而且 3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯特佳。

以酸酐或酸酐之衍生物及單羥基或多羥基醇作為硬化劑成分或硬化加速劑成分特佳。酸酐包括，例如，表 6 所示之化合物，而且單羥基或多羥基醇包括化學結構中具有羥基之化合物，如酚、酚醛清漆、二醇、醇及多元醇。其在上述環氧樹脂之情形特佳。

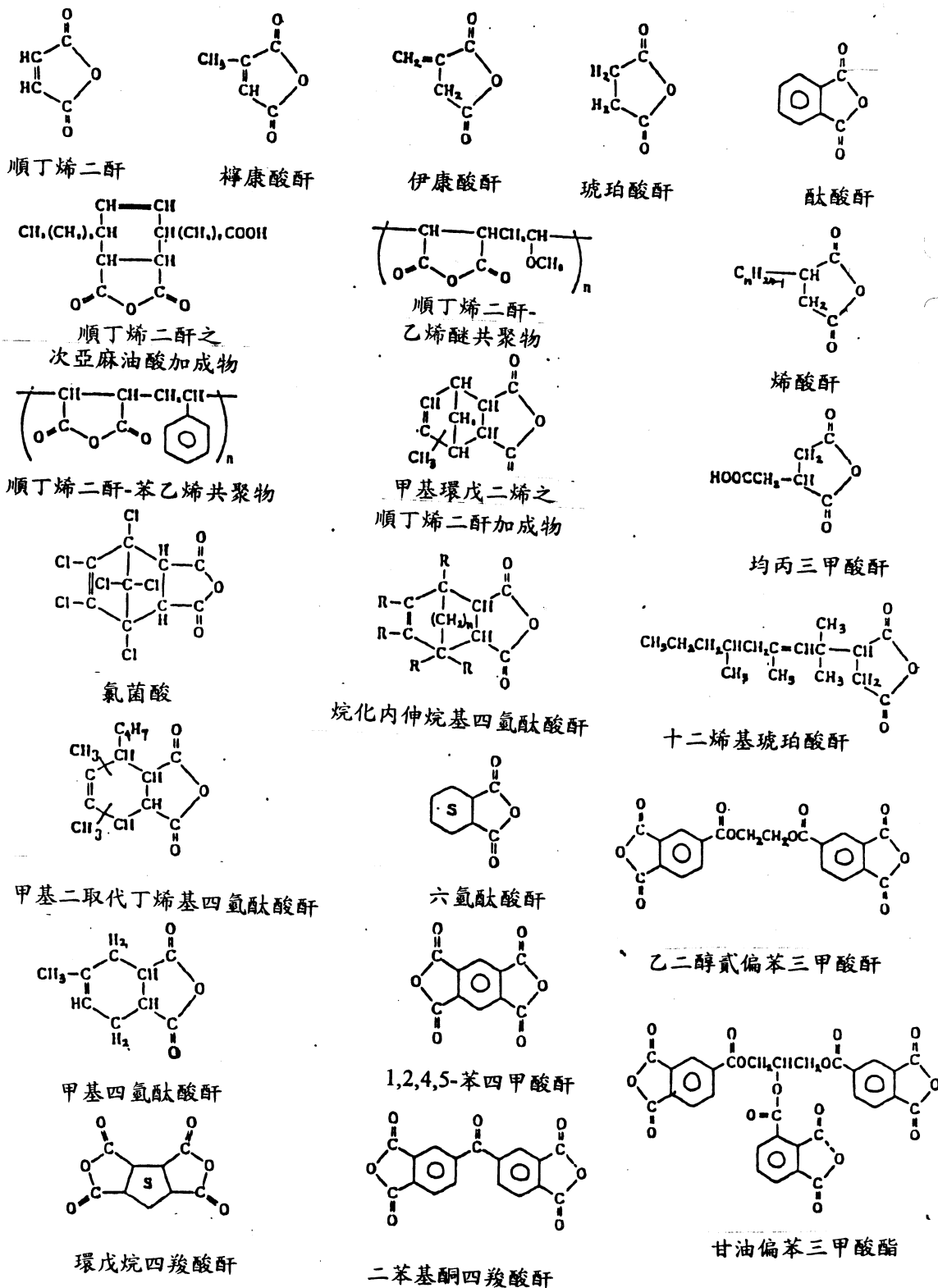
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (25)

表 6 酸酐之實例



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

在使用環氧樹脂成分作為光可聚合樹脂成分時，考慮作為硬化劑成分及硬化加速劑成分為具有可與環氧基反應之官能基之化合物(羧酸酐基、羧酸基、羥基、胺基、醯胺基、胺甲酸酯基、脲基、異氰酸基，此外，表 7 所述之官能基)。可作為一般實例為以胺、醯胺(聚醯胺)、酸酐與醇作為硬化劑成分，及以酸酐、多元醇與胺作為硬化加速劑成分。特別地，較佳為包含酸酐或酸酐之衍生物及單羥基或多羥基醇之成分之化合物。此種成分之分子結構中不含氮原子之化合物在製造材料設計較佳，因為在其組合陽離子性光聚合引發劑時較不易發生硬化抑制。

環氧樹脂之細節及硬化劑成分與硬化加速劑成分之種類與組合可參考 H. Kakiuchi 編著之"Epoxy Resin (Epoxy Jushi)"，Shokodo 有限公司出版，及 H. Kakiuchi 編寫之"Epoxy Resin-Recent Progress (Epoxy Jushi-Saikin No Shinpo)"，Shokodo 有限公司出版(1990 年 5 月 30 日)。

特別地，由價格、反應性及特徵之觀點，順丁烯二酐或其衍生物作為酸酐較佳，而且特佳為包含 3,4-環氧基環己基-甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、順丁烯二酐或其衍生物、及陽離子性光聚合引發劑之樹脂組合物。特別地，由反應控制、分子量控制及特徵控制之觀點，以聚乙二醇作為單羥基或多羥基醇較佳，而且特佳為包含 3,4-環氧基環己基-甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、順丁烯二酐或其衍生物、聚乙二醇、及陽離子性光聚合引發劑之樹脂組合物。

