



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103433193 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201310064465. 9

(22) 申请日 2013. 02. 28

(30) 优先权数据

2012-043569 2012. 02. 29 JP

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 国安谕司 斋川保

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 吴倩 张楠

(51) Int. Cl.

B05D 7/24(2006. 01)

B05D 3/06(2006. 01)

G02B 1/10(2015. 01)

G02B 1/12(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2006-348106 A, 2006. 12. 28, 全文.

JP 特开 2006-348106 A, 2006. 12. 28, 全文.

JP 特开 2011-128408 A, 2011. 08. 30, 全文.

CN 101945955 A, 2011. 01. 12, 全文.

审查员 贾燕

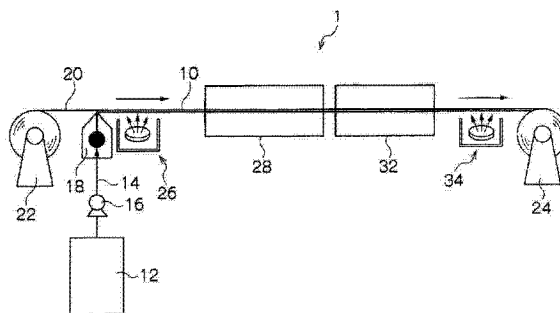
权利要求书1页 说明书14页 附图8页

(54) 发明名称

带涂膜的薄膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供带涂膜的薄膜的制造方法, 其对含有活性射线固化成分的涂膜照射活性射线进行固化后, 即便将涂膜干燥涂膜也不会白化。该方法依次具备下述工序: 调制至少 1 种含有活性射线固化成分的涂布液, 将涂布液涂布在支撑体 (20) 上, 形成至少 1 个涂膜 (10), 对涂膜 (10) 照射活性射线, 对照射过的涂膜 (10) 进行干燥的工序; 在照射工序中, 在涂膜 (10) 处于湿润状态的状态下对所述涂膜照射所述活性射线, 使涂膜中的所述活性射线固化成分的固化率上升至 $10\sim 80\%$; 且在干燥工序中, 从所述活性射线照射结束时起到涂膜 (10) 的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的期间, 按照从涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥。



1. 一种带涂膜的薄膜的制造方法,其特征在于,其依次具备下述工序:

调制至少 1 种含有活性射线固化成分的涂布液的涂布液调制工序,

将所述涂布液涂布在支撑体上,形成至少 1 个涂膜的涂布工序,

对所述涂膜照射活性射线的照射工序,和

对所述照射过的涂膜进行干燥的干燥工序;

在所述照射工序中,在所述涂膜处于湿润状态的状态下对所述涂膜照射所述活性射线,使所述涂膜中的所述活性射线固化成分的固化率上升至 10 ~ 80%;

而且,在所述干燥工序中,从所述活性射线照射结束时起到所述涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的期间,按照从所述涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥;

所述活性射线固化成分除了活性射线固化单体以外,在所述涂布液中以固体成分浓度计含有 3 质量% 以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂,而且以所述活性射线固化树脂和所述活性射线固化单体的合计固体成分浓度计含有 30 质量% 以上的所述分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的带涂膜的薄膜的制造方法,其中,在所述干燥工序之后,从所述涂膜的固体成分浓度超过减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的状态起到干燥结束为止,实施在从所述涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度超过 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 的干燥条件下进行干燥的第 2 干燥工序,然后实施对所述涂膜照射活性射线进行固化反应至最后的第 2 照射工序。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的带涂膜的薄膜的制造方法,其中,所述活性射线固化成分不包含分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的带涂膜的薄膜的制造方法,其中,所述活性射线为紫外线光,紫外线光的照度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上,且紫外线光照射量为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

5. 根据权利要求 3 所述的带涂膜的薄膜的制造方法,其中,所述活性射线为紫外线光,紫外线光的照度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上,且紫外线光照射量为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

6. 根据权利要求 4 所述的带涂膜的薄膜的制造方法,其中,产生所述紫外线光的 LED 光源为单波长。

7. 根据权利要求 5 所述的带涂膜的薄膜的制造方法,其中,产生所述紫外线光的 LED 光源为单波长。

带涂膜的薄膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及带涂膜的薄膜的制造方法,特别是涉及具有在将含有活性射线固化成分的涂布液涂布在支撑体上后对涂膜照射活性射线的工序、以及对涂膜进行干燥的工序的带涂膜的薄膜的制造方法。

背景技术

[0002] 在支撑体(也包括具有底涂层的情况)上涂布涂布液制造带涂膜的薄膜的技术在光学薄膜等功能性薄膜的制造领域中被广泛使用。

[0003] 但是,由于树脂薄膜等支撑体与涂膜的界面的干涉条纹(inteference fringe)问题、在支撑体上同时多层涂布多个涂布液时的层间混合的问题等,具有无法发挥充分的功能的问题。

[0004] 例如,设置在液晶显示器或等离子体显示器上的防反射膜由于担心具有膜剥落、划伤等,因此作为其防止对策通常在防反射膜与支撑体之间设置硬涂层。但是,当在支撑体与防反射膜之间设置硬涂层时,会发生产生干涉条纹(油污状、彩虹色不均)、显示器的视觉辨认性恶化的问题。

[0005] 为了解决这种干涉条纹的问题,专利文献1所记载的光学支撑体的制造方法通过使用具有使基材(相当于支撑体)溶解或溶胀的性质的溶剂,在基材与硬涂层的界面上不连续地形成微小的凹凸。由此,能够抑制干涉条纹。

[0006] 另外,液晶显示器或等离子体显示器中多形成具有防反射功能和防眩功能等多种功能的多层膜。此时,在反复进行涂布和干燥的逐次涂布中,由于前置时间也长、异物进入到层间的可能性也增高,因此对多个涂布液进行同时多层涂布。但是,同时多层涂布方式由于是同时对多个层进行制膜,因此具有层间容易混合的问题。

[0007] 为了解决该层间混合的问题,在专利文献2所公开的光学支撑体的制造方法中,对用于形成含有电离放射线固化性树脂的(A)层及(B)层的树脂组合物进行同时多层涂布,进行第1次的电离放射线照射,接着进行干燥,进行第2次的电离放射线照射,使其固化至最终阶段。由此,可防止层间混合,可制造不会对各层间的功能分离造成障碍的光学支撑体。

[0008] 但是,专利文献1或专利文献2的带涂膜的薄膜的制造方法具有无法充分改善干涉条纹或层间混合的问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 【专利文献1】日本专利第4135364号公报

[0012] 【专利文献2】日本特开2008-250267号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 因此,作为解决上述干涉条纹的问题、层间混合的问题的对策,申请人提出了将作为活性射线固化成分除了活性射线固化单体以外还含有规定浓度以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的涂布液涂布在支撑体上,在涂膜处于湿润状态的状态下照射活性射线(日本特愿 2011-212938、日本特愿 2011-183037)。

[0015] 如此,通过作为固化成分除了活性射线固化单体以外还含有活性射线固化树脂,即便在涂膜处于湿润状态的状态下照射活性射线,也可有效地进行涂膜的固化反应。由此,能够解决支撑体与涂膜的界面处的干涉条纹的问题、在支撑体上同时多层涂布多个涂布液时的层间混合的问题。

[0016] 但是,在对含有活性射线固化成分的涂膜照射活性射线后,当将残存在涂膜上的溶剂干燥时,发生了所谓涂膜白化(涂膜看上去变白的现象)的新问题。而且,该新的白化问题表现为与活性射线固化成分的种类无关。

[0017] 本发明鉴于该情况而完成,其目的在于提供一种带涂膜的薄膜的制造方法,其对含有活性射线固化成分的涂膜照射活性射线进行固化后,即便将涂膜干燥,涂膜也不会白化。

[0018] 另外,本发明的目的在于提供一种带涂膜的薄膜的制造方法,其不仅防止白化,还能够实现防止单层涂布时的干涉条纹、防止多层同时涂布时的层间混合。

[0019] 用于解决问题的手段

[0020] 本发明的带涂膜的薄膜的制造方法为了实现上述目的,依次具备下述工序:调制至少 1 种含有活性射线固化成分的涂布液的涂布液调制工序,将所述涂布液涂布在支撑体上,形成至少 1 个涂膜的涂布工序,对所述涂膜照射活性射线的照射工序,和对所述照射过的涂膜进行干燥的干燥工序;在所述照射工序中,在所述涂膜处于湿润状态的状态下对所述涂膜照射所述活性射线,使所述涂膜中的所述活性射线固化成分的固化率上升至 10~80%;而且,在所述干燥工序中,从所述活性射线照射结束时起到所述涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的期间,按照从所述涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥。

[0021] 其中,在上述照射工序中,“在涂膜处于湿润状态的状态下照射活性射线”是指涂膜含有 10 质量 % 以上溶剂的状态。

[0022] 另外,在干燥工序中,“到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80%”是指将减速干燥开始时的固体成分浓度设为例如 50% 时,涂膜的固体成分浓度达到以 50×0.8 计算的 40%。即,是指比涂膜的干燥从恒速干燥转变为减速干燥的时间点稍早些的時刻的固体成分浓度。顺带说一下,固体成分浓度(%)在将固体成分的质量设为 A、挥发成分(溶剂等)的质量设为 B 时,用 $[A/(A+B)] \times 100$ 表示。

