

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137828 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059215
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 4 日(04.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-083077 2011 年 4 月 4 日(04.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ダイセル (Daicel Corporation) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 尾道 浩 (ONOMICHI Hiroshi) [JP/JP]; 〒6610964 兵庫県尼崎市神崎町 1 2 番 1 号 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 薬師神 義紀 (YAKUSHIJIN Yoshiki) [JP/JP]; 〒6610964 兵庫県尼崎市神崎町 1 2 番 1 号 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 梅本 浩一 (UMEMOTO Koichi) [JP/JP]; 〒6610964 兵庫県尼崎市神崎町 1 2 番 1 号 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 鍛田 充生, 外(KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番

1 7 号みなと梅田ビル 6 階 鍛田充生特許事務所 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第 21 条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION, CONDUCTIVE COMPOSITE FILM, AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物並びに導電性複合フィルム及びその製造方法

(57) Abstract: Combine a conducting agent, a polyfunctional vinyl compound which is at least tri-functional, and a bi-functional vinyl compound containing an aliphatic bi-functional (meth)acrylate having a chain-shaped aliphatic skeleton, and prepare a photocurable composition which has an elastic modulus (E') of 200-2000MPa in a rubber-like region in a cured product, in a dynamic viscoelasticity test measured from -50°C to 250°C at a temperature increase rate of 5°C/minute and with a frequency of 10Hz. The acrylic equivalent of the aliphatic bi-functional (meth)acrylate can be 200 or more. The cured product of this composition exhibits excellent conductivity, solvent resistance and flexibility. Additionally, prepare a conductive composite film by laminating a first conductive layer formed from a crystalline resin composition containing crystalline resin and a first conducting agent, and a second conductive layer formed from a cured product of the above photocurable composition. This conductive composite film exhibits high solvent resistance and is stable even against polar solvents such as alkylene carbonate, and exhibits low permeability of said polar solvents.

(57) 要約: 3 官能以上の多官能ビニル系化合物と鎖状脂肪族骨格を有する脂肪族 2 官能(メタ)アクリレートを含む 2 官能ビニル系化合物と導電剤とを組み合わせ、昇温速度 5°C/分及び周波数 10Hz の条件で -50°C から 250°C まで測定した動的粘弾性試験において、硬化物のゴム状領域における貯蔵弾性率 E' が 200 ~ 2000 MPa である光硬化性組成物を調製する。前記脂肪族 2 官能(メタ)アクリレートのアクリル当量は 200 以上であってもよい。この組成物の硬化物は、導電性、耐溶剤性及び柔軟性に優れている。さらに、結晶性樹脂及び第 1 の導電剤を含む結晶性樹脂組成物で形成された第 1 の導電層と、前記光硬化性組成物の硬化物で形成された第 2 の導電層とを積層して導電性複合フィルムを調製する。この導電性複合フィルムは、アルキレンカーボネートなどの極性溶媒に対しても安定で耐溶剤性が高く、かつ前記極性溶媒の透過性も低い。

WO 2012/137828 A1

明 細 書

発明の名称：

光硬化性組成物並びに導電性複合フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性、熱伝導性、耐溶剤性、柔軟性を要求される用途に利用される光硬化性組成物及びその硬化物、並びにこの硬化物で形成された導電層を含み、かつ電気二重層コンデンサー、リチウムイオン電池、電子部品、半導体素子などに利用される導電性複合フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体ウエハーの保存容器、ガソリントank、電子・電気機器や半導体製造工場における床材や壁材などの材料には、帯電防止などの点から要求される導電性や熱伝導性に加えて、使用時に有機溶媒と接触するため、耐溶剤性も要求される。従来から、これらの用途に利用される材料としては、導電剤とバインダー樹脂との組み合わせが広く利用されているが、耐溶剤性を向上させる点から、バインダー樹脂として硬化樹脂が使用されている。

