(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6183036号
(P6183036)
(45)発行日　平成29年8月23日(2017.8.23)　(24)登録日　平成29年8月4日(2017.8.4)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 4/00	(2006.01)	C09D	4/00	
H01M 4/66	(2006.01)	H01M	4/66	A
C08F 290/06	(2006.01)	C08F	290/06	

請求項の数 9　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願2013-158717(P2013-158717)
(22)出願日　平成25年7月31日(2013.7.31)
(65)公開番号　特開2014-51653(P2014-51653A)
(43)公開日　平成26年3月20日(2014.3.20)
審査請求日　平成28年3月2日(2016.3.2)
(31)優先権主張番号　特願2012-173516(P2012-173516)
(32)優先日　平成24年8月6日(2012.8.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003034
東亞合成株式会社
東京都港区西新橋１丁目１４番１号
(72)発明者　佐内　康之
東京都港区西新橋一丁目１４番１号　東亞合成株式会社内

審査官　牟田　博一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属基材上の一部又は全部に、下記活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を塗工する工程、及び、
塗工された組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させる工程を含む
絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法であって、
金属基材がフィルム状金属基材であり、かつリチウムイオン電池の正極金属である
絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。
◆活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物：硬化性成分として下記（Ａ）～（Ｃ）成分を含む組成物であって、
硬化性成分合計量中に、（Ａ）成分を３０～９０重量％、（Ｂ）成分を３～７０重量％及び（Ｃ）成分を５～６７重量％の割合で含み、
活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化膜が、炭酸ジアルキル及び環状カーボネート混合有機溶剤中に２５℃で２４時間浸漬した後に、金属基材から剥離しない
活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。
（Ａ）成分：２個以上の（メタ）アクリロイル基を有し、且つジエン系の骨格又は水素添加されたジエン系の骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマー
（Ｂ）成分：１個のエチレン性不飽和基と１個以上の親水性基とを有する化合物
（Ｃ）成分：エチレン性不飽和基を有する化合物であって、（Ａ）及び（Ｂ）成分以外の化合物であり、１個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であって、同重量部のｎ－

ヘキサンと混合でき、かつ同重量部の（Ｂ）成分とも混合できる化合物（ｃ１）を含むもの

但し、（Ｃ）成分は、エステル部位に炭素数４～２０のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基又は環状アルケニル基を有し、１個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートを除いたものである。

【請求項２】

前記（Ａ）成分が、ポリブタジエン、ポリイソプレン及び／又はこれらが水素添加された骨格を有するオリゴマーである請求項１に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項３】

前記（Ａ）成分が、数平均分子量５００～５０，０００の化合物である請求項１又は請求項２に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項４】

前記（Ｂ）成分が、水酸基含有（メタ）アクリレートである請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項５】

前記（Ｃ）成分が、アルキル基を骨格に有し（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物を含む請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項６】

前記活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物が、さらに、（Ｄ）光ラジカル重合開始剤を、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．１～２０重量部を含む請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項７】

前記活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物が、さらに、蛍光剤、色素又は／及び顔料を含む請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項８】

前記金属基材がアルミニウムである請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【請求項９】

前記活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物が蛍光剤を含み、

活性エネルギー線による硬化前又は後に、蛍光を利用して基材上における活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の塗膜又は硬化膜の有無を確認する工程をさらに含む、請求項７又は請求項８に記載の絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電子線又は紫外線等の活性エネルギー線の照射により、基材表面に硬化膜によるコーティング層を形成し、コーティング層が有機溶剤に浸漬しても膨潤や剥離を起こすことなく良好な密着性を発現することが可能な活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物に関するものである。

本発明の組成物は、金属基材へのコーティング剤として好適に使用され、金属への密着性だけではなく、耐溶剤性も要求されるリチウムイオン電池の電極保護材の製造に好適に使用されるものであり、これら技術分野で賞用され得るものである。

尚、本明細書においては、アクリレート及び／又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を（メタ）アクリロイル基と、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸と表す。

【背景技術】

【０００２】

従来、耐溶剤性に優れるコーティング剤としては、３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する三官能以上の多官能（メタ）アクリレート、２個の（メタ）アクリロイル基を有する二官能の橋かけ環構造を有する（メタ）アクリレート、光重合開始剤からなる光硬化性組成物（特許文献１）、分子内に（メタ）アクリロイル基と加水分解性基を有するポリイソブチレン、光開始剤及び湿気硬化触媒からなる光及び湿気硬化性組成物（特許文献２）、エポキシ樹脂、ゴム状ポリマー微粒子、無機充填剤、熱潜在性エポキシ硬化剤及び高軟化点ポリマー微粒子からなる熱硬化性組成物（特許文献３）、特定の化学構造を有するエポキシ化合物を含有するカチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤からなる光硬化性組成物（特許文献４）、ポリオレフィンとポリビニルアルコール、相溶化剤、可塑剤、加工助剤、及び酸化防止剤からなるフィルム、シート、成形加工用組成物（特許文献５）等が開示されている。

【０００３】

一方、反応性樹脂中にエラストマーを分散させる技術や反応性樹脂骨格中にエラストマー成分を導入する技術に関する報告もある。エポキシ樹脂由来の化学構造とポリシロキサン構造を有し、かつ官能基としてエポキシ基を有する共重合体（特許文献６、特許文献７、特許文献８）、分子中にポリブタジエン骨格を有する（メタ）アクリレート系樹脂を用いた低透湿度ホットメルト接着剤（特許文献９）等が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特許第２９５３５９８号公報
【特許文献２】特開２０００－１７８５３５号公報
【特許文献３】特開２０００－３４７２０３号公報
【特許文献４】特開２００２－２５６０６２号公報
【特許文献５】特表２００２－５３７４０８号公報
【特許文献６】特公昭６１－４８５４４号公報
【特許文献７】特開平２－２０８３１４号公報
【特許文献８】特開平６－１６７７３号公報
【特許文献９】特開平３－２７８３３３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

一般に、活性エネルギー線により硬化したコーティング剤等の硬化膜の耐溶剤性を高めるためには硬化膜の架橋密度を高くする必要があり、そのため硬化膜が硬くなる傾向がある。このような硬化膜形成材料（活性エネルギー線硬化型組成物）をコーティング剤として用いると、ヒートサイクルによる基材の変形に対し基材上に形成された前記硬化膜が追従できずにコーティング層が割れたり剥がれたりすることが多い。又、基材を曲げて変形させて用いる用途、例えばリチウムイオン電池の電極材料においては、基材を曲げた時にコーティング層が剥がれるというおそれがあった。

一方で、コーティング剤を架橋密度が低く柔軟なものとした場合には、例えばリチウムイオン電池の電極材料においては、電解液として用いられる有機溶剤により溶解したり、膨潤により基材から剥がれるという問題があった。

本発明の目的は、上記の問題を解決すること、即ち、得られるコーティング硬化膜が、基材との密着性、特に金属基材との密着性に優れ、さらに当該密着性は基材の曲げに対する追従性を有し、かつ耐溶剤性に優れる活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を使用した絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、前記の課題を解決するため種々の検討を行った結果、２個以上の（メタ）アクリロイル基を有し、且つジエン系の骨格又は水素添加されたジエン系の骨格を有す

る（メタ）アクリレートオリゴマー及び親水性基を有する不飽和化合物を含む組成物、さらに必要に応じてこれら（メタ）アクリレート以外のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有する組成物が、密着性に優れ、さらに基材の曲げに対する追従性に優れ、かつ耐溶剤性にも優れることを見出し、本発明を完成した

以下、本発明を詳細に説明する。

【発明の効果】

【０００７】

本発明の組成物によれば、得られるコーティング硬化膜（以下、単に「硬化膜」ともいう）が、基材との密着性、特に金属基材との密着性に優れ、さらに当該密着性は基材の曲げに対する追従性を有し、かつ耐溶剤性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

本発明は、金属基材上の一部又は全部に、下記活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を塗工する工程、及び、

塗工された組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させる工程を含む

絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法であって、

金属基材がフィルム状金属基材であり、かつリチウムイオン電池の正極金属である

絶縁性硬化膜を有する金属基材の製造方法に関する。

◆活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物：硬化性成分として下記（Ａ）～（Ｃ）成分を含む組成物であって、

硬化性成分合計量中に、（Ａ）成分を３０～９０重量％、（Ｂ）成分を３～７０重量％及び（Ｃ）成分を５～６７重量％の割合で含み、

活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化膜が、炭酸ジアルキル及び環状カーボネート混合有機溶剤中に２５℃で２４時間浸漬した後に、金属基材から剥離しない

活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

（Ａ）成分：２個以上の（メタ）アクリロイル基を有し、且つジエン系の骨格又は水素添加されたジエン系の骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマー

（Ｂ）成分：１個のエチレン性不飽和基と１個以上の親水性基とを有する化合物

（Ｃ）成分：エチレン性不飽和基を有する化合物であって、（Ａ）及び（Ｂ）成分以外の化合物であり、１個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であって、同重量部のｎ－ヘキサンと混合でき、かつ同重量部の（Ｂ）成分とも混合できる化合物（ｃ１）を含むもの

