

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7393

(P2020-7393A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 299/06</b> (2006.01)	CO8F 299/06	4F100
<b>B32B 27/30</b> (2006.01)	B32B 27/30	4J034
<b>B32B 27/40</b> (2006.01)	B32B 27/40	4J127
<b>CO8G 18/67</b> (2006.01)	CO8G 18/67	O10

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2018-126719 (P2018-126719)  
 (22) 出願日 平成30年7月3日(2018.7.3)

(71) 出願人 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号  
 (72) 発明者 西川 洋平  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 Fターム(参考) 4F100 AK25A AK42B AK51A AL05A AT00B  
 BA02 BA07 BA10A BA10B CA30A  
 EH46A EJ52A EJ54A EJ86A JB14A  
 JK17B JL11 YY00A

最終頁に続く

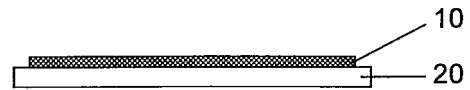
(54) 【発明の名称】 樹脂成形体および樹脂成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光硬化製組成物からなる樹脂成形体において、硬化進行度の高い樹脂成形体、当該樹脂成形体を提供する製造方法に関する。

【解決手段】 ウレタン骨格と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートであって2種類以上の異なるウレタン(メタ)アクリレートと、光硬化開始剤とを少なくとも含む光硬化性組成物からなる樹脂成形体であって、前記光組成物は前記光硬化開始剤の含有量が、ウレタン(メタ)アクリレートの総量に対して0.1重量%以上6重量%以下であり、樹脂成形体の最表面を全反射測定法により測定して得られる赤外吸収スペクトルからカルボニル基の伸縮振動のピーク強度と、(メタ)アクリロイル基の炭素-炭素面外変角振動のピーク強度から求めたピーク強度比に対して、前記光硬化性組成物のピーク強度比で割った値を未反応比率としたときの未反応比率が40%以下であることを特徴とする樹脂成形体である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ウレタン骨格と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートであって2種類以上の異なるウレタン(メタ)アクリレートと、光硬化開始剤とを少なくとも含む光硬化性組成物からなる樹脂成形体であって、前記光組成物は前記光硬化開始剤の含有量が、ウレタン(メタ)アクリレートの総量に対して0.1重量%以上6重量%以下であり、樹脂成形体の最表面を全反射測定法(ATR法)により測定して得られる赤外吸収スペクトルからカルボニル基の伸縮振動のピーク強度 $P_1$ と、(メタ)アクリロイル基の炭素-炭素面外変角振動のピーク強度 $P_2$ から求めたピーク強度比( $P_2/P_1$ )に対して、前記光硬化性組成物のピーク強度比( $P_{20}/P_{10}$ )で割った値を未反応比率( $(P_2/P_1)/(P_{20}/P_{10})$ )としたときの樹脂成形体の未反応比率が40%以下であることを特徴とする樹脂成形体。

10

## 【請求項 2】

前記樹脂成形体の厚さが20 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂成形体。

## 【請求項 3】

請求項1または2に記載の樹脂成形体の製造方法であって、ウレタン骨格と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートであって2種類以上の異なるウレタン(メタ)アクリレートと、前記ウレタン(メタ)アクリレートの総量に対して0.1重量%以上6重量%以下の含有量で光硬化開始剤とを少なくとも含む光硬化性組成物を支持体に塗布して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜へ紫外線を照射する工程と、前記紫外線照射の前に赤外線を照射する工程とを含み、前記紫外線および赤外線の照射工程を大気雰囲気下で行うことを特徴とする樹脂成形体の製造方法。

20

## 【請求項 4】

前記支持体に形成した樹脂成形体を、支持体から剥離する工程をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載の樹脂成形体の製造方法。

## 【請求項 5】

前記支持体に前記光硬化性組成物を塗布して塗布膜を形成する工程の後に、さらに前記塗布膜を乾燥させる工程を含むことを特徴とする請求項3または4に記載の樹脂成形体の製造方法。