[0003] 特開昭60-60166号公報（特許文献1）には、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリルオリゴマーの1種以上を主成分とする塗料バインダー、及び酸化スズを主成分とする粒径0.2 μm 以下の導電性粉末を含有する導電性塗料組成物が開示されている。この文献には、（メタ）アクリレートオリゴマーがウレタン結合を有することにより塗膜の硬度及び耐擦過傷性を向上できると記載されている。また、前記組成物を光硬化もしくは放射線硬化により架橋することにより塗膜の耐擦過傷性及び硬度を向上できると記載され、具体的には、イソシアネート化合物及び光増感剤を含む組成物を紫外線照射して硬化物を形成している。さらに、導電性粉末は塗料バインダー100重量部に対して50～400重量部配合されている。

[0004] しかし、この組成物では、耐溶剤性があっても硬くて脆く、一方、柔軟性があっても耐溶剤性は低い。また、酸化スズを用いるため、光の散乱を抑制するために、粒径を制御する必要がある上に、重量の大きい酸化スズが多量に配合されており、シートにした際などにおける取り扱い性や機械的特性も低い。さらに、光増感剤などの重合触媒や開始剤が必要となる。

[0005] 特開昭63-33470号公報（特許文献2）には、ポリフェニレンオキシド並びに架橋性ポリマー及び／又は架橋性モノマーを含み、導電性フィラーが分散されている導電性樹脂組成物が開示されている。この文献では、放射線架橋についても記載されているが、具体的には、イソシアネート化合物及び開始剤を含む組成物を加熱硬化している。

[0006] しかし、この組成物では、熱可塑性樹脂を含むため、耐溶剤性が低い。さらに、硬化において開始剤が必要である。

[0007] また、開始剤を用いることなく、硬化可能な組成物として、電子線硬化性組成物も提案されており、例えば、特開2000-86728号公報（特許文献3）には、3～12個の（メタ）アクリロイル基を有し、かつ分子量が500未満の（メタ）アクリレート化合物に、1級又は2級アミンを付加させたアミン変性（メタ）アクリレート化合物（A）と、エチレンオキシドなどの水素を引き抜き易い骨格を有する重合性不飽和化合物（B）を含む電子線硬化性組成物が開示されている。この文献では、アミン変性させた（メタ）アクリレート化合物を用いて、電子線硬化における酸素阻害を防止している。

[0008] しかし、この文献には、フィラーに関しては、硬化物性、粘度調節、コストダウンのために添加する任意の添加剤の一例として記載されているにすぎない。

[0009] 一方、電子部品や半導体素子など、導電性が必要とされる各種分野において、成形性や可撓性に優れるため、樹脂で形成された導電性フィルムが使用されている。特に、近年、電子部品の小型化や薄肉化などに伴って、使用される導電性フィルムにも薄肉のフィルムが要求されている。

[0010] 特許第4349793号公報（特許文献4）には、導電性を有する基材層の少なくとも片面の最外層に、厚み方向への体積抵抗値が $0.1 \sim 1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ の低電気抵抗層を設けてなる導電性樹脂積層フィルムであって、前記低電気抵抗層の厚み方向への体積抵抗値が、前記基材層の厚み方向への体積抵抗値の $1/5$ 以下であることを特徴とする導電性樹脂積層フィルムが開示されている。この積層フィルムでは、カーボンブラックなどの導電剤を含むエラストマー組成物を押出成形で形成した基材に、微細な炭素繊維を含むエラストマー組成物のコーティング膜で形成された低電気抵抗層が積層されている。

[0011] 特開2008-207404号公報（特許文献5）には、熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなる導電性樹脂層と、金属との接着性を有する熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなる導電性接着樹脂層とを少なくとも有することを特徴とする導電性フィルムが開示されている。この導電性フィルムでは、カーボンブラックなどの導電剤を含むエラストマー組成物を押出成形で形成した導電性樹脂層に、カーボンなどのファイバーやカーボン繊維を含む酸変性エラストマー組成物のコーティング膜で形成された導電性接着樹脂層が積層されている。