但し、（Ｃ）成分は、エステル部位に炭素数４～２０のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基又は環状アルケニル基を有し、１個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートを除いたものである。

尚、本発明において硬化性成分とは、前記（Ａ）～（Ｃ）成分を意味し、エチレン性不飽和基を有する化合物で、活性エネルギー線の照射により硬化する成分を意味する。

【０００９】

前記（Ａ）成分としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン及び／又はこれらが水素添加された骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましく、又、数平均分子量５００～５０，０００の化合物が好ましい。

【００１０】

前記（Ｂ）成分としては、水酸基含有（メタ）アクリレートが好ましい。

【００１１】

前記（Ｃ）成分における、１個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であって、同重量部のｎ－ヘキサンと混合でき、かつ同重量部の（Ｂ）成分とも混合できる化合物（ｃ１）としては、アルキル基を骨格に有し（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物を含むものが好ましい。

【００１２】

又、さらに、（Ｄ）光ラジカル重合開始剤を、硬化性成分合計量１００重量部に対して

０．１～２０重量部を含む組成物が好ましい。又、蛍光剤、色素又は／及び顔料を含む組成物も好ましい。

以下、（Ａ）～（Ｃ）成分及びその他の成分について説明する。

尚、以下の（Ａ）～（Ｃ）成分の説明で挙げた具体的化合物は、当該化合物を単独で使用しても良く、又は２種類以上組合せて使用しても良い。

【００１３】

1.（Ａ）成分

（Ａ）成分は、２個以上の（メタ）アクリロイル基を有し、且つジエン系の骨格又は水素添加されたジエン系の骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマーである。

（Ａ）成分中の（メタ）アクリロイル基としては、側鎖又は末端を有して良く、好ましくは末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、特に好ましくは、両末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。

【００１４】

（Ａ）成分の数平均分子量（以下、「Ｍｎ」という）としては、５００～１００，０００の化合物が好ましく、より好ましくは１，０００～５０，０００である。

Ｍｎが５００以上の化合物を使用することで、硬化膜と基材との剥離を防止することができ、又、１００，０００以下の化合物を使用することで、（Ｂ）及び（Ｃ）成分に対する相溶性が良好となり、組成物中に均一に混合することができる。

尚、本発明において、Ｍｎ（数平均分子量）とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「ＧＰＣ」という）により測定した分子量をポリスチレン換算した値である。

【００１５】

（Ａ）成分としては、ポリジエン又は水素化ポリジエン骨格と２個以上の（メタ）アクリロイル基がウレタン結合により結合したオリゴマー〔以下、「（Ａ１）」という〕、ポリジエン又は水素化ポリジエン骨格と２個以上の（メタ）アクリロイル基がエステル結合により結合したオリゴマー〔以下、「（Ａ２）」という〕、イソプレン重合体と酸無水物付加物と水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物〔以下、「（Ａ３）」という〕等が挙げられる。

【００１６】

（Ａ）成分としては、（Ａ１）及び（Ａ２）が好ましく、硬化物の機械特性が優れる点で、（Ａ１）が好ましく、（メタ）アクリロイル基を２個有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーがより好ましい。

さらに、（Ａ１）における２個の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、ポリジエンのジオール又は水素化ポリジエンのジオール（ａ）〔以下、「化合物（ａ）」という〕、ジイソシアネート化合物（ｂ）〔以下、「化合物（ｂ）」という〕及び水酸基含有（メタ）アクリレート（ｃ））〔以下、「化合物（ｃ）」という〕を反応させて得られる（メタ）アクリロイル基を２個有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

【００１７】

化合物（ａ）としては、ポリジエンジオールとしては、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール及びポリエチレンプピレンジオール等が挙げられる。水素化ポリジエンジオールとしては、水素化ポリブタジエンジオール、水素化ポリイソプレンジオール及び水素化ポリエチレンプピレンジオール等が挙げられる。これら化合物の中でも、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、水素化ポリブタジエンジオール及び水素化ポリイソプレンジオールが好ましい。

化合物（ａ）のＭｎとしては、５００～１０，０００のものが好ましく、より好ましくは１，０００～１０，０００である。

【００１８】

本発明においては、化合物（ａ）に加え、必要に応じて化合物（ａ）以外のその他のポリオールを併用しても良い。

例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ポリブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡ、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、アラビトール、キシリトール、ガラクチトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコール；

ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも１種の構造を有するポリエーテルポリオール；

該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマール酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール；

カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

【００１９】

化合物（ｂ）としては、１分子中にイソシアネート基を２個有する化合物であれば種々の化合物を使用することができる。

具体的には、トリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【００２０】

化合物（ｃ）としては、水酸基を有する（メタ）アクリレートであれば種々の化合物を使用することができる。

具体例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン変性物及びグリシドールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

【００２１】

（Ａ２）の具体例としては、２個以上の水酸基含有するポリジエン又は水素化ポリジエンと（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸ハライドのエステル化反応物、２個以上の水酸基含有するポリジエン又は水素化ポリジエンと（メタ）アクリレートのエステル交換反応物が挙げられる。

エステル化反応物の例としては、ポリブタジエンジオールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応物、ポリイソプレンジオールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応物、水素化ポリブタジエンジオールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応物、水素化ポリイソプレンジオールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応物、ポリブタジエンジオールと（メタ）アクリル酸クロライドのエステル化反応物、ポリイソプレンジオールと（メタ）アクリル酸クロライドのエステル化反応物、水素化ポリブタジエンジオールと（メタ）アクリル酸クロライドのエステル化反応物及び水素化ポリイソプレンジオールと（メタ）アクリル酸クロライドのエステル化反応物等が挙げられる。

エステル交換反応物の例としては、ポリブタジエンジオールとアルキル（メタ）アクリレートのエステル交換反応物、ポリイソプレジオールとアルキル（メタ）アクリレートの

エステル交換反応物、水素化ポリブタジエンジオールとアルキル（メタ）アクリレートのエステル交換反応物及び水素化ポリイソプレジオールとアルキル（メタ）アクリレートのエステル交換反応物、等が挙げられる。

【００２２】

（Ａ３）の具体例としては、イソプレン重合体と無水マレイン酸付加物とヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの反応物が挙げられる。

【００２３】

（Ａ）成分は市販されており、（Ａ１）の具体例としては、日本曹達（株）製「ＴＥＡ－１０００」（ポリブタジエン系ウレタンアクリレートオリゴマー、Ｍｎ：約３，０００）、日本曹達（株）製「ＴＥＡＩ－１０００」（水素添加ポリブタジエン系ウレタンアクリレートオリゴマー）、日本曹達（株）製「ＴＥ－２０００」（ポリブタジエン系ウレタンメタクリレートオリゴマー）、サートマー社製「ＣＮ９０１４」（ポリブタジエン系ウレタンアクリレート）、サートマー社製「ＣＮ３０１」（ポリブタジエン系ジメタクリレート）、サートマー社製「ＣＮ３０３」（ポリブタジエン系ジメタクリレート）、サートマー社製「ＣＮ３０７」（ポリブタジエン系ジアクリレート）等が挙げられる。

（Ａ２）の具体例としては、大阪有機化学工業（株）製「ＢＡＣ－４５」（ポリブタジエン系ジアクリレート、Ｍｎ：５，０００）等が挙げられる。

（Ａ３）の具体例としては、（株）クラレ製「ＵＣ－２０３」（イソプレン重合物の無水マレイン酸付加物と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物オリゴマー、Ｍｎ：約３０，０００）等が挙げられる。

これら化合物の中でも、アクリロイル基を有する「ＴＥＡＩ－１０００」、「ＴＥＡ－１０００」、「ＣＮ９０１４」、「ＣＮ３０７」及び「ＢＡＣ－４５」は光硬化性が良好な点で好ましい。

【００２４】

（Ａ）成分としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン及び／又はこれらが水素添加された骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

ポリブタジエン骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマーのより好ましい例としては、ポリブタジエン両末端に（メタ）アクリロイル基が結合した化合物である。

当該化合物は市販されており、ポリブタジエン両末端にアクリロイル基が結合した化合物としては、大阪有機化学工業(株)製ＢＡＣ－４５（Ｍｎ：５，０００）、ポリブタジエン骨格の両末端に、ウレタン（メタ）アクリロイル基が結合した化合物としては、日本曹達(株)製ＴＥＡ－１０００（Ｍｎ：約３，０００）やＴＥ－２０００（Ｍｎ：約３，０００）等を挙げることができる。

【００２５】

ポリイソプレン骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマーの好ましい化合物としては、前記した（Ａ３）が挙げられる。

前記した通り、当該化合物は市販されており、ポリイソプレンの無水マレイン酸付加物と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物である、クラレ(株)ＵＣ－２０３（Ｍｎ約３０，０００）等を挙げることができる。

【００２６】

ポリブタジエン又はポリイソプレンの水素添加された骨格を有する（メタ）アクリレートオリゴマーの好ましい化合物としては、水添ポリブタジエン骨格の両末端に、ウレタン（メタ）アクリロイル基が結合した化合物が挙げられる。

