

(21) 申請案號：104130085

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(51) Int. Cl. : C08J3/28 (2006.01)

B29C35/08 (2006.01)

B29C31/04 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

(30) 優先權：2014/09/11 日本

JP2014-185132

(71) 申請人：賀利氏有限公司 (日本) HERAEUS KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72) 發明人：足利一男 ASHIKAGA, KAZUO (JP)；河村紀代子 KAWAMURA, KIYOKO (JP)；

折笠輝雄 ORIKASA, TERUO (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：30 共 56 頁

(54) 名稱

經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法及裝置

(57) 摘要

本發明提供一種藉由紫外線/紅外線混合照射而使光硬化性樹脂組成物硬化之技術。該技術係對經加熱處理去除揮發成分之光硬化性樹脂組成物於進行紫外線照射之前或之後的至少一個時段進行紅外線照射而使該光硬化性樹脂組成物硬化。

與未進行紅外線照射之情形相比，藉由進行紅外線照射可緩和用以實現光硬化之紫外線照射條件，尤其顯著提高硬化膜之耐損傷特性。進而，藉由紫外線照射與紅外線照射之組合，可縮短硬化膜之熟化階段及/或發揮應力緩和效果。進而，藉由改變紅外線之照射量，可控制硬化膜之反射率。

指定代表圖：

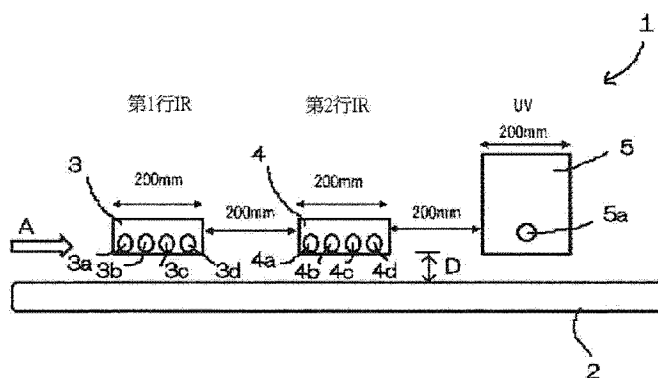


圖1

符號簡單說明：

1 . . . IR/UV 混合照射系統

2 . . . 環帶

3 . . . 第 1 列 IR 照射裝置

3a~3d . . . IR 燈

4 . . . 第 2 列 IR 照射裝置

4a~4d . . . IR 燈

5 . . . UV 照射裝置

5a . . . UV 燈

A . . . 搬送方向

D . . . 搬送之試樣

與各燈 3a~3d、

201625721

TW 201625721 A

4a~4d、5a 之間之距
離

201625721

發明摘要

※ 申請案號： 104130085

※ 申請日： 104.9.11

※IPC 分類：

C08J 3/28 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

B29C 31/04 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法及裝置

【中文】

本發明提供一種藉由紫外線/紅外線混合照射而使光硬化性樹脂組成物硬化之技術。該技術係對經加熱處理去除揮發成分之光硬化性樹脂組成物於進行紫外線照射之前或之後的至少一個時段進行紅外線照射而使該光硬化性樹脂組成物硬化。

與未進行紅外線照射之情形相比，藉由進行紅外線照射可緩和用以實現光硬化之紫外線照射條件，尤其顯著提高硬化膜之耐損傷特性。進而，藉由紫外線照射與紅外線照射之組合，可縮短硬化膜之熟化階段及/或發揮應力緩和效果。進而，藉由改變紅外線之照射量，可控制硬化膜之反射率。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：IR/UV 混合照射系統

2：環帶

3：第 1 列 IR 照射裝置

3a~3d：IR 燈

4：第 2 列 IR 照射裝置

4a~4d：IR 燈

5：UV 照射裝置

5a：UV 燈

A：搬送方向

D：搬送之試樣與各燈 3a~3d、4a~4d、5a 之間之距離

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法及裝置

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法及裝置，更詳細而言，關於一種藉由紅外線照射與紫外線照射之混合照射而使光硬化性樹脂組成物硬化之技術。

【先前技術】

【0002】 一般而言，所謂光硬化性樹脂組成物係以(1)單體、(2)預聚物(低聚物)、(3)光聚合起始劑作為成分之主體，單體發揮作為稀釋劑之作用，與預聚物鍵結而形成鏈狀硬化物，預聚物形成經硬化之樹脂之芯，但無論單體或預聚物，其自身輕易不會發生聚合反應，因此光聚合起始劑為用以引起上述聚合反應之成分。光聚合起始劑吸收光(尤其是紫外線)而得以活化，發生裂解反應、奪氫、電子移動等反應，其結果生成自由基分子、氫離子等引發聚合反應之物質。該等所生成之物質與單體或預聚物進行反應而引起三維交聯聚合反應。若藉由此種聚合反應而形成一定以上之大小之分子，則光硬化性樹脂組成物自液體狀態變為固體狀態而硬化。為了使光聚合起始劑活化而所照射之光典型而言為紫外線(UV)，因此亦將此種光硬化稱為UV硬化。

【0003】 上述光硬化性樹脂組成物用於各種用途，例如用於製造硬塗

膜之硬塗層之情形。於應用於硬塗層之情形時有時要求膜之薄膜化，於該情形時存在膜發生捲曲之問題。為了減少此種捲曲之發生，提出添加膠體二氧化矽（colloidal silica）等金屬氧化物超微粒子（日本特開 2005-288787 號）。然而，如此因添加物之存在而導致出現交聯密度降低、硬質特性下降之情況，因此有必須兼具實現防止捲曲及硬質特性之難題。

【0004】 另外，日本特開平 8-39577 號中記載有於照射紫外線前照射紅外線並吹送熱風之技術，於該技術中，為了使塗佈於被照射物（例如印刷物）上之紫外線硬化型水性樹脂中之水系揮發物蒸發而進行紅外線照射，繼而進行紫外線照射而使塗膜硬化。進而，作為同樣之技術，日本特開平 8-39953 號中記載有於紙（印刷物）上塗佈紫外線硬化型油墨後照射紅外線，繼而照射紫外線而使油墨硬化之技術。該等公知文獻所記載之硬化技術係基於如下原理：於僅藉由紫外線照射而同時進行揮發成分去除與硬化之情形時需要多個紫外線硬化燈，但藉由紅外線照射而去除揮發成分，其後藉由紫外線照射而進行硬化，藉此可於紫外線燈之數量未增加之情況下提高硬化速度。

【0005】 又，存在為了促進由紫外線照射所引起之硬化反應而增加光聚合起始劑之情況，但光聚合起始劑相對高價，因此有增大處理成本之問題，且亦有儘管於紫外線照射之低照度條件下一定程度上促進硬化反應，但於高照度條件下並非如此之問題。因此，期望無論於何種紫外線照射條件下均能夠以更低成本且確實地進行光硬化反應之技術。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻 1：日本特開 2005-288787 號公報

專利文獻 2：日本特開平 8-39577 號

專利文獻 3：日本特開平 8-39953 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 本發明係鑒於以上方面而成者，目的在於消除如上所述之先前技術之缺點，提供一種經硬化之光硬化性樹脂組成物之得以改良之製造方法及裝置。本發明之另一目的在於提供一種能夠顯著縮短先前光硬化反應所需之紫外線照射時間之光硬化性樹脂組成物之硬化技術。進而，本發明之另一目的在於提供一種能夠增大交聯密度、提高耐損傷性之使光硬化性樹脂組成物硬化之硬化技術。本發明之進而另一目的在於提供一種未使用特別之添加物而能夠減輕經硬化之光硬化性樹脂組成物之捲曲之硬化技術。

[解決課題之技術手段]

【0008】 根據本發明之一態樣，提供一種經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法，其特徵在於：對經加熱處理去除揮發成分之光硬化性樹脂組成物於照射紫外線（UV）之前或之後的至少一時段進行紅外線（IR）照射，並對該光硬化性樹脂組成物進行紫外線照射時間短於僅藉由該紫外線照射使該光硬化性樹脂組成物達到規定硬化度所需之照射時間的 UV 照射，而實現該規定硬化度以上之硬化度。

【0009】 較佳而言，該規定硬化度，係對經硬化之該光硬化性樹脂組

成物之表面於規定條件下使用滑擦物品進行滑擦之情形時於該表面未產生損傷之程度的硬化度。較佳而言，該滑擦物品為鋼絲絨。較佳而言，該規定條件，係使該滑擦物品以荷重 500 g/cm^2 進行規定次數（例如 10 次）之往返。較佳而言，該損傷產生之確認係藉由於滑擦該表面後對該表面進行目視及/或霧度測定而進行。

【0010】 較佳而言，於預 IR 照射之情形時，即，於進行 IR 照射後進行 UV 照射之情形時，於進行 IR 照射後之第 1 規定時間內進行 UV 照射。該第 1 規定時間，例如為 14 秒。

【0011】 較佳而言，於後 IR 照射之情形時，即，於進行 UV 照射後進行 IR 照射之情形時，於進行 UV 照射後之第 2 規定時間內進行 IR 照射。該第 2 規定時間，例如為 1 小時。

【0012】 較佳而言，該光硬化性樹脂組成物為光自由基硬化系或光陽離子硬化系。進而，較佳而言，該光自由基硬化系為聚酯丙烯酸酯系、丙烯酸胺酯（urethane acrylate）系、環氧丙烯酸酯系中之至少一者。於一實施例中，於該光硬化性樹脂組成物為光陽離子硬化系之情形時進行該後 IR 照射。

【0013】 根據本發明之另一態樣，提供一種硬化裝置，其具有：
搬送機構，其係沿規定路徑搬送光硬化性樹脂組成物；
驅動機構，其係以任意設定之搬送速度驅動該搬送機構；
加熱機構，其係自該光硬化性樹脂組成物中去除揮發成分；
紫外線照射裝置，其位於該搬送路徑之上方且該加熱機構之下游側，對該光硬化性樹脂組成物照射紫外線（UV）；及

紅外線照射裝置，其位於該紫外線照射裝置之上游側及下游側之至少一側且該搬送路徑之上方，對該光硬化性樹脂組成物照射紅外線（IR）。

【0014】 一實施例中，該搬送速度可設定為 1 m/min~200 m/min 之範圍內之速度。

【0015】 一實施例中，該加熱機構可包含至少 1 根 IR 燈、熱風吹送器、電加熱器中之至少一者。

【0016】 一實施例中，該 UV 照射裝置具有 1 根 UV 燈（作為 1 例，長度=250 mm，直徑 13 mm），其輸出波長為 200~450 nm，輸出範圍於 84~240 W/cm 之範圍內可變。UV 燈可自無電極燈、高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、LED 中加以選擇。較佳而言，該 UV 照射裝置之有效照射尺寸如下：與搬送方向垂直之寬度為 200 mm、沿搬送方向之長度為 200 mm。UV 燈與試樣之間之垂直距離為 53 mm。

【0017】 一實施例中，該 IR 照射裝置具有 4 根額定輸出 1 kW（額定電壓：230 V）之碳 IR 燈（作為 1 例，長度=300 mm，直徑 19 mm），其輸出波長為 1~6 μ m，輸出範圍於 4.2~33.3 W/cm 之範圍內可變。較佳而言，該 IR 照射裝置之有效照射尺寸如下：與搬送方向垂直之寬度為 200 mm、沿搬送方向之長度為 200 mm。各 IR 燈與搬送機構表面上之試樣之間之垂直距離為 53 mm。

[發明之效果]

【0018】 根據本發明，能夠以較先前技術更低之成本且快速地進行硬化處理。進而，可促進交聯反應，改善耐損傷性，進行硬化處理。又，可減少為獲得相同程度之硬化度所使用之光聚合起始劑之使用量。進而，未

使用特別之添加物而可減輕經硬化之光硬化性樹脂組成物之捲曲。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖 1 係 IR/UV 混合照射系統之概略圖。

圖 2 係表示耐損傷性測試結果之 1 例之照片。

圖 3 係關於使用聚酯丙烯酸酯系作為光自由基硬化系之情形(實施例 1) 時之測試結果，以 IR 照射強度作為參數而表示 UV 照射時間與 UV 輸出之關係之圖表，(A) 為測試結果之標繪 (plot) 圖，(B) 為基於標繪圖而劃定對應於各 IR 照射強度之區域所得之區域圖。

圖 4 係為了調查作為自 IR 照射至 UV 照射之時間之函數的預 IR 照射對耐損傷性之影響而所使用之 IR/UV 混合照射系統之概略圖。

圖 5 係表示使用圖 4 之系統進行測試所得之結果的表。

圖 6 係關於使用丙烯酸胺酯系作為光自由基硬化系之情形 (實施例 2) 時之測試結果，以 IR 照射強度作為參數而表示 UV 照射時間與 UV 輸出之關係之圖表，(A) 為測試結果之標繪圖，(B) 為基於標繪圖而劃定對應於各 IR 照射強度之區域所得之區域圖。

圖 7 係關於使用環氧丙烯酸酯系作為光自由基硬化系之情形(實施例 3) 時之測試結果，以 IR 照射強度作為參數而表示 UV 照射時間與 UV 輸出之關係之圖表，(A) 為測試結果之標繪圖，(B) 為基於標繪圖而劃定對應於各 IR 照射強度之區域所得之區域圖。

圖 8 係關於將圖 3 之實施例 1 中所使用之光聚合起始劑之 Irgacure184 置換為 Lucirin TPO 之情形 (實施例 4) 時之結果，以 IR 照射強度作為參數

而表示 UV 照射時間與 UV 輸出之關係之圖表，(A) 為測試結果之標繪圖，(B) 為基於標繪圖而劃定對應於各 IR 照射強度之區域所得之區域圖。

圖 9 係關於使用光陽離子硬化系之情形（實施例 5）時之測試結果，以 IR 照射強度作為參數而表示 UV 照射時間與 UV 輸出之關係之圖表，(A) 為測試結果之標繪圖，(B) 為基於標繪圖而劃定對應於各 IR 照射強度之區域所得之區域圖。

圖 10 係表示 UV 照射前後之 IR 吸收光譜之圖表。

圖 11 係表示預 IR 對丙烯酸酯基雙鍵反應率（%）之效果的表。

圖 12 係例示因 UV 照射所產生之副產物之生成過程的說明圖。

圖 13 係表示 UV 照射後之起始劑分解物之藉由 GC-MS 之測定結果的圖表。

圖 14 係表示獲得可溶於溶劑之鏈狀聚合物之過程的說明圖。

圖 15 係表示藉由 UV 照射所生成之聚合物之層析圖的圖表。

圖 16 係表示自單體向聚合物之轉化率之變化的圖表。

圖 17 係表示藉由 UV 照射所獲得之聚合物之 GPC 分析結果的表。

圖 18 係表示 Irgacure184 與 Irgacure127 各自之作為溫度函數之重量減少曲線之圖表。

圖 19 係表示對應於 UV 照射能量之丙烯酸酯基雙鍵轉化率之變化的圖表。

圖 20 係表示 UV 照射後之基於光聚合起始劑之分解產物之分佈的圖表。

圖 21 係表示分解產物之生成量相對於未反應光聚合起始劑之殘留量的比率之圖表。

圖 22 係表示單官能聚合物（AM-90G）藉由光起始聚合所獲得之聚合物

之數量平均分子量的圖表。

圖 23 係表示數量平均分子量之預 IR 照射強度依存性之圖表。

圖 24 係表示預 IR 照射對有關耐損傷性之光聚合起始劑濃度的影響之圖表。

圖 25 係表示僅藉由 UV 照射與藉由 IR + UV 照射而硬化後之光硬化性樹脂組成物之反射率之測定結果的圖表。

圖 26 係表示取決於預 IR 照射輸出量所獲得之硬化膜之反射率之變化的圖表。

圖 27 係關於使用圖 9 (實施例 5) 之光硬化性樹脂組成物，於 UV 照射後進行 IR 照射之情形時之測試結果，以 IR 照射強度作為參數而顯示 UV 照射時間與 UV 輸出之關係之圖表，(A) 為測試結果之標繪圖，(B) 為基於標繪圖而劃定對應於各 IR 照射強度之區域所得之區域圖。