30

## 【請求項 6】

前記支持体が可撓性基材であることを特徴とする請求項3~5のいずれかに記載の樹脂成形体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記支持体として用いた可撓性基材をロール・ツー・ロールで搬送することを特徴とする請求項6に記載の樹脂成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、光硬化性組成物およびウェットコーティング法を用いて、支持体上に当該光硬化性組成物からなる硬化膜を形成して得られる樹脂成形体およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

紫外線や電子線のような活性エネルギー線照射による架橋反応を経て硬化する樹脂、いわゆる光硬化性樹脂を主成分として形成される樹脂成形体は、プラスチックフィルムや光学表示装置用の透明基材などの用途に幅広く利用されている。

## 【0003】

50

フィルム部材や透明基材として用いられる樹脂成形体は、光硬化性樹脂の硬化により得られるが、活性エネルギー線の照射による硬化工程において、空気中の酸素により表面の硬化反応の進行が妨げられる、いわゆる酸素阻害が起こる。この酸素阻害による硬化不足を避けるために、例えば窒素ガスのような不活性ガス雰囲気下で活性エネルギー線を照射して硬化させる必要がある。(例えば、特許文献1参照)

【0004】

窒素ガス雰囲気下で樹脂成形体を製造するには設備の大型化が避けられない。また、供給する窒素ガスの漏洩による作業者の危険への対策として徹底した排気設備、作業環境の酸素濃度のモニタリングなどが必須となるが、いずれも製造設備のコストを増大させ、ひいては製品そのもののコストが高くなる。

10

【0005】

酸素阻害の影響を抑える方法として、光硬化製組成物中の光硬化開始剤の含有量を多くすることができる。しかし、光硬化開始剤を増やすことにより樹脂成形体への着色が発生する、開始剤残渣による樹脂成形体内の残留物による品質の低下などの問題がある。(例えば、特許文献2参照)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開2009/025292号公報

【特許文献2】特開2017-128634号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の問題を鑑みて、本発明が課題とするところは、光硬化製組成物からなる樹脂成形体において、硬化進行度の高い樹脂成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために、本発明は、  
 ウレタン骨格と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートであって2種類以上の異なるウレタン(メタ)アクリレートと、光硬化開始剤とを少なくとも含む光硬化性組成物からなる樹脂成形体であって、  
 前記光組成物は前記光硬化開始剤の含有量が、ウレタン(メタ)アクリレートの総量に対して0.1重量%以上6重量%以下であり、  
 樹脂成形体の最表面を全反射測定法(ATR法)により測定して得られる赤外吸収スペクトルから1700~1730 $\text{cm}^{-1}$ あたりにあるカルボニル基の伸縮振動のピーク強度P1と、800~820 $\text{cm}^{-1}$ あたりにある(メタ)アクリロイル基の炭素-炭素面外変角振動のピーク強度P2から求めたピーク強度比(P2/P1)に対して、  
 活性エネルギー線照射により硬化する前の光硬化性組成物のピーク強度比(P2<sub>0</sub>/P1<sub>0</sub>)で割った値を未反応比率((P2/P1)/(P2<sub>0</sub>/P1<sub>0</sub>))としたときの樹脂成形体の未反応比率が40%以下であることを特徴とする樹脂成形体である。

30

40

【0009】

なお、本発明において「(メタ)アクリロイル基」とは「アクリロイル基」と「メタクリロイル基」の両方を示している。また、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」と「メタクリレート」の両方を示している。

【0010】

また本発明は、厚さが20 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂成形体である。

【0011】

また本発明は、前記樹脂成形体の製造方法であって、  
 ウレタン骨格と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレ

50

ートであって2種類以上の異なるウレタン(メタ)アクリレートと、前記ウレタン(メタ)アクリレートの総量に対して0.1重量%以上6重量%以下の含有量で光硬化開始剤とを少なくとも含む光硬化性組成物を支持体に塗布して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜へ紫外線を照射する工程と、前記紫外線照射の前に赤外線を照射する工程とを含み、前記紫外線および赤外線の照射工程を大気雰囲気下で行うことを特徴とする樹脂成形体の製造方法である。

【0012】

また本発明は、前記支持体上に形成した樹脂成形体を支持体から剥離する工程をさらに含むことを特徴とする樹脂成形体の製造方法である。

【0013】

また本発明は、前記支持体に前記光硬化性組成物を塗布して塗布膜を形成する工程の後に、さらに前記塗布膜を乾燥させる工程を含むことを特徴とする樹脂成形体の製造方法である。