五、發明說明 (27)

表 7 可與環氧基反應之官能基之實例

試劑 → 產物	試劑 → 產物	試劑 → 產物
H_2O 水 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 二醇	$\text{RCHO}, \text{R}_1\text{COR}$ 醛, 酮 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{R}_1 \quad \text{R} \end{array}$ 縮醛	Na_2SO_3 亞硫酸鈉 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ 羥基亞磺酸
HNO_3 硝酸 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$ 硝酸酯	PCl_5 三氯化磷 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \phi \end{array}$ 醇	ROH 醇 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OR} \end{array}$ 羥基醚
NH_3 氨 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ 胺基醇	C_6H_6 苯 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \phi \end{array}$ 醇	H_2 氫 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$ 醇
HCN 氰化氫 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CN} \end{array}$ 羥醇	NaOH 鹼熔融 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$ 氯醇	$\text{CH}\equiv\text{CNa}$ 乙炔鈉 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$ 乙炔醇
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 酚 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$ 羥基苯基醚	HCl 氯氣 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$ 氯醇	H_2S 硫化氫 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{SH} \end{array}$ 羥基硫醇
RMgX 格任亞試劑 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{R} \end{array}$ 醇	RCOOH 有機物 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OCOR} \end{array}$ 羥基酯	CH_3COCl 乙酰氯 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OCOCH}_3 \end{array}$ 氯酯
	R_2NH 第二胺 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NR}_2 \end{array}$ 胺基醇	RSH 硫醇 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{SR} \end{array}$ 羥基硫醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

此外，關於樹脂組合物之組合比例，硬化劑成分較佳為具有每莫耳可與硬化劑成分反應之樹脂成分為 0.1 至 1.4 莫耳之比例，及硬化劑成分特佳為具有每莫耳可與硬化劑成分反應之樹脂成分為 0.3 至 1.0 莫耳之比例。在熱硬化之情形，樹脂成分對硬化劑成分之比例可某些程度地化學計量地決定，而且如果超過其範圍，則難以得到具有良好物理性質之硬化物質。另一方面，在能源射線硬化之情形，硬化藉光聚合引發劑以樹脂成分單獨進行。本發明具有能源射線硬化及熱硬化之特徵。因此，如果硬化劑成分在上述範圍以外且太少，則難以顯示藉由以能源射線之照射以外之硬化機構發生之本發明特徵之硬化力提高效果（能源射線硬化及以上硬化中產生之熱造成之熱硬化之不同硬化機構幾乎同時進行，而且防止硬化缺乏）。相對於此，如果其太多，則能源射線硬化所需之樹脂成分相對地減少，使得發生能源射線硬化力之減少及硬化產生之熱量之減少，而且減少硬化特徵。在其超過化學計量限制時，亦變成難以得到具有良好物理性質之硬化物質。

硬化加速劑成分較佳為具有每莫耳硬化劑成分為 0.04 至 0.6 莫耳之比例，而且硬化加速劑成分特佳為具有每莫耳硬化劑成分為 0.08 至 0.4 莫耳之比例。如果硬化加速劑成分在上述範圍以外且太少，則無法顯示硬化反應之加速效果。另一方面，如果其太多，則無法預期超過增加最適量之硬化反應加速效果，而且相當不佳，因為發生硬化反應之減緩、能源射線硬化之抑制、及硬化產生之熱量之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

浪費。

特佳為以重要成分之陽離子性光聚合引發劑作為光聚合引發劑。特別地，式(I)、(II)與(III)表示之鐵-丙二烯基礎化合物較佳，因為如果其含於本發明之樹脂組合物，則大幅度地提高硬化特徵。例如，包含3,4-環氧基環己基-甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、順丁烯二酐、與上述式(I)表示之化合物之樹脂組合物將硬化力改良至易藉日光硬化之程度，並且顯示高硬化特徵。

此外，使用光-熱聚合引發劑亦較佳。特別地，如果式(IV)、(IV')或(V)表示之銻鹽含於本發明之樹脂組合物，則大幅度地提高硬化特徵，而且目前不使用二元光聚合引發劑則為困難的之鏈硬化反應以單一聚合引發劑變為可能的。

例如，包含3,4-環氧基環己基-甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、順丁烯二酐、與上述式(IV)表示之化合物之樹脂組合物將硬化力改良至易於僅藉由含0.5重量%之式(IV)表示之化合物硬化之程度，並且顯示高硬化特徵。

此外，較佳為包含二元或更高系統之光聚合引發劑，其包含光聚合引發劑與光-熱聚合引發劑之成分。特別地，包含二元或更高系統之光聚合引發劑(包含芳基基礎銻鹽型或式(I)、(II)與(III)表示之鐵-丙二烯基礎化合物至少之一，及式(IV)、(IV')與(V)表示之銻鹽至少之一)藉由使用本發明之樹脂組合物大幅度地提高硬化特徵。

五、發明說明 (30)

例如，包含 3,4-環氧基環己基-甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、順丁烯二酐、及包含上述二元或更高系統之光聚合引發劑之樹脂組合物改良硬化力，並且顯示高硬化特徵，使得易於發生鏈硬化反應。

此外，較佳為藉由將適當之熱聚合引發劑(例如，含異戊二烯四亞甲基銻六氟銻酸鹽等)加入光聚合引發劑、光-熱聚合引發劑、及包含上述二元或更高系統之光聚合引發劑得到之光聚合引發劑，而且由熱硬化力之改良可預期較易之硬化。

此外，關於樹脂組合物之組合比例，光聚合引發劑較佳為具有每 100 重量份之光聚合引發劑以外之全部其他成分重量為 0.1 至 6.0 重量份，特佳為 0.5 至 3.0 重量份之比例。如果光聚合引發劑具有小於 0.1 重量份之比例，其效果幾乎不顯現，而且針對全部之少量使引發劑本身較不易作用。另一方面，如果比例超過 6.0 重量份，則光硬化力本身不變。