[0012] しかし、これらの特許文献のように、導電性フィルムを薄肉化するためには、樹脂成分として軟質なエラストマーなどを使用する必要があるが、エラストマーなどの軟質樹脂や非晶性樹脂は耐溶剤性が低い。特に、リチウムイオン二次電池では、特開2006-32143号公報（特許文献6）に開示されているように、電解質液としてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの高分子に対して溶解性の高い極性溶媒を用いるため、高い耐溶剤性が要求される。さらに、特許文献1及び2では、基材が押出成形で形成されているため、薄肉化するためには、導電性フィラーの含有量が少量に限定されるとともに、導電性を向上できない。すなわち、導電性フィラーを含む高分子で形成された集電体では、薄肉化するために導電性フィラーの割合を低下させる必要があり、導電性を維持しながら、薄肉化することは困難

であった。

[0013] 特開2010-170833号公報（特許文献7）には、樹脂と導電材とを有する層を1層以上備えてなる構造であって、前記樹脂として、120℃以上の融点を有する結晶性樹脂を用いる双極型二次電池用集電体が開示されている。この文献には、集電体の厚さ方向（膜厚方向）の体積抵抗率が $10^2 \Omega$ 以下、好ましくは $10^2 \sim 10^{-5} \Omega$ の範囲が好ましいと記載されている。さらに、実施例では、ポリプロピレンなどの結晶性樹脂に10重量%濃度のケッチェンブラックを添加してペレットを調製した後、このペレットを圧延機で混練・圧延して厚み50 μm の集電シートを製造している。得られた集電シートの厚み方向の電気抵抗は10～100 Ω （1 cm厚み当たりの体積固有抵抗率に換算すると、2000～20000 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）であり、耐薬品、酸素バリア性、耐熱プレス性が良好であり、リチウムイオン電池など二次電池の集電体として有用であることが記載されている。

[0014] しかし、このような集電体であっても、混練・圧延処理で薄肉フィルムを製造しているため、導電性フィラーの含有量が少量に限定されるとともに、導電性が低く、耐溶剤性も十分でない。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開昭60-60166号公報（特許請求の範囲、実施例）
特許文献2：特開昭63-33470号公報（特許請求の範囲、実施例）
特許文献3：特開2000-86728号公報（特許請求の範囲、段落[0020] [0021] [0041]、実施例）
特許文献4：特許第4349793号公報（請求項1、実施例）
特許文献5：特開2008-207404号公報（請求項1、実施例）
特許文献6：特開2006-32143号公報（請求項1、段落[0042]～[0044]）
特許文献7：特開2010-170833号公報（特許請求の範囲、段落[0088]、実施例）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 従って、本発明の目的は、硬化物の導電性、耐溶剤性及び柔軟性が高い光硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び硬化物を提供することにある。
- [0017] 本発明の他の目的は、導電剤の種類に拘わらず、硬化物の耐溶剤性、導電性及び柔軟性を向上できる光硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び硬化物を提供することにある。
- [0018] 本発明のさらに他の目的は、硬化物が極性の有機溶媒と長期間に亘り接触しても、膨潤などが抑制され、高い導電性を保持できる光硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び硬化物を提供することにある。
- [0019] 本発明のさらに他の目的は、硬化物の柔軟性及び取り扱い性に優れ、ロール・ツー・ロール方式を利用してシートを容易に製造できる光硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び硬化物を提供することにある。
- [0020] 本発明の別の目的は、アルキレンカーボネートなどの極性溶媒（非プロトン性極性溶媒など）に対しても安定で耐溶剤性が高く、かつ溶剤透過性も低い導電性複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。
- [0021] 本発明のさらに別の目的は、薄肉であっても、導電性が高い導電性複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。
- [0022] 本発明の他の目的は、高い導電性を有しているにも拘わらず、軽量性に優れた導電性複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。
- [0023] 本発明のさらに他の目的は、熱伝導性が高く、柔軟性などの機械的特性にも優れた導電性複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0024] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂肪族2官能（メタ）アクリレートを含む2官能ビニル系化合物と、導電剤とを組み合わせ、硬化物の粘弾性が特定の範囲