当該化合物は市販されており、日本曹達（株）製ＴＥＡＩ－１０００（Ｍｎ約３，０００～９，０００）等を挙げることができる。

【００２７】

（Ａ）成分の割合は、硬化性成分合計量中に３０～９７重量％とする必要があり、好ましくは５０～９０重量％である。

（Ａ）成分の割合が３０重量％に満たないと、硬化膜を有機溶剤に浸漬したのちに十分な基材への密着性が得られなくなるおそれがあり、一方、９７重量％を超えると、（Ａ）

成分の凝集力が低いために初期密着力が低下するおそれがある。

【００２８】

２．（Ｂ）成分

（Ｂ）成分は、１個のエチレン性不飽和基と１個以上の親水性基とを有する化合物である。（Ｂ）成分は、（Ａ）成分のみでは得られない凝集力を組成物に付与し、基材への密着性を向上させるものである。但し、（Ｂ）成分は、（Ａ）成分との相溶性は低いため、７０重量％以上添加すると均一な組成物とならないおそれがあり、所望の効果を得るためには３～７０重量％とする必要がある。

さらに、（Ｂ）成分としては、１個のエチレン性不飽和基と１個の親水性基とを有する化合物が好ましい。

【００２９】

エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、スチリル基等のビニル結合、（メタ）アクリロイル基及び（メタ）アクリルアミド基等が挙げられる。エチレン性不飽和基としては、他成分との共重合性に優れることから（メタ）アクリロイル基と（メタ）アクリルアミド基が好ましい。

親水性基としては、水酸基及び酸性基等が挙げられ、酸性基としては、さらにカルボキシル基、リン酸基及びスルホン基等が挙げられる。

【００３０】

（Ｂ）成分が、親水性基として水酸基を有する化合物である場合、水酸基含有（メタ）アクリレート及び水酸基含有（メタ）アクリルアミドが好ましい。

水酸基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート及びヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、及びトリメチロールプロパンはモノ（メタ）アクリレート等のポリオールのモノ（メタ）アクリレート等；並びにフェニルグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸の付加体である２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

水酸基含有（メタ）アクリルアミドの具体例としては、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【００３１】

（Ｂ）成分が、親水性基としてカルボキシル基を有する化合物である場合、カルボキシル基含有（メタ）アクリレートが好ましい。

カルボキシル基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸、ω－カルボキシ－ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート及びフタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

（Ｂ）成分が、親水性基としてリン酸基を有する化合物である場合、リン酸基含有（メタ）アクリレートが好ましい。

リン酸基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、リン酸と（メタ）アクリル酸とのエステル化物等が挙げられる。

【００３２】

（Ｂ）成分の割合は、硬化性成分合計量中に３～７０重量％とする必要があり、好ましくは５～５０重量％である。

（Ｂ）成分の割合を３重量％に満たないと、硬化膜の初期密着性が低下してしまい、一方、７０重量％に超えると、組成物に分離による濁りが発生してしまい、又、良好な内部硬化性を得ることができない。

【００３３】

３．（Ｃ）成分

（Ｃ）成分は、エチレン性不飽和基を有する化合物であって、（Ａ）及び（Ｂ）成分以外の化合物である。

但し、（Ｃ）成分は、エステル部位に炭素数４～２０のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基又は環状アルケニル基を有し、１個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートを除いたものである。

【００３４】

（Ｃ）成分におけるエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、これらの中でも他成分との共重合性に優れることから（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【００３５】

（Ｃ）成分としては、エチレン性不飽和基を有する化合物であれば種々の化合物が使用可能であり、好ましい化合物の例としては、１個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であって、同重量のｎ－ヘキサンと混合でき、かつ同重量の（Ｂ）成分とも溶解できる化合物〔以下「（ｃ１）成分」という〕を挙げることができる。

【００３６】

（ｃ１）成分は、（Ｂ）成分として用いる化合物との相溶性を実験的に確認し選べばよいが、エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、これらの中でも他成分との共重合性に優れることから（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【００３７】

（ｃ１）成分において１個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、炭素数３以下のアルキル（メタ）アクリレート、炭素数が３以下のカルビトール（メタ）アクリレート及びテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基を有する（メタ）アクリレート等が好しい。

炭素数３以下のアルキル（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート及びプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

炭素数３以下のカルビトール（メタ）アクリレートとしては、エチルカルビトール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００３８】

（ｃ１）成分において、２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、アルキル基を骨格に有する化合物が挙げられる。

当該化合物の具体例としては、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート及び１，９－ノナンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【００３９】

（ｃ１）成分としては、同重量のｎ－ヘキサンと均一に混合でき、かつ同重量の（Ｂ）成分とも均一に溶解できる化合物が好ましく、前記に挙げた化合物は当該化合物に該当する。

但し、ｎ－ヘキサンと混合した時に、溶解し分液しないものの、溶液に若干の濁りが見られる、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレートのような化合物も（ｃ１）成分として用いることができる。

【００４０】

（Ｃ）成分としては、前記した（ｃ１）成分以外のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、「（ｃ２）成分」という〕を、目的及び用途等に応じてガラス転移温度、透水率及び吸水率等の二次的な性能を調節する目的で使用することができる。

【００４１】

（ｃ２）成分としては、エチレン性不飽和基を含有する化合物であれば種々の化合物が使用でき、ビニル化合物及び（メタ）アクリレート等が挙げられ、（メタ）アクリレートが好ましい。

【００４２】

（メタ）アクリレートの具体例としては、１個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート（以下、「単官能（メタ）アクリレート」という）及び１個の（メタ）

アクリロイル基を有する（メタ）アクリルアミド化合物（以下、単官能（メタ）アクリルアミド化合物という）が挙げられる。

【００４３】

単官能（メタ）アクリレートとしては、
グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート；
ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ｏ－フェニルフェノキシ（メタ）アクリレート及びｐ－クミルフェノールエチレン（メタ）アクリレート等の芳香族単官能（メタ）アクリレート；
（メタ）アクリロリルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等のマレイミド基を有する単官能（メタ）アクリレート；並びに
３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン及び３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシル基含有単官能（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【００４４】

ビニル化合物としては、Ｎ－ビニルカプロラクタム及びＮ－ビニルピロリドンを挙げることができる。

【００４５】

（Ｃ）成分の割合としては、硬化性成分合計量中に０～６７重量％とする必要があり、好ましくは５～４０重量％である。（Ｃ）成分は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の相溶性を向上させる目的で使用される。（Ｃ）成分の割合が６７重量％を超えると、１個のエチレン性不飽和基を有する化合物の場合、組成物の硬化膜の耐溶剤性が不十分となり、溶剤浸漬後に膨潤や部分的な硬化膜の溶解により硬化膜が剥がれるおそれがあり、２個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物の場合、凝集力が不足して初期密着性が得られなくなるおそれがある。

【００４６】

４．その他の成分

本発明の組成物は、上記（Ａ）～（Ｃ）成分を必須成分とするものであるが、コーティング剤として通常使用される種々の成分を、目的及び用途に応じて配合することができる。

好ましい成分としては、光ラジカル重合開始剤〔以下、「（Ｄ）成分」という〕が挙げられ、これ以外にも、光酸発生剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、粘着性付与剤、チオール化合物、可塑剤、フィラー、蛍光剤、色素、顔料、分散剤及び／又は帯電防止剤等が挙げられる。

【００４７】

例えば太陽電池用途のように、屋外での熱や光に対して長期にわたり十分な耐久性を保持する目的では、硬化膜の耐熱性及び耐候性等の耐久性を高めるため、酸化防止剤、紫外線吸収剤又は／及び光安定剤を使用することが好ましい。硬化膜と基材との界面接着強度を改善する目的では、光酸発生剤又は／及びシランカップリング剤を使用することが好ましい。密着性向上の目的では、基材界面との応力を低減することで効果があるチオール化合物を使用することが好ましい。絶縁不良個所の検出を容易にする導電性物質等のフィラーを使用することが好ましい。組成物の塗膜又は活性エネルギー線照射後の硬化膜を容易に確認できるという工程管理を容易にする目的では、蛍光剤又は色素を使用することが好ましい。

以下、これらの成分について具体的に説明する。

尚、その他の成分の説明で挙げた具体的化合物は、当該化合物を単独で使用しても良く、又は２種類以上組合せて使用しても良い。

【００４８】

１）（Ｄ）成分

（Ｄ）成分は、光ラジカル重合開始剤である。

（Ｄ）成分は、活性エネルギー線の照射によってラジカルを発生し、エチレン性不飽和基を有する化合物の重合を開始する化合物である。活性エネルギー線として、電子線を用いる場合には（Ｄ）成分を必ずしも配合する必要はない。

【００４９】

（Ｄ）成分の具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、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、オリゴ［２－ヒドロキシ－２－メチル－１－［４－１－（メチルビニル）フェニル］プロパノン、２－ヒドロキシ－１－[４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチループロピオニル）ベンジル］フェニル]－２－メチルプロパン－１－オン、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、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）ブタン－１－オン、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチルベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イル－フェニル）ブタン－１－オン、３，６－ビス（２－メチル－２－モルホリノプロピオニル）－９－ｎ－オクチルカルバゾール、フェニルグリオキシ酸メチル、エチルアントラキノン及びフェナントレンキノン等の芳香族ケトン化合物；