就重量比例而言，組成包含二元或更高系統之光聚合引發劑之光-熱聚合引發劑較佳為 10 至 100 重量%，特佳為 20 至 80 重量%。在包含二元或更高系統之習知光聚合引發劑中，光-熱聚合引發劑較佳為具有 50 至 80 重量%之重量比例。然而，在本發明中，即使在上述之百分比亦顯現鏈硬化之功能。然而，如果重量比例小，則鏈硬化之特徵趨於不易顯現，而且如果重量比例大，則鏈硬化趨於不易控制。

五、發明說明 (31)

此外，可在可硬化範圍加入樹脂組合物為至少一種習知使用之添加劑，如能源射線遮蔽材料(例如，碳與碳纖維(短纖維、長纖維、連續纖維、碳布等)、無機填料、與金屬粉末)、各種填料、有機成分、光敏感劑、反應性稀釋劑、感光劑、及酸增加劑。本發明之樹脂組合物及硬化力提升法可應用於各種硬化物質、模塑物件、製造之物質，例如，模塑材料、注射模塑材料、填料充填材料、纖維強化複合材料、碳纖維強化複合材料、其他之複合材料、漿料材料、黏著劑、遮蔽材料、清漆、塗料或塗層材料、墨水或調色劑。

其次，應解釋本發明能源射線硬化型樹脂組合物之製造方法。

本發明樹脂組合物之製造方法包括，例如，圖 1 所示之製造流程 1 或圖 2 所示之製造流程 2 至 4，但是本發明樹脂組合物之製造方法應不限於此。即，最後得到較佳之包含本發明重要成分之樹脂組合物，而且可依照，例如，所製造樹脂組合物之組合物與特徵，適當地決定溫度、攪拌時間、遮蔽光之存在、及加入次序。

在硬化劑成分、硬化加速劑成分、及光聚合引發劑成分之各成分與光可聚合樹脂組合物具有高反應性時，特別是在對溫度之反應性高且硬化可在室溫進行短時間時，反應較佳為在低溫進行，同時考慮攪拌，使得反應不繼續。在攪拌固體物質或較不溶性成分時，長時間攪拌或其事先溶於溶劑之處理較佳。

五、發明說明 (32)

在光聚合引發劑成分易於在製造環境中光學地反應，或由加入光聚合引發劑成分至製造完成花費長時間時，光遮蔽及加入次序之變換為有效的。引發及進行硬化反應，或視加入次序而定，在特定之情形發生側反應，而且在此情形，加入次序之變換亦為有效的。本發明之樹脂組合物具有高硬化力，而且可藉熱與能源射線硬化，使得決定不發生硬化反應之製造條件為重要的。

以下參考圖 1 所示之製造流程解釋製造方法之實例。

用於製造本發明樹脂組合物之各組合物以成分 A、成分 B、成分 C、成分 D、成分 E、及成分 F 表示。成分 A 表示光可聚合樹脂成分；成分 B 表示硬化劑成分；成分 C 表示光聚合引發劑成分；成分 D 表示硬化加速劑成分；成分 E 表示其他之添加劑成分，如光敏感劑、感光劑與安定劑；及成分 F 表示其他之成分，如反應性稀釋劑、稀釋劑、顏料及填料。

其中，成分 A 至 C 為重要成分，因此在製造流程 1 之實例中，混合成分 2 之後之所有混合成分為本發明之樹脂組合物。各成分包括多種，因此按組成各成分之種類數量以號碼附於小寫字母表示。例如，在成分 A 包括三種時，三種各以 a1、a2、與 a3 表示。為了方便起見，在製造流程 1 中假設所有之成分包括三種。在此情形，為了易於了解製造流程，顯示較特定之製造步驟及使用裝置，但是本發明絕不限於在此使用之方法及裝置。

首先，將指定量之成分 A(a1、a2 與 a3)及指定量之成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

分 B (b1、b2 與 b3) 一起加入燒瓶中，而且在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌約 1 小時以溶解之 (混合成分 1)。當然可使用其中成分 A 與成分 B 個別置入，而且其在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌，直到成分 B 完全溶解之過程，及其中各種成分 B 加入成分 A 而且其在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數，攪拌直到成分 B 完全溶解之過程。在成分 A 與成分 B 在室溫硬化時，特別是在其在硬化短時間時，成分 A、成分 B、及其混合成分較佳為維持在可防止及抑制硬化之溫度 (例如，0 °C 或更低)。較佳為緩慢地進行加

成。

其次，將指定量之 c1、c2 與 c3 及適合之溶劑一起充填至樣品瓶中，使得濃度變為 50 重量%，而且在光遮蔽及室溫之條件藉攪拌器攪拌 1 小時以完全溶解 c1、c2 與 c3，使其事先合而為一。將其一起加入混合成分 1，而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌約 0.2 小時，以完全溶解之 (混合成分 2)。當然可使用其中指定量之成分 C (c1、c2 與 c3) 一起加入混合成分 1，或將每種成分 C 加入混合成分 1，而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌，直到成分 C 完全溶解之過程。如在製備混合成分 1 之情形，在混合成分 1 與成分 C 具有高反應性時，特別是在光-熱聚合引發劑成分含於成分 C 中且對熱之反應性高時，混合成分 1、成分 C、及其混合成分較佳為維持在可防止及抑

五、發明說明 (34)

制硬化之溫度(例如, 0 °C 或更低)。較佳為緩慢地進行加成。

指定量之 d1、d2 與 d3 在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌 0.5 小時, 使其事先合而為一。將其一起加入混合成分 2, 而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌約 0.2 小時, 以完全溶解之(混合成分 3)。當然可使用其中將指定量之成分 D(d1、d2 與 d3)一起加入混合成分, 或將每種成分 D 加入混合成分 2, 而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌, 直到成分 D 完全溶解之過程。在混合成分 2 與成分 D 具有高反應性時, 或在光-熱聚合引發劑成分含於混合成分 2 中且對熱之反應性高, 使得混合成分之反應易因加入成分 D 而引發時, 混合成分 2、成分 D、及其混合成分較佳為維持在可防止及抑制硬化之溫度(例如, 0 °C 或更低)。較佳為緩慢地進行加成。