圖 28 係表示於改變自 UV 照射至 IR 照射之時間之情形時藉由 IR 照射之後硬化之顯現狀態之測試結果的表。

圖 29 係表示於 UV 照射後進行 IR 照射之情形時之捲曲減輕效果的照片。

圖 30 係表示基於本發明之一實施例所構成之使光硬化性樹脂組成物硬化之裝置之概略圖。

【實施方式】

【0020】 為了檢驗由 IR/UV 混合照射所產生之光硬化性樹脂組成物之硬化特性，使用具有圖 1 所示之基本構成之 IR/UV 混合照射系統 1。照射

系統 1 具有作為沿箭頭 A 方向搬送試樣之搬送機構的寬度 600 mm 之環帶 2。環帶 2 之搬送速度可設定為最低速度(0.5 m/min)與最高速度(200 m/min)之間之任意速度，於本測試中，設定為 1 m/min~200 m/min 之範圍之搬送速度。於環帶 2 之上游側且環帶 2 上方配設有第 1 列 IR 照射裝置 3，於與第 1 列 IR 照射裝置 3 相距 200 mm 之下游側之位置配設有第 2 列 IR 照射裝置 4，且於與第 2 列 IR 照射裝置 4 相距 200 mm 之更下游側之位置配設有 UV 照射裝置 5。該等 IR 照射裝置 3、4 及 UV 照射裝置 5 係以該等可相互交換位置之方式配設，且亦可將其中之至少一個照射裝置卸除。然而，本系統 1 中，鄰接之一對照射裝置間之沿搬送方向 A 之方向之間隔距離維持於 200 mm。

【0021】 第 1 列 IR 照射裝置 3 具有 4 根 IR 燈 3a~3d，該等 4 根 IR 燈係以使該等之長度軸方向沿與搬送方向 A 正交之方向延伸且相互隔開的方式配設。圖示例中，IR 照射裝置 3 具有沿搬送方向 A 之方向之長度為 200 mm 且與搬送方向 A 正交之方向之寬度為 300 mm 的照射開口。圖示例中，各 IR 燈 3a~3d 為額定輸出 1 kW (額定電壓：230 V) 之碳 IR 加熱器，其輸出波長為 1~6 μm 且輸出範圍於 4.2~33.3 W/cm 之範圍內可變。進而，各 IR 燈之長度(發光長)為 300 mm、直徑為 19 mm。

【0022】 第 2 列 IR 照射裝置 4 具有 4 根 IR 燈 4a~4d，且其構成與第 1 列 IR 照射裝置 3 相同。

【0023】 UV 照射裝置 5 具有 1 根 UV 燈 5a，UV 燈 5a 係使其長度軸方向沿與搬送方向 A 正交之方向延伸。圖示例中，UV 照射裝置 5 具有沿搬送方向 A 之方向之長度為 200 mm 且與搬送方向 A 正交之方向之寬度為 250 mm 的照射開口。圖示例中，UV 燈 5a 之輸出波長為 200 nm~450 nm 且輸

出範圍於 84~240 W/cm 之範圍內可變。進而，UV 燈 5a 之長度（發光長）為 250 mm、直徑為 13 mm。

【0024】 再者，於環帶 2 上搬送之試樣（未圖示）與各燈 3a~3d、4a~4d、5a 之間之距離 D 為 53 mm。

【0025】 各 IR 照射裝置 3、4 之照射強度即輸出之設定係以電源（未圖示）之電壓 V 與電流 A 之乘積形式進行設定，另一方面，UV 照射裝置 5 之照射強度即輸出之設定係將其電源（未圖示）之輸出於 35~100%之範圍內以 1%為單位進行設定。圖示例中所使用之各 IR 照射裝置 3、4 之額定最大輸出為 1,000 W，各 IR 燈之有效照射寬度為 300 mm（30 cm），因此其最大輸出為 33.3 W/cm，另一方面，關於其最低輸出，由於可由電源（未圖示）調整之最低值為 125 W，故而用其除以有效照射寬度而算出為 4.17 W/cm（即，約 4.2 W/cm）。圖示例中所使用之 UV 照射裝置 5 之最大輸出（100%輸出）為 240 W/cm，最低輸出為其 35%、即 84 W/cm。

【0026】 IR 及 UV 之各照射時間係由環帶 2 之搬送速度與各 IR/UV 照射裝置 3、4、5 之沿搬送方向 A 之開口長度所決定。即，本測試中，最低搬送速度為 1 m/min，最大搬送速度為 200 m/min，因此最低搬送速度之情形時之第 1 列 IR 照射裝置 3 之 IR 照射時間為 $200 \text{ mm}/1 \text{ m/min} = 20 \text{ cm}/100 \text{ cm}/60 \text{ sec} = 12 \text{ sec}$ （最長 IR 照射時間），另一方面，最大搬送速度之情形時之第 1 列 IR 照射裝置 3 之 IR 照射時間為 $200 \text{ mm}/200 \text{ m/min} = 20 \text{ cm}/20000 \text{ cm}/60 \text{ sec} = 0.06 \text{ sec}$ （最短 IR 照射時間）。第 2 列 IR 照射裝置 4 及 UV 照射裝置 5 各自之沿搬送方向 A 之開口長度為 200 mm，與第 1 列 IR 照射裝置 3 相同，因此該等之 IR 及 UV 照射時間與第 1 列 IR 照射裝置 3 相同。然而，

圖 1 所示之測試系統中配設有 2 台 IR 照射裝置，因此 IR 照射總時間為各 IR 照射裝置之 2 倍。

【0027】 再者，本檢驗中具有預 IR 照射（即，對試樣進行 IR 照射後進行 UV 照射）與後 IR 照射（即，對試樣進行 UV 照射後進行 IR 照射）2 種檢驗模式。並且，於預 IR 照射模式之情形時，最低搬送速度為 1 m/min，但最大搬送速度設定為 40 m/min，因此該情形時之最短 UV 照射時間為 $200 \text{ mm}/40 \text{ m/min} = 20 \text{ cm}/4000 \text{ cm}/60 \text{ sec} = 0.3 \text{ sec}$ ，另一方面，最長 UV 照射時間為 12 sec。另一方面，圖 1 所示之系統中，由於 IR 照射為 UV 照射之 2 倍，故而最短 IR 照射時間為 0.6 sec，且最長 IR 照射時間為 24 sec。

【0028】 其次，對本測試中所使用之試樣進行說明。

【0029】 試樣係採用使用 PET 膜作為支撐體而於該支撐體上形成膜厚 $10 \mu\text{m}$ 之光硬化性樹脂組成物所獲得者。本檢驗中，如上所述，有預 IR 照射模式與後 IR 照射模式兩種檢驗模式，預 IR 照射模式中所使用之支撐體之厚度為 $100 \mu\text{m}$ ，另一方面，後 IR 照射模式中所使用之支撐體之厚度為 $50 \mu\text{m}$ 。PET 支撐體之尺寸為 A4 尺寸，以使該 PET 支撐體之長度軸方向與搬送方向正交之方式載置於環帶 2 上，因此於 210 mm 寬度範圍內進行 IR 及 UV 之照射。

【0030】 關於試樣之製作，使用#14 棒式塗佈機於 PET 支撐體上塗佈光硬化性樹脂組成物溶液，繼而進行加熱處理，即，於 60°C 之溫度下進行 1 分鐘之烘箱乾燥，而自該溶液去除溶劑等揮發性成分。再者，作為該情形時之加熱處理，當然亦可藉由 IR 照射、熱風吹送、電加熱器等進行。如此，本檢驗中所使用之試樣係於 PET 支撐體上塗佈光硬化性樹脂組成物溶液

後，進行加熱處理將溶劑等揮發性成分實質上去除而充分乾燥，而於該支撐體上形成厚度 10 μm 之由光硬化性樹脂組成物所構成之膜者。作為試樣，使用不同種類之光硬化性樹脂組成物進行製作，大致分為光自由基硬化系與光陽離子硬化系。本檢驗中所使用之特定之光硬化性樹脂組成物如下所述。

【0031】 1.光自由基硬化系

(1) 聚酯丙烯酸酯系

作為光硬化性樹脂組成物，使三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPTA：東亞合成製造，ARONIX M-309）100 重量份、作為光聚合起始劑之 1-羥基-環己基-苯基-酮（BASF 公司製造，Irgacure184）5 重量份溶解於甲基乙基酮 105 重量份而製備 50%固體成分溶液。

【0032】 (2) 丙烯酸胺酯系（含有聚酯丙烯酸酯（TMPTA）作為反應性單體之丙烯酸胺酯系樹脂）

使丙烯酸胺酯（BASF 公司製造，Laromer LR9029）60 重量份、TMTPA 40 重量份、作為光聚合起始劑之 Irgacure184 5 重量份溶解於 MEK 105 重量份而製備 50%固體成分溶液。

【0033】 (3) 環氧丙烯酸酯系（含有聚酯丙烯酸酯（TMPTA）作為反應性單體之環氧丙烯酸酯系樹脂）

使環氧丙烯酸酯（Nagase chemteX 公司製造，DENACOL DA722）60 重量份、TMPTA 40 重量份、光聚合起始劑 Irgacure184 5 重量份溶解於 MEK 105 重量份而製備 50%固體成分溶液。

【0034】 2.光陽離子硬化系

作為光硬化性樹脂組成物，使 4 官能山梨糖醇環氧丙醚(Nagase chemteX 公司製造，DENACOL EX612) 60 重量份、2 官能環氧環己基甲基-環氧環己烷羧酸酯（脂環式環氧樹脂：Dow Chemical 公司製造之 Cyracure UVR6110）40 重量份、作為光聚合起始劑之 50%烯丙基銻六氟磷酸酯/鹽（溶劑稀釋品）8 重量份溶解於甲基乙基酮（MEK）104 重量份而製備 50%固體成分溶液。

【0035】 其次，使用圖 1 之 IR/UV 混合照射系統，對檢驗光硬化性樹脂組成物藉由於 UV 照射前進行 IR 照射所產生之硬化特性的檢驗方法加以說明。首先，於圖 1 之系統中，對載置於環帶 2 上之被搬送試樣（未圖示）最先進行 IR 照射，繼而進行 UV 照射，因此檢驗模式為上述預 IR 照射模式。再者，圖 1 之系統中配設有 2 台 IR 照射裝置 3 及 4，但 IR 照射裝置當然可配設任意台數。

【0036】 本檢驗方法中，首先，與進行通常 UV 硬化之情形同樣地，對至少 1 個試樣不進行 IR 照射而僅進行 UV 照射而使試樣之光硬化性樹脂組成物硬化，將其作為用作比較之對照物（UV 硬化樣品）。其次，對至少另一個試樣最先進行 IR 照射，繼而進行 UV 照射而使試樣之光硬化性樹脂組成物硬化（IR + UV 硬化樣品）。其次，對 UV 硬化樣品與 IR + UV 硬化樣品進行耐損傷性試驗，比較兩者之損傷程度。作為耐損傷性試驗，人工作業及/或使用磨耗試驗機（新東科學股份有限公司製造），使鋼絲絨（Bonstar#0000）以荷重 500 g/9 cm²於試樣上之經硬化之光硬化性樹脂組成物表面上往返 10 次，目視觀察及/或使用霧度測定器（JASCO International 公司製造）測定該表面上之損傷性。為了比較耐損傷性，對 UV 硬化樣品與 IR + UV 硬化樣品進行相同 UV 照射輸出及 UV 照射時間之曝射。

【0037】 圖 2 係表示進行過耐損傷性試驗之 UV 硬化樣品與 IR+UV 硬化樣品之一比較例的照片。圖 2 之例所對應之 UV 照射條件係 UV 輸出為 240 W/cm、UV 照射時間為 1.2 秒，且 IR 照射條件係 IR 輸出為 33.3 W/cm、IR 照射時間為 1.2 秒，自 IR 照射至 UV 照射之經過時間為 1.2 秒。圖 2 之左側之樣品為 UV 硬化樣品，右側之樣品為 IR+UV 硬化樣品。根據圖 2 之照片可知，未進行預 IR 照射之左側之 UV 硬化樣品之表面於耐損傷性試驗中產生白濁而頗受損傷，另一方面，進行過預 IR 照射之右側之 IR+UV 硬化樣品之表面未於耐損傷性試驗中受到實質可見之損傷。

【0038】 其次，詳細地說明對上述各種光硬化性樹脂組成物分別所進行之耐損傷性試驗之結果。

實施例 1

【0039】 將使用上述光自由基硬化系中之聚酯丙烯酸酯系作為光硬化性樹脂組成物之情形時之結果示於圖 3。圖 3 (A) 係將測試結果進行標繪所獲得者，圖 3 (B) 係基於圖 3 (A) 之標繪所製作之區域圖。

【0040】 該測試中，於將 IR 照射裝置 3 及 4 之 IR 輸出設定為 0、4.2 W/cm、8.4 W/cm、16.7 W/cm、33.3 W/cm 中之任一值之狀態下，使載置有試樣之環帶 2 之搬送速度自 1 m/min 向 40 m/min 依序階段性地變化，使 UV 照射時間於 0.3 秒~12 秒之間階段性地變化而進行硬化處理。因此，圖 3 (A) 中，以 IR 輸出作為參數，將硬化處理之結果標繪於縱軸為 UV 輸出(W/cm)、橫軸為 UV 照射時間(sec)之圖表中。圖 3 (B) 中，將圖 3 (A) 之標繪中之同一測試條件所對應之測試結果加以連結而顯示光硬化性樹脂組成物藉由 UV 照射而表現出適宜耐損傷性之區域。

【0041】 首先，圖 3 (B) 之圖表中，無預 IR 照射 (即，僅藉由先前技術之 UV 照射所進行之硬化處理) 之情形所對應之表現出適宜耐損傷性之區域顯示 UV 輸出必須為約 95 W/cm 以上，且顯示於 95 W/cm 之情形時 UV 照射時間必須為 5 秒以上。此次測試條件中之 UV 輸出之最大值為 240 W/cm，該情形時之 UV 照射時間為 2 秒，由於隨著 UV 輸出之增加，其所對應之最短 UV 照射時間逐漸減小，故而推測於使用超過 240 W/cm 之 UV 輸出之情形時，UV 照射時間短於 2 秒。