【0014】

また本発明は、前記支持体として用いた可撓性基材をロール・ツー・ロールで搬送することを特徴とする樹脂成形体の製造方法である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の樹脂成形体及びその製造方法によれば、光硬化性組成物により厚さ数十 $\mu\text{m}$ の樹脂成形体を製造する際に赤外線照射を用いることで、特別な設備導入を必要としない大気雰囲気下で、過剰の光硬化開始剤の添加を必要とせずに、大気を触れる最表面まで十分に硬化進行度が高い樹脂成形体を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の樹脂成形体の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の樹脂成形体を支持体から剥離する工程を示す概略図である。

【図3】本発明の実施形態に係る樹脂成形体の製造装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明による樹脂成形体およびその製造方法の一例について図を参照して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

本発明における一実施形態の樹脂成形体は、図1に示すように、支持体20の上に設けた光硬化性組成物の塗布膜を硬化させることにより、樹脂成形体10として得られる。

【0019】

図1で得られた樹脂成形体は、図2に示すように、支持体20から剥離することで、単独膜としての樹脂成形体10何うとしても用いることができる。

【0020】

(光硬化性組成物)

次に、樹脂成形体を製造するための光硬化性組成物について説明する。

【0021】

本発明で使用される光硬化性組成物には、紫外線や電子線のような活性エネルギー線照射により架橋反応を経て硬化する樹脂、すなわち光硬化性樹脂を用いることができる。

【0022】

本発明で使用される光硬化性樹脂として、ウレタン骨格と2個以上の(メタ)アクリロイル基とを有するウレタン(メタ)アクリレートを用いることができる。

これには既知のものを用いることができるが、例えば、ジイソシアネートをはじめとするポリイソシアネートとポリオールとを反応させてウレタン結合を形成した後、(メタ)アクリル酸のヒドロキシエステルなどを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0023】

上記ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールなどを用いることができる。

## 【0024】

ポリイソシアネートとして、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどを用いることができる。

## 【0025】

これらの方法により得られたウレタン(メタ)アクリレートは、モノマー、または一部が重合したオリゴマーとして得られたものを用いることができる。その分子量は、光硬化性組成物として調製したものが均一に塗布膜を形成できれば限定されるものではないが、100000以下が好ましく、50000以下がさらに好ましい。

10

## 【0026】

さらに、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートとして、市販されているものを用いることができる。例えば、紫光UV-3520(日本合成化学工業)、紫光UV-7000(日本合成化学工業)、UF-8001G(共栄社化学)などを用いることができる。

## 【0027】

また、芳香環もしくは脂環構造を有するウレタン(メタ)アクリレートは比較的機械的特性が高く、例えば、UA-306I(共栄社化学)、AH-600(共栄社化学)などを用いることができる。

20

## 【0028】

これらのウレタン(メタ)アクリレートの中から2種類以上を組み合わせる用いることができる。その際、機械的特性の異なるものどうしを組み合わせることにより、用途に合わせた特性をもつ樹脂成形体を得ることができる。

## 【0029】

また本発明では、上記以外の光硬化性樹脂を添加することもできる。例えば、イソシアヌル酸骨格を有する多官能(メタ)アクリレートを用いれば機械的強度の高い樹脂成形体を製造することが可能であり、例えば、イソシアヌル酸変性ジ及びトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸変性(メタ)トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジ及びトリ(メタ)アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラク톤変性トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレートなどを用いることができる。

30

## 【0030】

さらに、イソシアヌル酸骨格を有する多官能(メタ)アクリレートとして、M-215(東亜合成)、M-315(東亜合成)、A-9300(新中村化学工業)、A-9300-1CL(新中村化学工業)などを用いることができる。

## 【0031】

(光硬化開始剤)

本発明に用いる光硬化性組成物に含まれる光硬化開始剤としては、特に限定されないが、透明樹脂の硬化で、特に着色の少ないものであればよい。例えば、表面硬化系の光硬化開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどの $\alpha$ -ヒドロキシケトンや、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどの $\alpha$ -アミノケトンを用いることができる。