[0023] 另外,作为涂布液中的活性射线固化成分并无特别限定,可以使用活性射线固化单体、活性射线固化树脂。另外,在涂布液中除了活性射线固化成分以外,当然还可含有用于显示目标功能特性的成分或添加物。

[0024] 本发明人得到下述见识:在不对含有活性射线固化成分的涂膜照射活性射线而直接干燥的情况下,或者在即便照射活性射线、涂膜中的固化成分的固化率几乎不进展的状态下进行干燥的情况下,涂膜不会发生白化,仅在固化率进展的状态下进行干燥时,涂膜发生白化。换言之,干燥时的涂膜的白化是对干燥前的涂膜照射活性射线而引起的涂膜固化

所导致的特有问題。

[0025] 发明人基于上述见识,对白化发生的原因进行了深入研究,结果考察出:通过照射活性射线,涂膜中的活性射线固化成分的固化率达到 10% 以上,因此涂膜干燥中的溶剂除去(蒸发)变差,由于溶剂的突沸等干燥异常,在涂膜面上产生微细凹凸,光发生散射,由此发生白化。

[0026] 另外得到下述见识:当固化率超过 80% 时,由于涂膜的固化过多,会发生固化收缩率增大、涂膜从支撑体剥落的所谓白化以前的问题。

[0027] 因此可知,在对涂膜中的活性射线固化成分的固化率为 10 ~ 80% 范围的涂膜进行干燥时,有必要防止白化。

[0028] 根据上述考察,对减慢照射工序后的涂膜干燥工序中的干燥速度、防止溶剂突沸等干燥异常发生进行了研究,结果发现,通过按照从涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥,防止了白化。另外可知,干燥时涂膜表现出白化,是从活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 为止,溶剂在涂膜中充分存在的情况。即可知,涂膜的固体成分浓度超过减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 后,即便从涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度超过 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$,即便进行干燥,也不会发生涂膜的白化。

[0029] 本发明基于上述见识而完成,在涂膜处于湿润状态的状态下照射活性射线,使涂膜中的固化成分的固化率上升至 10 ~ 80%,在从活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的期间,以从涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度为 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥,因此涂膜能够不发生白化。

[0030] 其中,作为平均蒸发速度为 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下,虽然未规定下限,但由于进行干燥,因此当然不包括蒸发速度为零。

[0031] 由此,通过本发明,即便对涂膜照射活性射线进行固化后对涂膜进行干燥,涂膜也能够不发生白化。

[0032] 本发明中,所述活性射线固化成分优选除了活性射线固化单体以外,在所述涂布液中以固体成分浓度计含有 3 质量% 以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂,而且以所述活性射线固化树脂和所述活性射线固化单体的合计固体成分浓度计含有 30 质量% 以上的所述分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂。

[0033] 如此,作为活性射线固化成分,通过除了活性射线固化单体以外还使用分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂,不仅能够防止白化,在单层涂布时还可防止干涉条纹,在多层同时涂布时还可防止层间混合。

[0034] 发明效果

[0035] 通过本发明的带涂膜的薄膜的制造方法,在对含有活性射线固化成分的涂膜照射活性射线进行固化后,即便对涂膜进行干燥,涂膜也能够不发生白化。

[0036] 另外,作为活性射线固化成分,通过除了活性射线固化单体以外还使用分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂,不仅能够防止白化,在单层涂布时还可防止干涉条纹,在多层同时涂布时还可防止层间混合。

附图说明

[0037] 图 1 是本发明第 1 实施方式中的带涂膜的薄膜的制造装置的整体构成图。

[0038] 图 2 是对涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的意思进行说明的说明图。

[0039] 图 3 是第 1 实施方式中使活性射线固化树脂含有在涂布液中的作用的说明图。

[0040] 图 4 是第 1 实施方式中使活性射线固化树脂含有在涂布液中的机理的说明图。

[0041] 图 5 是本发明第 2 实施方式中的带涂膜的薄膜的制造装置的整体构成图。

[0042] 图 6 是第 2 实施方式中使活性射线固化树脂含有在涂布液中的作用的说明图。

[0043] 图 7 是第 2 实施方式中使活性射线固化树脂含有在涂布液中的机理的说明图。

[0044] 图 8 是表示本发明实施例的表图。

具体实施方式

[0045] 以下一边参照附图,一边详细地说明用于实施本发明的带涂膜的薄膜的制造方法的方式。

[0046] 这里,图中,相同符号所示的部分为具有同样功能的同样的要素。另外,本说明书中,使用“~”表示数值范围时,规定“~”所示的上限、下限的数值也包含在数值范围内。

[0047] [本发明的第 1 实施方式]

[0048] 图 1 为在挠性带状支撑体 20 (例如树脂薄膜)上单层涂布涂膜 10 (例如硬涂层)时,应用了本发明的带涂膜的薄膜的制造方法的制造装置 1 的整体构成图。

[0049] 其中,本发明实施方式中,作为活性射线固化成分,以除了活性射线固化单体以外使用分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的例子进行说明。

[0050] (涂布液调制工序)

[0051] 在图 1 所示的涂布液调制装置 12 中,调制作为活性射线固化成分除了活性射线固化单体以外在溶剂中含有分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的涂布液。此时,按照在涂布液中以固体成分浓度计含有 3 质量%以上活性射线固化树脂的方式来调制涂布液组成,并且按照形成以活性射线固化树脂和活性射线固化单体的合计固体成分浓度计含有 30 质量%以上活性射线固化树脂的涂布液组成的方式来调制涂布液组成。

[0052] 作为溶剂,只要是能够渗透至带状支撑体 20 的溶剂即可。例如,当带状支撑体 20 为三乙酸纤维素时,可优选使用氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲乙酮、苯酚、硝基苯、氯苯酚、氯苯、六氟异丙醇等。

[0053] 作为活性射线固化单体,只要是能与溶剂一起渗透至带状支撑体 20 中的尺寸的单体即可。例如,当带状支撑体 20 为三乙酸纤维素时,可优选使用二季戊四醇六丙烯酸酯、新戊二醇丙烯酸酯、1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸二酯类;三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚氧亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸二酯类;季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯等多元醇的(甲基)丙烯酸二酯类;2,2-双{4-(丙烯酰氧基-二乙氧基)苯基}丙烷、2-2-双{4-(丙烯酰氧基-聚丙氧基)苯基}丙烷等环氧乙烷或环氧丙烷加成物的(甲基)丙烯酸二酯类;环氧基(甲基)丙烯酸酯类、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、聚酯(甲基)丙烯酸酯类等多官能单体或 N-乙基吡咯烷酮、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯等丙烯酸酯类,甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基

丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸异辛基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸壬基苯基酯等甲基丙烯酸酯类，甲基丙烯酸四糠基酯及其己内酯改性物等衍生物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸等及它们的混合物等单官能单体。

[0054] 单体可以使用上述列举的多官能单体或单官能单体中的 1 种或混合使用多种，但为了提高涂膜的硬度，优选仅使用多官能单体或者使多官能单体的比例为所有使用单体的 80 重量%以上。

[0055] 作为活性射线固化树脂，可以使用分子量为 2500 以上的单官能或多官能的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等。涂布液中含有的活性射线固化树脂可以是 1 种，也可以含有分子量不同的多种活性射线固化树脂。但当含有分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂时，优选还必须含有分子量小于 10 万的活性射线固化树脂，且以重量比例计，分子量小于 10 万的活性射线固化树脂比分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂含有更多。即，关于分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂和分子量小于 10 万的活性射线固化树脂在涂布液中的量，更优选分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂量少于分子量小于 10 万的活性射线固化树脂量的 10 质量%，进一步优选少于分子量小于 10 万的活性射线固化树脂量的 1 质量%，最优选不含分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂。这是因为，分子量为 10 万以上的活性射线固化树脂的量越少，则减弱光的反射的效果越大。另外，优选活性射线固化单体的固体成分浓度为 1 质量%以上。

[0056] 另外，作为涂布液的组成，除了上述活性射线固化成分以外，还可添加用于发挥目标功能的成分，或者在不脱离本申请发明的主旨的范围内添加添加剂等。

[0057] 作为聚合引发剂，光自由基聚合引发剂可举出苯乙酮类、苯偶姻类、二苯甲酮类、氧化膦类、缩酮类、蒽醌类、噻吨酮类、偶氮化合物、过氧化物类（日本特开 2001-139663 号等）、2,3-二烷基二酮化合物类、二硫化物类、氟胺化合物类、芳香族铈类、洛芬碱二聚体类、鎓盐类、硼酸酯盐类、活性酯类、活性卤素类、无机络合物、香豆素类等。