【0042】 另一方面，顯示於將預 IR 照射設定為最小輸出之 4.2 W/cm 之情形時，上述 UV 輸出為低於 95 W/cm 之 84 W/cm 時亦表現出適宜耐損傷性，顯示該 UV 輸出時之 UV 照射時間必須為約 2.2 秒以上。再者，84 W/cm 僅為本系統 1 之 UV 照射裝置 5 可產生之最低輸出，推測即便為低於此之 UV 輸出，藉由進行預 IR 照射而亦表現出適宜耐損傷性，但推測該情形時所需之最短 UV 照射時間相對變長。

【0043】 進而，圖 3 (B) 中顯示，隨著使 IR 照射輸出階段性地增加，獲得適宜耐損傷性之區域逐漸向更短 UV 照射時間之方向推移。顯示尤其於 IR 輸出為最大之 33.3 W/cm 之情形時，最低 UV 輸出即 84 W/cm 時所需之最短 UV 照射時間為約 1 秒，另一方面，最大 UV 照射輸出即 240 W/cm 時所需之最短 UV 照射時間為 0.3 秒。

【0044】 基於以上情況可知，根據本發明，對光硬化性樹脂組成物於 UV 照射前進行 IR 照射，藉此，藉由對該光硬化性樹脂組成物進行 UV 照射時間短於僅藉由 UV 照射使該光硬化性樹脂組成物達到規定硬化度所需之 UV 照射時間的 UV 照射，而實現該規定硬化度以上之硬化度。該規定硬

化度，意指該光硬化性樹脂組成物之表面之耐損傷性達到適宜程度，例如於對硬化處理後之光硬化性樹脂組成物之表面以人工作業方式或利用磨耗試驗機進行耐損傷性試驗之情形時，意指可目視確認該表面上未受損傷及/或利用霧度試驗機測定霧度值之情形時獲得所需之霧度測定值(%)。再者，圖 3 (B) 中之所謂僅藉由 UV 照射而表現出耐損傷性之區域，係對僅藉由 UV 照射而經硬化處理之試樣進行耐損傷性試驗之情形時可由目視確認未受損傷之區域，若與進行預 IR 照射而經硬化處理之試樣相比，則於受損傷或未受損傷之方面大致相同，但感覺到進行過預 IR 照射之情形時之經硬化處理之試樣表面之光滑性更高且用鋼絲絨擦拭時表面阻力更低而有更容易滑動之傾向。因此，認為圖 3 (B) 中之僅藉由 UV 照射而表現出耐損傷性之區域儘管於僅 UV 照射之硬化使得試樣表面免受損傷之方面係與進行過預 IR 照射之情形時之試樣評價相同，但實際上於進行過預 IR 照射之情形時試樣之硬化度進一步提高。

【0045】 因此，根據本發明，藉由於 UV 照射之前進行 IR 照射，實現了利用於僅 UV 照射時無可能性之更短 UV 照射時間內之 UV 照射而使光硬化性樹脂組成物適度硬化。即，可更快速地進行光硬化性樹脂組成物之硬化處理，且可使硬化度進一步提高。

【0046】 其次，如圖 4 所示，將圖 1 之系統 1 中之第 2 列 IR 照射裝置 4 維持於非作動狀態，僅使用第 1 列 IR 照射裝置 3 及距此 600 mm 之 UV 照射裝置 5 進行試樣硬化處理。於 IR 輸出維持於 33.3 W/cm 且 UV 輸出維持於 84 W/cm 之狀態下，逐漸改變搬送速度，並改變自 IR 照射裝置 3 至 UV 照射裝置 5 之經過時間，檢驗於 IR 照射後經過多長時間應進行 UV 照射。

將其結果示於圖 5。由該結果可知，應於進行 IR 照射後之 14 秒以內進行 UV 照射。再者，考慮到圖 3 所示之結果，推測因 IR 輸出及 UV 輸出量之變化所產生之影響可忽略不計。

實施例 2

【0047】 將使用上述光自由基硬化系中之丙烯酸胺酯系作為光硬化性樹脂組成物之情形時之結果示於圖 6。該情形時亦使用圖 1 之混合系統進行硬化處理。圖 6 (A) 係將測試結果進行標繪所獲得者，圖 6 (B) 係基於圖 6 (A) 之標繪所製作之區域圖。由圖 6 之圖表可知，整體而言，該情形時亦表現出與實施例 1 之情形相同之硬化傾向。

【0048】 然而，顯示出不同於實施例 1 之情形，於該實施例中，於無預 IR 照射之情形時，本檢驗中所使用之 UV 照射之最低輸出即 84 W/cm 時亦表現出耐損傷性，該情形時之 UV 照射時間之最小值為 2 秒。並且顯示，藉由進行預 IR 照射而表現出耐損傷性所需之最短 UV 照射時間與未進行預 IR 照射之情形相比更短。例如於此次測試所使用之最大 IR 輸出為 33.3 W/cm 之情形時，UV 輸出為最小之 84 W/cm 時所需之最小限度之 UV 照射時間為 1.2 秒，且 UV 輸出為最大之 240 W/cm 時所需之最小限度之 UV 照射時間為 0.4 秒（無預 IR 照射之情形時為 0.6 秒）。

【0049】 因此，由圖 6 之圖表可知，於實施例 2 之情形時亦可藉由進行預 IR 照射而縮短 UV 照射時間，其結果可使處理速度實現快速化。

【0050】 再者，需注意上述 IR 輸出及 UV 輸出之最小值及最大值為此次檢驗中所使用之圖 1 之混合系統中之最小值及最大值，並非藉由本發明之混合硬化處理而表現出耐損傷性所需之最小值及最大值。推測即便於

超出此次檢驗中所使用之 IR 輸出及 UV 輸出之最小值及最大值的輸出範圍內亦可發揮本發明之作用效果。此言並非僅限於本實施例而亦可推及其他實施例。

實施例 3

【0051】 將使用上述光自由基硬化系中之環氧丙烯酸酯系作為光硬化性樹脂組成物之情形時之結果示於圖 7。該情形時亦使用圖 1 之混合系統進行硬化處理。圖 7 (A) 係將測試結果進行標繪所獲得者，圖 7 (B) 係基於圖 7 (A) 之標繪所製作之區域圖。由圖 7 之圖表可知，整體而言，該情形時亦表現出與實施例 1 及 2 之情形相同之硬化傾向。

【0052】 然而，顯示出與實施例 2 之情形相比，於該實施例中，於無預 IR 照射之情形時，即便於本檢驗中所使用之 UV 照射之最低輸出即 84 W/cm 時，表現出耐損傷性之 UV 照射時間之最小值亦更短為 1.2 秒（實施例 2 中為 2 秒）。並且顯示，UV 輸出為最大值即 240 W/cm 以下時，藉由進行預 IR 照射而表現出耐損傷性所需之最短 UV 照射時間與未進行預 IR 照射之情形相比更短。例如於此次測試所使用之最大 IR 輸出為 33.3 W/cm 之情形時，UV 輸出為最小之 84 W/cm 時所需之最小限度之 UV 照射時間為 0.6 秒（實施例 2 中為 1.2 秒），且 UV 輸出為最大之 240 W/cm 時所需之最小限度之 UV 照射時間為 0.2 秒（實施例 2 中為 0.4 秒）。然而，於 UV 輸出之最大值即 240 W/cm 時，無論未進行預 IR 照射之情形或進行預 IR 照射之情形，表現出耐損傷性所需之最低限度之 UV 照射時間大致相同（約 0.2 秒）。此處應注意，如上所述，於僅為簡單之未受損傷或受損傷之耐損傷性之比較中，無論未進行預 IR 照射之情形或進行預 IR 照射之情形，其等之最短 UV

照射時間相同(0.2 秒)，但進行預 IR 照射之情形與未進行預 IR 照射之情形相比可獲得更良好之硬化度。

【0053】 因此，由圖 7 之圖表可知，於實施例 3 之情形時亦可藉由進行預 IR 照射而縮短 UV 照射時間，其結果可使處理速度實現快速化。

實施例 4

【0054】 該情形時使用上述實施例 1 之光自由基硬化系中之聚酯丙烯酸酯系作為光硬化性樹脂組成物，但使用 Lucirin TPO（三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷（BASF 公司製造，Lucirin TPO））代替 Irgacure184 作為光聚合起始劑，將該情形時之結果示於圖 8。圖 8（A）係將測試結果進行標繪所獲得者，圖 8（B）係基於圖 8（A）之標繪所製作之區域圖。

【0055】 若將圖 8 之圖表與實施例 1 之圖 3 之圖表進行比較，則可知即便於光聚合起始劑不同之情形時，整體而言，亦可同樣地藉由預 IR 照射而獲得耐損傷性之改善。然而，由圖 8 之圖表可知，與實施例 1 相比，於實施例 4 中，未進行預 IR 照射之情形（即，僅 UV 照射）時，表現出耐損傷性所需之最低限度之 UV 照射時間更長且需要更大之 UV 輸出。即，於未進行預 IR 照射之情形時，本檢驗中之最低輸出 84 W/cm 時，即便進行本檢驗中之最長 UV 照射時間即 12 秒之 UV 照射，亦未表現出耐損傷性。對應於本檢驗中之最長 UV 照射時間即 12 秒之 UV 照射，UV 輸出為 120 W/cm 以上之情形時可見表現出耐損傷性。進而，於未進行預 IR 照射之情形時，即便本檢驗中之最大 UV 輸出（240 W/cm）時所需之最低限度之 UV 照射時間亦為 4 秒（實施例 1 中約 2 秒）。

【0056】 另一方面，於該實施例 4 中，藉由進行預 IR 照射而表現出

耐損傷性所需之最短 UV 照射時間顯著縮短。例如顯示於 IR 輸出為本檢驗中之最小值即 8.4 W/cm 之情形時，為了表現出耐損傷性，UV 輸出需為約 95 W/cm 以上，且於 UV 輸出為約 95 W/cm 之情形時，表現出耐損傷性所需之最小限度之 UV 照射時間縮短至 2.4 秒，另一方面，於最大 UV 輸出即 240 W/cm 時縮短至 1.5 秒。進而，於 IR 輸出為本檢驗中之最大值即 33.3 W/cm 之情形時，UV 輸出為 84 W/cm 時縮短至 1.2 秒，另一方面，UV 輸出為 240 W/cm 時縮短至 0.6 秒。因此，可知與實施例 1 相比，於實施例 4 中，基於本發明之藉由預 IR 照射而縮短最低限度所需之 UV 照射時間之效果更大。

實施例 5

【0057】 將使用上述光陽離子硬化系作為光硬化性樹脂組成物之情形時之結果示於圖 9。圖 9 (A) 係將測試結果進行標繪所獲得者，圖 9 (B) 係基於圖 9 (A) 之標繪所製作之區域圖。該情形時亦使用圖 1 之混合系統進行硬化處理。由圖 9 之圖表可知，整體而言，該情形時亦表現出與實施例 1 之情形相同之硬化傾向。

【0058】 然而，顯示出不同於實施例 1 之情形，於該實施例中，於無預 IR 照射之情形時，本檢驗中所使用之 UV 照射之最低輸出即 84 W/cm 時亦表現出耐損傷性，該情形時之 UV 照射時間之最小值為 1.2 秒，且 UV 照射之最大輸出即 240 W/cm 時所需之最低限度之 UV 照射時間為 0.3 秒。另一方面，顯示藉由進行預 IR 照射而表現出耐損傷性所需之最短 UV 照射時間與未進行預 IR 照射之情形相比更短。例如於此次測試所使用之最大 IR 輸出為 33.3 W/cm 之情形時，UV 輸出為最小之 84 W/cm 時所需之最小限度之 UV 照射時間為 0.2 秒，且 UV 輸出為最大之 240 W/cm 時所需之最小限度

之 UV 照射時間為 0.12 秒。

【0059】 因此，由圖 9 之圖表可知，於實施例 5 之情形時亦可藉由進行預 IR 照射而縮短 UV 照射時間，其結果可使處理速度實現快速化。

【0060】 如上所述，UV 硬化反應係由光聚合起始劑所引起之三維交聯反應，交聯網狀結構係藉由經 UV 照射自光聚合起始劑生成之聚合起始活性種（聚合起始點）進行增長反應而形成。因此，例如於使用 3 官能聚酯丙烯酸酯（TMPTA）作為硬化樹脂之光自由基硬化系之情形時，TMPTA 之丙烯酸基經由自由基連鎖地加成聚合而進行硬化反應。因此，硬化膜之交聯密度取決於藉由 UV 照射所生成之聚合起始點之數量、以及 TMPTA 之丙烯酸基雙鍵之反應率。另一方面，於光陽離子硬化系之情形時，藉由環氧基之開環聚合而進行硬化反應。

【0061】 另外，硬化膜之耐損傷性取決於膜表面之交聯密度，因此於藉由 UV 照射前之 IR 照射而表現出耐損傷性之優越性之情形時，應研究藉由 IR 照射所產生之聚合起始種之量（即，藉由 UV 照射之光聚合起始劑分解效率）及丙烯酸基反應率之變化。

【0062】 因此，依據傅立葉變換型紅外分光法（FTIR）測定 UV 照射後之丙烯酸基殘留雙鍵量，觀察預 IR 照射對丙烯酸基雙鍵轉化率（反應率）之影響，將其結果示於圖 10。圖 10 中顯示 UV 照射前後之 IR 吸收光譜之變化，顯示（1）UV 照射前之光譜、（2）僅藉由 UV 照射（輸出 240 W/cm，照射時間 1.2 秒）所獲得之光譜、（3）藉由預 IR 照射（輸出 33.3 W/cm，照射時間 1.2 秒）及 UV 照射（輸出 240 W/cm，照射時間 1.2 秒，自預 IR 照射經過 1.2 秒）所獲得之光譜。如圖 10 所示，基於丙烯酸基 C-H 變形振動之

吸收係存在於 810 cm^{-1} 附近，隨著 UV 照射下硬化之進行，該波數區域之吸收減小。關於該減小量（吸收波峰面積），採用不受 UV 照射影響之 1740 cm^{-1} 附近之吸收作為內部基準而將其定量化，算出反應率。再者，IR 及 UV 各自之輸出係設定為 33.3 W/cm 及 240 W/cm ，對應於各能量線之照射時間而求出雙鍵轉化率。將所獲得之丙烯酸基雙鍵之轉化率（丙烯酸基之反應率）之結果示於圖 11。由圖 11 之表可知，藉由於 UV 照射前進行 IR 照射，觀察到顯著之雙鍵轉化率之增加傾向，丙烯酸基之反應率上升。

【0063】 其次，為了確認藉由於 UV 照射前進行 IR 照射而與僅 UV 照射之情形相比光聚合起始劑之分解效率（自由基生成效率）增大之情況，進行硬化膜之 GC-MS（氣相層析質譜分析）。如圖 12 所示，上述實施例中作為光聚合起始劑所使用之 Irgacure184 於 UV 照射下引起裂解反應而生成自由基，未參與聚合起始之自由基成為各種分解產物。該等分解產物中之環己酮（Cyclohexanone）或苯甲醛（Benzaldehyde）易氣化而多自硬化膜中脫離，但苯甲酸（Benzoic Acid）不易氣化而殘存於硬化膜中。因此，藉由比較硬化膜中所殘存之未反應之 Irgacure184 與來自分解產物之副產物即苯甲酸的比率，可判斷分解效率之大小。其原因在於：如果光聚合起始劑之分解效率相同，則該比率應為一定值。