40

## 【0032】

また、内部硬化系の光硬化開始剤としては、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドなどのアシルフォスフィンオキシドや、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1などを用いることができる。

50

## 【0033】

また、上記に示されるもの以外にも、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノロン類、チオキサントロン類など表面硬化系、内部硬化系の特徴を有する光硬化開始剤であれば適宜選択して用いることができる。

## 【0034】

また、これらの光硬化開始剤は単独、もしくは2種類以上を混合して用いることができる。

## 【0035】

また、光硬化開始剤の添加量は、光硬化性組成物中のすべての光硬化性樹脂の合計100質量%に対して0.1質量%以上3質量%以下程度であることが好ましい。この範囲より多くても少なくても、得られる樹脂成形体の硬化度は低くなる傾向にある。特に、多すぎる場合には、樹脂成形体の着色、光硬化開始剤の未反応物、分解物などの残渣による樹脂成形体の品質低下が起きる可能性がある。

## 【0036】

(溶剤)

本発明に用いる光硬化性組成物に含まれる溶剤は、光硬化性樹脂や光硬化開始剤を溶解するものであれば特に限定されるものではない。例えば、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサソラン、1,3-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールなどのエーテル類、またアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノンなどのケトン類、また蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、およびγ-ブチロラクトンなどのエステル類、さらにメチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、およびセロソルブアセテートなどのセロソルブ類、また炭酸ジメチルなどを用いることができる。これらの溶剤は単独、もしくは2種類以上を混合して用いることができる。

## 【0037】

溶剤の配合比率は、光硬化開始剤など光硬化性組成物中の固形分を均一に溶解できれば、後述の塗布方法に応じて適した粘度範囲となるように適宜調整すればよく、光硬化性組成物全体量に対して1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。溶剤の配合比率が1質量%より少ない場合、溶剤による効果的な粘度低下が起これば塗布膜厚が不均一になる可能性があり、50質量%より多い場合、乾燥工程において溶剤を完全に除去することができず樹脂成形体中の残留溶剤が特性に影響する可能性がある。

## 【0038】

また、光硬化性組成物による塗布膜の面性を良化させるためには、比較的沸点の高い溶剤の方がレベリング性(均一塗布性)を向上するため好ましい。一方、塗布膜厚が厚い場合、膜中に溶剤が残りやすくなるため、できるだけ溶剤の沸点は低いほうがよく、前者と後者のバランスを考慮して溶剤を決定すればよい。

## 【0039】

また、本発明に用いる光硬化性組成物は、添加剤として高分子系可塑剤、防汚剤、表面調整剤、レベリング剤、屈折率調整剤、硬化剤、光増感剤、導電材料などを用いることができる。作製する樹脂成形体の用途に応じて適宜選べばよい。

## 【0040】

(支持体)

次いで、本発明に用いる光硬化性組成物の支持体への塗布工程について説明する。

## 【0041】

上記成分を含有する光硬化性組成物は、支持体に塗布し、紫外線照射の前または後の少なくとも一方に赤外線照射を含み紫外線照射することにより、樹脂成形体となる硬化膜を

10

20

30

40

50

形成することができる。

【0042】

本発明に使用する支持体としては、光硬化性組成物中に含まれる各成分に溶解せず、光硬化性組成物を塗布した後、紫外線照射、赤外線照射などの各工程において支持体の変形することがなければ、一般的な材料を用いることができる。

【0043】

なかでも、平滑性、耐熱性を備え、機械的強度に優れたものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトンなどの各種樹脂からなるフィルム状の可撓性基材、もしくはロール状の金属体などを挙げることができる。

10

【0044】

可撓性基材を支持体としてロール・ツー・ロールで搬送して樹脂成形体を作製する場合、可撓性基材は基材搬送装置により連続的に搬送できる厚さがあれば良い。厚さは、25  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下程度であることが好ましく、さらには40  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。25  $\mu\text{m}$ より薄い場合、可撓性基材にかかる張力により破断する可能性があり、また200  $\mu\text{m}$ より厚い場合、硬化膜の形成工程において熱や光を減衰させる要因となる可能性がある。ただし、可撓性基材の厚さは上記範囲に限定されるものではない。