ベンゾフェノン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、４－（メチルフェニルチオ）フェニルフェニルメタン、メチル－２－ベンゾフェノン、１－［４－（４－ベンゾイルフェニルスルファニル）フェニル］－２－メチル－２－（４－メチルフェニルスルフォニル）プロパン－１－オン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン及び４－メトキシ－４′－ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；

ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、エチル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィネート及びビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物；

チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、１－クロロ－４－プロピルチオキサントン、３－［３，４－ジメチル－９－オキソ－９Ｈ－チオキサントン－２－イル－オキシ］－２－ヒドロキシプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド及びフルオロチオキサントン等のチオキサントン系化合物等が挙げられる。

【００５０】

これら化合物の中でも、α－ヒドロキシフェニルケトン類が、大気下において、薄膜のコーティングであっても表面硬化性が良好で好ましく、具体的には、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オンがより好ましい。

又、硬化膜の膜厚を厚くする必要がある場合、例えば５０μｍ以上とする必要がある場合は、硬化膜内部の硬化性を向上させる目的で、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、エチル－（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィネート及びビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物や、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、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）ブタン－１－オン、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチルベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イル－フェニル）－ブタン－１－オン等を併用することが好ましい。

【００５１】
（Ｄ）成分の含有割合は、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．１～２０重量部が好ましく、より好ましくは１～１０重量部である。（Ｄ）成分の割合を０．１重量部以上にすることで、組成物の光硬化性を良好にし、密着性に優れるものとすることができ、２０重量部以下とすることで、硬化膜の内部硬化性が良好にすることができ、基材との密着性を良好にすることができる。
【００５２】
２）光酸発生剤
光酸発生剤は、本成分を含む組成物に活性エネルギー線を照射することで酸を発生する化合物である。本成分を用いることで、得られる硬化膜の基材に対する密着性が向上する。本発明の組成物の主反応は、ラジカル反応であるため、本成分がどのような関与をしているのかは不明であるが、金属基材表面に対して、何らかの改質作用をしているものと推測される。
【００５３】
光酸発生剤としては、光カチオン重合開始剤として知られている化合物を使用することができる。具体的な例としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、セレニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩、ホスホニウム塩、及びチオピリニウム塩等のオニウム塩が挙げられるが、より好ましくは、芳香族スルホニウム塩及び芳香族ヨードニウム塩である。又、アニオン成分としては、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-、及び$B(C_6F_5)_4^-$等が挙げられるが、特に好ましくはPF_6^-、及び$B(C_6F_5)_4^-$である。
【００５４】
光酸発生剤は、市販されており、例えば下記の化合物が挙げられる。
芳香族スルホニウム塩としては、ダウ・ケミカル（株）製のサイラキュアーＵＶＩ－６９９２及びＵＶＩ－６９７４や、旭電化工業（株）製のアデカオプトマーＳＰ－１５０、ＳＰ－１５２、ＳＰ－１７０、及びＳＰ－１７２、サンアプロ（株）製のＣＰＩ－１００Ｐ及びＣＰＩ－１０１Ａ等が挙げられる。
芳香族ヨードニウム塩としては、ＧＥ東芝シリコーン社製ＵＶ－９３８０Ｃ、ローディア社製ＰＨＯＴＯＩＮＩＴＩＡＴＯＲ２０７４、和光純薬工業（株）製ＷＰＩ－１１６及びＷＰＩ－１１３、日本曹達（株）製ＣＩ－５１０２等が挙げられる。
【００５５】
光酸発生剤の配合割合として、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましく、より好ましくは０．５～１０重量部、特に好ましくは１～５重量部である。光酸発生剤の配合割合を、０．１～２０重量部とすることにより、基材の腐食を防止したうえで、密着性を向上させることができる。
【００５６】
３）シランカップリング剤
シランカップリング剤は、硬化膜と基材との界面接着強度を改善する目的で配合する。
シランカップリング剤としては、基材との接着性向上に寄与できるものであれば特に限定されるものではない。
【００５７】
シランカップリング剤としては、具体的には、２－(３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキ

シシラン等が挙げられる。

【００５８】

シランカップリング剤の配合割合は、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．１～１０重量部が好ましく、より好ましくは１～５重量部である。

配合割合を０．１重量部以上にすることで、組成物の接着力を向上させることができ、一方、１０重量部以下とすることで、接着力の経時変化を防止することができる。

【００５９】

４）酸化防止剤

酸化防止剤は、硬化膜の耐熱性、耐候性等の耐久性を向上させる目的で配合する。

酸化防止剤としては、たとえばフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、たとえば、ジｔ－ブチルヒドロキシトルエン等のヒンダードフェノール類を挙げることができる。市販されているものとしては、(株)アデカ製のＡＯ－２０、ＡＯ－３０、ＡＯ－４０、ＡＯ－５０、ＡＯ－６０、ＡＯ－７０、ＡＯ－８０等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン等のホスフィン類や、亜リン酸トリアルキルや亜リン酸トリアリール等が挙げられる。これらの誘導体で市販品としては、たとえば(株)アデカ製、アデカスタブＰＥＰ－４Ｃ、ＰＥＰ－８、ＰＥＰ－２４Ｇ、ＰＥＰ－３６、ＨＰ－１０、２６０、５２２Ａ、３２９Ｋ、１１７８、１５００、１３５Ａ、３０１０等が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、チオエーテル系化合物が挙げられ、市販品としては(株)アデカ製ＡＯ－２３、ＡＯ－４１２Ｓ、ＡＯ－５０３Ａ等が挙げられる。

これらは１種を用いても２種類以上を用いてもよい。これら酸化防止剤の好ましい組合せとしては、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との併用、及びフェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤の併用が挙げられる。

酸化防止剤の配合割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．０１～５重量部が好ましく、より好ましくは０．１～１重量部である。

配合割合を０．１重量部以上とすることで、組成物の耐久性を向上させることができ、一方、５重量部以下とすることで、硬化性や密着性を良好にすることができる。

【００６０】

５）光安定剤

本発明に用いられる光安定剤としては、たとえばヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。市販品としては、ＢＡＳＦ社製、ＴＩＮＵＶＩＮ　１１１ＦＤＬ、ＴＩＮＵＶＩＮ１２３、ＴＩＮＵＶＩＮ　１４４、ＴＩＮＵＶＩＮ　１５２、ＴＩＮＵＶＩＮ　２９２、ＴＩＮＵＶＩＮ　５１００等が挙げられる。これら酸化防止剤は１種を用いても２種類以上を用いてもよい。

光安定剤の配合割合は、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．０１～５重量部が好ましく、より好ましくは０．１～１重量部である。０．０１重量部以上にすることで、組成物から得られるコーティング膜の耐久性を向上させることができ、５重量部以下とすることで良好な硬化性が得られる。

【００６１】

６）紫外線吸収剤

紫外線吸収剤は、硬化膜の耐光性を向上させる目的で配合する。

紫外線吸収剤としては、ＢＡＳＦ社製ＴＩＮＵＶＩＮ４００、ＴＩＮＵＶＩＮ４０５、ＴＩＮＵＶＩＮ４６０、ＴＩＮＵＶＩＮ４７９等のトリアジン系紫外線吸収剤や、ＴＩＮＵＶＩＮ９００、ＴＩＮＵＶＩＮ９２８、ＴＩＮＵＶＩＮ１１３０等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。

紫外線吸収剤の配合割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計

量１００重量部に対して０．０１～５重量部が好ましく、より好ましくは０．１～１重量部である。配合割合を０．０１重量％以上とすることで、硬化膜の耐光性を良好なものとすることができ、一方、５重量％以下とすることで、組成物の硬化性に優れるものとすることができる。

【００６２】

７）粘着性付与剤

本発明の組成物には、基材に対する密着性をさらに向上させる目的で、粘着付与剤（タッキファイヤー）を添加することもできる。

これらの種類は特に限定されず、例えば、ロジン系樹脂、ロジンフェノール系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、フェノール系樹脂、ケトン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。具体的には、ロジン系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の原料ロジン類の他、これらに対応するロジン誘導体が挙げられる。ロジンフェノール系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油等のロジンとフェノールとを共重合したロジンフェノール樹脂の他、これらに対応するロジンフェノール系樹脂をエステル化、水素添加、不均化、二量化したロジンフェノール樹脂等が挙げられる。テルペン系樹脂としては、例えば、α－ピネン、β－ピネン等のテルペンを重合したテルペン樹脂等が挙げられる。石油樹脂としては、例えば、脂肪族炭化水素系石油樹脂、例えば、芳香族炭化水素系石油樹脂、例えば、ノルボルネン樹脂等の脂環式炭化水素系石油樹脂等が挙げられる。フェノール系樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール等のフェノール類と、アルデヒドとを重縮合したフェノール樹脂等が挙げられる。ケトン系樹脂としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトンと、ホルムアルデヒドとを重縮合したケトン樹脂等が挙げられる。アミド系樹脂としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、１，３－又は１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシルメタン）、ｍ－又はｐ－キシリレンジアミン等のジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とを重縮合したポリアミド、例えば、ε－アミノカプロン酸、１１－アミノウンデカンカルボン酸等のアミノカルボン酸が重縮合したポリアミド、例えば、ε－カプロラクタム、ω－ラウロラクタム等のラクタムが重縮合したポリアミド等が挙げられる。エポキシ系樹脂としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリコールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【００６３】