[0058] 作为带状支撑体 20，可使用三乙酸纤维素（TAC）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等，但溶剂必须为能够渗透至所用带状支撑体 20 的溶剂。作为这种组合，在例如使用 TAC 作为带状支撑体 20 时，溶剂可以使用氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲乙酮等。另外，在使用 PET 作为带状支持体 20 时，溶剂可以使用苯酚、硝基苯、氯苯酚、氯苯、六氟异丙醇等。

[0059] 如此调制的涂布液介由配管 14 通过送液泵 16 被送至涂布装置 18。

[0060] （涂布工序）

[0061] 如图 1 所示，由送出装置 22 送出的带状支撑体 20 被输送至涂布装置 18。进而在带状支撑体 20 上涂布通过上述涂布液调制工序调制的涂布液。由此，在带状支撑体 20 上形成涂膜 10。

[0062] 带状支撑体 20 的输送可以通过卷绕装置 24 的卷绕力输送，或者还可在输送路径的途中设置未图示的送料辊等输送装置。

[0063] 另外，图 1 中作为涂布装置 18 用挤压型的涂布装置进行了图示，但并非限定于此。例如可以采用凹版涂布法、辊涂法、反向涂布法、模头涂布法、刮刀涂布法、绕线棒涂布法、浸涂法、喷涂法、气刀涂布法、幕式涂布法等各种涂布法。

[0064] （第 1 照射工序）

[0065] 接着,将形成有涂膜 10 的带状支撑体 20 输送至第 1 活性射线照射装置 26,在涂膜 10 处于湿润状态(湿状态)的状态下向涂膜 10 照射活性射线。

[0066] 通过该第 1 照射工序,按照形成除了溶剂和活性射线固化单体以外、在涂布液中以固体成分浓度计含有 3 质量%以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂,而且以活性射线固化树脂和活性射线固化单体的合计固体成分浓度计含有 30 质量%以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的涂布液组成的方式进行了调制,因此即便涂膜 10 处于湿润状态,也可促进涂膜 10 的固化反应的进行。进而,通过短时间的活性射线照射将涂膜中的活性射线固化成分的固化率提高至 10%以上。此时,当固化率超过 80%时,由于涂膜的固化过多、固化收缩率增大,引起涂膜从支撑体剥落的所谓白化以前的问题。因此,通过活性射线照射所产生的涂膜中活性射线固化成分的固化率规定为 10~80%的范围。即,在利用第 1 活性射线照射装置 26 的第 1 照射工序中,并非如后述第 2 照射工序那样将涂膜 10 的固化反应进行至最后、将涂膜完全固化,而是通过使活性射线固化成分的固化率为 10~80%的范围、成为半固化状态。

[0067] 涂膜中的活性射线固化成分的固化率在规定的照射条件(照射照度、照射量等)下,通过预先的预备试验等,制作表示照射时间与涂膜中的未聚合活性射线固化成分残存量的关系的标准曲线,从而能够进行把握。

[0068] 另外,对于在第 1 照射工序中除了活性射线固化单体以外还含有活性射线固化树脂所产生的作用,在后详细地进行说明。

[0069] 作为活性射线使用 UV 光时,优选以照度 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、照射量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上对涂膜照射 UV 光。

[0070] 第 1 照射工序中,需要对含有溶剂的湿润状态的涂膜 10 照射活性射线。具体地说,涂膜 10 优选含有 10 质量%以上溶剂的湿润状态、更优选含有 30 质量%以上、特别优选含有 50 质量%以上。这是因为,在涂膜 10 过于干燥的状态下,即便照射活性射线,在带状支撑体 20 与涂膜 10 的界面附近也无法获得所需的平稳的折射率分布。

[0071] 作为活性射线,可以使用紫外线(UV 光)、电磁波、粒子束等,但优选使用紫外线。作为紫外线的照射光源,可以采用低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯等各种市售的紫外线照射光源,优选使用 LED 光源。其原因在于,LED 光源是单波长的,不会产生红外线所导致的热量,因此可防止从涂膜蒸发的溶剂气体由于热量而起火或者点火。

[0072] 另外,第 1 照射工序优选在不活泼气体气氛下进行。其原因在于,在氧存在的气氛下,氧将紫外线的能量吸收而转变为臭氧,因此无法将紫外线的能量高效地传递至聚合引发剂。由同样的理由出发,优选在涂布工序之前从涂布液内将氧除去。因此,在涂布液调制工序与涂布工序之间,优选设置对涂布液中的空气进行脱气的脱气工序。由此,由于将吸收紫外线能量的氧从涂布液中除去,因此可以高效地将紫外线的能量传递至聚合引发剂。这里,为了将氧从涂布液中除去,可以采用将涂布液在减压环境下暂时放置的方法。

[0073] (第 1 干燥工序)

[0074] 接着,对涂膜 10 照射了活性射线的带状支撑体 20 被输送至第 1 干燥装置 28,将涂膜 10 干燥。在该第 1 干燥装置 28 中,按照从活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80%的期间,由涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥。

[0075] 图 2 表示涂膜的干燥曲线 A, 横轴表示干燥时间, 纵轴表示涂膜中的固体成分浓度或涂膜中的溶剂浓度。如图 2 所示, 涂膜首先进行恒速干燥, 然后进行减速干燥。图 2 的虚线为恒速干燥向减速干燥的转变拐点 P, 即减速干燥开始时。

[0076] 进而, 在第 1 干燥装置 28 中, 在溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的干燥条件下, 进行从活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时固体成分浓度的 80% 的图 2 斜线部分的干燥。

[0077] 涂膜中的溶剂含量多的恒速干燥期中, 溶剂在涂膜 10 内移动足够快, 从涂膜 10 表面挥发的溶剂充分地存在。另一方面, 涂膜 10 通过活性射线的照射而固化进行, 由此涂膜粘度高, 在涂膜 10 的干燥中溶剂的除去(蒸发)变差。因此, 在涂膜 10 内充分存在溶剂的状态下, 当如同从涂布不经过照射而进行干燥时的通常干燥形态那样、增大溶剂的蒸发速度进行急速干燥时, 由于溶剂发生突沸等干燥异常, 在涂膜面产生微细凹凸。进而考察出: 由于涂膜 10 面的微细凹凸, 光发生散射, 发生涂膜 10 看上去变白的白化现象。

[0078] 因此, 本发明实施方式中, 如上所述, 按照从活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的期间, 从涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的方式进行干燥。由此, 即便在涂膜固化、涂膜粘度高、涂膜 10 内的溶剂难以蒸发的条件下进行干燥, 也可防止溶剂突沸等干燥异常的发生。

[0079] 另外, 当对涂膜 10 进行干燥时, 在从恒速干燥期向减速干燥期转变的转变拐点 P 处, 作为湿球温度的涂膜面温度急剧上升。因此, 从恒速干燥期向减速干燥期的转变可通过测定涂膜面温度来判定。另外, 通过预备试验等, 将由带状支撑体 20 切取的规定大小的长条置于天平上, 通过观察使其干燥时的质量变化速度, 也可判定由恒速干燥期向减速干燥期的转变。因此, 通过预先进行预备试验等, 形成图 2 的干燥曲线 A, 由此能够把握直至涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 的干燥时间。

[0080] (第 2 干燥工序)

[0081] 接着, 将结束了第 1 干燥装置 28 中的涂膜干燥的带状支撑体 20 输送至第 2 干燥装置 32, 进行从超过减速干燥开始时的固体成分浓度 80% 的状态起到干燥结束的大致减速干燥期的干燥。该减速干燥期间的涂膜 10 的干燥没有必要进行上述的平均蒸发速度为 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的缓慢干燥, 为了提高干燥效率, 以通常的干燥速度进行即可。具体地说, 可以在从涂膜蒸发的溶剂的平均蒸发速度超过 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 的干燥条件下进行干燥。

[0082] 减速干燥期由于是涂膜 10 内的溶剂为至少由涂膜 10 表面挥发的溶剂很少的状态, 因此即便在上述通常的干燥条件下对涂膜 10 进行干燥, 涂膜也不会发生白化。

[0083] (第 2 照射工序)

[0084] 接着, 将通过第 2 干燥装置 32 急速干燥了涂膜 10 的带状支撑体 20 输送至第 2 活性射线照射装置 34, 进行涂膜 10 的固化反应至最后。

[0085] 通过以上工序制造的带涂膜的薄膜被卷绕装置 24 卷绕。由此, 制造在带状支撑体 20 上形成有涂膜 10 (例如硬涂层) 的带涂膜的薄膜。

[0086] 如此, 通过本发明的第 1 实施方式, 在对涂膜 10 照射活性射线进行固化后, 即便对涂膜 10 进行干燥, 涂膜 10 也能够不白化。因此, 当涂膜 10 为硬涂层时, 能够解决带状支撑体 20 与硬涂层的界面的干涉条纹问题和涂膜 10 发生白化的问题这两者。

[0087] <使涂布液含有活性射线固化树脂的作用>

[0088] 对通过在涂布液中作为固化成分除了活性射线固化单体以外还含有活性射线固化树脂,由此能够防止带状支撑体 20 与涂膜(例如硬涂层)的界面的干涉条纹的作用进行说明。