に調整されているため、光硬化すると、硬化物の導電性、耐溶剤性及び柔軟性を向上できること、さらには導電剤を含む結晶性樹脂組成物で形成された第1の導電層と、3官能以上の多官能ビニル系化合物、脂肪族2官能（メタ）アクリレートを含む2官能ビニル系化合物並びに第2の導電剤を含む光硬化性組成物の硬化物で形成された第2の導電層とを積層することにより、アルキレンカーボネートなどの極性溶媒に対しても安定で耐溶剤性が高く、かつ前記極性溶媒の透過性も低い導電性複合フィルムが得られることを見出し、本発明を完成した。

[0025] すなわち、本発明の光硬化性組成物は、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、鎖状脂肪族骨格を有する脂肪族2官能（メタ）アクリレートを含む2官能ビニル系化合物と、導電剤とを含む光硬化性組成物であって、昇温速度5℃／分及び周波数10Hzの条件で-50℃から250℃まで測定した動的粘弾性試験において、硬化物のゴム状領域における貯蔵弾性率E'が200～2000MPaである。

[0026] 前記脂肪族2官能（メタ）アクリレートのアクリル当量は200以上であってもよい。前記鎖状脂肪族骨格は脂肪族ポリエステル単位を含んでいてもよい。前記2官能ビニル系化合物は、さらに脂環族及び／又は芳香族骨格を有する環含有2官能（メタ）アクリレートを含んでいてもよい。前記環含有2官能（メタ）アクリレートは、多環式脂環族及び／又はビスフェノール骨格を有する2官能（メタ）アクリレート（特に、炭素数8～12の2～4環橋架け環式脂環族骨格を有する2官能（メタ）アクリレート）であってもよい。前記環含有2官能（メタ）アクリレートの割合は、前記脂肪族2官能（メタ）アクリレート100重量部に対して10～100重量部程度であってもよい。

[0027] 本発明の光硬化性組成物は、2官能ビニル系化合物が、脂肪族2官能（メタ）アクリレートと環含有2官能（メタ）アクリレートとの組み合わせであり、2官能ビニル系化合物の割合が、多官能ビニル系化合物100重量部に対して100～200重量部程度であってもよい。

- [0028] 前記多官能ビニル系化合物は、3～6官能（メタ）アクリレートであってもよい。前記多官能ビニル系化合物は、アミンで変性されていない多官能ビニル系化合物（未変性化合物）であってもよい。
- [0029] 前記導電剤は、導電性カーボンブラックであってもよい。前記導電剤の割合は、多官能ビニル系化合物と2官能ビニル系化合物との総量100重量部に対して10～40重量部程度であってもよい。
- [0030] 本発明の光硬化性組成物は、紫外線又は電子線硬化性組成物であってもよい。本発明の光硬化性組成物は、電子線硬化性組成物であり、かつ重合開始剤を実質的に含有しない組成物であってもよい。また、本発明の光硬化性組成物は、ポリフェニレンオキシド系樹脂を実質的に含有しない組成物であってもよい。本発明の光硬化性組成物は、溶媒と接触して使用される硬化物を形成するための用途に適している。
- [0031] 本発明には、前記光硬化性組成物を光照射して硬化物を製造する方法も含まれる。さらに、本発明には、この方法で得られた硬化物も含まれる。本発明の硬化物は、シート状成形体であってもよい。
- [0032] 本発明には、結晶性樹脂及び第1の導電剤を含む結晶性樹脂組成物で形成された第1の導電層と、前記光硬化性組成物の硬化物で形成された第2の導電層とが積層された導電性複合フィルムも含まれる。第1及び第2の導電層に含まれる第1及び第2の導電剤は、導電性カーボンブラックであってもよい。前記結晶性樹脂組成物において、結晶性樹脂と第1の導電剤との割合（重量比）は、前者／後者＝90／10～55／45であってもよい。本発明の導電性複合フィルムにおいて、第1の導電層の厚みは1～200 μm であり、第2の導電層の厚みは1～100 μm であり、かつ第1の導電層と第2の導電層との厚み比が、第1の導電層／第2の導電層＝1／1～20／1であってもよい。第1の導電層の体積固有抵抗率は0.1～1500 $\Omega\cdot\text{cm}$ であり、かつ第2の導電層の体積固有抵抗率は1～1000 $\Omega\cdot\text{cm}$ であってもよい。本発明の導電性複合フィルムにおいて、25℃でテトラヒドロフラン中に24時間浸漬後の第1の導電層の重量変化率（重量増加率）が10