此外, 將指定量之 e1 與 e2(在 e3 被安定時)及適合之溶劑一起充填至樣品瓶中, 使得濃度變為 50 重量%, 而且在光遮蔽及室溫之條件藉攪拌器攪拌 1 小時以完全溶解 e1 與 e2, 使其事先合而為一。將其一起加入混合成分 3, 而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌約 0.2 小時, 以完全溶解之。加入成分 e3(在 e3 被安定時), 而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌, 直到 e3 完全溶解(混合成分 4)。當然可使用其中指定量之成分 E(e1、e2 與 e3)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

一起加入混合成分 4，或將指定量之 e1 與 e2 一起加入混合成分然後加入 e3，或將每種成分 E 加入混合成分，而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌，直到成分 E 完全溶解之過程。在混合成分 3 與成分 E 具有高反應性時，或在光-熱聚合引發劑成分含於混合成分 3 中且對熱之反應性高，使得混合成分之反應易因加入成分 E 而引發時，成分 E 及其混合成分較佳為維持在可防止及抑制硬化之溫度(例如，0 °C 或更低)。較佳為緩慢地進行加成。此外，考慮變換成分 D 與成分 E 之加入次序，而且在將成分 E 加入混合成分 2 之後加入成分 D，或與成分 C 同時加入成分 E。成分 E 中之安定劑目標為抑制樹脂組合物在儲存時之反應性，及提高儲存壽命，而且較佳為在特定之情形加入，以防止完全地失去硬化反應性與安定性效果。

最後，將指定量之成分 F(f1、f2 與 f3)一起加入混合成分 4，而且在光遮蔽下在室溫藉推進器型攪拌輪葉以 300 rpm 之圈數攪拌約 1 小時，以製備樹脂組合物。當然可使用其中各指定量之成分 F 事先合而為一，然後加入混合成分 2，或將每種成分 F 加入混合成分 4，而且在室溫藉由，例如，推進器型攪拌輪葉，以 300 rpm 之圈數攪拌之過程。在考慮因加入成分 F 及攪拌造成之反應引發時，例如，因攪拌產生之熱造成之反應引發，混合成分 4、成分 F、及其混合成分亦較佳為維持在可防止及抑制硬化之溫度(例如，0 °C 或更低)。較佳為緩慢地進行加成。成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

F 為在本發明之樹脂組合物實際用於各種用途而最佳地利用時必要之成分，而且可使用恰在實際使用前加入之方法。

關於加入各成分之方法，加入量視製造接收側所加入成分之反應性而不同。在反應性高時，基本上緩慢地加入成分，同時注意混合物溫度之上升，使得溫度維持低，及在反應性低時，一起加入成分並無問題。然而，混合高反應性溶液本身之方法之實例包括其中溶液藉由以高速率攪拌而立即分散以防止反應之方法。此外，在加入包含多種之成分時，各種可接連加入，或將放在一起之多種加入，或將多種同時加入。然而，視種類及用途而定，可分別地加入用於最終調整黏度之安定劑及反應性稀釋劑，而且在特定之情形，不易溶解者較佳為事先溶於適合之溶劑中。基本上，必須對所有含光學反應性成分者進行光遮蔽。在製造流程 2 至 4，改變製造流程 1 之加入次序。為了簡化，考慮低溫使得反應不進行；在各攪拌階段，攪拌時間延長直到成分完全溶解；及由加入光學反應性材料之後起至製造完成提供光遮蔽。然而，在製造流程 3，將成分 C(光聚合引發劑成分)加入具有高硬化力之混合成分，因此考慮比其他易於發生之硬化反應。較佳為藉冷卻及緩慢加入成分及遮蔽光而降低溫度(例如，0 °C 或更低)。

考慮本發明樹脂組合物之實際使用，直到實際硬化樹脂組合物時最終得到含本發明樹脂組合物之樹脂組合物為足夠的。因此，不必由開始時製造具有含重要成分之單一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

液體狀態之樹脂組合物，可首先將樹脂組合物分成二或更多種不同之組合物，及在實際使用及硬化前將其混合與攪拌而製造。其成分分部示於以下表 8，但是應不限於此，而且可由所使用成分之種類及百分比、儲存條件、及製造條件，考慮各種情形。

表 8

分部實例號碼	分部樣式	分割溶液 1	分割溶液 2	分割溶液 3
1	2 種溶液	A	B+C+D+E	
2	3 種溶液		B	C+D+E
3		A	B+D	C+E
4		A	B+C+E	D
5	2 種溶液	A+C+E	B+D	
6		A+B+D	C+E	
7		A+B	C+D+E	
8	3 種溶液	a1+B	a2+D	C+E

在表中，樹脂組合物之結構成分及結構種類以成分 A(結構種類：a1 與 a2)、成分 B、成分 C、及成分 E 代表。在加入成分 F 時，基本上加入具有較多摻含量之含成分 A 之側，但是在特定之情形則反之。

如習知二液體硬化型樹脂之情形，成分分部具有儲存安定性改良之優點。另一方面，在實際之作業增加攪拌之勞力。

由實例 1 至 21 及比較例 1 至 7 得到之結果發現，依照本發明之樹脂組合物易於得到硬化力改良且具有優良高硬化力之能源射線硬化型樹脂組合物。

五、發明說明 (38)

即，本發明可提供比較習知能源射線硬化型樹脂具有非常高之硬化力，及簡單且具有高設計自由度之能源射線硬化型樹脂組合物。本發明之樹脂組合物可應用於各種硬化物質、模塑物件、製造之物質，例如，模塑材料、纖維強化複合材料、碳纖維強化複合材料、其他之複合材料、黏著劑、遮蔽材料、清漆、塗料或塗層材料、墨水或調色劑。