[0089] 图 3 示出由涂膜 10 和带状支撑体 20 构成的带涂膜的薄膜的截面与截面内的折射率分布。折射率分布用折射率分布曲线 30 表示。折射率分布曲线 30 中,横轴(X 轴)表示折射率、纵轴(Y 轴)表示涂膜 10 与支撑体 20 的截面对应位置。

[0090] 例如如专利文献 1 所示,在涂布后使涂膜 10 自然干燥时,溶剂的蒸发进行至涂膜 10 的粘度提高需要花费时间。由此,溶剂及溶解在其中的活性射线固化单体向带状支撑体 20 渗透。其结果是,如图 3 (D) 那样,中间层 40 内的层厚度方向的原材料分布变得大致均匀,中间层 40 内的层厚度方向的折射率分布变得大致均匀。

[0091] 这里,图 3 (D) 是表示用以往方法制造的带涂膜的薄膜的截面及其折射率分布的图。而且,带状支撑体 20 与中间层 40 的界面、及中间层 40 与涂膜 10 的界面附近的折射率变化变得陡峭。这成为专利文献 1 中无法充分抑制干涉条纹的原因。

[0092] 因此,本发明人等认为,通过在刚涂布后使带状支撑体 20 的附近~中间层内的固化成分适度地固化、提高粘度,能够控制溶剂、固化混合成分向基材的渗透速度,使中间层 40 内的层厚度方向的原材料分布带有倾斜。但是,在作为固化成分仅加入有活性射线固化单体的专利文献 1 的涂布液中,即便在刚涂布后进行活性射线照射,涂膜 10 的固化反应也基本不进行。作为其原因,认为是由于在刚涂布后的处于湿润状态的涂膜 10 中溶剂较多,活性射线固化单体间距离过于远离,因此交联点之间过于远离。

[0093] 根据该想法,为了提供活性射线固化单体能够交联的场所,在涂布液中一定程度地大量配合分子链长的活性射线固化树脂。即,如上述涂布液调制工序中说明的那样,按照除了溶剂和活性射线固化单体以外,在涂布液中以固体成分浓度计含有 3 质量%以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的方式来调整涂布液组成,并且按照形成以活性射线固化树脂和活性射线固化单体的合计固体成分浓度计含有 30 质量%以上的分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的涂布液组成的方式来调制涂布液组成。

[0094] 其结果是,该想法应验,刚涂布后的涂膜即便为湿润状态,也可使涂膜 10 的固化进行。

[0095] 通过图 4 对其进行说明。图 4 为说明涂膜 10 中的活性射线固化单体和活性射线固化树脂的状态的说明图。图 4 (A) 为表示在涂膜 10 中仅存在活性射线固化单体 100 的状态的图。即,图 4 (A) 表示现有技术中将仅含有活性射线固化单体的涂布液涂布在带状支撑体 20 上的状态。

[0096] 如图 4 (A) 所示,活性射线固化单体 100 由于是单体,因此分子链短。因而,当以可制膜的浓度进行涂布时,由于溶剂存在,因此如图 4 (A) 那样,活性射线固化单体 100 之间在溶剂中零乱地存在,交联点在物理上分离,因此即便照射活性射线使活性射线固化单体活化,聚合也难以进行。即,涂膜难以固化。其原因在于,当通过提高活性射线固化单体 100 的浓度使交联点之间拉近时,涂布液的粘度变得过高,涂布变得困难。

[0097] 图 4 (B) 表示将含有活性射线固化树脂 110 的涂布液涂布在带状支撑体 20 上的状态。由图 4 (B) 可知,即便浓度很低,由于活性射线固化树脂 110 为长分子,因此能够与其他的活性射线固化树脂 110 的交联点或活性射线固化单体 100 的交联点相接触。因而,

通过照射活性射线,活性射线固化树脂 110 和活性射线固化单体 100 能够确实地分别发生聚合,可以使涂膜 10 固化。

[0098] 其结果是,如图 3 (A)~(C)所示,即便是刚涂布后的涂膜 10 处于湿润状态时,通过活性射线照射也可促进涂膜 10 的固化反应。

[0099] 图 3 (A) 示出涂布工序后的带涂膜的薄膜的截面折射率分布。如图 3 (A) 所示,带涂膜的薄膜的截面的折射率变化为阶梯状,在涂膜 10 与带状支撑体 20 的界面处,折射率急剧地变化。

[0100] 图 3 (C) 示出涂布工序后经过约 1 秒~3 秒后的带涂膜的薄膜的截面的折射率分布。如图 3 (C) 所示,通过使涂膜 10 内的溶剂渗透至带状支撑体 20,在带状支撑体 20 的上部开始形成中间层 40。但是,中间层 40 与带状支撑体 20、中间层 40 与作为硬涂层的涂膜 10 的界面清晰,折射率分布呈阶梯状变化。

[0101] 在此状态下,通过第 1 照射工序将活性射线照射至涂膜 10 及中间层 40,由此,如图 3 (B) 那样,活性射线固化单体和活性射线固化树脂发生固化、能够形成保持平缓的折射率分布的状态。

[0102] 此时,从图 3 (A) 的状态开始,在不进行活性射线照射的情况下放置一会儿时,成为图 3 (C) 的中间层 40 的厚度增大的状态,在涂膜 10 与中间层 40 的界面及中间层 40 与带状支撑体 20 的界面处发生光的反射,由于该反射导致发生干涉条纹。

[0103] 由上可知,与使活性射线固化树脂或活性射线固化单体固化的活性射线的种类无关,而且与活性射线固化树脂或活性射线固化单体自身的种类也无关,均是相同的机理起作用。

[0104] 请注意:在上层湿碰湿涂布含有活性射线固化单体的溶液、在下层湿碰湿涂布至少含有分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂的基材渗透性溶液,在下层的溶剂、硬涂成分过于渗透至基材中之前进行活性射线照射也在本发明技术思想的范围内(包含在“调制含有溶剂、活性射线固化单体和活性射线固化树脂的涂布液的调制工序;和在所述溶剂可渗透或可溶解的支撑体上涂布所述涂布液形成涂膜的涂布工序”中)。

[0105] [本发明的第 2 实施方式]

[0106] 图 5 为在带状支撑体上同时多层涂布 2 种涂布液、形成上下 2 层的 2 层涂膜的情况下应用本发明的带涂膜的薄膜制造方法的情况。对与图 1 相同的构件或装置标注相同符号进行说明。另外,以在 2 层中的下层作为固化成分含有活性射线固化单体和分子量 2500 以上的活性射线固化树脂的例子进行说明,但也可含有在上层中,也可含有在上层和下层这两者中。

[0107] (涂布液调制工序)

[0108] 如图 5 所示,在第 1 涂布液调制装置 12A 中,调制作为固化成分除了活性射线固化单体以外在溶剂中含有分子量 2500 以上的活性射线固化树脂的下层用涂布液。该下层用涂布液中含有发挥目标功能(例如防反射功能)的成分。此时,按照在涂布液中以固体成分浓度计含有 3 质量%以上活性射线固化树脂的方式来调整涂布液组成,而且按照形成以活性射线固化树脂和活性射线固化单体的合计固体成分浓度计含有 30 质量%以上活性射线固化树脂的涂布液组成的方式来调制涂布液组成。下层用涂布液中含有的活性射线固化单体、活性射线固化树脂、聚合引发剂与第 1 实施方式中所列举的相同。

[0109] 另外,在第2涂布液调制装置12B中,调制在溶剂中含有发挥与上述目的不同的功能(例如防眩功能)的成分的上层用涂布液。

[0110] 作为下层用及上层用涂布液的溶剂,可优选使用氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲乙酮、苯酚、硝基苯、氯苯酚、氯苯、六氟异丙醇、甲基异丁基酮、甲苯、甲醇等。

[0111] 如此调制的下层用及上层用涂布液分别经由第1配管14A及第2配管14B通过第1送液泵16A及第2送液泵16B被送液至同时多层涂布用的涂布装置36。

[0112] (同时多层涂布工序)

[0113] 如图5所示,由送出装置22送出的带状支撑体20首先被输送至同时多层用的涂布装置36。带状支撑体20的输送可通过卷绕装置24的卷绕力进行输送,或者还可在输送路径的途中设置未图示的送料辊等输送装置。

[0114] 图5中,作为涂布装置36用挤压型的涂布装置进行了图示,但只要是同时多层涂布的装置,就不限于此。例如可以采用幕式涂布法等。

[0115] 带状支撑体20可以使用在第1实施方式中使用的TAC、PET等。此时,就涂布液的溶剂与带状支撑体20的关系而言,当处于溶剂渗透至带状支撑体20的关系时,则通过实施第2实施方式,除了防止层间混合以外,还可解决干涉条纹的问题。

[0116] (第1照射工序~第2照射工序)