粘着付与剤の配合割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して５～１００重量部が好ましい。粘着付与剤は、組成物中に均一に存在していてもよいし、偏在していてもよい。又、組成物のヘイズについても、活性エネルギー線硬化に支障がない範囲であれば特に制限されない。

【００６４】

８）チオール化合物

本発明の組成物は、硬化膜が基材に対する密着性に優れるものであるが、さらなる密着性向上の目的や基材の種類に従い、必要に応じてチオール化合物を添加することができる。チオール化合物は、硬化過程において、硬化膜と基材界面との応力を緩和し密着性をさらに向上させることができる。

【００６５】

チオール化合物は、分子中にチオール基が一つの単官能チオール化合物と、分子中に複数のチオール基を有する多官能チオール化合物のいずれも用いることができる。具体的なものとしては、チオグリコール酸、チオグリコール酸モノエタノールアミン、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸メトキシブチル、エチレン

グリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、３－メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸トリデシル、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）及びトリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）等を挙げることができる。

これらの中でも、組成物の保存安定性が要求される場合には、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）及びトリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）等の２級チオールを使用することが好ましい。

チオール化合物の配合割合としては、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．１～３０重量部であることが好ましく、より好ましくは１～１０重量部である。添加部数を０．１重量部以上とすることで基材に対する密着性が改善でき、３０重量部以下とすることで良好な耐溶剤性が得られる。

【００６６】

９）可塑剤

本発明の組成物には、基材に対する密着性をさらに向上させる目的で、可塑剤を添加することもできる。

可塑剤として、本発明の組成物における必須成分と相溶するものが好ましく、ポリマー、オリゴマー、フタル酸エステル類及びヒマシ油類等を挙げることができる。

オリゴマー又はポリマーとしては、ポリイソプレン系、ポリブタジエン系又はキシレン系のオリゴマー又はポリマーを例示できる。これらオリゴマー又はポリマーは市販されており、（株）クラレ製ＬＩＲシリーズ、デグッサ社製ポリオイルシリーズ等が挙げられる。

可塑剤の配合割合は、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して３００重量部以下が好ましく、より好ましくは２００重量部以下である。

【００６７】

１０）フィラー

本発明の組成物は、コーティング剤で通常使用されるフィラーを使用することができる。

さらに、得られる硬化膜に絶縁性が要求される場合には、不良個所検出の目的等で部分的に抵抗値を下げる目的で、フィラーとしてアセチレンブラック等のカーボンブラックや、カーボンナノチューブ等を添加してもよい。

フィラーの配合割合は、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量１００重量部に対して５０重量部以下が好ましく、より好ましくは２０重量部以下である。

【００６８】

カーボンブラックとしては、種々の化合物を使用することができる。具体的には、三菱化学(株)製＃２６５０、＃２６００、＃２３５０、＃２３００、＃１０００、＃９８０、＃９７０、＃９６０、＃９５０、＃９００、＃８５０、ＭＣＦ８８、ＭＡ６００、＃７５０Ｂ、＃６５０Ｂ、＃５２、＃４７、＃４５、＃４５Ｌ、＃４４、＃４０、＃３３、＃３２、＃３０、＃２５、＃２０、＃１０、＃５、＃９５、＃８５、＃２６０、ＭＡ７７、ＭＡ７、ＭＡ８、ＭＡ１１、ＭＡ１００、ＭＡ１００Ｒ、ＭＡ１００Ｓ、ＭＡ２３０、ＭＡ２２０、ＭＡ１４、＃４０００Ｂ、＃３０３０Ｂ、＃３０５０Ｂ、＃３２５０Ｂ、＃３２３０Ｂ、＃３４００Ｂ、オリオン・エンジニアド・カーボンズ社製Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２００、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２Ｖ、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｓｐｅｃｉａ

ｌ Ｂｌａｃｋ ６、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１７０、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１６０、Ｓｐｅｃｉａｌ Ｂｌａｃｋ５、Ｓｐｅｃｉａｌ Ｂｌａｃｋ４、Ｓｐｅｃｉａｌ Ｂｌａｃｋ４Ａ、Ｐｒｉｎｔｅｘ １５０Ｔ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｖ、Ｐｒｉｎｔｅｘ １４０Ｕ、Ｐｒｉｎｔｅｘ １４０Ｖ、Ｐｒｉｎｔｅｘ ９５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ９０、Ｐｒｉｎｔｅｘ ８５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ８０、Ｐｒｉｎｔｅｘ ７５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ５５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ４５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ４０、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｐ、Ｐｒｉｎｔｅｘ ６０、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｌ６、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｌ、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３００、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３０、Ｐｒｉｎｔｅｘ ＥＳ２３、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ２５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ２００、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ａ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｇ、Ｐｒｉｎｔｅｘ ＸＥ２等を挙げることができる。

カーボンブラックを使用する場合の配合割合としては、硬化性成分合計量１００重量部に対して５重量部以下が好ましく、２重量部以下が好ましい。

【００６９】

カーボンナノチューブとしては、種々の化合物を使用することができ、単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブのいずれも使用することができる。

多層カーボンナノチューブとしては、具体的には、バイエルマテリアルサイエンス社製Ｂａｙｔｕｂｅｓ Ｃ７０Ｐ、Ｃ１５０Ｐ等、ＮＡＮＯＣＳ社製ＣＮＴＭ５、ＣＮＴＭ１５、ＣＮＴＭ３０、ＣＮＴＭ４０、ＣＮＴＭ６０等、昭和電工(株)製ＶＧＣＦ－Ｈ等を挙げることができる。

単層カーボンナノチューブとしては、ＫＨ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社製カーボンナノチューブである、ＫＨ ＳＷＣＮＴ ＨＰ、シグマ－アルドリッチ社製ＳＷｅＮＴ ＣＧ１００、ＳＧ６５、ＳＧ７６、ＣＧ２００等を挙げることができる。

カーボンナノチューブを使用する場合の好ましい配合割合としては、硬化性成分合計量１００重量部に対して５重量部以下、より好ましくは０．０１重量部以下が好ましい。当該配合割合とすることで、カーボンナノチューブが凝集して塊となってしまい、コーティング剤組成物のハンドリング性が損なわれてしまうことを防止することができる。

【００７０】

又、カーボンブラックやカーボンナノチューブを１重量部以上用いる場合は、組成物に紫外線や可視光線が透過しにくくなるため、電子線を照射して硬化させることが好ましい。

【００７１】

１１）蛍光剤・色素・顔料

本発明の組成物は、硬化膜が透明な所謂クリアコート剤として使用することができるが、基材上において、組成物を基材に塗工した後に塗膜の有無を確認したり、活性エネルギー線照射後に硬化膜の有無を目視等で確認する目的で、蛍光剤、色素又は／及び顔料を添加してもよい。

【００７２】

蛍光剤の具体例としては、ベンゾオキサゾリルチオフェン誘導体及びジスチリル・ビフェニル誘導体等を挙げることができる。

蛍光光剤は市販されており、例えば、ＢＡＳＦ社製、ＵＶＩＴＥＸ ＯＢ、ＵＶＩＴＥＸ ＮＦＷ Ｌｉｑｕｉｄ等が挙げられる。

【００７３】

色素の具体例としては、油溶性タール色素、カロテン色素及びアナトー色素等が挙げることができる。

【００７４】

顔料としては、有機顔料及び無機顔料等が挙げられる。

有機顔料の具体例としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー及びピラゾロンレッド等の不溶性アゾ顔料；リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット及びパーマネントレッド２Ｂ等の溶性アゾ顔料；アリザ

リン、インダントロン及びチオインジゴマルーン等の建染染料からの誘導体；フタロシアニンブルー及びフタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機顔料；キナクリドンレッド及びキナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド及びペリレンスカーレット等のペリレン系有機顔料；イソインドリノンエロー及びイソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系有機顔料；ピランスロンレッド及びピランスロンオレンジ等のピランスロン系有機顔料；チオインジゴ系有機顔料；縮合アゾ系有機顔料；ベンズイミダゾロン系有機顔料；キノフタロンエロー等のキノフタロン系有機顔料、イソインドリンエロー等のイソインドリン系有機顔料；並びにその他の顔料として、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド及びジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

又、前記無機顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック及び合成鉄黒等を挙げることができる。尚、前記フィラーで例示したカーボンブラックは、無機顔料としても使用することができる。

【００７５】

蛍光剤を用いた場合には、組成物の塗膜又は硬化膜を有する基材表面にブラックライトやＵＶ－ＬＥＤを照射することで硬化膜の有無を容易に判別でき、色素を用いた場合は、目視により簡便に硬化膜の有無を判別することができる。