【0045】

(塗布方法)

支持体上に光硬化性組成物を塗布する方法としては、厚さ20～100  $\mu\text{m}$ の樹脂成形体を均一な膜厚で製造できれば特に限定されるものではないが、適宜公知の塗布方法の中からウェットコーティング法と総称される方法を用いることができる。例えば、ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤードクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバースコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスコーティング法、キャストコーティング法、スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法、キャップコーティング法、アプリケーションコーティング法、パーコーティング法などを用いることができる。中でも、ダイコーティング法、キャップコーティング法、ロールコーティング法などの塗布方法では、広い範囲の粘度の光硬化性組成物について均一な塗布膜を形成できる。

20

30

【0046】

光硬化性組成物中に溶剤を含む場合、塗布膜から溶剤を除去するために乾燥工程を含んでもよい。その場合、乾燥工程には、適宜公知の乾燥手段を用いることができる。例えば、加熱、送風、熱風などを用いることができる。

【0047】

(紫外線照射および赤外線照射)

支持体上に形成した塗布膜を硬化して樹脂成形体を得る方法としては、適宜公知の紫外線照射方法を用いることができる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ、無電極放電管などの光源を採用できる。照射条件として、紫外線照射量は100～2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ に設定することができる。これ以下の照射量では樹脂が十分に硬化せず強度不足となる可能性があり、これ以上の照射量では開始剤などの分解による着色が起こる可能性がある。

40

【0048】

これらの紫外線照射は、大気雰囲気下で行うことができる。そのため、不活性ガス雰囲気にするためのガス供給ラインなどを設ける必要はないが、紫外線照射による硬化反応で発生する揮発成分や塗布膜周辺の温度上昇を抑えるために排気ラインを設けることができる。

【0049】

50

また、紫外線照射の前に赤外線を照射する方法としては、適宜公知の赤外線照射方法を用いることができる。例えば、短波長赤外線ヒーター、中波長赤外線ヒーター、カーボンヒーターなど、ヒーターの最大エネルギー波長が1.2~2.7 $\mu\text{m}$ のものを用いることができる。

【0050】

赤外線照射量は、60~150 $\text{kW}/\text{m}^2$ に設定することができ、塗布膜や支持体の過度の加熱による荒れや波打ちなどのダメージが起こらない範囲であれば限定されるものではない。

【0051】

赤外線照射ユニットは、紫外線露光装置内の紫外線光源ユニットと併設することができる。紫外線光源ユニットの前に併設することにより、紫外線照射工程と一括して赤外線照射を行うことができる。

10

【0052】

この際、赤外線照射ユニットは、紫外線照射ユニットの後ろにも併設することができる。それにより紫外線照射の前後で赤外線照射することにより、樹脂成形体の重合反応の進行をより一層高めることができる。

【0053】

紫外線照射工程と同様に、大気雰囲気下で行うことができる。

【0054】

硬化後の塗布膜厚は、塗布精度、取扱いの観点から20 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。20 $\mu\text{m}$ 未満では機械的強度が低いため取り扱い難い。また、100 $\mu\text{m}$ より厚い場合、巻き取りや光硬化性組成物の均一な塗布が困難となる。

20

【0055】

(剥離工程)

また、支持体上に形成した樹脂成形体は、支持体から剥離して単独膜の樹脂成形体として得ることができる。

【0056】

そのため、形成した樹脂成形体を支持体から剥離する工程を含んでもよい。支持体からの剥離は、適宜公知の方法を用いることができる。例えば、ロール・トゥー・ロールで搬送する場合は支持体をロール状に巻き取り、得られた樹脂成形体もロール状に巻き取って回収することができる。その際、支持体からの剥離による帯電が生じる場合は、剥離部にイオナイザーなどの除電設備を敷設することにより防止することができる。