[0117] 接着,将同时多层涂布下层用及上层用的涂布液、形成由下层10A和上层10B构成的2层涂膜10的带状支撑体20输送至第1活性射线照射装置26。进而,对处于湿润状态的2层涂膜10照射活性射线。活性射线的种类及照射条件与第1实施方式相同。其中,当含有下层10A的固化成分时,优选在夹持带状支撑体20的第1活性射线照射装置26的相反模具内配置反射活性射线的反射镜(未图示)。由此,优选使得由第1活性射线照射装置26照射的活性射线被反射镜反射、从2层涂膜10表面也进行照射。

[0118] 由此,将2层涂膜10中含有活性射线固化单体和活性射线固化树脂的下层10A中的固化成分的固化率提高至10~80%。此时,由于在下层10A中作为活性射线固化成分除了活性射线固化单体以外还含有活性射线固化树脂,因此即便2层涂膜10处于湿润状态,也可促进固化。由此,能够防止上下层10A、10B的层间混合。

[0119] 此时,在从涂布工序开始经过一段时间、2层涂膜10的干燥过度进行的状态下,层间混合进行,因此需要在刚涂布后的2层涂膜10处于湿润状态的过程中照射活性射线。湿润状态的程度与第1实施方式中说明的同样。

[0120] 接着,将通过第1活性射线照射装置26对2层涂膜10照射了活性射线的带状支撑体20输送至第1干燥装置28。进而,与第1实施方式同样,在溶剂的平均蒸发速度达到 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的干燥条件下,进行从2层涂膜10的活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时的固体成分浓度的80%的图2的斜线部分的干燥。由此,下层10A的粘度增高,即便2层涂膜10内的溶剂变得难以蒸发,也可防止溶剂突沸等干燥异常的发生。

[0121] 接着,将通过第1干燥装置28干燥了的带状支撑体20依次输送至第2干燥装置32、第2活性射线照射装置34,与第1实施方式同样地处理。

[0122] 由此,能够解决在带状支撑体20上同时多层涂布多个涂布液时的层间混合的问

题和涂膜发生白化的问题这两者。

[0123] 另外,第 1 及第 2 的照射工序中优选在 2 层涂膜 10 中不存在氧,这与第 1 实施方式相同。

[0124] <使涂布液含有活性射线固化树脂的作用>

[0125] 接着,说明在第 2 实施方式中使活性射线固化树脂含有在形成下层 10A 的第 1 涂布液中的作用。

[0126] 图 6 (A) 为表示同时多层涂布有下层用涂布液和上层用涂布液的刚涂布后的带 2 层涂膜的薄膜的截面的示意图。

[0127] 图 6 (B) 为表示对图 6 (A) 的 2 层涂膜 10 照射活性射线时的带 2 层涂膜的薄膜的截面的示意图。

[0128] 图 6 (C) 为表示未对图 6 (A) 的 2 层涂膜 10 照射活性射线或者即便进行了照射、但作为下层 10A 的固化成分仅为活性射线固化单体、不含活性射线固化树脂时的带 2 层涂膜的薄膜的截面的示意图。

[0129] 这里,作为固化成分的活性射线固化单体和活性射线固化树脂含有在下层 10A 中。另外,下层 10A 所含的溶剂是渗透到带状支撑体 20 的种类的溶剂。

[0130] 如图 6 (A) 所示,关于同时多层涂布的刚涂布后的带 2 层涂膜的薄膜 5 的截面,下层 10A 位于带状支撑体 20 之上,上层 10B 位于下层 10A 之上,带状支撑体 20 与下层 10A 的界面即第 1 界面 140、下层 10A 与上层 10B 的界面即第 2 界面 150 分别变得清晰。

[0131] 在图 6 (A) 所示状态后,表示对 2 层涂膜 10 照射活性射线时的带 2 层涂膜的薄膜 5 的截面者为图 6 (B)。

[0132] 如图 6 (B) 所示,作为下层 10A 与上层 10B 的界面的第 2 界面 150 变得清晰。这是因为,通过活性射线照射,下层 10A 内所含的活性射线固化单体和活性射线固化树脂发生固化,由此不会发生下层 10A 与上层 10B 的混合。这样,当通过同时多层涂布制膜多个层时,通过在相互接触的上下层中的至少一者中含有活性射线固化单体和活性射线固化树脂,通过在成膜后进行活性射线照射,能够防止多个层的混合。

[0133] 另外,作为带状支撑体 20 与下层 10A 的界面的第 1 界面 140 变得不清晰。这是因为,具有渗透至下层 10A 所含的带状支撑体 20 的性质的溶剂和活性射线固化单体渗透至带状支撑体 20,在第 1 界面 140 处从下层 10A 开始至带状支撑体 20 内部,溶剂和活性射线固化单体的浓度慢慢减少(折射率缓缓变化),因而第 1 界面 140 变得不清晰。

[0134] 这里,作为第 2 实施方式的涂布液中使用的溶剂,并非限定于使用渗透至带状支撑体 20 的溶剂。换言之,并非限定于涂布液中的溶剂进行渗透的材质的带状支撑体 20。

[0135] 由此,作为光学支撑体使用带 2 层涂膜的薄膜 5 时,通过第 1 界面 140 处的光的反射,可以大幅度减少所发生的光的干涉,可以大幅度提高制品的品质。

[0136] 与此相对,如图 6 (C) 所示,当不照射活性射线或者即便进行照射、作为涂布液中的固化成分仅为活性射线固化单体、不含活性射线固化树脂时,形成下层 10A 和上层 10B 相混合的层间混合层 160。这是因为,由于不照射活性射线或者即便进行照射、作为涂布液中的固化成分仅为活性射线固化单体、不含活性射线固化树脂,因此下层 10A 不会固化,由于下层 10A 和上层 10B 进行混合而发生。

[0137] 其结果是,下层 10A 和上层 10B 发生层间混合,无法发挥各层的功能。另外,通过

形成中间层 170, 发生层间混合层 160 与中间层 170 的界面处的光的反射及中间层 170 与带状支撑体 20 的界面处的光的反射所导致的干涉, 作为光学支撑体的品质大幅度降低。

[0138] 对于此, 图 7 中对发挥上述所说明的作用的机理进行说明。图 7 为说明 2 层涂膜中的活性射线固化单体和活性射线固化树脂的状态的说明图。图 7 (A) 为表示在下层 10A 中仅存在活性射线固化单体 100 的状态的图。即, 图 7 (A) 表示作为现有技术之一的将仅含活性射线固化单体的涂布液涂布在支撑体上的状态。这里, 即便含有活性射线固化树脂, 在活性射线固化树脂的分子量小于 2500 时, 由于活性射线固化树脂的长度较短, 因此处于与图 7 (A) 实质上相同的状态。

[0139] 如图 7 (A) 所示, 活性射线固化单体 100 由于是单体, 因此分子链较短。因此, 当以能够制膜的浓度进行涂布时, 由于溶剂存在, 如图 6 (A) 所示, 活性射线固化单体 100 彼此零乱地存在于溶剂中, 交联点物理上分离。其结果是, 即便照射活性射线使活性射线固化单体活化, 也无法进行聚合。即, 涂膜不会发生固化。因此, 当通过提高活性射线固化单体 100 的浓度来拉近交联点彼此时, 涂布液的粘度变得过高, 涂布变得困难。

[0140] 图 7 (B) 表示将作为固化成分除了活性射线固化单体以外还含有分子量 2500 以上的活性射线固化树脂 110 的涂布液涂布在带状支撑体 20 上的状态。由图 7 (B) 可知, 即便浓度低, 由于活性射线固化树脂 110 是长分子, 因此能够与其他的活性射线固化树脂 110 的交联点或者活性射线固化单体 100 的交联点相接触。因此, 通过照射活性射线, 活性射线固化树脂 110 及活性射线固化单体 100 确实地分别聚合, 能使涂膜固化。

[0141] 【实施例】

[0142] 在支撑体上单层涂布涂膜、制造本发明的带涂膜的薄膜时, 对在满足本发明的带涂膜的薄膜的制造条件的情况和不满足的情况下制造的带涂膜的薄膜的白化变成何种情况进行了试验。同时, 还对通过作为活性射线固化成分除了使用活性射线单体以外、还使用分子量为 2500 以上的活性射线固化树脂, 干涉条纹变成何种情况进行了研究。

[0143] (1) 支撑体

[0144] 作为支撑体使用三乙酸纤维素膜 (TAC — TD80U、富士胶片株式会社制、厚 60 μm)。

[0145] (2) 涂布液调制工序

[0146] 调制以下组成的涂布液。

[0147] • 溶剂 (甲乙酮、乙酸甲酯 1 : 1 混合液) 50 质量%

[0148] • UV 固化单体 (日本化药制 PET — 30) 23.5 质量%

[0149] • UV 固化树脂 (氨基甲酸酯丙烯酸酯) 23.5 质量%

[0150] • 聚合引发剂 (BASF 制 イルガキュア 369) 3 质量%

[0151] (3) 涂布工序

[0152] 使用挤压型模头涂布机, 将所调制的涂布液涂布在支撑体上。涂布按照一边以输送速度 30m/ 分钟输送支撑体, 一边以湿涂布量达到 15cc/m² 的方式进行涂布。