【0064】 圖 13 中顯示對含 5% 之 Irgacure184 之 TMPTA 進行 UV 照射（輸出 240 W/cm ，照射時間 1.2 秒）所獲得之硬化膜（圖中虛線）、與對同樣品於 UV 照射前進行 IR 照射（輸出 33.3 W/cm ，照射時間 1.2 秒）所獲得之硬化膜（圖中實線）所對應之 GC-MS 測定結果。光聚合起始劑之分解量原本取決於光聚合起始劑所吸收之能量之量，於相同之 UV 照射條件（該

情形時：輸出 240 W/cm，1.2 秒）下應為一定，但藉由於 UV 照射前進行 IR 照射，光聚合起始劑之分解產物即環己酮、苯甲醛、苯甲酸之生成量增加（即，信號之面積增大）。若比較苯甲酸與未反應殘留光聚合起始劑之量比，則可知藉由於 UV 照射前進行 IR 照射，未反應殘留光聚合起始劑之量減少，苯甲酸之生成量增加。因此，由此可知，藉由於 UV 照射前進行 IR 照射，光聚合起始劑之分解效率提昇。

【0065】 如圖 13 所示，藉由於 UV 照射前進行 IR 照射，Irgacure184 之分解效率提昇，但該光聚合起始劑之分解效率之提昇會對後續引起之丙烯酸基之聚合產生何種影響，對此於以下說明相關調查結果。

【0066】 通常之 UV 硬化反應所使用之 TMPTA 等多官能丙烯酸酯中藉由 UV 照射而發生交聯反應，硬化膜不溶於溶劑，因此難以利用層析儀等分析器對產物進行分析。因此，若使用如圖 14 所示之丙烯酸苄酯之類的單官能單體進行光起始聚合，則隨著聚合進行而獲得可溶於溶劑之鏈狀聚合物。利用此種性質，對含 5% 之 Irgacure184 之丙烯酸苄酯進行 UV 照射，藉由 GPC（Gel Permeation Chromatography，即凝膠滲透層析法）分析所獲得之生成聚合物。作為一例，將於 UV 輸出 240 W/cm、照射時間 1.2 秒之條件下所獲得之產物之層析圖示於圖 15。於 UV 照射前進行 IR 照射之情形時之 IR 照射條件為輸出 33.3 W/cm、照射時間 2.4 秒。由該圖可知，藉由於 UV 照射前進行 IR 照射，生成聚合物之波峰向高分子量側移動。

【0067】 關於將 UV 輸出固定於 240 W/cm，UV 照射前進行 IR（輸出：33.3 W/cm）照射之情形時與未進行 IR 照射之情形時對應於 UV 照射時間之自單體向聚合物之轉化率之變化，根據圖 15 之層析圖上之殘存單體及生成

聚合物之面積值而算出。將如此所獲得之結果示於圖 16。由該圖可知，藉由 UV 照射前進行 IR 照射，自單體向聚合物之轉化率上升。由此表明與藉由 UV 照射前進行 IR 照射而透過 GC-MS 測定所觀察到之 Irgacure184 之分解效率提昇之事實、或透過 FTIR 所觀察到之丙烯醯基之轉化率上升之事實為無矛盾之結果。

【0068】 進行 0.6 秒及 1.2 秒之 UV 照射，所獲得之聚合物之藉由 GPC 分析所得出之結果示於圖 17。由該結果可知，藉由 UV 照射前進行 IR 照射，由以下之式 (1) 及 (2) 所定義之數量平均分子量、重量平均分子量兩者均較僅 UV 照射之情形有所增加。通常，若光聚合起始劑之分解效率提昇，所生成之聚合起始自由基濃度增大，則理論上數量平均分子量、重量平均分子量兩者均降低。然而，可知於本發明中，該等兩者均增加，且以 M_w/M_n 所定義之分子量分佈與僅 UV 照射之情形幾乎無異。由此推測，藉由 UV 照射前進行 IR 照射，雖然聚合機制無變化，但不僅光聚合起始劑且單體亦受到活化，聚合速度於整體上獲得提昇。

【0069】 數量平均分子量 $M_n = \text{系中之總重量} / \text{系中之分子數} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$ (1)

重量平均分子量 $M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$ (2)

再者， M_i ：各分子 i 之分子量

N_i ：分子量 M_i 之分子 i 之個數

參照以上之圖 10 至 17，關於藉由 UV 照射前進行 IR 照射而光硬化性樹脂組成物之硬化反應得以提高之情況，基於實測值，於原理上進行說明。即，首先，(1) 參照圖 10 及 11，FTIR 測定中顯示丙烯醯基之轉化率上

升，其次，(2) 參照圖 12 及 13，GC-MS 測定中顯示 Irgacure184 之分解效率提昇，進而，(3) 參照圖 14 至 16，GPC 測定中顯示自單體向聚合物之轉化率上升。基於該等 3 種測定方法所得出之測定結果均表明藉由於 UV 照射前進行 IR 照射而與僅 UV 照射時相比硬化反應提高，然該等測定時作為光聚合起始劑均僅使用 Irgacure184。於對光硬化性樹脂組成物之光硬化反應進行定量觀測之情形時，不僅光硬化性樹脂組成物且尤其光聚合起始劑亦遇熱穩定較為重要。其原因在於：若光硬化性樹脂組成物或光聚合起始劑因 UV 照射時產生之熱而昇華或蒸發，則存在光硬化反應之定量測定變得不準確之情況。例如，作為其他光聚合起始劑而有 Irgacure127 (BASF 公司製造，化合物名：2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮)，已知其昇華性低於 Irgacure184。即，如作為溫度函數之表現重量減少曲線特性之圖 18 所示，Irgacure127 與 Irgacure184 相比昇華溫度更高，因此認為因 UV 照射時之放熱而昇華之可能性亦較低，其結果於藉由 UV 照射之硬化反應中其濃度發生變化之可能性亦更低。

【0070】 基於以上觀點，為了更準確地瞭解光硬化反應，使用 Irgacure127 作為光聚合起始劑而進行上述 3 種測定，進而，作為光硬化性樹脂組成物，亦使用因 UV 照射時之熱所導致之重量減輕較小者再次進行測定，即，(1) 之基於 FTIR 測定方法之丙烯醯基之雙鍵轉化率之測定時使用聚酯丙烯酸酯 M-8100 (東亞合成公司製造)，(2) 之基於 GC-MS 測定方法之 Irgacure127 之光分解效率之測定時使用環己烷二甲醇單丙烯酸酯 (日本化成公司製造)，且 (3) 之基於 GPC 測定方法之聚合物之分子量測定時使用甲氧基聚乙二醇 (#400) 單丙烯酸酯 (AM-90G) (新中村化學公司製造)。

【0071】 再者，該等測定中所使用之試樣基本上係基於上述試樣之製作方法所製作者。即，各試樣係於 A4 尺寸且厚度 100 μm 之 PET 膜之支撐體上塗佈光硬化性樹脂組成物所獲得者。其中，所塗佈之光硬化性樹脂組成物之厚度如下：(1) FRIT 測定及 (3) GPC 測定之情形時設為 10 μm ，(2) GC-MS 測定之情形時設為 5 μm 。

【0072】 其次，於以下說明該等使用新物質之情形時之測定結果。

【0073】 (1) 藉由 FTIR 之丙烯醯基雙鍵之反應率之測定

於該情形時，將含 5% 之 Irgacure127 之聚酯丙烯酸酯 M-8100 (東亞合成公司製造) 以 10 μm 之厚度塗佈於 PET 膜支撐體上而製作多個試樣。針對該等試樣，使用上述 IR-UV 混合硬化系統，於將 IR 照射量設為恆定 (IR 輸出：33 W/cm，IR 照射時間：1.2 秒) 之狀態下，藉由改變 UV 燈之輸出而改變對各試樣之 UV 照射量，使各試樣進行 UV 硬化，確定各情形時之丙烯醯基之雙鍵轉化率。將所獲得之作為 UV 照射能量函數之表現丙烯醯基雙鍵轉化率之變化之曲線示於圖 19。再者，圖 19 中，如「UV-Top」及「IRUV-Top」般所謂「Top」係塗佈層之表面側，對自表面至塗佈層內 2 μm 深度之表面側部分進行平均化所得之資料，另一方面，如「UV-Bottom」及「IRUV-Bottom」般所謂「Bottom」係塗佈層與 PET 膜支撐體之間之塗佈層之底面側，對自底面至塗佈層內 2 μm 深度之底面部分進行平均化所得資料。進而，所謂「UV」係無預 IR 照射即僅 UV 照射之情形時之資料，另一方面，所謂「IRUV」係於進行預 IR 照射後進行 UV 照射之情形時之資料。由該結果可知，整體而言，藉由進行預 IR 照射而丙烯醯基之雙鍵轉化率增大。並且可知，與未進行預 IR 照射之情形相比，進行預 IR 照射之情形時之反應率對應於同量之

UV 照射能量而增大約 10%以上。

【0074】 (2) 藉由 GC-MS 之光聚合起始劑之分解效率之測定

GC-MS (氣相層析質譜分析) 中, 首先, 使應檢測物質氣化, 使用層析法進行成分分離 (所謂氣相層析法 (GC))。繼而, 對經 GC 而分離之各單一成分測定質譜 (MS), 根據分子量或裂解模式之資訊等鑑定成分。藉由上述 GC-MS 法, 對經 UV 照射而硬化之硬化物進行測定, 檢驗光聚合起始劑之分解效率 (聚合起始活性種生成效率) 會因於 UV 照射前進行預 IR 照射而產生何種變化。與上述 Irgacure184 之情形時同樣地, 本檢驗中所使用之 Irgacure127 亦於 UV 照射下發生裂解反應而生成自由基, 未參與藉由 UV 照射之硬化反應中之聚合起始的自由基成為各種分解產物而殘存於硬化膜即聚合物中。於該情形時, 藉由比較硬化膜中所殘存之未反應 Irgacure127 與分解產物之比率, 可判斷作為光聚合起始劑之 Irgacure127 之分解效率是否因預 IR 照射而有所增大。其原因在於: 如果進行預 IR 照射之情形與未進行預 IR 照射之情形兩者之 Irgacure127 之分解效率相同, 則該比率應保持為一定值。

【0075】 於該情形時, 將含 50% 之 Irgacure127 之環己烷二甲醇單丙烯酸酯 (日本化成公司製造) 以 5 μ m 之厚度塗佈於 PET 膜支撐體上而製作多個試樣。再者, 於該情形時, 環己烷二甲醇單丙烯酸酯係作為用以對 Irgacure127 進行 UV 照射之溶解場即支撐體而使用。針對該等試樣, 使用上述 IR-UV 混合硬化系統, 對不進行預 IR 照射而僅進行 UV 照射 (輸出: 240 W/cm, 照射時間: 0.6 秒) 使塗佈膜硬化之情形時所獲得之硬化膜、與進行預 IR 照射 (輸出: 33.3 W/cm, 照射時間: 1.2 秒) 後於相同條件下進行 UV

照射使塗佈膜硬化之情形時所獲得之硬化膜分別進行 GC-MS 測定。將該情形時所獲得之各測定資料示於圖 20，以虛線表示之測定資料為無預 IR 照射即僅進行 UV 照射而硬化之情形，另一方面，以實線表示之測定資料為進行預 IR 照射後進行 UV 照射而硬化之情形。圖 20 中，標註「未反應起始劑」之部分表示 Irgacure127 之未反應殘留量，可知藉由進行預 IR 照射，該未反應殘留量較僅 UV 照射之情形有所減少（即，實線部分之量少於虛線部分）。進而，圖 20 中，以「分解物」形式表示之波峰係由 Irgacure127 於 UV 照射下發生裂解反應而生成之自由基所產生的各種分解產物。另一方面，圖 20 中，橫軸之 10~11 之間之波峰係源自環己烷二甲醇單丙烯酸酯之波峰，與 Irgacure127 之分解物或未反應殘留起始劑無關。另外，光聚合起始劑之分解量原本取決於 UV 照射時之吸收能量，於上述 UV 照射條件（輸出：240 W/cm，照射時間：0.6 秒）下應為一定，但圖 20 之測定結果表示，藉由於 UV 照射前進行預 IR 照射，分解產物之量增加（即，訊號之面積增大）。

【0076】 進而，基於圖 20 之測定資料及不同 UV 照射條件下所獲得之相同之 GC-MS 測定資料，針對各 UV 照射條件下算出未反應殘留光聚合起始劑（Irgacure127）與各種分解產物之間之比率，將其結果示於圖 21。如圖 21 所示，可知未反應殘留光聚合起始劑與分解產物之間之比率因進行預 IR 照射而變高，進而，其間之差值隨著 UV 照射能量增加而變大。因此，由該結果可知，藉由進行預 IR 照射而光聚合起始劑之分解效率提高。

【0077】 （3）藉由 GPC 之分子量測定

於該情形時，將含 2% 之 Irgacure127 之甲氧基聚乙二醇（#400）單丙烯酸酯（AM-90G）（新中村化學公司製造）以 10 μm 之厚度塗佈於 PET 膜支

撐體上而製作多個試樣。針對該等試樣，使用上述 IR-UV 混合硬化系統，於將 IR 照射量設為恆定（IR 輸出：33 W/cm，IR 照射時間：1.2 秒）之狀態下，藉由改變 UV 燈之輸出而改變對各試樣之 UV 照射量，使各試樣進行 UV 硬化，藉由 GPC（凝膠滲透層析法）決定各情形時所獲得之聚合物之分子量。

【0078】 一般而言，藉由 UV 照射之硬化反應中使用多官能單體，但若使用多官能單體，則因交聯反應導致聚合物不溶化，難以進行 GPC 等層析法分析。然而，於使用如 AM-90G 之單官能丙烯酸酯進行光聚合之情形時，未發生交聯反應而能夠獲得可溶於溶劑之線狀聚合物。藉由對如此所生成之聚合物進行分子量分析，可獲得有關聚合物之聚合行為之資訊。因此，如上所述，IR 照射量設為恆定，藉由改變 UV 燈之輸出而改變 UV 照射能量，將所獲得之聚合物之數量平均分子量之變化示於圖 22。再者，數量平均分子量係由式（1）進行定義。該聚合中所生成之高分子之數量取決於藉由 UV 照射所生成之光聚合起始用之活性種之量。即，所生成之光聚合起始用之活性種之量越多，則所生成之高分子之分子數越增加。又，於某一定量之可進行聚合之丙烯酸單體之存在下，理論上若所生成之高分子之分子數變多，則數量平均分子量降低。如圖 22 所示，藉由對 AM-90G 進行 UV 照射所獲得之聚合物之數量平均分子量於達到某程度之前，隨著 UV 照射能量增大而減小，與上述理論研究一致。並且，可知僅藉由 UV 照射所獲得之聚合物（UV）與藉由於預 IR 照射後進行 UV 照射所獲得之聚合物（IR + UV）相比通常具有更大之數量平均分子量。

【0079】 進而，將 UV 照射條件設為恆定（輸出：240 W/cm）而改變

預 IR 照射之輸出之情形時所獲得之聚合物之數量平均分子量之變化示於圖 23。如圖 23 所示，可知若增大預 IR 照射之輸出，則所生成之聚合物之數量平均分子量逐漸減小。