30

【0057】

さらに、形成した樹脂成形体を剥離可能な支持体を用いることができ、支持体上に得られた樹脂成形体の剥離性を良くするために、支持体の光硬化性組成物の塗布面に離型性を付与することができる。離型性を付与する方法としては、支持体の表面にシリコンオイル、シリコンワニスに代表される離型剤を塗っても良いし、あるいはシリコンゴムの薄膜層を形成してもよい。また同じ目的でフッ素系樹脂、フッ素系ゴムも利用されうるし、フッ素樹脂微粉末をシリコンゴムあるいは、普通のゴムに混ぜて剥離性を出すなどの使い方をしてもよい。支持体への光硬化性組成物の均一な塗布、硬化膜の形成が可能であれば、いずれの方法を用いてもよい。

40

【0058】

また、支持体として可撓性基材を用いる場合、樹脂成形体の剥離性をよくするために、予め表層に離型層が構成されている汎用の離型フィルムを用いることができる。

【0059】

(製造装置)

支持体をロール・トゥー・ロールで搬送する場合の、本発明の樹脂成形体の製造装置の一例を図3に示す。支持体巻出し部31より搬送された支持体20の上に樹脂成形体を形成するために、光硬化性組成物を塗布する塗布部41、樹脂成形体の硬化ユニット50に加えて、必要に応じて乾燥部42を設けることができる。

50

## 【0060】

樹脂成形体の硬化ユニット50を構成する要素として、紫外線照射部51、赤外線照射部52を設けることができる。赤外線照射部52は、紫外線照射部の前後に設けることができ、紫外線照射前に設ける赤外線照射部52aと、紫外線照射後に設ける赤外線照射部52bとのいずれか一方だけを設けてもよいし、併設して必要に応じて使い分けてもよいし、製造条件ごとに赤外線照射部52の配置を変更した樹脂成形体の硬化ユニット50を用いてもよい。

## 【0061】

また硬化ユニット50は、大気雰囲気下で紫外線、赤外線の照射を行えばよく、開放系とすることができる。

10

## 【0062】

もしくは、排気設備を導入する場合、硬化ユニット50をチャンバー状の閉じた系とすることができる。

## 【0063】

樹脂成形体の硬化ユニット50により塗布膜を硬化させて形成した樹脂成形体10は、支持体巻取り部32により支持体を剥離し、樹脂成形体単独として巻取り部33により巻き取られた形態で得ることができる。

## 【0064】

(微粒子)

以上のようにして得た樹脂成形体には、ブロッキング防止や硬度付与、防眩性、帯電防止性能付与、または屈折率調整のために無機あるいは有機化合物の微粒子を含ませることができる。

20

## 【0065】

上記無機あるいは有機化合物の微粒子は、光硬化性組成物に混合できるものであれば特に限定されず、光硬化性組成物に混合して支持体に塗布することにより樹脂成形体に含ませることができる。

## 【0066】

樹脂成形体に含ませる無機微粒子としては、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化スズ、五酸化アンチモンといった酸化物やアンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ等複合酸化物などを用いることができる。

30

## 【0067】

また、有機微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリル-スチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、ポリスチレン系粉末、ポリカーボネート粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末などを用いることができる。

## 【0068】

これらの微粒子粉末の平均粒径としては、5nm~20μmが好ましく、10nm~10μmがより好ましい。また、これらの微粒子は2種類以上を複合して用いることもできる。ただし、微粒子径は作製する樹脂成形体の膜厚の範囲内で選択する。

40

## 【0069】

本発明で得られる樹脂成形体は、必要に応じて、反射防止性能、帯電防止性能、防汚性能、防眩性能、電磁波シールド性能、赤外線吸収性能、紫外線吸収性能、又は色補正性能などを有する機能層を積層させてもよい。なお、これらの機能層は単層であってもかまわないし、複数の層であってもかまわない。例えば、反射防止層にあっては、低屈折率層単層から構成されても構わないし、低屈折率層と高屈折率層の繰り返しによる複数層から構成されていても構わない。また、機能層は、防汚性能を有する反射防止層というように、1層で複数の機能を有していても構わない。

## 【実施例】

50

## 【0070】

以下に、実施例について説明する。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

## 【0071】

樹脂成形体を作製するにあたり、ウレタンアクリレートの製造方法については特開2013-159691号公報を参考にした。

## 【0072】

## [ウレタンアクリレート1の製造]

冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器中で、「イソホロンジイソシアネート (IPDI)」31.5質量部と、ジブチル錫ジラウレート0.1質量部とを混合し、50にて「 $\epsilon$ -カプロラクトン1mol変性2-ヒドロキシエチルアクリレート」68.4質量部を1時間かけて滴下した後、90で10時間攪拌した。