[0153] (4) 第 1 照射工序

[0154] 在第 1 照射工序中, 通过涂布工序涂布的涂膜为湿润状态, 在 UV 照度为 0.5W/cm²、UV 照射量为 0.02J/cm² 的照射条件下进行。进而, 通过改变照射时间, 将 UV 照射后的涂膜中的固化成分的固化率以 5%、10%、50%、80%、90% 的 5 个等级进行。

[0155] (5) 干燥工序

[0156] 在干燥工序中,在第 1 照射工序的活性射线照射结束时起到涂膜的固体成分浓度达到减速干燥开始时固体成分浓度的 80% 的期间,在涂膜中的溶剂蒸发的平均蒸发速度为 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的情况(满足本发明)和超过 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 的情况(不满足本发明)下进行了试验。即,进行了平均蒸发速度为 $0.90\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $2.45\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $3.18\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $3.83\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 的 5 个等级。

[0157] (6) 第 2 照射工序

[0158] 在第 2 照射工序中,对干燥后的涂膜的照射在 UV 照度为 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、UV 照射量为 $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 的照射条件下进行。其中,第 1 及第 2 的照射工序在 UV 照射中均采用使用了 LED 的 UV 照射装置 [(株) センテック制 OX224]。

[0159] 通过上述(1)~(6)制造带涂膜的薄膜。所制造的带涂膜的薄膜的样品如下所述。

[0160] • 实施例 1:固化率 50%、平均蒸发速度 $0.90\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、满足本发明。

[0161] • 实施例 2:固化率 50%、平均蒸发速度 $2.45\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、满足本发明。

[0162] • 实施例 3:固化率 50%、平均蒸发速度 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、满足本发明。

[0163] • 实施例 4:固化率 10%、平均蒸发速度 $2.45\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、满足本发明。

[0164] • 实施例 5:固化率 80%、平均蒸发速度 $2.45\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、满足本发明。

[0165] • 比较例 1:固化率 50%、平均蒸发速度 $3.18\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、平均蒸发速度不满足本发明。

[0166] • 比较例 2:固化率 50%、平均蒸发速度 $3.83\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、平均蒸发速度不满足本发明。

[0167] • 比较例 3:固化率 5%、平均蒸发速度 $2.45\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、固化率不满足本发明。

[0168] • 比较例 4:固化率 90%、平均蒸发速度 $2.45\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 、固化率不满足本发明。

[0169] (7) 综合评价方法

[0170] 〈白化目视检查〉

[0171] 对所制作的实施例 1~6 及比较例 1~4 的带涂膜的薄膜照射光,通过目视检查白化的有无。

[0172] 〈干涉条纹目视检查〉

[0173] 在所制作的带涂膜的薄膜的背面涂布黑色涂料,从形成有涂膜的一侧通过目视观察带涂膜的薄膜,检查干涉条纹的有无。

[0174] (8) 试验结果

[0175] 将评价结果示于图 8 的表中。

[0176] 如图 8 的表所示,满足本发明的带涂膜的薄膜的制造条件的实施例 1~6 未发生涂膜的白化。另外,实施例 1~6 也没有干涉条纹。

[0177] 与此相对,不满足平均蒸发速度 $3.00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下的比较例 1 及 2 在涂膜中可见白化。另外,固化率为 5% 的比较例 3 虽然固化不足、没有白化,但可见干涉条纹。进而,固化率为 90% 的比较例 4 由于固化过多,因此有涂膜的剥落、是白化以前的问题。

[0178] 另外,虽然图 8 的表中未示出,但对于实施例 1~6 而言,涂膜的固体成分浓度超过减速干燥开始时固体成分浓度的 80% 后,上升至作为比较例 1 的平均蒸发速度的 $3.18\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 进行了干燥,但未产生白化现象。即,在涂膜的固体成分浓度为减速干燥开始时的固体成分浓度的 80% 以下的涂膜中的溶剂蒸发很活跃时,重要的是达到作为平均蒸发速度的

3. $00\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{秒}$ 以下、进行缓慢的干燥。

[0179] 【符号说明】

[0180] 10 涂膜、10A 下层、10B 上层、12 涂布液调制装置、14 配管、16 送液泵、18 涂布装置、20 带状支撑体、22 送出装置、24 卷绕装置、26 第 1 活性射线照射装置、28 第 1 干燥装置、30 折射率分布曲线、32 第 2 干燥装置、34 第 2 活性射线照射装置、40 中间层、100 活性射线固化单体、110 活性射线固化树脂。