重量％以下であってもよい。

[0033] 本発明には、結晶性樹脂組成物を押出成形した後、得られたシートを加熱しながら延伸又は圧延処理する第1の導電層の成形工程、及び得られた第1の導電層の上に光硬化性組成物を塗布した後、光照射して硬化物を形成する第2の導電層の成形工程を含む前記導電性複合フィルムの製造方法も含まれる。第1の導電層の成形工程において、結晶性樹脂組成物を押出成形して厚み120～500 μ mのシートを成形する押出成形した後、結晶性樹脂の融点をmpとしたとき、(mp-40) $^{\circ}$ C～(mp-5) $^{\circ}$ Cの温度で、得られたシートを加熱しながら延伸又は圧延処理してもよい。第2の導電層の成形工程において、光硬化性組成物に電子線を照射して硬化物を形成してもよい。

[0034] なお、本明細書において、アクリル当量とは、分子内に含まれる(メタ)アクリロイル基1個当たりの数平均分子量を意味する。

発明の効果

[0035] 本発明では、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂肪族2官能(メタ)アクリレートを含む2官能ビニル系化合物と、導電剤とを組み合わせ、硬化物の粘弾性が特定の範囲に調整されているため、光硬化させることにより、硬化物の導電性及び耐溶剤性を向上できる。また、導電剤の種類に拘わらず、硬化物の耐溶剤性、導電性及び柔軟性を向上できる。また、硬化物が極性の有機溶媒と長期間に亘り接触しても、膨潤などが抑制され、高い導電性を保持できる。さらに、硬化物の柔軟性及び取り扱い性に優れるため、ロール・ツー・ロール方式を利用してシートを容易に製造できるため、成形体の生産性も高い。

[0036] さらに、第1の導電剤を含む結晶性樹脂組成物で形成された第1の導電層と、前記光硬化性組成物の硬化物で形成された第2の導電層とが積層されているため、アルキレンカーボネートなどの極性溶媒に対しても安定で耐溶剤性が高く、かつ前記極性溶媒の透過性も低い。また、カーボン系の導電性フィラーが高密度で充填されているため、薄肉であっても、導電性が高い上に

、高い導電性を有しているにも拘わらず、軽量性に優れている。さらに、熱伝導性が高く、柔軟性などの機械的特性にも優れている。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]図1は、比較例2で得られた硬化物における $-50^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の貯蔵弾性率 E' を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0038] [光硬化性組成物]

本発明の光硬化性組成物は、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、鎖状脂肪族骨格を有する脂肪族2官能（メタ）アクリレートを含む2官能ビニル系化合物と、導電剤とを含み、かつ硬化物のゴム状領域における貯蔵弾性率 E' が $200\sim 2000\text{MPa}$ である。特に、耐溶剤性と柔軟性との関係、さらに導電剤の配合による導電性の向上効果と前記特性の向上効果との関係はいずれもトレードオフの関係にあり、これらの特性をバランス良く充足するのは困難であるが、本発明の光硬化性組成物は、樹脂成分の種類や比率、官能基数、分子量（粘度）、導電剤の種類及び配合量などを調整して、硬化物の粘弾性を前記範囲に制御することにより、両特性を併せ持つことを特徴とする。

[0039] （多官能ビニル系化合物）

多官能ビニル系化合物としては、分子内に3以上（例えば、3～8程度）の重合性基を有していればよく、具体的には、3以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートが汎用される。

[0040] 多官能（メタ）アクリレートとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、例えば、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート；ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなど

が挙げられる。さらに、これらの多官能（メタ）アクリレートにおいて、多価アルコールは、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの C_{2-4} アルキレンオキシド）の付加体であってもよい。アルキレンオキシドの平均付加モル数は、例えば、0～30モル（特に1～10モル）程度の範囲から選択できる。これらの多官能（メタ）アクリレートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0041] これらの多官能ビニル系化合物のうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどの3～6官能（メタ）アクリレートが好ましく、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどの3～4官能（メタ）アクリレートが汎用される。さらに、多官能ビニル系化合物は、アミンで変性されていない未変性多官能ビニル化合物（マイケル付加などによりアミン類が付加していない多官能ビニル化合物）が好ましい。