【0080】 由以上 2 個結果可知，於 UV 照射條件為一定之情形時，藉由進行預 IR 照射，硬化膜中之聚合物之數量平均分子量減小。由此暗示藉由進行預 IR 照射，UV 照射時之聚合起始活性種之生成量增加。

【0081】 再者，儘管圖 22 所示之數量平均分子量下降之結果與上述圖 17 所示之數量平均分子量增大之結果相反，但應注意兩者之光起始聚合系之組成不同。即，圖 17 對應於含 5% 之 Irgacure184 之丙烯酸苄酯之組成，另一方面，圖 22 對應於含 2% 之 Irgacure127 之 AM-90G。並且，如上所述，Irgacure127 由於昇華溫度高於 Irgacure184，故而因 IR 照射及 UV 照射中所產生之熱而昇華/揮發之可能性較低，因此認為存在數量平均分子量之測定值下降之區域。

實施例 6

【0082】 如上所述，藉由預 IR 照射而光聚合起始劑之分解效率提高，因此即便減少光硬化性樹脂組成物中所應含有之光聚合起始劑之量，亦有可能表現出與未進行預 IR 照射之情形同等或其以上之耐損傷性。因此，本實施例中，對減少光聚合起始劑之量之情形時之預 IR 照射之效果進行檢驗。具體而言，對含 5% 之 Irgacure184 之 TMPTA 不進行預 IR 照射而僅進行 UV 照射，另一方面，對含 2% 之 Irgacure184 之 TMPTA 進行預 IR 照射（照射輸出 25~33.3 W/cm，照射時間 1.2~14.0 秒）與 UV 照射，分別進行耐損傷性試驗。將其結果示於圖 24。

【0083】 由圖 24 之圖表可知，光聚合起始劑 2%之系中，即便進行預 IR 照射，為了表現出耐損傷性，UV 照射之輸出亦必需為 120 W/cm 以上，120 W/cm 下之 UV 照射時間必需為約 6 秒以上。另一方面，光聚合起始劑 5%之系中，雖未進行預 IR 照射，但於約 90 W/cm 以上時表現出耐損傷性，90 W/cm 下之 UV 照射時間同樣必需為約 6 秒以上。然而，於 UV 輸出為 120 W/cm 以上時，藉由進行預 IR 照射而於較未進行預 IR 照射之情形更短之 UV 照射時間內表現出耐損傷性。例如於此次檢驗中之最大 UV 照射輸出即 240 W/cm 時，藉由進行預 IR 照射而表現出耐損傷性所需之最低限度之 UV 照射時間為 1.2 秒，與未進行預 IR 照射之情形之約 2.5 秒相比明顯變短。如此，即便於減少光聚合起始劑之量之情形時，亦能夠藉由進行預 IR 照射而縮短 UV 照射時間，因此可降低組成物中之光聚合起始劑之濃度，進而，此表示可降低 UV 硬化膜中之殘留未反應光聚合起始劑之濃度。

【0084】 進而，基於藉由預 IR 照射而光聚合起始劑之分解效率提高，可推測硬化膜中之聚合物之交聯密度增大，硬化膜本身之密度增大。因此，為了對此進行驗證，測定硬化膜之反射率，將其結果示於圖 25。如圖 25 所示，對作為試樣之含 5%之 Irgacure184 之 TMPTA 不進行預 IR 照射而僅進行 UV 照射（輸出 240 W/cm，照射時間 1.2 秒），所獲得之硬化膜之反射率之測定結果約為 4.9~5.1 之範圍，另一方面，對相同構成之試樣進行預 IR 照射（輸出 33.3 W/cm，照射時間 1.2 秒）後進行相同之 UV 照射，所獲得之硬化膜之反射率之測定結果約為 5.3~5.5 之範圍。如此表明藉由進行預 IR 照射而硬化膜之反射率增大，由此暗示硬化膜之折射率增大。因此，藉由進行預 IR 照射而硬化膜之密度上升，可認為硬化膜成為更緻密之交聯

狀態。

【0085】 圖 25 中表示，藉由於 UV 照射前以 33.3 W/cm 之輸出進行 1.2 秒之 IR 照射，硬化物之表面之反射率增大，而判斷於本發明中，可藉由調整該預 IR 照射之輸出而控制硬化膜之反射率。即，根據本發明之一實施例，可藉由控制預 IR 照射之 IR 之射線量而製造具有所需值之反射率之硬化膜。圖 26 中表示於如下情形時所獲得之 TMPTA 之硬化物之表面反射率，即，基於本發明之一實施例，將 UV 輸出與照射時間分別固定於 240 W/cm、1.2 秒，亦將預 IR 之照射時間固定於 1.2 秒，僅使預 IR 之輸出於 0~33.3 W/cm 之間變化而進行 UV 照射。該圖表示，藉由 UV 照射所獲得之硬化物之表面反射率以預 IR 照射輸出函數之形式增大。因此，關於該表面反射率，可求出以預 IR 照射之輸出作為從屬變量之近似曲線，如此可利用所決定之近似曲線而明確用以獲得所需值之表面反射率之預 IR 照射之輸出。因此，於如表面反射率之適當化反映到功能上之光學膜等之製造中，可於不變更材料組成之情況下僅藉由對製造步驟上之預 IR 之照射輸出進行調整而容易地將硬化膜表面之反射率設定為所需值。

實施例 7

【0086】 本實施例中發現藉由後 IR 照射（即，於 UV 照射後進行 IR 照射）而獲得獨特效果，因此對此種獨特效果進行檢驗。

【0087】 首先，該後 IR 照射之實施例中之一觀點係藉由後 IR 照射可使光陽離子硬化系之後硬化獲得加速。即，光陽離子硬化系由於起始活性種為酸，故而硬化成長過程之週期較長，UV 照射後亦於較長時間內持續進行硬化反應，因此經常有需要熟化階段之情況。如上所述，可知藉由預 IR

照射而促進硬化反應，因此有可能藉由後 IR 照射亦會促進硬化反應，從而縮短或免除有時於 UV 照射後所需之熟化階段。因此為了對此進行驗證，以下述方式製備試樣。

【0088】 使作為硬化樹脂之 4 官能山梨糖醇環氧丙醚 60 重量份、2 官能環氧環己基甲基-環氧環己烷羧酸酯（脂環式環氧樹脂）40 重量份、作為光聚合起始劑之 50%烯丙基銻六氟磷酸酯/鹽（溶劑稀釋劑）8 重量份溶解於甲基乙基酮（MEK）104 重量份而製備 50%固體成分溶液，形成光硬化性樹脂組成物，將其塗佈於 PET 膜上而製成試樣。再者，該試樣與實施例 5 所使用之光陽離子硬化系中使用之試樣組成相同。

【0089】 使用上述試樣，進行 UV 照射，繼而進行 IR 照射（後 IR 照射），調查藉由後 IR 照射對硬化反應之加速效果，將其結果示於圖 27（A）之圖表。再者，於該情形時，IR 照射輸出設定為 33.3 W/cm。再者，硬化反應之加速效果係基於處理後之試樣表現出耐損傷性所需之 UV 照射時間而進行判定。即，如圖 27（A）所示，UV 照射輸出為 84 W/cm 時所需之最低限度之 UV 照射時間為 4 秒，與未進行後 IR 照射之圖 9 之情形相比明顯縮短。進而，UV 照射輸出為 240 W/cm 時所需之最低限度之 UV 照射時間為 0.06 秒，該情形與未進行後 IR 照射之圖 9 之情形（0.6 秒）相比亦明顯縮短。

【0090】 進而，維持 UV 輸出設定為本檢驗中之最大值即 240 W/cm 之狀態，改變 IR 照射輸出，將針對該情形時之後 IR 照射之硬化反應加速效果的調查結果示於圖 27（B）。該情形時，硬化反應加速效果之判定亦基於處理後之試樣表現出耐損傷性所需之 IR 照射時間。即，如圖 27（B）所示，後 IR 照射之輸出為本檢驗中之最低值即 8.3 W/cm 時表現出耐損傷性所需之

最低限度之 IR 照射時間為 2 秒，進而，後 IR 照射之輸出為本檢驗中之最大值即 33.3 W/cm 時表現出耐損傷性所需之最低限度之 IR 照射時間為 0.06 秒。

【0091】 由上述情況可理解，藉由進行後 IR 照射，可使光陽離子硬化系之後硬化獲得加速。藉此，可縮短表乾時間 (tack free time)，且可縮短熟化時間。再者，於該實施例中針對光陽離子硬化系進行檢驗，但推測關於光陽離子硬化系以外之光硬化性樹脂組成物，於需要熟化階段之情形時藉由後 IR 處理亦可縮短或免除熟化階段。

【0092】 另外，認為由於光陽離子硬化系之活性種之壽命較長，故而進行後 IR 照射之時機可延後至 UV 照射後相當長之時間。因此，針對 UV 照射後何時實施後 IR 照射可獲得後硬化之加速效果進行測試，將其結果示於圖 28。由圖 28 可知，尤其於光陽離子硬化系之情形時，藉由於 UV 照射後之 1 小時以內進行後 IR 照射可獲得後處理之加速效果。再者，圖 28 之結果係關於光陽離子硬化系，但推測關於光陽離子硬化系以外之光硬化性樹脂組成物亦可獲得大致相同之結果。

【0093】 其次，該後 IR 照射之實施例中之第二個觀點係藉由進行後 IR 照射，因 UV 硬化反應所產生之硬化收縮應力得以緩和，從而發揮減輕捲曲或抑制龜裂產生之效果。

【0094】 如上所述，藉由於 UV 照射後之規定時間（光陽離子硬化系之情形時為 1 小時）內進行後 IR 照射可獲得硬化膜之後硬化之加速效果，但關於應力緩和效果，判斷其與自 UV 照射之經過時間無關，藉由於 UV 照射後之任意時間進行後 IR 照射均可發揮應力緩和效果。例如作為發揮應力緩和效果所需之後 IR 照射條件，於 IR 照射輸出為 3.3 W/cm 時所需之最低

限度之 IR 照射時間為 24 秒，且於 33.3 W/cm 時所需之最低限度之 IR 照射時間為 0.3 秒。

【0095】 將藉由 UV 照射後之後 IR 照射而發揮應力緩和效果（尤其是捲曲減輕效果）之具體例之照片示於圖 29。圖 29 中，最左側之照片為表示後 IR 照射後經過 1 分鐘後之狀態的比較例，中間之照片為表示後 IR 照射後經過 5 分鐘後之狀態的比較例，且最右側之照片為表示後 IR 照射後經過 25 分鐘後之狀態的比較例，各比較例中，所謂「UV only」係僅 UV 照射而不進行後 IR 照射之試樣，所謂「IR+UV」係於 UV 照射後進行後 IR 照射之試樣。再者，該實施例之檢驗中所採用之試樣係使用膜厚 50 μm 之 PET 膜作為支撐體，於其上以 10 μm 之膜厚塗佈作為光硬化性樹脂組成物之含 5% 之 Irgacure184 之 TMPTA 而成者。又，UV 照射條件如下：UV 輸出為 240 W/cm，且 UV 照射時間為 1.2 秒，另一方面，後 IR 照射條件如下：IR 輸出為 33.3 W/cm，且 IR 照射時間為 2.4 秒，後 IR 照射係自 UV 照射後經過 2.4 秒後進行。

【0096】 由圖 29 可知，於進行後 IR 照射之情形時，後 IR 照射後隨著時間之經過，因硬化處理所產生之捲曲逐漸減輕。

【0097】 其次，參照圖 30，對基於本發明之一實施例所構成之光硬化性樹脂組成物之硬化裝置 10 進行說明。於送出輥 11 上捲繞有長條狀之基材 12，依序將基材 12 向箭頭所示之搬送方向送出。作為基材 12，例如可使用作為支撐體之 PET 膜。繼而，基材 12 通過塗佈區域 13，於該情形時，塗佈液 14 以規定膜厚塗佈於基材 12 上。作為塗佈液 14，可設為如上所述之含有光硬化性樹脂組成物之 50% 固體成分溶液。繼而，以規定膜厚塗佈有

塗佈液 14 之基材 12 通過乾燥區域（IR 燈、熱風、電加熱器等）15，自該基材 12 上所塗佈之塗佈液中實質性地去除溶劑等揮發性成分而於基材 12 上以充分乾燥之狀態形成具有所需厚度之由光硬化性樹脂組成物所構成之膜。繼而，基材 12 依序通過紅外線照射區域 16、紫外線照射區域 17、紅外線照射區域 18，而使以所需膜厚形成於基材 12 上之光硬化性樹脂組成物進行硬化。紅外線照射區域 16 中配設有規定數量之紅外線加熱器 20，紫外線照射區域 17 中配設有規定數量之紫外線光源 21，紅外線照射區域 18 中配設有規定數量之紅外線加熱器 22。硬化處理後將基材 12 捲取於捲取輥 19 上。再者，紅外線照射區域 16 係為了進行上述預 IR 照射而設置，且紅外線照射區域 18 係為了進行上述後 IR 照射而設置。因此，於進行預 IR 照射與後 IR 照射兩種照射之情形時，使紅外線照射區域 16 及 18 兩者活化，惟於僅實施預 IR 照射及後 IR 照射中之一者之情形時，僅使紅外線照射區域 16 及 18 中之一區域活化。

【0098】 如上所述，本發明之特徵在於：於 UV 照射之前及之後的至少一時段進行 IR 照射，對藉由此種預 IR 照射及後 IR 照射所發揮之獨特效果進行說明。

【0099】 首先，關於藉由預 IR 照射所發揮之獨特效果有如下方面。

【0100】 （1）溶劑歷程之消除

藉由於短時間之高溫加熱下消除溶劑歷程，可實現溶劑乾燥後之材料之最穩定化構形或分散微粒子之最穩定分散狀態。藉此，可期待硬化膜之密接性、柔軟性、平滑性之提高、捲曲之減輕、折射率之增加等。

【0101】 （2）塗佈/印刷歷程之消除

藉由消除於塗佈/印刷時材料中產生之應力之歷程，可期待硬化膜之密接性、柔軟性、平滑性之提高等。

【0102】 (3) 材料黏度之降低

藉由黏度降低而可獲得更高之反應率，可期待硬度（交聯密度）、折射率之提高等。又，亦可期待形成平滑性更高之表面狀態。

【0103】 (4) 促進添加劑等向表面滲移

繼而，關於藉由後 IR 照射所發揮之獨特效果有如下方面。

【0104】 (1) 應力緩和之促進

UV 硬化後藉由短時間之高溫加熱而縮短因交聯反應所產生之應力之緩和時間，因此可期待硬化膜之密接性、柔軟性之改善、捲曲之減輕等。

【0105】 (2) 陽離子硬化系之後硬化速度之加速

藉由後硬化速度之加速，可期待陽離子硬化系之生產性之提高、硬化製程之穩定性之提高等。

【0106】 (3) 光聚合起始劑之分解臭味之減輕

可期待減輕或去除作為 UV 硬化製程中之一問題方面的分解臭味。

【0107】 以上，關於本發明之若干個實施例，對具體構成進行了詳細說明，但本發明當然並不應僅限定於該等具體實施例，可於不脫離本發明之技術範圍之情況下進行各種變形。