本發明在以下參考實例更詳細地解釋，但是本發明絕不受這些實例限制。

實例 1

將順丁烯二酐 0.65 莫耳加入 1 莫耳之 Celoxide 2021P (脂環環氧樹脂；3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯，Daicel 化學有限公司製造)，而且攪拌溶解而得到溶液。將 1.5 重量份之 Irugacure 261 (鐵-丙二烯基礎光聚合引發劑；式(I)，Ciba Geigy 有限公司製造) 摻合 100 重量份之以上溶液。(A)

玻璃容器(φ40 毫米 x H50 毫米)裝有 50 克之(A)。其暴露於日光(4 月，約下午一點，晴天)。

上述之樣品在 10 分鐘內完全硬化。

實例 2

將順丁烯二酐 0.65 莫耳加入 1 莫耳之 Celoxide 2021P，而且攪拌溶解而得到溶液。將 1.0 重量份之 Sun Aid SI-80L (陽離子性光-熱聚合引發劑；式(IV) 50 重量% + 溶劑 50 重量%，殘量之添加劑，Sanshin 化學有限公司製造)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

摻合 100 重量份之以上溶液。(C)

玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有 50 克之(C)。其以 UV 照射 3 分鐘。照射條件為 UV 照射裝置: UVL-1500M2 (Ushio Denki 有限公司製造), 燈種類: 金屬鹵化物燈, 燈強度: 120 瓦/公分, 燈長度: 125 毫米, 在空氣中, 在室溫, 在大氣壓力下, 及照射距離: 15 公分。(D)

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 3

進行如實例 2 之相同試驗, 除了摻合 0.5 重量份之 Sun Aid SI-60 (陽離子性光-熱聚合引發劑; 式(IV), Sanshin 化學有限公司製造)取代 Sun Aid SI-80L。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 4

將順丁烯二酐 0.65 莫耳加入 1 莫耳之 Celoxide 2021P, 而且攪拌溶解而得到溶液。將 1.0 重量份之 Irugacure 261 與裝有 1.0 重量份之 Aid SI-60L (陽離子性光-熱聚合引發劑; 式(IV)/溶劑=1/2, 殘量之添加劑, Sanshin 化學有限公司製造)摻合 100 重量份之以上溶液。(E)

玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有 50 克之(E)。其如實例 1 之(B)之情形, 暴露於日光。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 5

玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有 50 克在實例 4 製備之(E), 而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 6

將實例 4 之(E)之光聚合引發劑摻含量改為 1.0 重量份之 Irugacure 261 與 0.5 重量份之 Aid SI-60L，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 7

將實例 4 之(E)之光聚合引發劑摻含量改為 0.5 重量份之 Irugacure 261 與 1.0 重量份之 Aid SI-60L，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 8

在實例 4 製備之樹脂組合物(E)中，將 0.65 莫耳之順丁烯二酐改為 0.3 莫耳，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品硬化花費比在實例 5 更多之時間，但是在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 9

在實例 4 製備之樹脂組合物(E)中，將 0.65 莫耳之順丁烯二酐改為 0.65 莫耳之六氫酞酸酐，及玻璃容器($\phi 40$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品硬化花費比在實例 5 更多之時間，但是在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 10

在實例 4 製備之樹脂組合物(E)中，將 0.65 莫耳之順丁烯二酐改為 0.3 莫耳之聚乙二醇(平均分子量:300)，及玻璃容器(ϕ 40 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 11

將用於實例 4 之(E)之光聚合引發劑改為 0.3 重量份之 DAICAT 11(芳基基礎鎢鹽型/溶劑=1/1，Daicel 化學有限公司製造)及 0.7 重量份之 Sun Aid SI-80L，及玻璃容器(ϕ 40 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 12

摻合 1.0 重量份之 Irugacure 261 與 1.0 重量份之 Sun Aid SI-60L，及 100 重量份之 Celoxide 2021P/順丁烯二酐/聚乙二醇 300(莫耳比例:1.0/0.65/0.17)。(F)

玻璃容器(ϕ 40 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克之(F)，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在硬化時比在實例 5 更容易地在數分鐘完全

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

硬化。

實例 13

在實例 12 製備之樹脂組合物(F)中，將聚乙二醇 300 之莫耳比例改為 0.085，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品硬化花費比在實例 12 更多之時間，但是在鏈硬化時比在實例 5 更容易地在數分鐘完全硬化。

實例 14

在實例 12 製備之樹脂組合物(F)中，將聚乙二醇 300 之莫耳比例改為 0.65，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。硬化之樣品具有比實例 12 低之硬度，而且強烈地顯示如橡膠之性質。

實例 15

摻合 0.072 重量份之 Irugacure 261、0.288 重量份之 DAICAT 11 與 0.504 重量份之 Sun Aid SI-60，及 100 重量份之 Celoxide 2021P/Celoxide 2000(光可聚合稀釋劑；環己烯乙烯基單氧化物，Daicel 化學有限公司製造)/順丁烯二酐 / 六氫酞酸酐 / 聚乙二醇 300(莫耳比例:0.95/0.05/0.48/0.16/0.145)。在製備時最後加入聚乙二醇 300。(G)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有 50 克之(G)，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 16

以相同之方法製備樹脂組合物，除了將用於實例 15 之(G)之光聚合引發劑改為 0.1 重量份之 Irugacure 261、0.2 重量份之 DAICAT 11、與 0.7 重量份之 Sun Aid SI-60L，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 17

以相同之方法製備樹脂組合物，除了將用於實例 15 之(G)之光聚合引發劑改為 0.2 重量份之 Irugacure 261、0.8 重量份之 DAICAT 11、與 1.4 重量份之 Sun Aid SI-60。(H)

玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有 50 克之(H)，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品在劇烈鏈硬化時比實例 15 快地完全硬化。

實例 18

以相同之方法製備樹脂組合物，除了將用於實例 17 之(H)之 Celoxide 2021P 改為 ARALDITE AER 260(聯酚 A 型液態環氧樹脂:Asahi Ciba 有限公司製造)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 19

玻璃試管($\phi 15$ 毫米 x H150 毫米)裝有達 120 毫米高度之實例 15 製備之(G)，而且以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射，除了將照射距離改為 10 公分。