[0042] （2官能ビニル系化合物）

2官能ビニル系化合物は、分子内に2つの重合性基を有するビニル系化合物であり、本発明では、反応性や耐溶剤性に優れ、かつ硬化物の柔軟性を向上できる点から、2官能ビニル系化合物として、鎖状脂肪族骨格を有する脂肪族2官能（メタ）アクリレートを必須成分として含む。

[0043] （1）脂肪族2官能（メタ）アクリレート

鎖状脂肪族骨格を有する脂肪族2官能（メタ）アクリレートとしては、アルキル基を含む鎖状脂肪族骨格を有していればよく、例えば、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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）アクリレートなどの C_{2-12} アルカンジオールジ（メタ）アクリレート；脂肪酸変性アルカンポリオールのジ（メタ）アクリレート；脂肪族ポリエステル型ジ（メタ）アクリレート；脂肪族ポリエステル型ウレタンジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する（メタ）アクリレートに鎖状

脂肪族骨格が導入されていてもよい。さらに、前記脂肪族骨格を構成するアルキル基の炭素数は、例えば、3～20程度の範囲から選択できるが、柔軟性と耐溶剤性とのバランスの点から、例えば、4～12、好ましくは4～10、さらに好ましくは4～8（特に5～8）程度が好ましい。これらの脂肪族2官能（メタ）アクリレートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0044] さらに、前記脂肪族2官能（メタ）アクリレートは、ラクトン由来の単位及び／又は脂肪族ポリエステル単位を含むのが特に好ましい。

[0045] ラクトンとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、エナントラクトン（7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン）などの C_{3-10} ラクトンなどが挙げられる。これらのラクトンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのラクトンのうち、バレロラクトンやカプロラクトンなどの C_{4-8} ラクトン（特に C_{5-8} ラクトン）が好ましい。

[0046] 脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジカルボン酸又はその無水物（コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの C_{4-20} アルカンジカルボン酸）と、脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレンエーテルグリコールなどの C_{2-10} アルカンジオールなど）との反応生成物、開始剤に対して前記ラクトンを開環付加重合させた反応生成物などが挙げられる。ポリエステル単位の重合度は、例えば、2～100程度の範囲から適宜選択でき、例えば、3～90、好ましくは5～80、さらに好ましくは10～70程度であってもよい。

[0047] ラクトン由来の単位及び／又は脂肪族ポリエステル単位を含む脂肪族2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、カプロラクトンなどの C_{5-8} ラクトンが開環重合したポリエステル単位を有する脂肪族ポリエステル型ジ（メタ）アクリレート、前記ポリエステル単位を有するウレタンジ（メタ）アクリレート、前記ポリエステル単位を有するエポキシジ（メタ）アクリレートなどが利用できる。これらのうち、脂肪族ポリエステル単位（特に、 C_{5-8} ラ

クトンが開環重合したポリエステル単位)を有する2官能(メタ)アクリレート(特に、ウレタンジ(メタ)アクリレート又はエポキシジ(メタ)アクリレート)が好ましい。

[0048] さらに、ポリエステル型ウレタンジ(メタ)アクリレートのポリイソシアネート単位としては、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートのいずれでもよく、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが汎用される。前記ポリエステル単位を有するエポキシジ(メタ)アクリレートは、ビスフェノールAなどのビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレートであってもよい。

[0049] 脂肪族2官能(メタ)アクリレートのアクリル当量((メタ)アクリロイル基1個当たりの分子量)は200以上であってもよく、例えば、200~3000、好ましくは300~2000、さらに好ましくは400~1000(特に450~800)程度であってもよい。アクリル当量が小さすぎると柔軟性が低下し、大きすぎると、耐溶剤性が低下する。なお、本明細書では、アクリル当量は、(メタ)アクリレートの分子量(数平均分子量)を分子内に含まれる(メタ)アクリル基の数で除した値を使用できる。(メタ)アクリレートがオリゴマー又はポリマーである場合、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン換算で測定してもよい。