蛍光剤及び色素のいずれを使用するかは、目的に応じて適宜設定すれば良い。判定しやすさの観点からは色素が好ましいが、組成物の硬化速度や内部硬化性を低下させる場合がある。一方、蛍光剤は、たとえば０．０００１重量部というような極めてわずかな添加部数でも感度よく判定でき、さらに組成物の硬化速度や内部硬化性への影響がほとんどないため、より好ましい。

【００７６】

蛍光剤及び色素の配合割合としては、多くなりすぎると、活性エネルギー線として紫外線や可視光線を用いた場合に組成物の硬化性を悪化させる恐れがあるため、なるべく少量の添加とすることが好ましい。

蛍光剤及び色素の配合割合としては、いずれの場合も硬化性成分合計量１００重量部に対して１重量部以下が好ましく、より好ましくは０．１重量部以下である。

【００７７】

１２）分散剤

本発明の組成物にカーボンブラック等のフィラーや顔料等を配合する場合、これらの沈降や凝集を防ぐために分散剤を添加することもできる。

分散剤の使用量はフィラー及び顔料等の合計量１００重量部に対して０．００１～１０重量部が好ましく、０．０１～５重量部がより好ましい。

分散剤としては、低分子量の共重合体が挙げられる。分子中にカルボン酸を持つものや、アミン又はアンモニウム塩を持つもの、あるいはこれらの両方を持つもの、ポリエーテル、ポリエーテル重合物のリン酸エステル、変性ポリエステル、脂肪酸誘導体、大豆レシチン変性物などが使用でき、これらにシリコーン系添加剤が含まれていてもよい。

具体例としては、ビックケミー・ジャパン株式会社製ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１７０／１７１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１７４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８３／１８５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２０００、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２００１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２００８、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２００９、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２０２５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２０５０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２０７０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２０９６、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１６３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１６４、ＢＹＫ－Ｐ１０４／Ｐ１０４Ｓ、ＢＹＫ－Ｐ１０５、ＢＹＫ－９０７６、ＢＹＫ－９０７７、ＢＹＫ－２２０Ｓ、ＡＮＴＩ－ＴＥＲＲＡ－Ｕ

／Ｕ１００、ＡＮＴＩ－ＴＥＲＲＡ－２０４／２０５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２０４／２０５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０６、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０８、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０９、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１０／１１１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１６、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１３０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１４０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１４２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１４５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６２／１６３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６６、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６７、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６８等、エボニックデグサ社製、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６１０、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６１０Ｓ、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６３０、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６５０、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６５５、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６５２、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６６２Ｃ、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６７０、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ６８５、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ７００、ＴＥＧＯ Ｄｉｓｐｅｒｓ ７１０等、共栄社化学(株)製フローレンＤＯＰＡ－１５Ｂ、ＤＯＰＡ－１５ＢＨＦＳ、ＤＯＰＡ－１７ＨＦ、ＤＯＰＡ－２２、ＤＯＰＡ－３３、Ｇ－６００、Ｇ－７００、Ｇ－８２０、Ｇ－９００、ＮＣ－５００、ＫＤＧ－２４００、ＡＦ－２０５、ＡＦ－４０５、ＡＦ－５０５、ＡＦ－１０００、ＡＦ－１００５、ＮＡＦ－２５０等、を挙げることができるが、これらに限定されない。

【００７８】

フィラーや顔料等を使用する場合において、これら分散剤を用いない場合は塗工前に撹拌することで均一な組成物とすることもできる。撹拌方法は特に限定されず任意の方法を用いることができるが、例としてはディスパー、遊星式撹拌脱泡装置、超音波撹拌装置等を挙げることができる。

【００７９】

１３）帯電防止剤

本発明の組成物は、絶縁性に優れるものであるが、必要に応じて帯電防止剤を加えることにより、さらなる抵抗値の低減が可能となる。又、帯電防止剤を配合することにより硬化膜の抵抗値を低下させることで、不良個所を検出することができる。

帯電防止剤としては、電導性帯電防止剤が好ましい。電導性帯電防止剤としては、アルカリ金属塩、４級アンモニウム塩、イミダゾリウム塩及びピリジニウム塩等のカチオン性化合物、有機ホウ素錯体、並びにイオン性液体等が挙げられる。これらの帯電防止剤は、組成物中に溶解し、沈降することがない点でも好ましい。

【００８０】

電導性帯電防止剤としては、カチオン性化合物が好ましく、アルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属塩としては、さらにリチウム金属塩が好ましい。

リチウム金属塩の具体例としては、イミドリチウム、リチウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メタン等のリチウムトリフレート及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が挙げられる。

【００８１】

カチオン性化合物としては、各種の市販品を利用することができる。

その具体例としては、例えば、吉村油化学（株）製のエリークＬＳ－３０、エリークＰＳ－９０９及びエリークＳＥＩ－５２等のアルキルアミン４級アンモニウム塩型帯電防止剤；

ライオンアクゾ（株）製のアーカードＣ－５０、アーカードＴ－５０、第一工業製薬（株）製のカチオーゲンＬ、コルコート（株）製のコルコートＮＲ－１２１Ｘ、コルコートＮＲ－１２１Ｘ－９、コルコートＮＲ－１２１Ｘ－９ＩＰＡ及びサンノプコ（株）製のノプコスタット０９２等の４級アンモニウム塩型帯電防止剤；

サンノプコ（株）製のノプコスタットＳＮ Ａ－２等のイミダゾリン型帯電防止剤；並びに

三光化学工業（株）製のサンコノールＭＥＫ－５０Ｒ（化学名：リチウムビス（トリフル

オロメタンスルホニル）イミド）、サンコノールＰＥＴＡ－２０Ｒ、サンコノールＡ６００－３０Ｒ、サンコノールＰＥＯ－２０Ｒ、サンコノールＡ６００－５０Ｒ及びサンコノールＡ４００－５０Ｒ等のアルカリ金属塩型帯電防止剤等が挙げられる。

【００８２】

帯電防止剤の含有割合としては、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．５～１５重量部が好ましく、より好ましくは１～１０重量部である。

【００８３】

帯電防止剤は、さらに色素を組み合わせることにより、視認性も向上させることができる。

帯電防止剤と併用する色素としては、前記と同様の化合物を挙げることができる。

帯電防止剤と色素の併用割合としては、０．０００５～２重量部が好ましい。

【００８４】

５．活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物

組成物の製造方法としては、前記（Ａ）～（Ｃ）成分を、必要に応じてさらにその他成分を、常法に従い攪拌・混合することにより製造することができる。

この場合、必要に応じて加熱することもできる。加熱温度としては、使用する成分、基材及び目的等に応じて適宜設定すれば良いが、３０～８０℃が好ましい。

【００８５】

本発明の組成物は、金属基材上に塗工し硬化させた硬化膜が、炭酸ジアルキル及び環状カーボネート混合有機溶剤中に２５℃２４時間浸漬した後に金属基材から剥離しないものであることが好ましい。

前記炭酸ジアルキルと環状カーボネートの混合比としては、炭酸ジアルキル含有重量：環状カーボネート含有重量が、９５：５～５５：４５が好ましく、８０：２０～６０：４０がより好ましい。

【００８６】

６．使用方法

本発明の組成物は、コーティング剤として種々の用途に使用することができる。特に、本発明の組成物は、基材変形に対する追従性、耐溶剤性を要求される用途に使用することができる。

【００８７】

本発明の組成物の使用方法としては、常法に従えば良く、基材上の一部又は全部に、本発明の組成物を塗工する工程、及び、塗工された組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させる工程、を含む方法が例示される。

【００８８】

基材としては、金属及びプラスチックフィルム等が挙げられる。

本発明の組成物は、基金属基材のコーティング剤として好ましく使用することができる。

金属としては、導電性金属が好ましく、アルミニウム、銅等がより好ましい。基材形状としては、フイルム状、箔が好ましい。アルミ箔（アルミニウムを圧延した薄紙のように伸ばしたフイルム状アルミニウム、アルミホイルともいう。）、銅箔等がより好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。

プラスチックフィルム等における材質としては、例えばポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン、セルロース系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、シクロオレフィンポリマー、ポリメチルメタクリレート、アクリル／スチレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体及び塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明の組成物は、フイルム状基材のコーティング剤として好ましく使用することができる。

さらに、前記フイルム状基材が金属基材であるコーティング剤として好ましく使用する

ことができ、さらに又、前記金属基材がアルミニウムであるコーティング剤として好ましく使用することができる。

【００８９】

基材に対する塗工は、従来知られている方法に従えばよく、ナチュラルコーター、ナイフベルトコーター、フローティングナイフ、ナイフオーバーロール、ナイフオンブランケット、スプレー、ディップ、キスロール、スクイーズロール、リバースロール、エアブレード、カーテンフローコーター、コンマコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ダイコーター及びカーテンコーター等の方法が挙げられる。