上述之樣品在鏈硬化時在數分鐘完全硬化。

實例 20

以碳纖維之非織織物充填之銅管($\phi 19$ 毫米 x L500 毫米)裝有如在實例 17 製備之(H)之相同樹脂組合物，而且其一端以橡膠瓶塞密封。其以如實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射，除了將照射距離改為 10 公分，及將照射時間改為 5 分鐘。

上述之樣品在鏈硬化時在數小時完全硬化。

實例 21

以碳纖維之非織織物充填之銅管($\phi 19$ 毫米 x L500 毫米)裝有如在實例 15 製備之(G)之相同樹脂組合物，而且其一端以橡膠瓶塞密封。其在維持在 70°C 之烤箱中維持 2 小時再取出。

上述之樣品亦藉熱硬化。

比較例 1

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P 與 1.5 重量份之 Irugacure 261 之樹脂組合物(藉由將在實例 1 製備之(A)去除順丁烯二酐而得到之組合物)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。其如在實例 1 製備之(B)之情

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

形，暴露於日光。

上述之樣品即使在暴露於日光 5 小時之後亦未硬化。

比較例 2

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P 與 1.0 重量份之 Sun Aid SI-80L 之樹脂組合物(藉由將在實例 2 製備之(C)去除順丁烯二酐而得到之組合物結構)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。

其以如在實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品並未造成鏈硬化，而且僅在其表面硬化，其餘部份未硬化。

比較例 3

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P 與 1.0 重量份之 Sun Aid SI-60 之樹脂組合物(藉由將在實例 3 製備之樹脂組合物去除順丁烯二酐而得到之組合物結構)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。

其以如在實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品並未造成鏈硬化，而且僅在其表面硬化，其餘部份未硬化。

比較例 4

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P、1.0 重量份之 Irugacure 261、與 0.5 重量份之 Sun Aid SI-60L 之樹脂組合物(藉由將在實例 6 製備之樹脂組合物去除順丁烯二酐而得到之組合物結構)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

其以如在實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品並未造成鏈硬化，而且僅在其表面硬化，其餘部份未硬化。

比較例 5

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P、0.3 重量份之 DAICAT 11、與 0.7 重量份之 Sun Aid SI-80L 之樹脂組合物(藉由將在實例 11 製備之樹脂組合物去除順丁烯二酐而得到之組合物結構)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。

其以如在實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品比較實例 11 具有特低之硬化力。

比較例 6

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P/Celoxide 2000(莫耳比例:0.95/0.05)、0.072 重量份之 Irugacure 261、0.288 重量份之 DAICAT 11、與 0.504 重量份之 Sun Aid SI-60 之樹脂組合物(比較性物件:實例 15)，及玻璃容器($\phi 40$ 毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。其以如在實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品比較實例 15 具有特低之硬化力。

比較例 7

製備包含 100 重量份之 Celoxide 2021P/Celoxide 2000(莫耳比例:0.95/0.05)、0.1 重量份之 Irugacure 261、0.2 重量份之 DAICAT 11、與 0.7 重量份之 Sun Aid SI-60L 之樹脂組合物(比較性物件:實例 16)，及玻璃容器($\phi 40$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

毫米 x H50 毫米)裝有其 50 克。其以如在實例 2 之(D)之相同方法以 UV 照射。

上述之樣品比較實例 16 具有特低之硬化力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：能源射線硬化型樹脂組合物）

茲揭示一種能源射線硬化型樹脂組合物，其包含可藉由以能源射線照射而硬化之光可聚合樹脂成分、藉由以能源射線照射而可將以上光可聚合樹脂成分硬化之光聚合引發劑成分、及用於藉由以能源射線照射以外之方法硬化至少一種以上光可聚合樹脂成分之硬化劑成分。其提供具有比較習知能源射線硬化型樹脂為非常高之硬化力，及簡單且具有高設計自由度之高硬化力能源射線硬化型樹脂組合物。

英文發明摘要（發明之名稱："ENERGY-RAY CURING RESIN COMPOSITION"）

An energy-ray curing resin composition comprising a photopolymerizable resin component which can be cured by irradiation with an energy ray, a photopolymerization initiator component which makes it possible to cure the above photopolymerizable resin component by irradiation with an energy ray and a curing agent component used for curing at least one of the above photopolymerizable resin components by a method other than irradiation with an energy ray. To provide a high curability energy-ray curing resin composition which has a very high curing capacity as

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

compared with those of conventional energy-ray curing
resins and which is simple and has a high design
freedom.