[0050] (2) 環含有2官能(メタ)アクリレート

2官能ビニル系化合物は、耐溶剤性を向上させる点から、前記脂肪族骨格を有するビニル系化合物に加えて、さらに脂環族及び／又は芳香族骨格を有する環含有(メタ)アクリレートを含んでいてもよい。

[0051] 環含有2官能(メタ)アクリレートとしては、分子内に脂環族及び／又は芳香族骨格を有していればよく、例えば、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、アダマンタンジ(メタ)アクリレートなどの2~4環 C_{6-20} (特に C_{8-12})橋架け環式ジ(メタ)アクリレート；2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(

4-（メタ）アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパンなどのビスフェノール類（ビスフェノールA、Sなど）-C₂₋₄アルキレンオキシド付加体〔アルキレンオキシドの平均付加モル数0～30モル（特に1～10モル）程度〕のジ（メタ）アクリレート；オリゴマー〔ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ノボラック型エポキシ（メタ）アクリレートなどの芳香族エポキシ（メタ）アクリレートなど〕などが挙げられる。これらの2官能（メタ）アクリレートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0052] これらの環含有2官能（メタ）アクリレートのうち、硬化物の耐溶剤性及び強度が高い点から、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、アダマンタンジ（メタ）アクリレートなどの多環式脂環族骨格を有するジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレートなどのビスフェノール骨格を有するジ（メタ）アクリレートが好ましく、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートなどの炭素数8～12の2～4環橋架け環式脂環族骨格を有するジ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0053] 環含有2官能（メタ）アクリレートの割合は、目的の粘弾性に応じて、前記脂肪族2官能（メタ）アクリレート100重量部に対して0～500重量部程度の範囲から適宜選択でき、例えば、5～200重量部、好ましくは10～100重量部（例えば、20～80重量部）、さらに好ましくは30～60重量部（特に40～50重量部）程度である。本発明では、このような割合で前記脂肪族2官能（メタ）アクリレートと環含有2官能（メタ）アクリレートとを組み合わせることにより、耐溶剤性を維持しながら、柔軟性を向上できる。

[0054] （3）他の2官能ビニル系化合物

2官能ビニル系化合物は、さらに他の2官能ビニル系化合物を含んでいてもよい。他の2官能ビニル系化合物としては、例えば、アリル（メタ）アクリレート；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートなどのアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；グリセリンジ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパンなどのビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールSなど）のC₂₋₄アルキレンオキサイド付加体のジ（メタ）アクリレート；脂肪酸変性ペンタエリスリトールなどの酸変性アルカンポリオールのジ（メタ）アクリレート；トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、アダマンタンジ（メタ）アクリレートなどの橋架け環式ジ（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物などが例示できる。

[0055] さらに、他の2官能ビニル系化合物としては、例えば、エポキシジ（メタ）アクリレート（ビスフェノールA型エポキシジ（メタ）アクリレート、ノボラック型エポキシジ（メタ）アクリレートなど）、ポリエステルジ（メタ）アクリレート（例えば、脂肪族ポリエステル型ジ（メタ）アクリレート、芳香族ポリエステル型ジ（メタ）アクリレートなど）、（ポリ）ウレタンジ（メタ）アクリレート（ポリエステル型ウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリエーテル型ウレタンジ（メタ）アクリレートなど）、シリコーン（メタ

）アクリレートなどのオリゴマー又は樹脂も例示できる。

[0056] 2官能ビニル系化合物の割合は、前記多官能ビニル系化合物100重量部に対して1～1000重量部程度の範囲から選択でき、例えば、5～500重量部、好ましくは10～300重量部程度である。

[0057] 本発明では2官能ビニル系化合物の割合は、2官能ビニル系化合物の種類に応じて、前記範囲から選択でき、例えば、2官能ビニル系化合物が前記脂肪族2官能（メタ）アクリレートと環含有2官能（メタ）アクリレートとの組み合わせである場合、2官能ビニル系化合物の割合は、多官能ビニル系化合物100重量部に対して、例えば、30～500重量部、好ましくは50～300重量部、さらに好ましくは100～200重量部（特に120～150重量部）程度である。