この反応液中の残存イソシアネート量をFT-IRを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネートがなくなり、多官能ウレタンアクリレート(以下、ウレタンアクリレート1)99.9質量部を得た。

## 【0073】

## [実施例1]

上記条件で製造した「ウレタンアクリレート1」80重量部と、多官能ウレタンアクリレート「UV-7000B(日本合成化学工業)34.3重量部と、光硬化開始剤「イルガキュア184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)」(BASF)1.1重量部と、溶剤「メチルエチルケトン」80重量部とを混合、攪拌し、光硬化性組成物を調製した。

## 【0074】

調製した光硬化性組成物を、透明ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(「ルミラー75T60」:東レ)を支持体として、アプリケーションを用いて硬化後の樹脂成形体の膜厚が40 $\mu$ m程度となるように塗布し、100のオープンにて3分間乾燥させ、赤外線照射手段として中波長カーボンヒーター(最大エネルギー波長1.7 $\mu$ m)照射、紫外線照射手段としてメタルハライドランプ(300mJ/cm<sup>2</sup>)照射、の順に大気雰囲気下で塗布膜への照射を行い、樹脂成形体を得た。なお本実施例の樹脂成形体の膜厚、表面タック性、未反応比率は、下記表1に記載した。

## 【0075】

## [実施例2]

光硬化開始剤「イルガキュア184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)」(BASF)を3.4重量部として光硬化製組成物を調製したことを除き、実施例1と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

## 【0076】

## [実施例3]

光硬化開始剤として「ESACURE ONE」(DKSHジャパン)を用いたことを除き、実施例1と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

## 【0077】

## [実施例4]

光硬化開始剤「ESACURE ONE」(DKSHジャパン)を3.4重量部として光硬化製組成物を調製したことを除き、実施例3と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

## 【0078】

## [実施例5]

光硬化開始剤として「イルガキュア907(2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン)」(BASF)を用いたことを除き、実施例1と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

## 【0079】

## [実施例6]

光硬化開始剤「イルガキュア907(2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン)」(BASF)を3.4重量部として光硬化製組成物を調製したことを除き、実施例5と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0080】

[比較例1]

支持体上に形成した塗布膜に対し紫外線のみを照射して硬化させたことを除き、実施例1と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0081】

[比較例2]

支持体上に形成した塗布膜に対し紫外線のみを照射して硬化させたことを除き、実施例2と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0082】

[比較例3]

支持体上に形成した塗布膜に対し紫外線のみを照射して硬化させたことを除き、実施例3と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0083】

[比較例4]

支持体上に形成した塗布膜に対し紫外線のみを照射して硬化させたことを除き、実施例4と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0084】

[比較例5]

支持体上に形成した塗布膜に対し紫外線のみを照射して硬化させたことを除き、実施例5と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0085】

[比較例6]

支持体上に形成した塗布膜に対し紫外線のみを照射して硬化させたことを除き、実施例6と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0086】

[比較例7]

光硬化開始剤を添加せずに光硬化性組成物を調製したことを除き、実施例1と同様の方法にて樹脂成形体を得た。

【0087】

[表面タック性]

作製した樹脂成形体の表面に触れてから離れた際、何も跡が残らず、樹脂成形体からの移行成分がみられなければ、「○」、跡が残るものは「△」、硬化しきれておらず液状のものは「×」と判定した。

【0088】

[赤外分光吸収スペクトル測定]

作製した樹脂成形体の支持体と接触している面と反対側の最表面を、日本分光株式会社製FT/IR-6300を用いて全反射測定法により測定した。

【0089】

[未反応比率]

測定した赤外分光吸収スペクトルから $1700 \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ あたりにあるカルボニル基の伸縮振動のピーク強度 $P_1$ と、 $800 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ あたりにある(メタ)アクリロイル基の炭素-炭素面外変角振動のピーク強度 $P_2$ から求めたピーク強度比( $P_2/P_1$ )に対して、