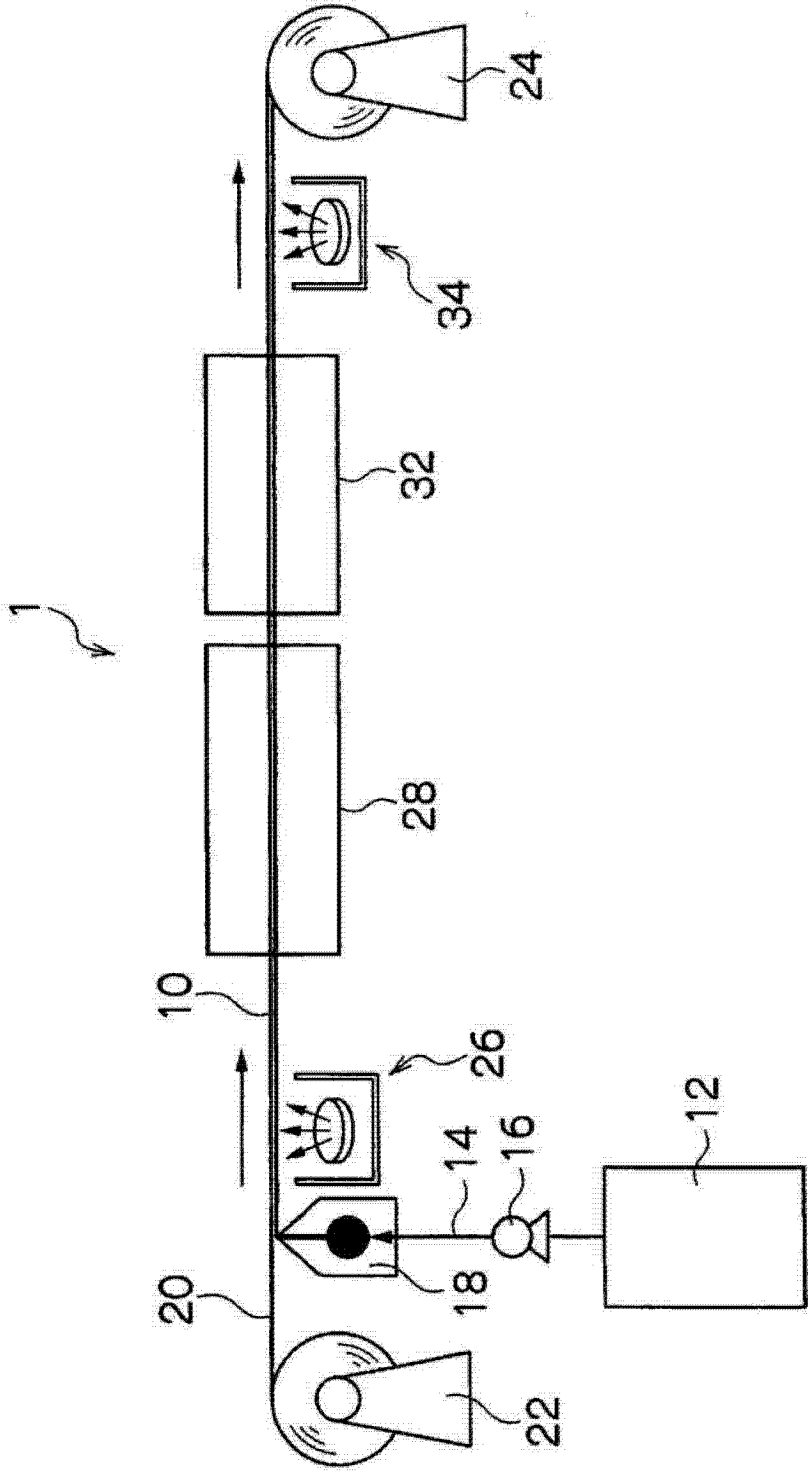


图 1

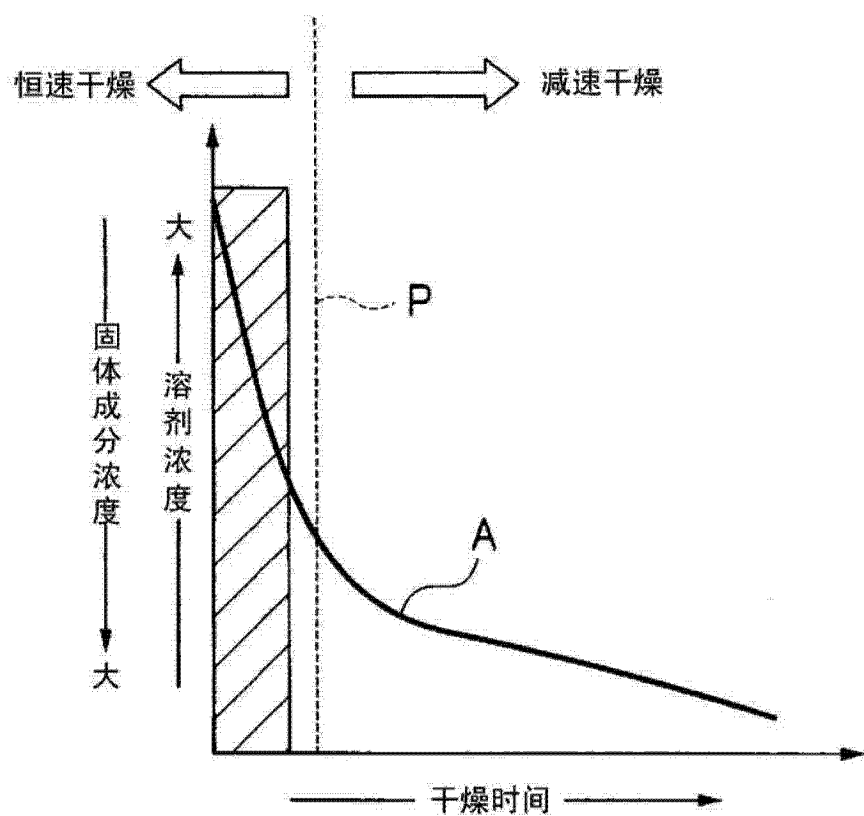


图 2

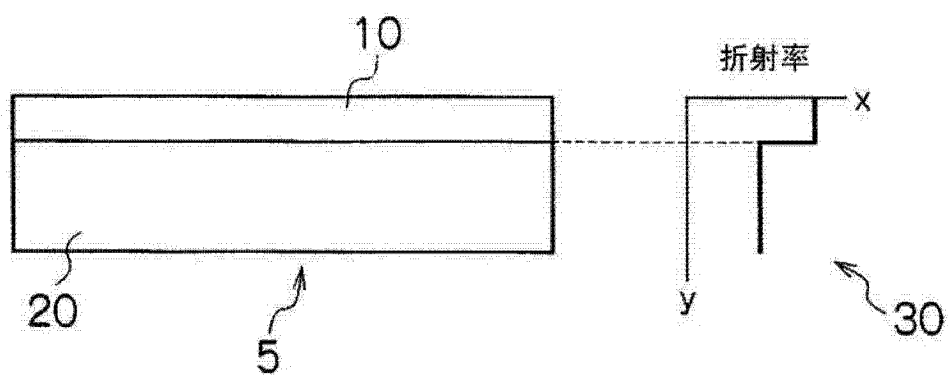


图 3A

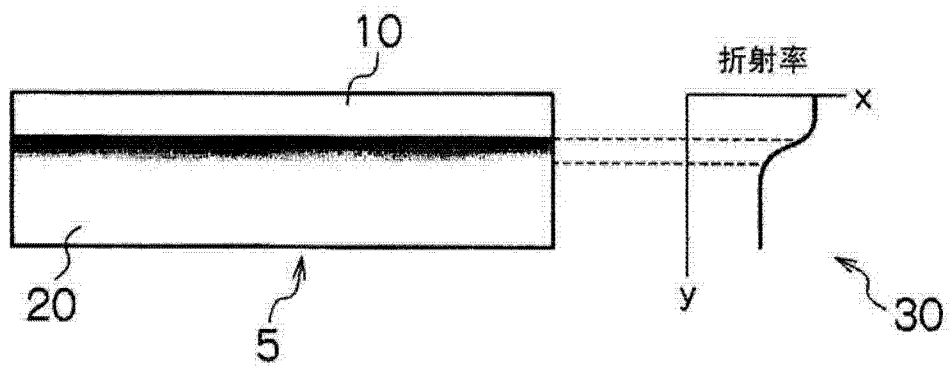


图 3B

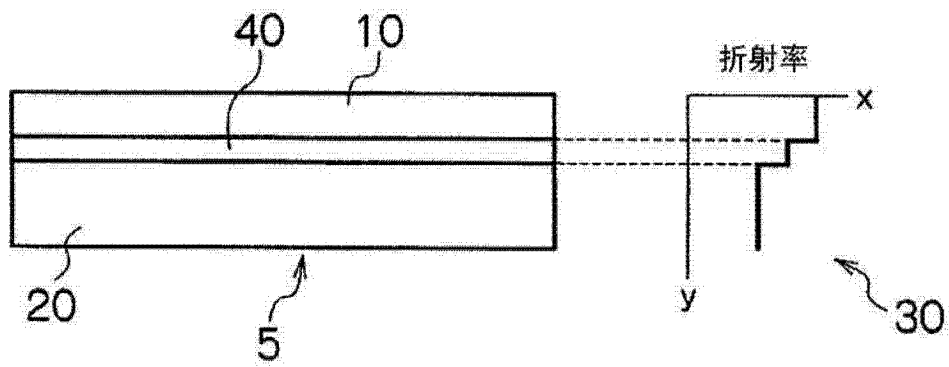


图 3C

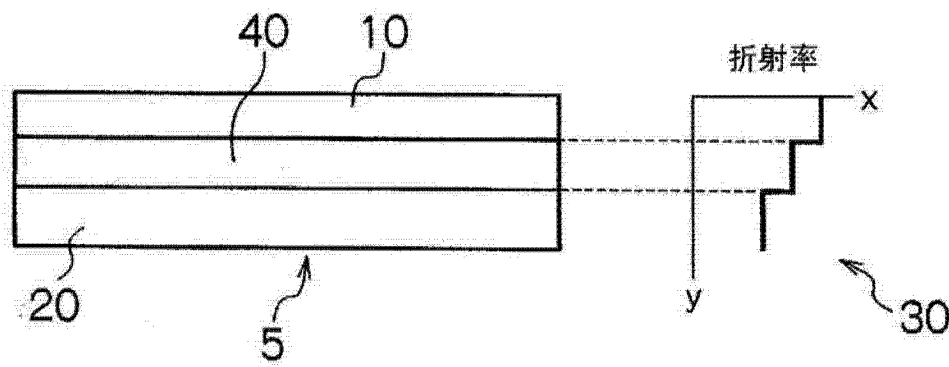


图 3D

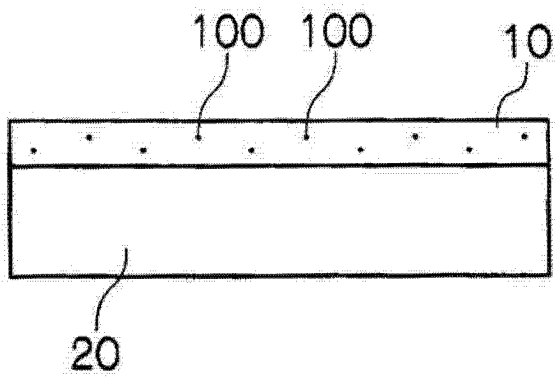


图 4A

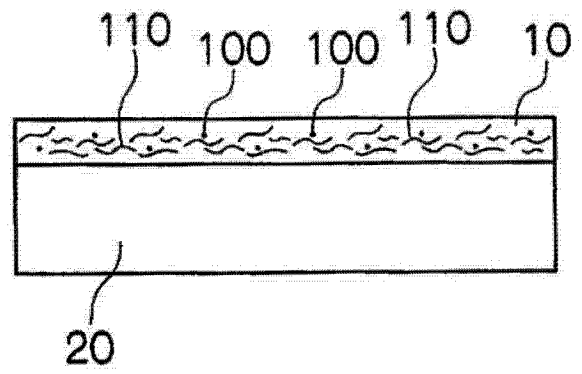


图 4B

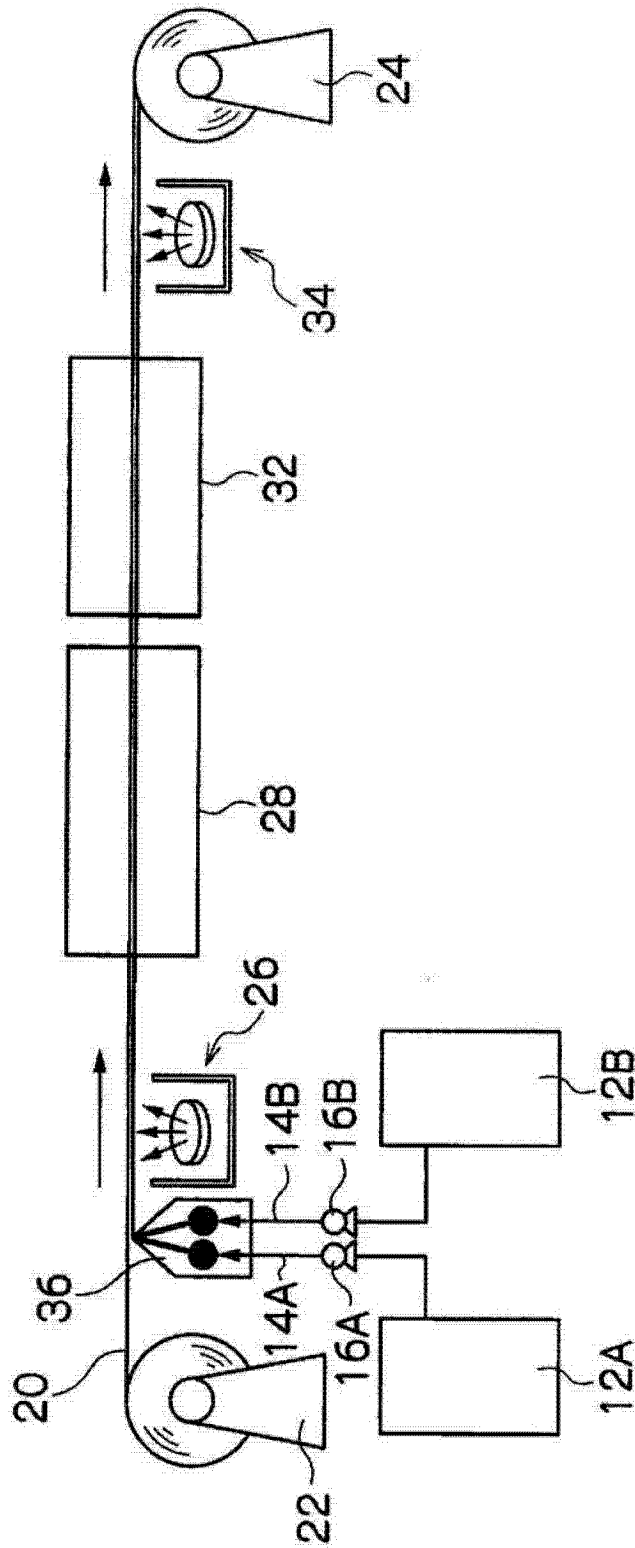


图 5

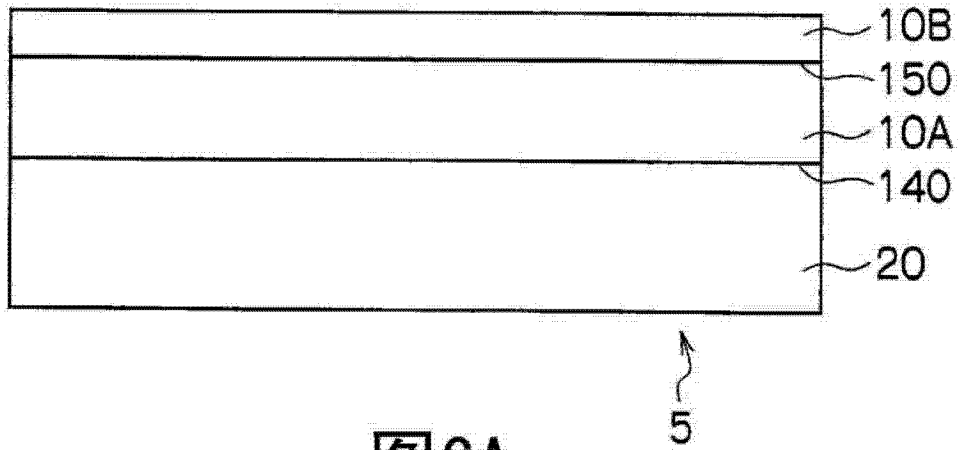


图6A