【符號說明】

【0108】

1：IR/UV 混合照射系統

- 2：環帶
- 3：第 1 列 IR 照射裝置
- 3a～3d：IR 燈
- 4：第 2 列 IR 照射裝置
- 4a～4d：IR 燈
- 5：UV 照射裝置
- 5a：UV 燈
- 10：硬化裝置
- 11：送出輥
- 12：基材
- 13：塗佈區域
- 14：塗佈液
- 15：乾燥區域
- 16：紅外線照射區域
- 17：紫外線照射區域
- 18：紅外線照射區域
- 19：捲取輥
- 20：紅外線加熱器
- 21：紫外線光源
- 22：紅外線加熱器

申請專利範圍

1. 一種經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法，係對經加熱處理去除揮發成分之光硬化性樹脂組成物於照射紫外線之前或之後的至少一時段進行紅外線照射，並對該光硬化性樹脂組成物進行紫外線照射時間短於僅藉由該紫外線照射使該光硬化性樹脂組成物達到規定硬化度所需之照射時間的紫外線照射，而實現該規定硬化度以上之硬化度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該規定硬化度，係對經硬化之該光硬化性樹脂組成物之表面於規定條件下使用滑擦物品進行滑擦之情形時於該表面未產生損傷之程度的硬化度。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該滑擦物品為鋼絲絨。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該規定條件包括使該滑擦物品以荷重 500 g/cm^2 於該表面上進行規定次數之往返。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中，於進行紫外線照射前進行紅外線照射之情形時，在進行該紅外線照射後之 14 秒以內進行該紫外線照射。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中，於進行紫外線照射後進行紅外線照射之情形時，在進行該紫外線照射後之 1 小時以內進行該紅外線照射。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中，該光硬化性樹脂組成物為光自由基硬化系或光陽離子硬化系中之任一者。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該光自由基硬化系為聚酯丙烯酸酯系、丙烯酸胺酯 (urethane acrylate) 系、環氧丙烯酸酯系中之一者。

9. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中，為了至少縮短熟化階段及/或發揮應力緩和效果，於紫外線照射後進行紅外線照射。
10. 一種光硬化性樹脂組成物之硬化裝置，其具有：
 - 搬送機構，其係沿規定路徑搬送光硬化性樹脂組成物；
 - 驅動機構，其係以任意設定之搬送速度驅動該搬送機構；
 - 加熱機構，其係自該光硬化性樹脂組成物中去除揮發成分；
 - 紫外線照射裝置，其位於該搬送路徑之上方且該加熱機構之下游側，對該光硬化性樹脂組成物照射紫外線；及
 - 至少 1 個紅外線照射裝置，其位於該紫外線照射裝置之上游側及下游側之至少一側且該搬送路徑之上方，對該光硬化性樹脂組成物照射紅外線。
11. 一種經硬化之光硬化性樹脂組成物之製造方法，其係對經加熱處理去除揮發成分之光硬化性樹脂組成物以第 1 輸出量進行紅外線照射，繼而對該光硬化性樹脂組成物進行規定輸出量之紫外線照射而使該光硬化性樹脂組成物硬化，而具有對應於上述第 1 輸出量之值之反射率。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，該第 1 輸出量及與其對應之值之反射率，係基於該光硬化性樹脂組成物之組成而預先決定。
13. 一種光硬化性樹脂組成物，於藉由紫外線照射而硬化之光硬化性樹脂組成物中，其具有較該光硬化性樹脂組成物藉由該紫外線照射而硬化之情形時所具有之反射率更高的反射率。
14. 如申請專利範圍第 13 項之光硬化性樹脂組成物，其係藉由於進行該紫外線照射之前對該光硬化性樹脂組成物進行紅外線照射而獲得該更高

之反射率。

15. 一種光硬化性樹脂組成物之反射率之控制方法，控制光硬化性樹脂組成物於藉由紫外線照射而硬化時之反射率，該方法包含下述各步驟：

對該光硬化性樹脂組成物照射紅外線；

繼而，對該光硬化性樹脂組成物照射紫外線而使該光硬化性樹脂組成物硬化；且

藉由該紅外線之照射量而可變性地控制經硬化之該光硬化性樹脂組成物之反射率。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中，藉由於該紫外線照射之前進行該紅外線照射而使上述反射率與未進行該紅外線照射之情形時相比進一步增大。

圖式

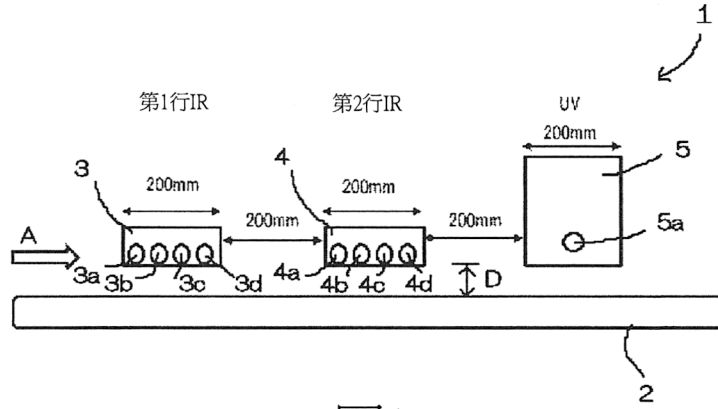


圖1

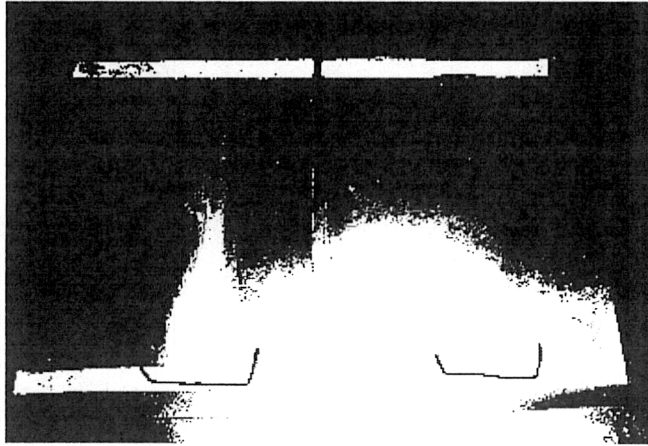


圖2

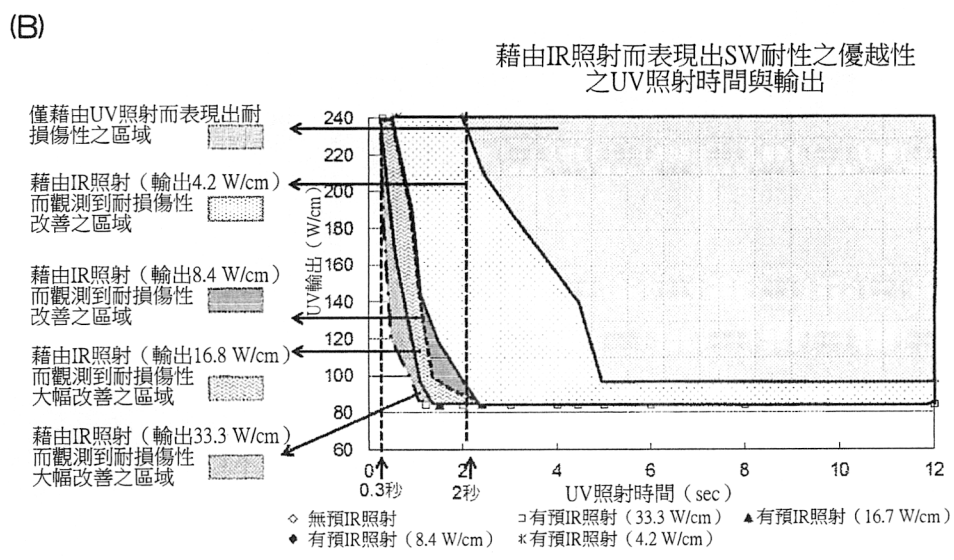
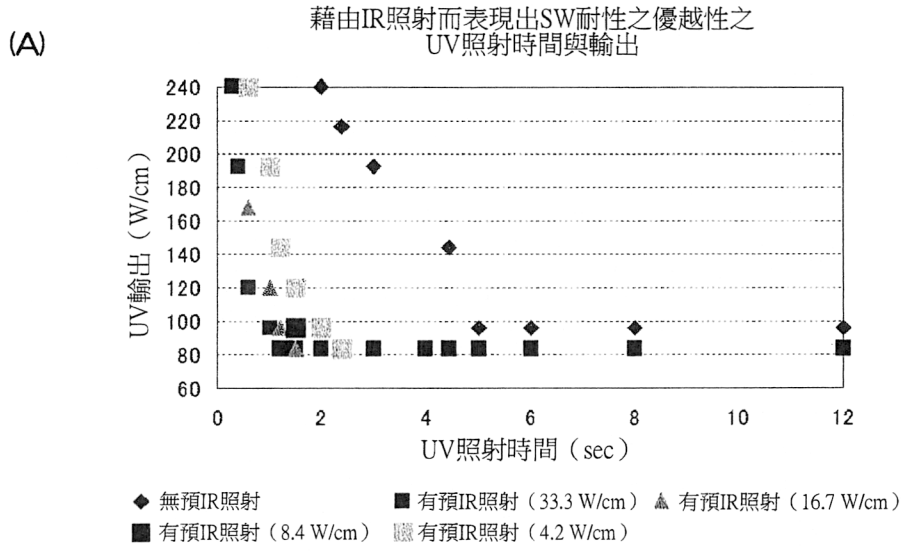


圖3

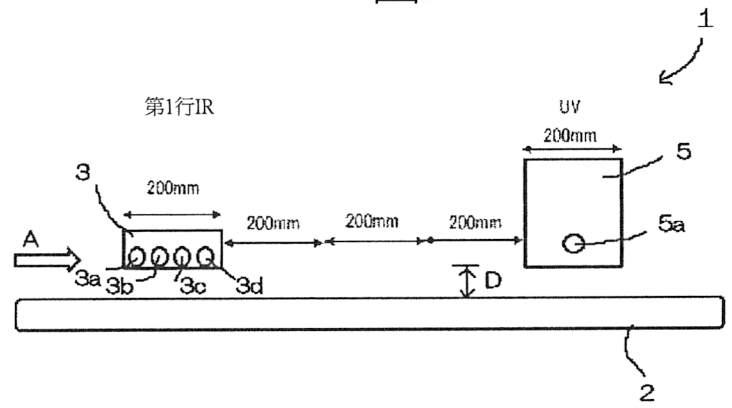


圖4

自IR照射至UV照射之時間	12sec	14sec	15sec	18sec
預IR照射之效果之顯現	有效果	有效果	無效果	無效果

圖5

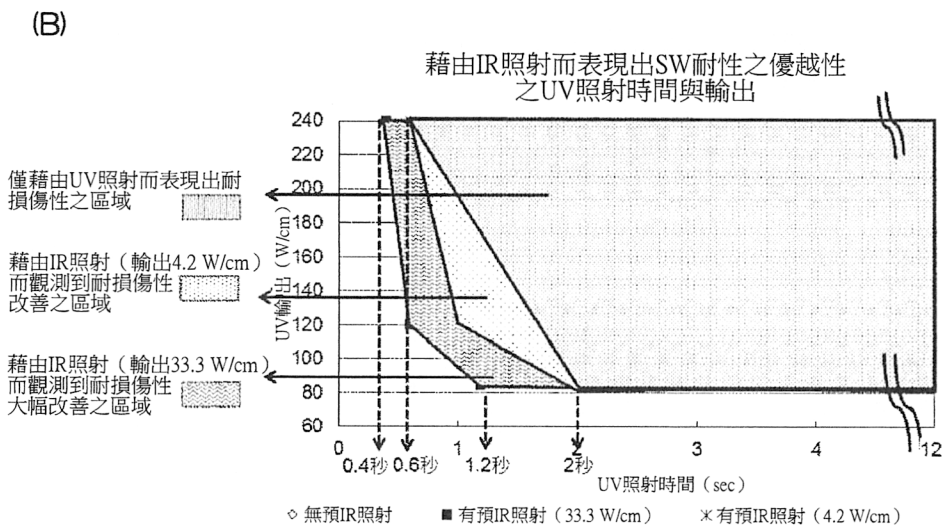
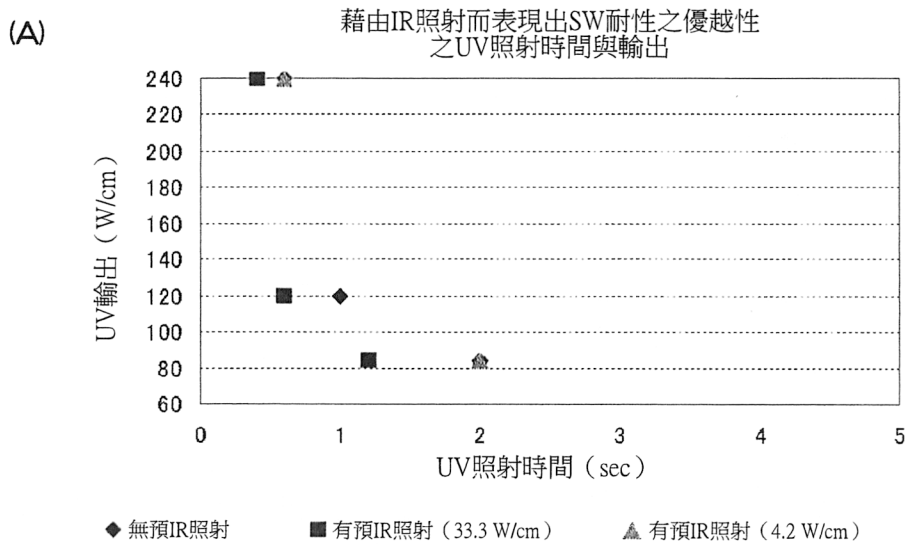