【００９０】

本発明の組成物の基材への塗工厚さは、使用する基材及びコーティングされた材料の用途に応じて選択すればよいが、好ましくは１～１００μｍであり、より好ましくは５～４０μｍである。

【００９１】

又、基材に塗工する前に、層間接着力を大きくするために基材表面に活性化処理を行うことができる。表面活性化処理としてはプラズマ処理、コロナ放電処理、薬液処理、粗面化処理及びエッチング処理、火炎処理等が挙げられ、これらを併用してもよい。

【００９２】

塗工後の組成物に活性エネルギー線を照射して硬化膜を形成、即ちコーティング層を形成する。

活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、Ｘ線及び電子線等が挙げられるが、安価な装置を使用することができるため、紫外線が好ましい。

紫外線により硬化させる場合の光源としては、様々のものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、カーボンアーク灯及びＬＥＤ等が挙げられる。

電子線により硬化させる場合には、使用できるＥＢ照射装置としては種々の装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型及び共振変圧器型の装置等が挙げられる。

【００９３】

７．金属基材のコーティング剤及び硬化膜を有する金属基材の製造方法

前記した通り、本発明の組成物は、金属基材のコーティング剤として好ましく使用することができ、フィルム状金属基材のコーティング剤としてより好ましく使用することができる。

本発明の組成物を使用する硬化膜を有する金属基材の製造方法（以下、膜付き金属基材製造方法ともいう。）は、金属基材上の一部又は全部に、本発明の組成物を塗工する工程、及び、塗工された組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させる工程を含む。

【００９４】

本発明の組成物及び膜付き金属基材製造方法で得られた硬化膜は、金属基材、特にフィルム状金属基材の変形に対する追従性や耐溶剤性に優れているため、ＰＤＰ用電極保護材、電動自転車用基板回路保護材及びリチウムイオン電池等に用いる電極保護コーティング剤に好適に使用できる。

以下、金属基材製造方法について説明する。

【００９５】

１）金属基材

本発明の膜付き金属基材製造方法で使用する金属基材としては、アルミニウム、銅等が好ましい。基材形状としては、フイルム状、箔状が好ましい。アルミニウム箔、銅箔等がより好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。

用いられるフイルム状金属基材としては、ＰＤＰ用電極保護材、電動自転車用基板回路保護材及びリチウムイオン電池の正極金属が好ましく、特にリチウムイオン電池用途においては金属基材としてアルミニウム箔が好適に用いられる。

本発明の膜付き金属基材製造方法により形成される金属基材上の硬化層は、前述の金属

基材の変形に対する追従性や耐溶剤性に優れているだけではなく、絶縁コーティング剤としても優れた性能を有している。

【００９６】

２）塗工工程

本発明の膜付き金属基材製造方法は、金属基材上の一部又は全部に、本発明の組成物を塗工する工程（塗工工程）を含む。

金属基材に対する塗工方法としては、従来知られている方法に従えばよく、前記と同様の方法が挙げられる。

この場合の本発明の組成物の基材上への塗工厚さは、使用する基材及びコーティングされたコーティング剤の用途に応じて選択すればよいが、好ましくは１～１００μｍであり、より好ましくは５～４０μｍである。

又、基材上への本発明の組成物の塗工は、必要に応じて、フイルム状金属基材上の一部又は全部に、塗工することが好ましい。

【００９７】

３）硬化工程

本発明の膜付き金属基材製造方法は、塗工された組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させる工程（硬化工程）を含むことが好ましい。

この場合に用いられる活性エネルギー線としては、前記と同様のものを使用することができる。

【００９８】

本発明の組成物及び膜付き金属基材製造方法で形成された硬化膜は有機溶剤に対する耐性が良好である。本発明の組成物及び膜付き金属基材製造方法で形成された硬化膜は、種々の有機溶剤に対して良好な耐性を有し、特にリチウムイオン電池の電極材料において電解液として用いられるような有機溶剤に良好な耐性を有する。例えば、炭酸ジエチル等の炭酸ジアルキル、エチレンカーボネート等の環状カーボネート、並びにこれらの混合有機溶媒のような有機溶剤に対する耐性が良好である。

本発明の膜付き金属基材製造方法で形成された硬化膜は、炭酸ジアルキル及び環状カーボネート混合有機溶剤中に２５℃２４時間浸漬した後に、金属基材から剥離しない優れた性能を有している。

【００９９】

本発明の組成物を用いた本発明の膜付き金属基材製造方法により、所望のフイルム状金属基材上に硬化した絶縁コーティング層を製造することができる。本発明を用いて製造された絶縁コーティング層は優れた基材密着性、耐溶剤性、及び絶縁性を有している。

【実施例】

【０１００】

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における「部」は重量部を意味する。

【０１０１】

１．実施例１～同４、参考例１～同５、比較例１～同４（活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の製造）

下記表１及び表２に示す成分を、表１及び表２に示す割合で、６０℃で１時間加熱撹拌して溶解させ、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を製造した。

【０１０２】

【表１】

	参考例1	参考例2	実施例1	実施例2	実施例3	参考例3	参考例4	参考例5	実施例4
(A)	BAC45 (95)	BAC45 (90)	BAC45 (65)	BAC45 (65)	BAC45 (65)	BAC45 (80)	TEAI 1000 (80)	TEAI 1000 (80)	BAC45 (65)
(B)	M-5700 (5)	HPMA (10)	HPMA (10)	HPMA (10)	HPMA (10)	HPMA (15) HPA (5)	HBA (20)	HBA (20)	HPMA (10)
(C)			HDDA (15) POA (10)	HDDA (15) POA (10)	HDDA (15) POA (10)				HDDA (15) POA (10)
(D)	DAR1173 (3)	Irg184 (3)	Irg184 (3)	Irg184 (5)	Irg184 (5)	Irg184 (3) Irg379 (3)	Irg184 (3) Irg379 (3)	Irg184 (3) Irg379 (3)	Irg184 (3)
その他				KBM503 (2)	TMTP (2)			CPI (1)	OB (0.005)

【０１０３】
【表２】

比較例	1	2	3	4
(A)	TEAI1000 (100)			BAC45 (20)
(B)			M-5700 (50)	
(C)		POA (100)	M-309 (50)	THFA (80)
(D)	Irg184 (3)	Irg184 (5)	Irg184 (3)	Irg184 (3)

【０１０４】
表１及び表２における数字は部数を意味する。又、表１及び表２における略号は、下記の通りである。
１）（Ａ）成分
・ＢＡＣ４５：ポリブタジエン骨格の両末端にアクリロイル基を有するオリゴマー〔大阪有機化学工業（株）製　ＢＡＣ－４５〕
・ＴＥＡＩ１０００：水添ポリブタジエン骨格の両末端にウレタンアクリロイル基を有するオリゴマー〔日本曹達（株）製　ＴＥＡＩ－１０００〕
【０１０５】
２）（Ｂ）成分
・Ｍ－５７００：２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート〔東亞合成（株）製　アロニックス　Ｍ－５７００〕
・ＨＰＭＡ：２－ヒドロキシプロピルメタクリレート〔共栄社化学（株）製　ライトエステルＨＯＰ〕
・ＨＰＡ：２－ヒドロキシプロピルアクリレート〔大阪有機化学工業(株) 製　ＨＰＡ〕
・ＨＢＡ：４－ヒドロキシブチルアクリレート〔大阪有機化学工業(株) 製　ＨＢＡ〕
【０１０６】

３）（Ｃ）成分
・ＨＤＤＡ：１，６－ヘキサンジオールジアクリレート〔共栄社化学（株）製　ライトアクリレート１，６ＨＸ－Ａ〕
・ＰＯＡ：フェノキシエチルアクリレート〔共栄社化学（株）製　ライトアクリレートＰＯ－Ａ〕
・Ｍ－３０９：トリメチロールプロパントリアクリレート〔東亞合成（株）製　アロニックスＭ－３０９〕
・ＴＨＦＡ：テトラヒドロフルフリルアクリレート〔共栄社化学（株）製　ライトアクリレートＴＨＦ－Ａ〕
【０１０７】
４）（Ｄ）成分
・Ｄａｒ１１７３：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（ＢＡＳＦ社製　ＤＡＲＯＣＵＲ１１７３）
・Ｉｒｇ１８４：１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４）
・Ｉｒｇ３７９：２－ジメチルアミノ－２－（４－メチル－ベンジル）－１－（４－モリフォリン－４－イル－フェニル）－ブタン－１－オン〔ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ３７９ＥＧ〕
【０１０８】
６）その他の成分
・ＫＢＭ５０３：３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン〔信越化学工業（株）製　ＫＢＭ－５０３、シランカップリング剤〕
・ＴＭＴＰ：トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート〔淀化学（株）製　トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート（ＴＭＴＰ）〕
・ＣＰＩ：ｐ－（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートのプロピレンカーボネート溶液〔サンアプロ（株）製のＣＰＩ－１００Ｐ〕
・ＯＢ：２，５－チオフェネジイルビス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－１，３－ベンゾキサゾール〔ＢＡＳＦ社製　ＵＶＩＴＥＸ　ＯＢ〕
【０１０９】
２．硬化膜を有する金属基材の製造
フィルム状金属基材としてアルミ箔〔日本製箔(株)製、商品名：ニッパクホイル（厚さ１２μｍ）〕を用いて、以下の試験を行った。
前記で得られた組成物をバーコーター（＃１６～１８）により前記アルミ箔フィルム上に２５μｍの厚みに塗布し、１２０Ｗ／ｃｍ集光型の高圧水銀ランプ〔アイグラフィックス（株）製〕を用いて、コンベアスピード１０ｍ／ｍｉｎで硬化させ、試験体である硬化膜を有する金属基材を製造した。
紫外線強度は１，２５０ｍＷ／ｃｍ^2、積算光量は１，８００ｍＪ／ｃｍ^{2}であった（いずれも光源波長３６５ｎｍでの値）。
尚、塗工・活性エネルギー線照射は２５℃で行ったが、（Ｂ）成分としてステアリルアクリレートを含む組成物は、組成物が室温で結晶化するため、６０℃にて塗工・活性エネルギー線照射を行った。
得られた試験体を長さ１５ｃｍ、幅２５ｍｍに裁断し、以下の評価を行った。それらの結果を表４に示す。
【０１１０】
１）評価方法
（１）初期密着性
試験体の硬化膜表面に、カッターで×印の切り込みを付け、その上に住友スリーエム（株）製メンディングテープを貼り付け、手で剥がして評価した。密着性を以下の３水準で評価した。
◎：硬化膜がアルミ箔表面から剥がれず、さらに切り込み部分からも硬化膜の剥離がな