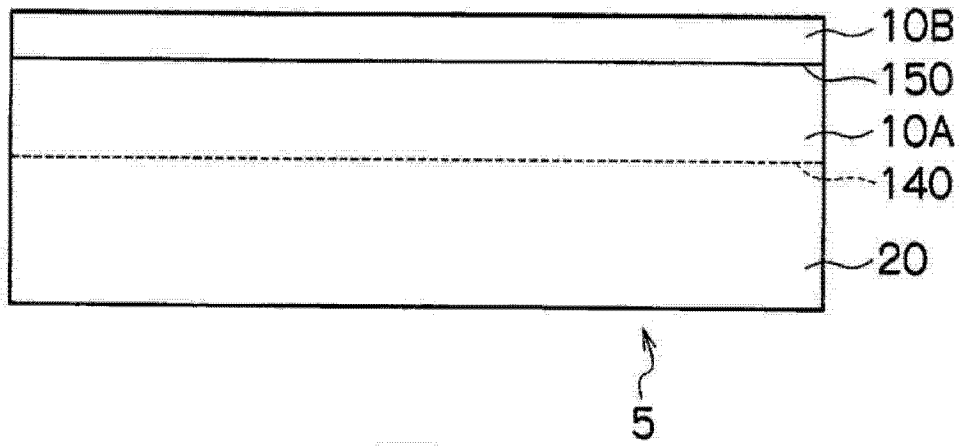


图6B

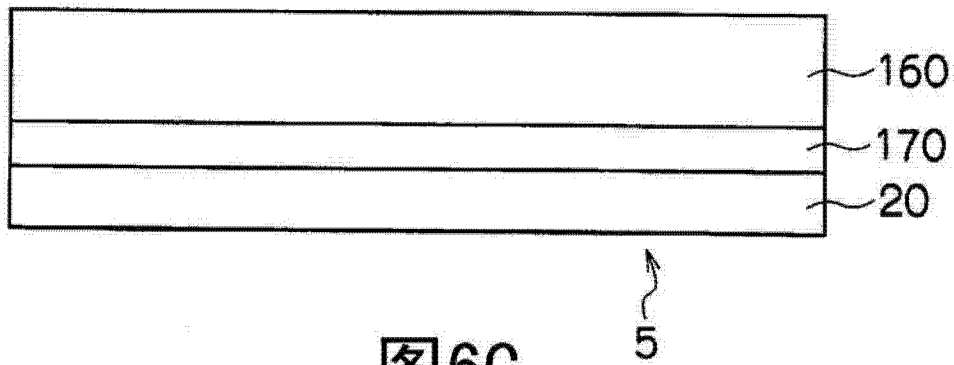


图6C

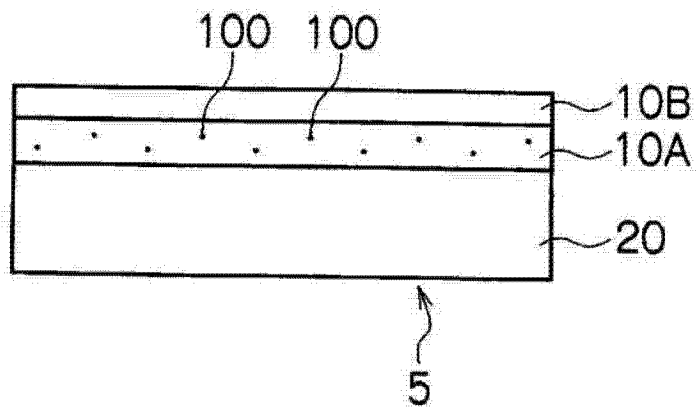


图7A

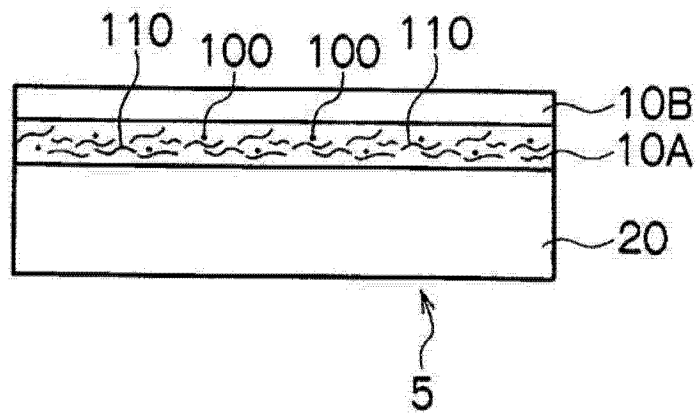


图7B

	UV照射后的 涂膜中的 固化成分 的固化率	从UV照射后起到达到 减速干燥开始时的 80%的固体成分浓度 的平均蒸发速度	综合评价
实施例1	50 (%)	0.90 (g/ m ² ·秒)	没有涂膜的白化及干涉条纹
实施例2	50	2.45	没有涂膜的白化及干涉条纹
实施例3	50	3.00	没有涂膜的白化及干涉条纹
比较例1	50	3.18	涂膜有微弱的白化、没有干涉条纹
比较例2	50	3.83	涂膜有白化、没有干涉条纹
实施例4	10	2.45	没有涂膜的白化及干涉条纹
实施例5	80	2.45	没有涂膜的白化及干涉条纹
比较例3	5	2.45	固化不足而无白化、但有干涉条纹
比较例4	90	2.45	由于固化过多，有涂膜的剥落

图 8