活性エネルギー線照射により硬化する前の光硬化性組成物のピーク強度比( $P_{20}/P_{10}$ )で割った値を未反応比率( $(P_2/P_1)/(P_{20}/P_{10})$ )とした。

【0090】

10

20

30

40

【表 1】

	光硬化開始剤	光硬化開始剤量 [重量%]	赤外線照射	膜厚 [μm]	表面 タック性	未反応比率 [%]
実施例1	イルガキュア184	1	○	43	○	25
実施例2		3	○	39	○	5
比較例1		1	—	42	○	83
比較例2		3	—	39	○	57
実施例3	ESACURE ONE	1	○	37	○	2
実施例4		3	○	37	○	0
比較例3		1	—	37	○	74
比較例4		3	—	38	○	54
実施例5	イルガキュア907	1	○	42	○	38
実施例6		3	○	42	○	2
比較例5		1	—	41	△	100
比較例6		3	—	42	○	41
比較例7	無	—	○	—	×	—

10

## 【0091】

また、表1より、紫外線照射の前に赤外線照射を行った実施例1～6では、樹脂成形体は、いずれも未反応比率が40%以下であり、支持体から剥離して利用する樹脂成形体として十分に硬化反応が進行していた。一方で、赤外線照射を行わずに樹脂成形体を製造した比較例1～6では、未反応比率が40%を超える値となり、未反応の硬化樹脂成分が多く残っていることが示唆された。

20

## 【0092】

また、光硬化開始剤を含まない光硬化性組成物に赤外線照射、紫外線照射の順で樹脂成形体を作製した比較例7では、塗布膜表面にタック性が残り硬化がまったく進んでおらず、樹脂成形体を得ることができなかった。

## 【0093】

実施例はいずれも大気雰囲気下にて、比較例のように赤外線照射を行わない場合と比べて未反応比率が低下していた。なおかつ、光硬化開始剤の添加量を抑えているため、得られた樹脂成形体は着色や臭気などの不具合なく、硬化性樹脂による透明性を維持していた。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0094】

本発明は、液晶表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロクロミック表示装置、発光ダイオード表示装置、EL表示装置、タッチパネルなどの光学表示装置や包装材、建築部材などに用いられる機能性フィルムなどに利用することができる。

## 【符号の説明】

## 【0095】

- 10・・・樹脂成形体
- 20・・・支持体
- 31・・・支持体巻き出し部
- 32・・・支持体巻取り部
- 33・・・樹脂成形体巻取り部
- 41・・・塗布部
- 42・・・乾燥部
- 50・・・樹脂成形体の硬化ユニット
- 51・・・紫外線照射部
- 52・・・赤外線照射部

40

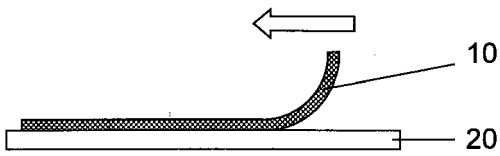
50

- 5 2 a . . . . . 紫外線照射前の赤外線照射部
- 5 2 b . . . . . 紫外線照射後の赤外線照射部

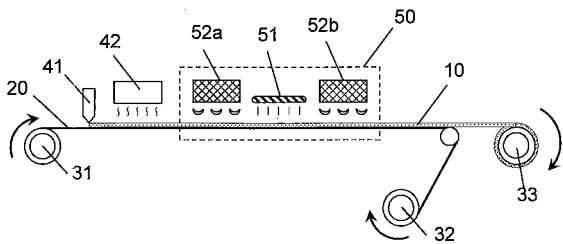
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA02 DA01 DB04 DB07 DF01 DF02 DG00 FA02 FB01 FC01  
FD01 FE02 HA01 HA07 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC61  
HC64 HC67 HC71 HC73 JA01 JA21 JA22 KA01 KB02 KC17  
KD02 KE02 QA03 RA06 RA07 RA10 RA13 RA14  
4J127 AA04 BB031 BB032 BB111 BB112 BB221 BB222 BC021 BC022 BC121  
BD412 BD421 BD451 BE211 BE21Y BE242 BE24Y BF471 BF47Y BF612  
BF61X BF621 BF62Y BG041 BG04Y BG171 BG172 BG17Y BG271 BG272  
BG27Y EA03 EA15 FA01