かった。
○：わずかに切り込み部分が欠けたものの、硬化膜がアルミ箔上にほぼ残存した。
×：硬化膜がテープ側に付着した。
【０１１１】
（２）耐変形密着性
試験体を、直径１０ｍｍの金属製の棒に巻き付け、アルミ箔が変形した時の硬化膜の追従性を、以下の２水準で評価した。
○：基材の変形に追従し剥がれなかった。
×：基材の変形に追従できずに剥がれた。
【０１１２】
（３）耐溶剤性：外観
試験体を、炭酸ジエチル／エチレンカーボネート＝７０／３０（重量比）混合液に一晩（２５℃で２４時間）浸漬し、取り出した後にエアーガンにより空気を吹き付けて表面の溶剤を揮散させ、硬化膜外観を目視で評価し、以下の３水準で評価した。
○：硬化膜外観が浸漬前と変化がなかった。
△：風圧により硬化膜表面が波打った。
×：硬化膜が剥がれていたものや、風圧で塗膜が剥がれた。
【０１１３】
（４）耐溶剤性：絶縁性
前記外観を評価した試験体の硬化膜表面と、アルミ箔の非塗工部分とにテスターをあて、導通を調べ、以下の２水準で評価した。
○：導通がなく良好な絶縁性を維持していた。
×：導通が認められた。
【０１１４】
【表３】

	初期密着性	対変形密着性	耐溶剤性	
			硬化膜外観	絶縁性
参考例１	○	○	△	○
参考例２	○	○	○	○
実施例１	◎	○	○	○
実施例２	◎	○	○	○
実施例３	◎	○	○	○
参考例３	○	○	○	○
参考例４	○	○	○	○
参考例５	◎	○	○	○
実施例４	◎	○	○	○
比較例１	×	○	△	○
〃２	×	○	×	×
〃３	×	×	×	×
〃４	×	×	×	×

【０１１５】
２）評価結果
本発明の組成物である実施例１～４の組成物は、その硬化膜が、基材との密着性、変形に対する追従性に優れ、有機溶剤浸漬後の基材密着性や絶縁性にも優れるものであった。
さらに、蛍光増白剤を含む実施例４の組成物を用いて形成した硬化膜付き基材に、３６５ｎｍのＵＶ－ＬＥＤを備えた懐中電灯ＮＳ３６５ＨＢＳ（ナイトライド・セミコンダクター(株)製）による照射を行うと、硬化膜部分は発光するが、硬化膜がない基材部分は発光せず、硬化膜の有無を容易に判別することができた。

これに対して（Ｂ）成分を含まない比較例１及び同４の組成物、（Ａ）成分を含まない比較例２及び同３の組成物は、その硬化膜が、密着性、変形に対する追従性、有機溶剤浸漬後の基材密着性や絶縁性を満足できないものであった。

【０１１６】

３）参考例６及び同７（カーボンブラックを含む活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物）

下記表４に示す成分を、６０℃で１時間加熱撹拌して溶解させ、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を製造した。

表４におけるＦＡ５１２は、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート〔日立化成（株）製　ファンクリルＦＡ－５１２ＡＳ〕を意味する。

尚、カーボンブラックとしては、三菱化学（株）製＃３０５０Ｂ〔粒子径：５０ｎｍ※カーボンブラック粒子を電子顕微鏡で観察して求めた算術平均径。比表面積：５０m^2／ｇ※窒素吸着量からＳ－ＢＥＴ式で求めた比表面積（ＪＩＳＫ６２１７）。以下、「＃３０５０」という〕を使用した。

尚、参考例７では、さらに分散剤としてＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２００１（ビック・ケミー（株）製、以下「ＤＩＳＰ」という）を使用した。

得られた組成物を使用して、前記２．と同様の方法で硬化膜を有する金属基材を製造した。

得られた試験体を長さ１５ｃｍ、幅２５ｍｍに裁断し、前記初期密着性、耐変形密着性及び耐溶剤性（外観）の評価を行った。

さらに、これらの実施例では、（株）アドバンテスト製　ＵＬＴＲＡ　ＨＩＧＨ　ＲＥＳＩＳＴＡＮＣＥ　ＭＥＴＥＲ　Ｒ８３４０（以下、「Ｒ８３４０」という）を用いて、硬化膜の（絶縁）抵抗値を測定した。

それらの結果を表５に示す。

本発明の組成物は、絶縁性に優れるものであるが、必要に応じてカーボンブラックを加えることで抵抗値の低減や塗布工程での視認性向上が可能となる。

【０１１７】

【表４】

参考例	6	7
（Ａ）	TEAI1000 (30)	TEAI1000 (30)
（Ｂ）	HBA (10)	HBA (10)
（Ｃ）	FA512 (60)	FA512 (60)
（Ｄ）	Irg184 (5)	Irg184 (5)
その他	＃3050 (3)	＃3050 (3) DISP (3)

【０１１８】

【表５】

	初期密着性	対変形密着性	耐溶剤性 硬化膜外観	抵抗値 （Ω／□）
参考例６	◎	○	○	１．３×１０^{13}
〃　７	◎	○	○	６．４×１０^{12}

【０１１９】

４）参考例８及び同９（電導性帯電防止剤を含む活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物）

下記表６に示す成分を、６０℃で１時間加熱撹拌して溶解させ、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を製造した。尚、電導性帯電防止剤としては、三光化学工業（株）製サンコノールＡ６００－５０Ｒ（イミドリチウム系電導性帯電防止剤、イミドリチウム含有量５０％、「Ａ６００」という）を使用した。

尚、実施例１３では、さらに色素として下記色素を使用した。

・Ｋａｙａ－Ｂ：青色色素（日本化薬（株）製Ｋａｙａｓｅｔ　Ｂｌｕｅ　Ａ－２Ｒ）

得られた組成物を使用して、前記２．と同様の方法で硬化膜を有する金属基材を製造した。

得られた試験体を長さ１５ｃｍ、幅２５ｍｍに裁断し、前記初期密着性、耐変形密着性及び耐溶剤性（外観）の評価を行った。

さらに、これらの実施例では、Ｒ８３４０を用いて、硬化膜の（絶縁）抵抗値を測定した。

それらの結果を表７に示す。

本発明の組成物は、絶縁性に優れるものであるが、必要に応じて電導性帯電防止剤を加えることで抵抗値の低減や塗布工程での視認性向上が可能となる。

【０１２０】

【表６】

参考例	8	9
（Ａ）	TEAI1000 (30)	TEAI1000 (30)
（Ｂ）	HBA (10)	HBA (10)
（Ｃ）	FA512 (60)	FA512 (60)
（Ｄ）	Irg184 (5)	Irg184 (5)
その他	A600 (5)	A600 (5) Kaya-B (0.1)

【０１２１】

【表７】

	初期密着性	対変形密着性	耐溶剤性 硬化膜外観	抵抗値 （Ω／□）
参考例８	◎	○	○	８．１×１０^{7}
〃　９	◎	○	○	８．５×１０^{7}

【産業上の利用可能性】

【０１２２】

本発明の組成物は、各種基材表面へのコーティング剤として、特に金属基材のコーティング剤としてＰＤＰ用電極保護材、電動自転車用基板回路保護材及びリチウムイオン電池の正極保護材等に好適に使用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５１－１１６８９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０５６６９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１２３１６０（ＪＰ，Ａ）
特表２００３－５２２２２９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１００８３１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０４４３１０（WO，Ａ１）
特表平１１－５０８６３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ　１／００～　１０／００
１０１／００～２０１／１０
Ｃ０８Ｆ２９０／０４
Ｈ０１Ｍ　４／６６