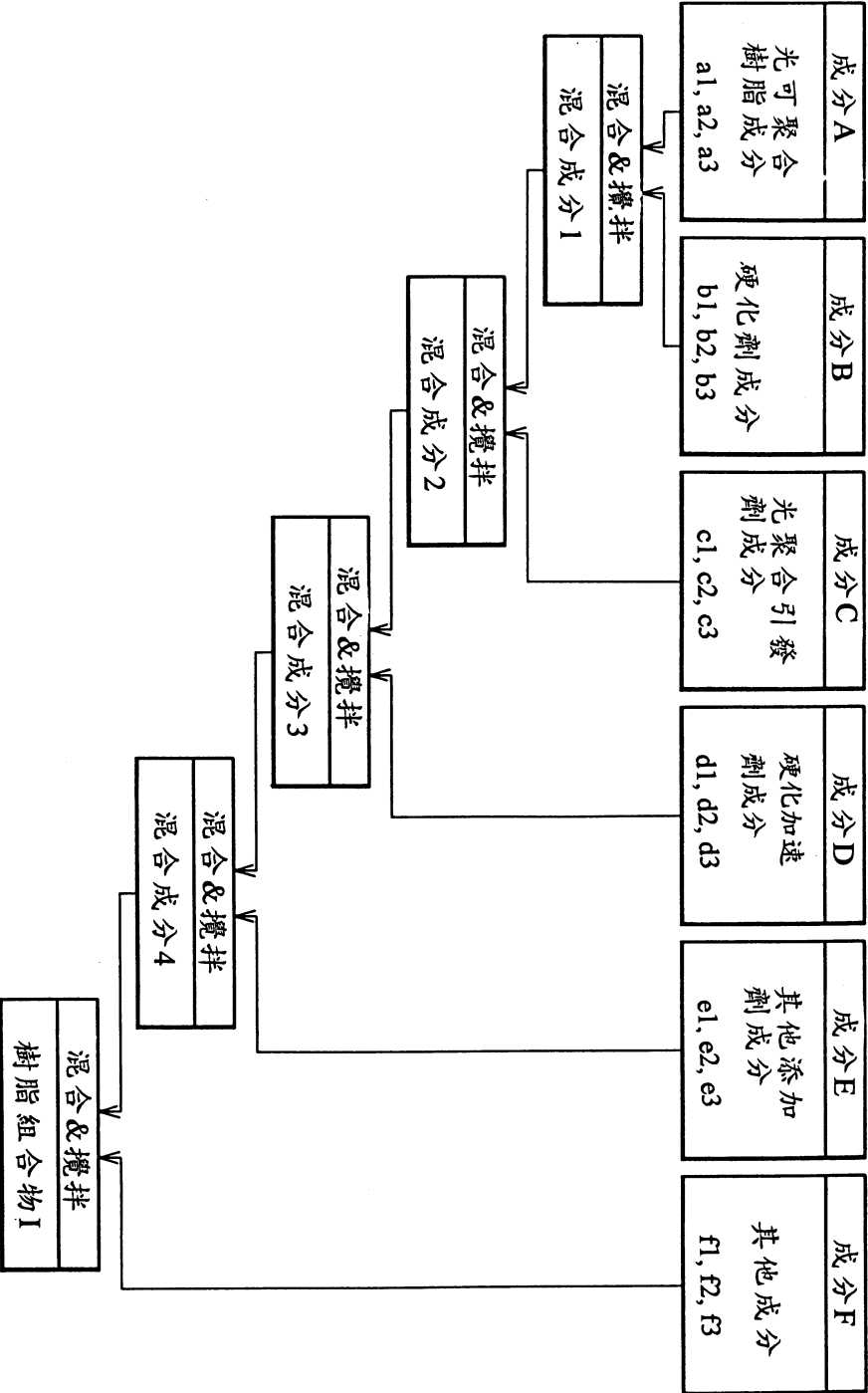
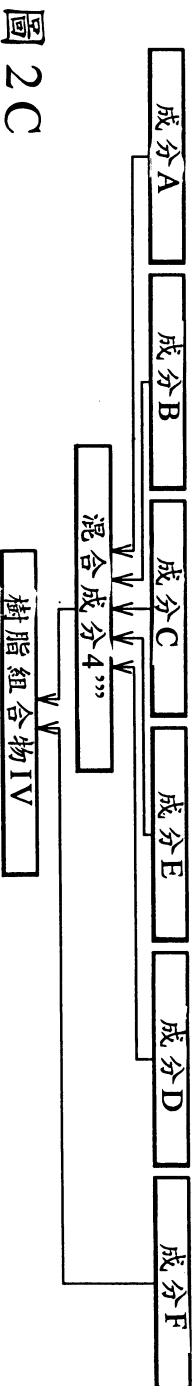
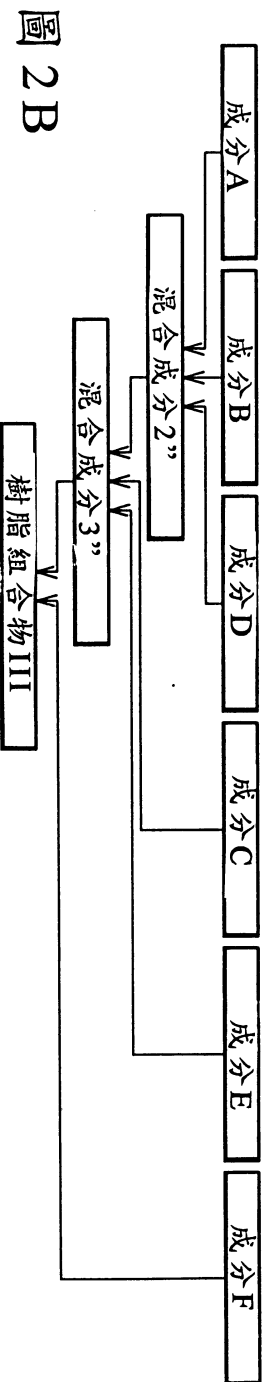
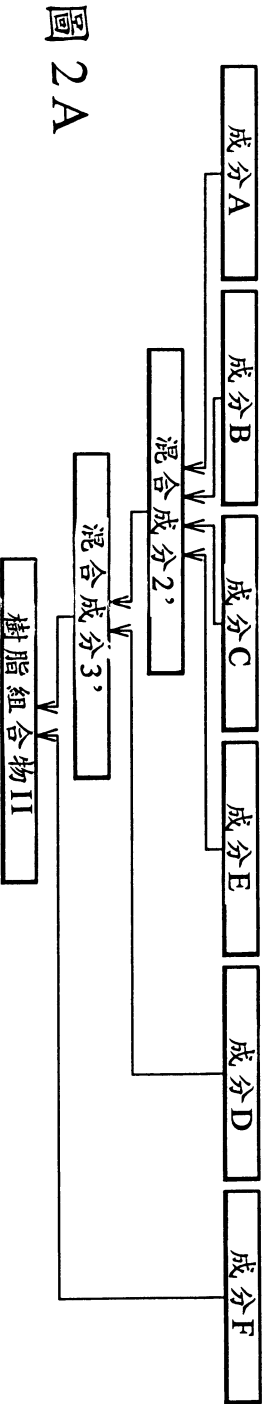
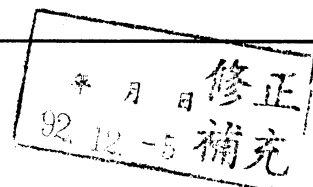