圖6

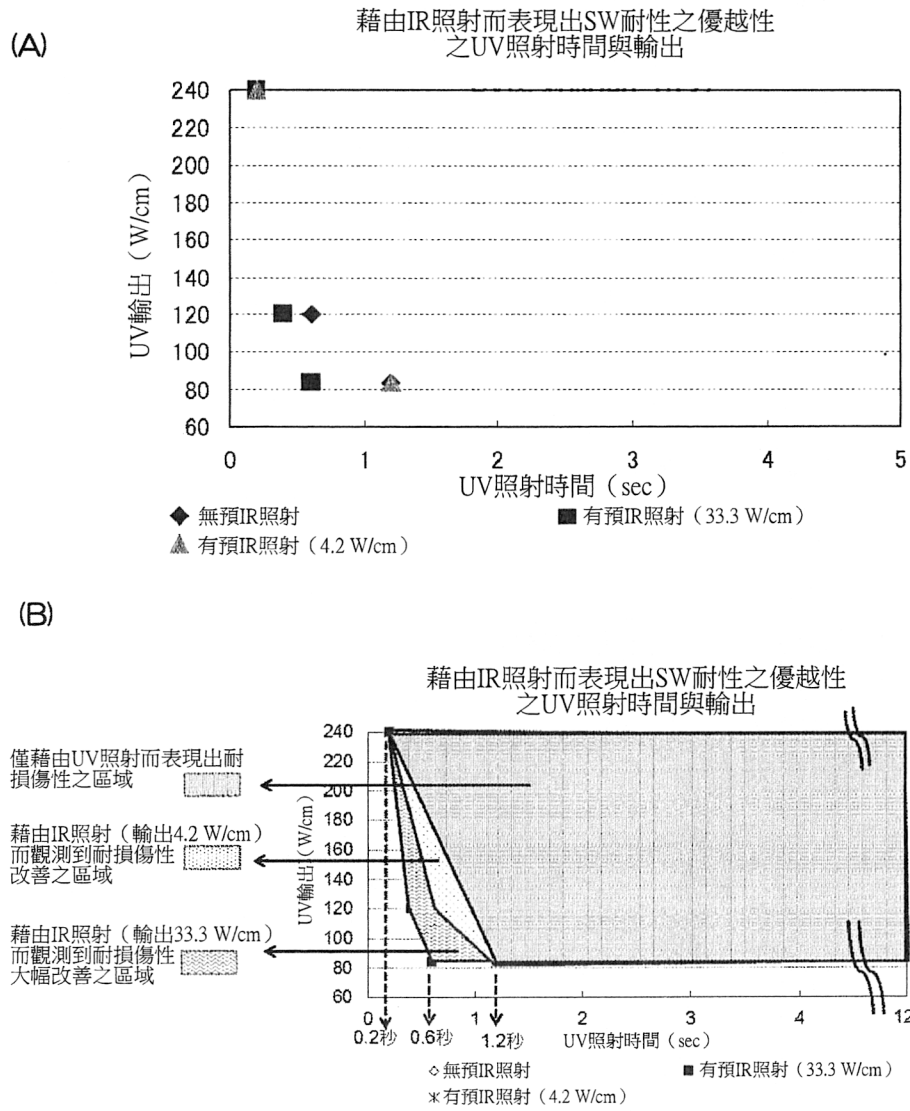


圖7

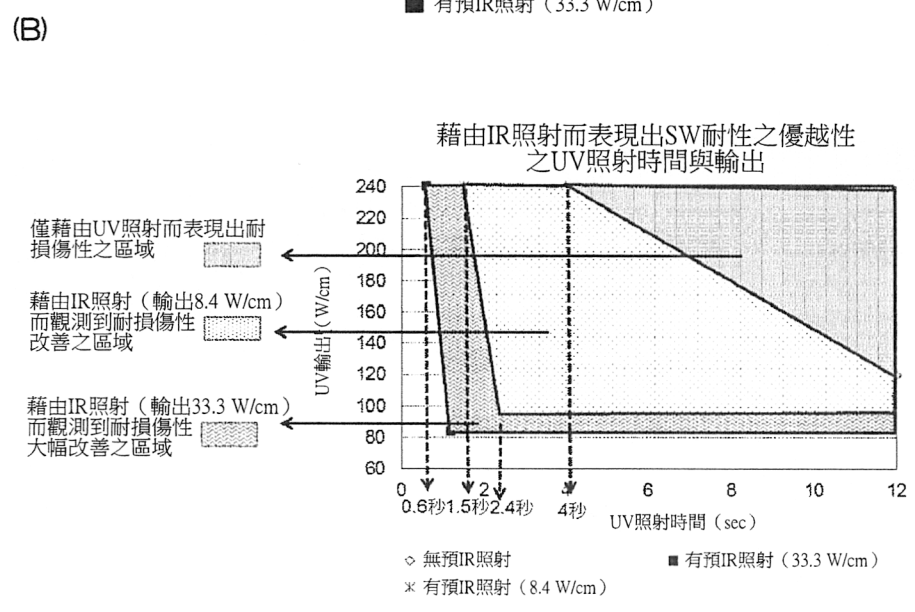
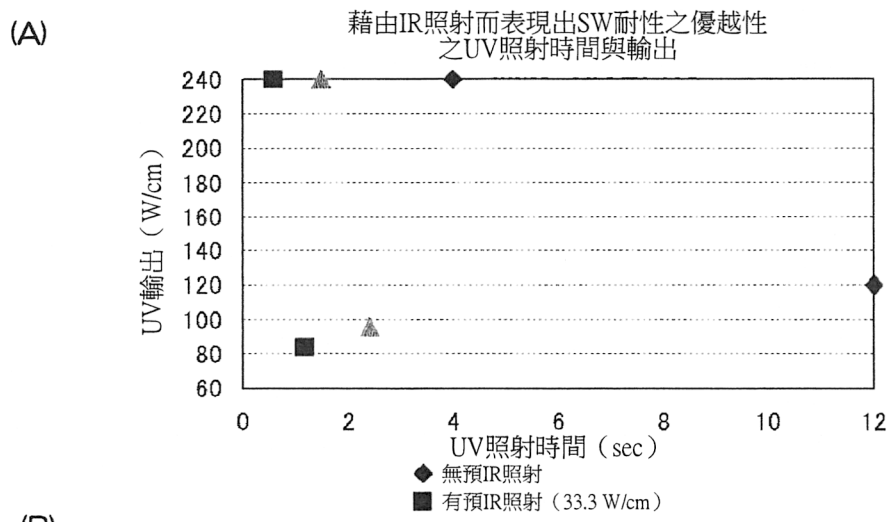


圖8

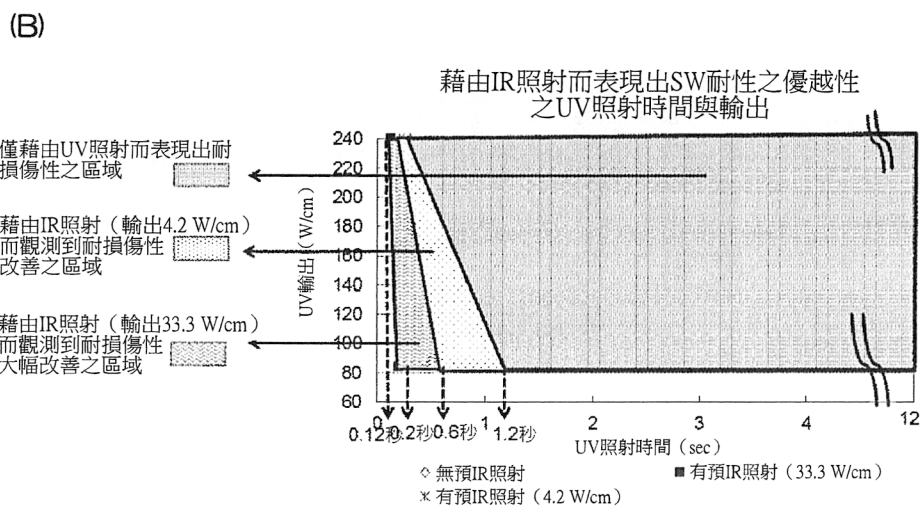
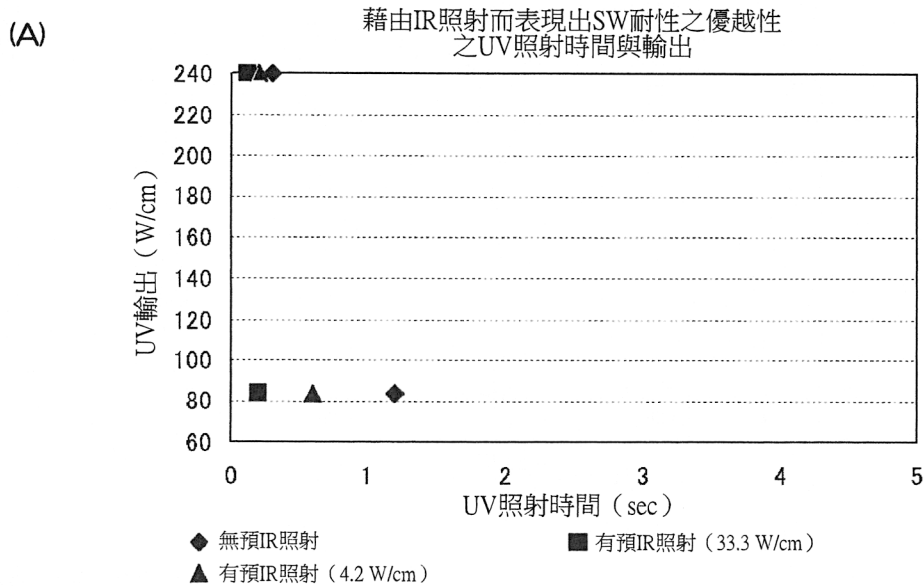


圖9

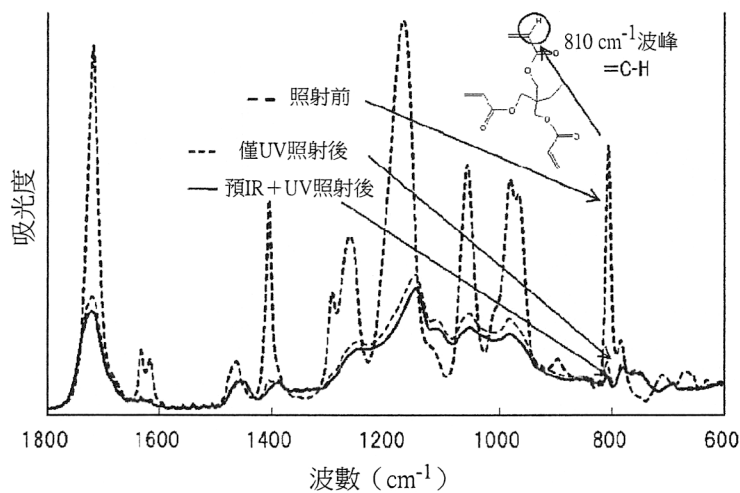


圖10

UV照射時間 (sec)	預IR照射時間 (sec)				
	0	0.15	0.3	0.6	1.2
0.15	69.5	71.4	71.3		
0.3	73.5		77.6	86	
0.6	83.7			84.9	90.5
1.2	90.4				95.6

圖11

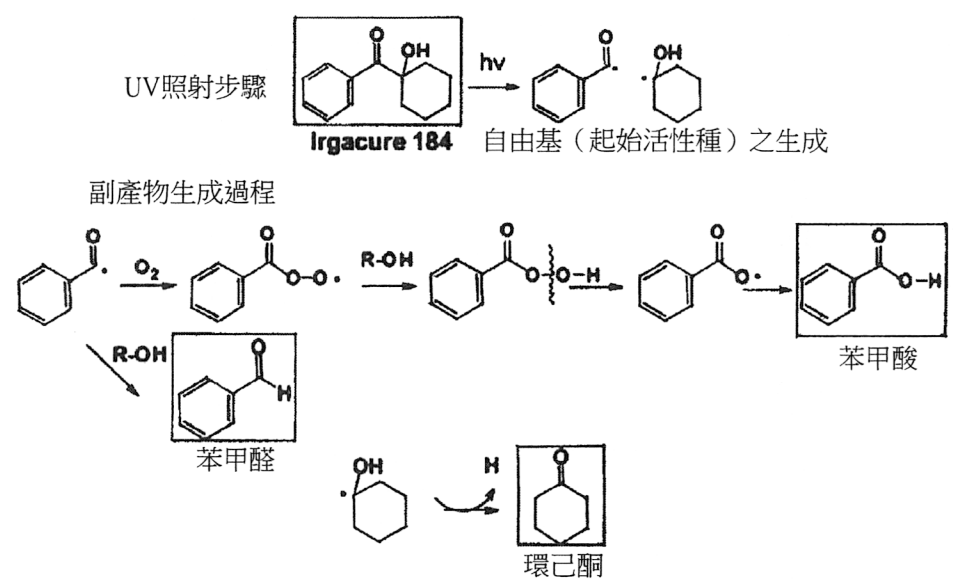


圖12

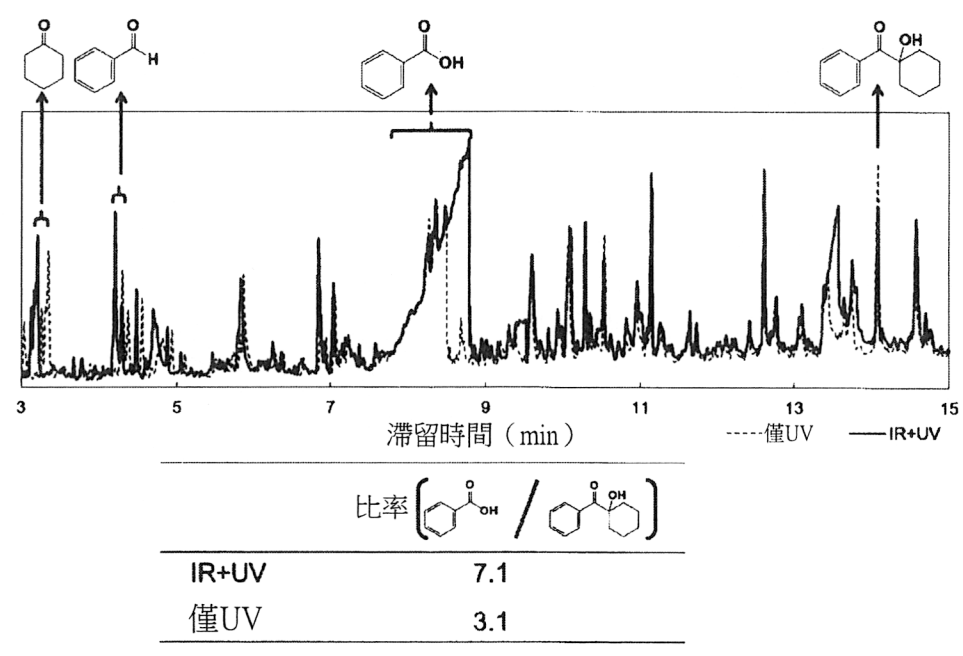


圖13

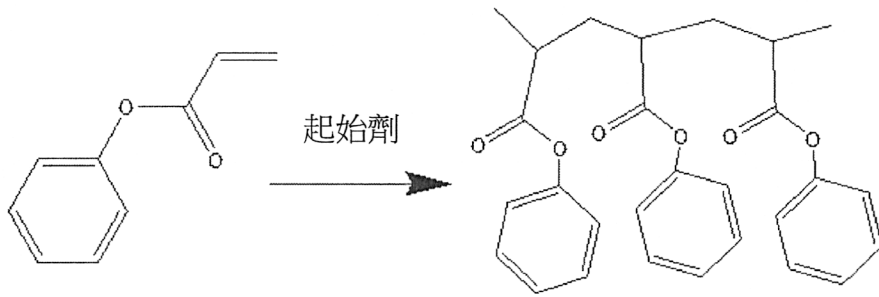


圖14

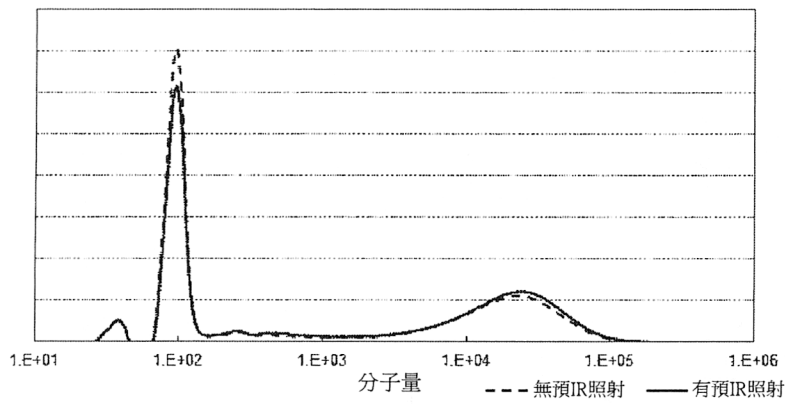


圖15

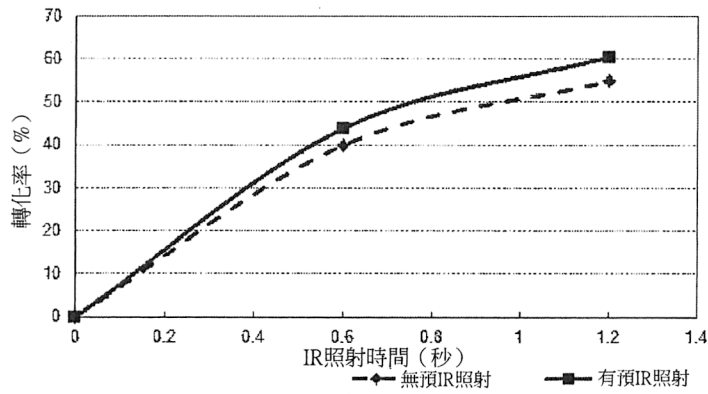


圖16

	0.6秒			1.2秒		
	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw	Mw/Mn
無預IR照射	13231	23808	1.8	14566	25443	1.75
有預IR照射	15185	27281	1.8	15315	26585	1.74

圖17

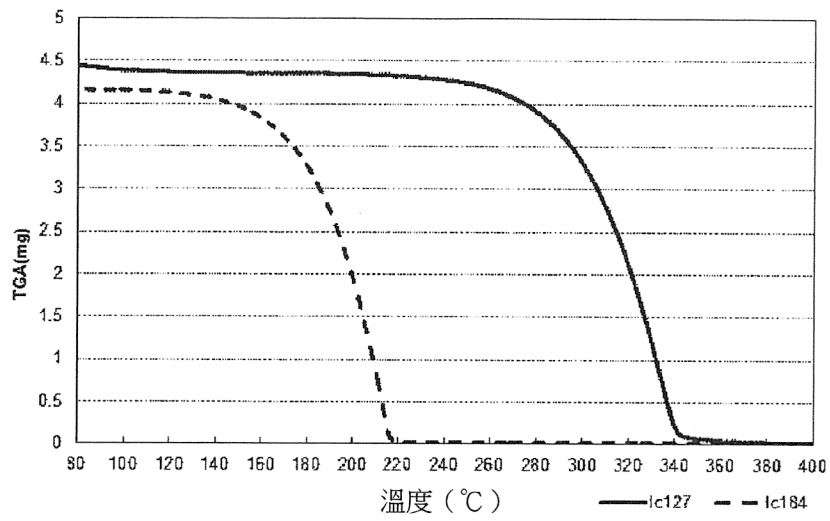


圖18

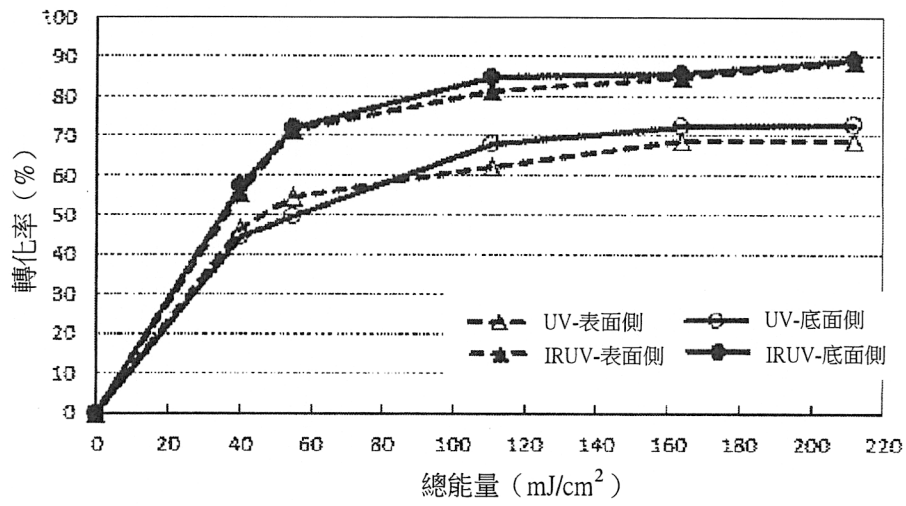


圖19

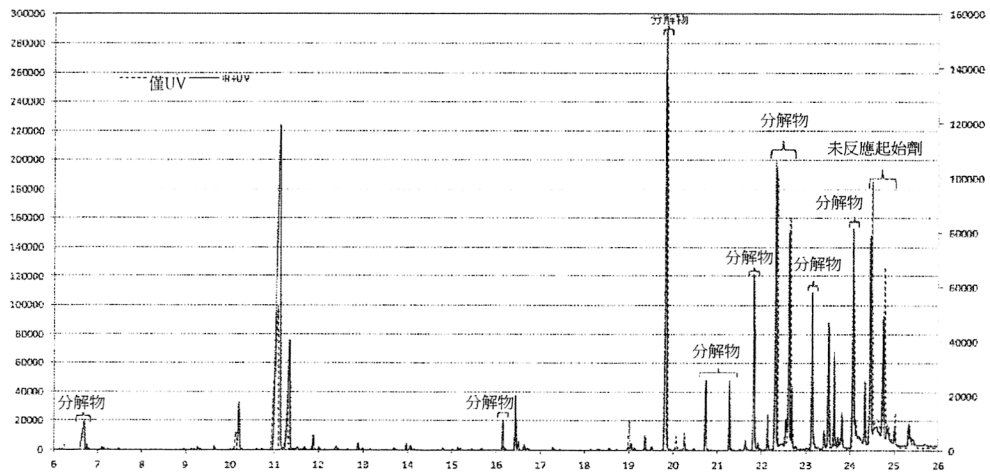


圖20

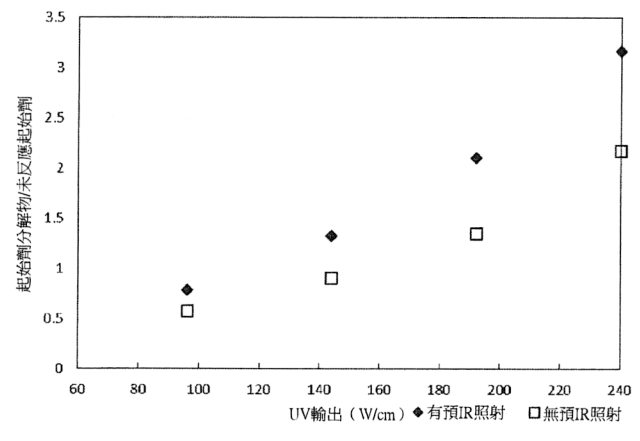


圖21

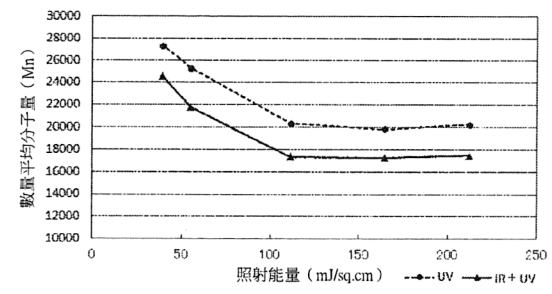


圖22

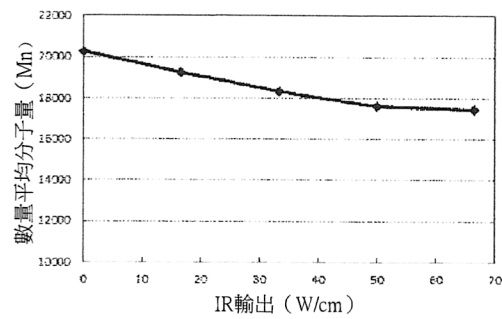


圖23

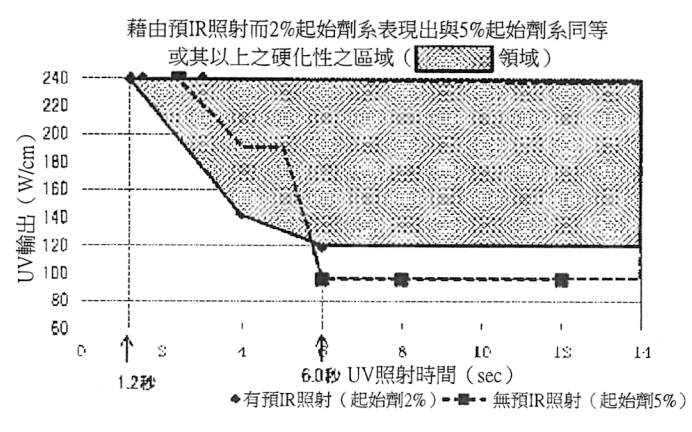


圖24

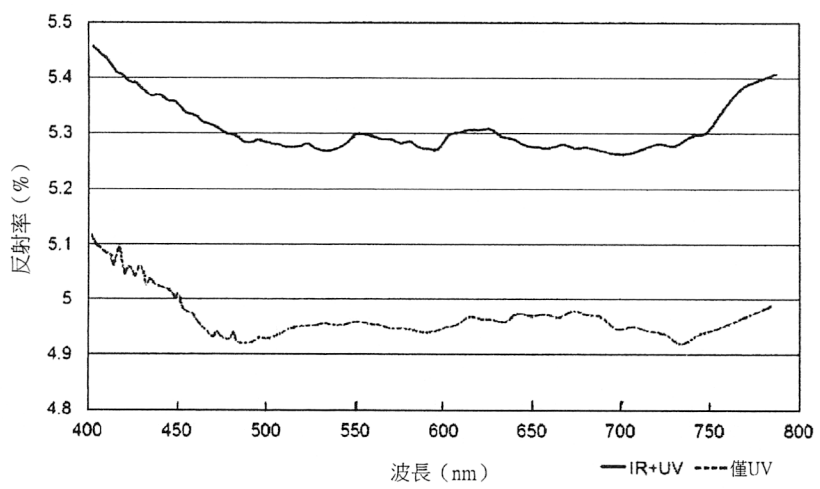


圖25

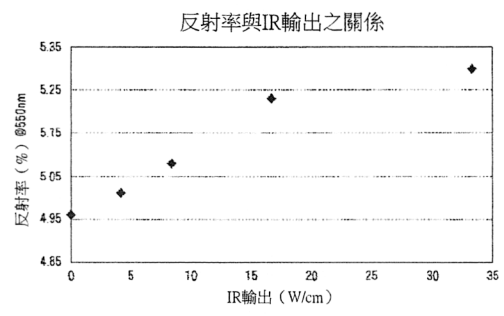


圖26

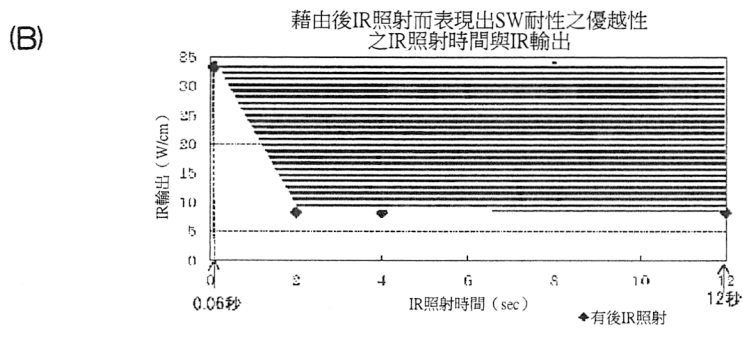
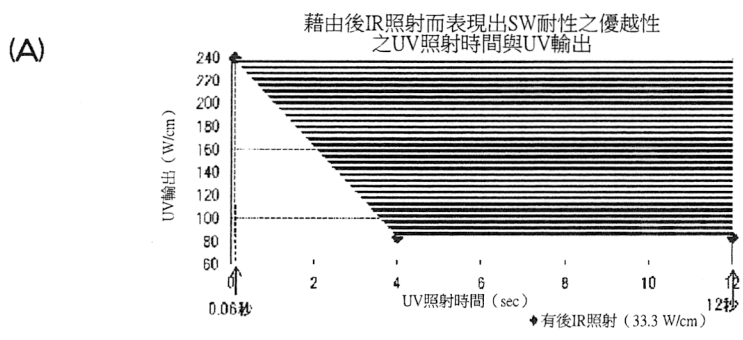


圖27

自UV照射至IR照射之時間	1min	2min	5min	10min	1hour	3hour
後IR照射之效果之顯現	有效果	有效果	有效果	有效果	有效果	無效果

圖28

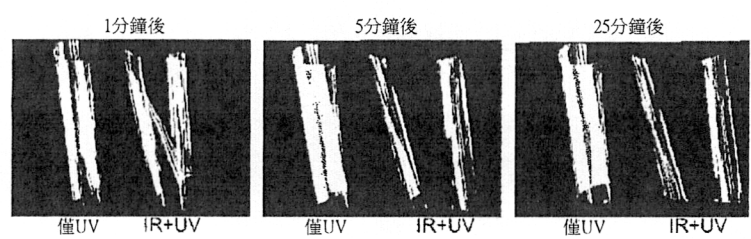


圖29

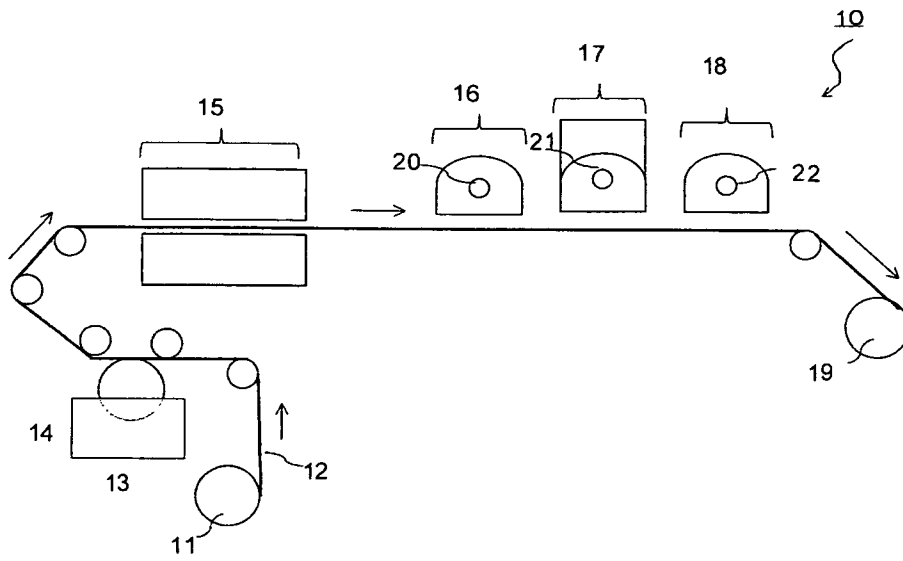


圖30