圖 1



六、申請專利範圍

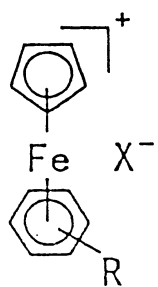


1. 一種能源射線硬化型樹脂組合物，其包含可藉由以能源射線照射而硬化之光可聚合樹脂成分、可以能源射線照射而可將該光可聚合樹脂成分硬化之光聚合引發劑成分、及無需能源射線照射而可硬化至少一種該光可聚合樹脂成分之硬化劑成分，
其中硬化劑成分以每莫耳可與硬化劑成分反應之光可聚合樹脂成分為 0.1 至 1.4 莫耳之比例存在，且
以每 100 重量份之成分總重(除了光聚合引發劑成分)為 0.1 至 6.0 重量份之比例含光聚合引發劑成分。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其更包含在無需能源射線照射硬化該光可聚合樹脂成分及該硬化劑至少之一時，加速硬化之硬化加速劑成分，
其中硬化加速劑成分以每莫耳硬化劑成分為 0.04 至 0.6 莫耳之比例存在。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含在分子結構具有環醚結構之環氧樹脂成分作為光可聚合樹脂成分。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含羧酸或其衍生物作為硬化劑成分。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含單羥基或多羥基醇作為硬化劑成分。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含酸酐或其衍生物及單羥基或多羥基醇作

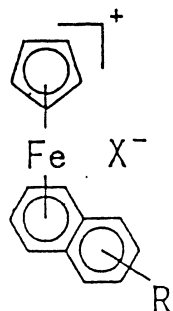
六、申請專利範圍

為硬化劑成分或硬化加速劑成分。

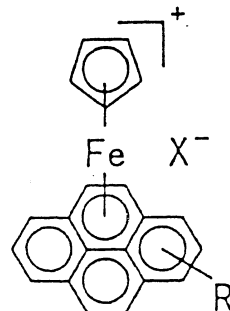
7. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其中硬化劑成分或硬化加速劑成分包含一種可與環氧樹脂成分反應，而且在分子結構中不具有氮原子之化合物。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯作為光可聚合樹脂成分。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含順丁烯二酐或其衍生物作為酸酐或其衍生物。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含聚乙二醇作為醇。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含陽離子性光聚合引發劑成分作為光聚合引發劑成分。
12. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含下式(I)、(II)或(III)所示之鐵-丙二烯基礎化合物作為光聚合引發劑成分：



(I)



(II)



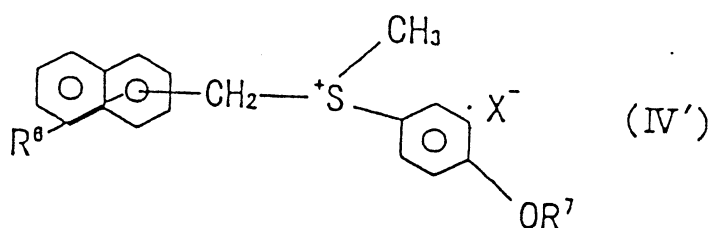
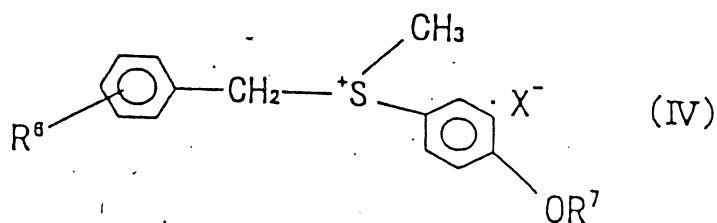
(III)

六、申請專利範圍

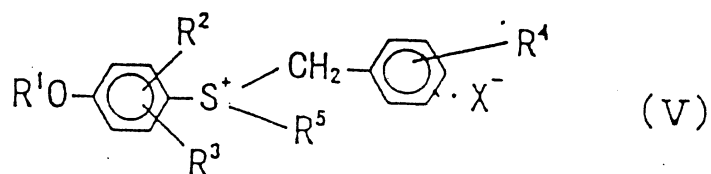
其中 X^- 表示 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 或 SbF_6^- 。

13. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含可藉光與熱引發聚合之光-熱聚合引發劑作為光聚合引發劑成分。

14. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之能源射線硬化型樹脂組合物，其包含下式 (IV)、(IV') 或 (V) 所示之鎢鹽作為光聚合引發劑成分：



在上述之式 (IV) 或 (IV') 中， R^6 表示氫、鹵素、硝基或甲基； R^7 表示氫、 CH_3CO 或 CH_3OCO ；及 X^- 表示 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 或 BF_4^- ；



在上述之式 (V) 中， R^1 表示氫、甲基、乙醯基或甲氧基

六、申請專利範圍

羰基； R^2 與 R^3 獨立地表示氫、鹵素、或 C_1 至 C_4 烷基； R^4 表示氫、鹵素、或甲氧基； R^5 表示 C_1 至 C_4 烷基；及 X^- 表示 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 或 BF_4^- 。

15. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其中聚合引發劑成分包含一種光聚合引發劑，其包含含光聚合引發劑與光-熱聚合引發劑之二元或更高系統。
16. 根據申請專利範圍第15項之能源射線硬化型樹脂組合物，其中包含上述二元或更高系統之聚合引發劑成分含至少一種式(I)、(II)或(III)所示之芳基基礎銻鹽或鐵-丙二烯基礎化合物，作為光聚合引發劑，及至少一種式(IV)、(IV')或(V)所示之銻鹽，作為光-熱聚合引發劑。
17. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其中包含二元或更高系統之聚合引發劑成分以10至100重量%之比例含光-熱聚合引發劑。
18. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其係用於製造能源射線硬化型樹脂模塑物件者。
19. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其係用於製造漿料材料者。
20. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其係用於製造複合模塑材料者。
21. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組

六、申請專利範圍

合物，其係用於製造黏著劑者。

22. 根據申請專利範圍第1或2項之能源射線硬化型樹脂組合物，其係用於製造塗層材料者。

裝

訂

線