[0058] また、2官能ビニル系化合物が前記脂肪族2官能（メタ）アクリレート単独である場合、2官能ビニル系化合物の割合は、多官能ビニル系化合物100重量部に対して、例えば、1～100重量部、好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは10～40重量部（特に20～30重量部）程度である。

[0059] （導電剤）

導電剤としては、例えば、炭素材（例えば、人造黒鉛、膨張黒鉛、天然黒鉛、コークス、カーボンナノチューブ、導電性カーボンブラック、炭素繊維などのカーボン系導電性フィラーなど）、金属単体又は合金（例えば、鉄、銅、マグネシウム、アルミニウム、金、白金、亜鉛、マンガン、ステンレスなど）、セラミックス類（例えば、フェライト、トルマリン、珪藻土など）、導電性ポリマー（例えば、ポリアセチレンなどのポリアセチレン系重合体、ポリチオフェンなどのポリチオフェン系重合体、ポリパラフェニレンなどのポリフェニレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、アクリル系重合体で変性されたポリエステル系重合体など）などが挙げられる。これらの導電剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0060] 導電剤は粒子状（粉末状）であり、その形状は、例えば、略球状、多面体

状、板状（又は鱗片状）、繊維状、不定形状などが挙げられる。これらの形状のうち、略球状や多面体状などの粒子状が汎用される。

[0061] 導電剤（特に、導電性カーボンブラックなどのカーボン系導電性フィラー）の平均一次粒径（透過型電子顕微鏡観察で得られる算出平均粒径）は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の範囲から適宜選択できるが、薄肉の層中で分散させる点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに第1の導電層の平滑性、ピンホールや裂けを抑制できる点などから、例えば、 $1\sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $5\sim 100\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10\sim 60\text{ nm}$ （特に $10\sim 50\text{ nm}$ ）程度である。

[0062] 本発明では、これらの導電剤のうち、軽量性の点から、炭素材や導電性ポリマーが好ましく、前記平均粒径を有し、かつ導電性に優れる粒子状導電剤として、カーボン系導電性フィラーを特に好ましく使用できる。カーボン系導電性フィラー（特に、導電性及び軽量性に優れる導電性カーボンブラック）を用いると、金属フィラーに比べて軽量性に優れるため、多量のフィラーを樹脂成分に配合しても、軽量性が大きく損なわれない。

[0063] 導電性カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ガスブラック、アセチレンブラック、アークブラック、ケッチェンブラックなどが例示できる。これらの導電性カーボンブラックは、用途に応じて選択でき、例えば、油分の少ないアセチレンブラックを用いて難燃性を向上してもよく、中空シェル構造のケッチェンブラックを用いて軽量性を向上してもよい。これらの導電性カーボンブラックのうち、導電性などの点から、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどが好ましい。さらに、これらの導電性カーボンブラックを組合せた導電性複合カーボンブラックでもよい。

[0064] 導電性カーボンブラックの市販品としては、ケッチェンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナショナル（株）製「EC600JD」）、ケッチェンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナショナル（株）製「EC300J」）、ケッチェンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナ

ショナル（株）製「MBP1853」、アセチレンブラック（電気化学工業（株）製「デンカブラックHS-100」、ファーンエスカーボンブラック（東海カーボン（株）製「トーカブラック#5500」、「トーカブラック#4300」）や三菱化学（株）製「#3030B」、「#3400B」）など、粒子径や凝集性など各種特性が異なる導電性カーボンブラックが挙げられる。

- [0065] カーボン系導電性フィラー（例えば、導電性カーボンブラック）のDBP（ジブチルフタレート）吸油量（JIS K6221のA法）は、用途に応じて、 $10 \sim 1000 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ （例えば、 $30 \sim 500 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ ）程度の範囲から選択できる。窒素吸着BET比表面積は $5 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ （例えば、 $10 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）程度の範囲から選択でき、例えば、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、好ましくは $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上（例えば、 $25 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）、さらに好ましくは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上（例えば、 $30 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）であってもよい。
- [0066] カーボン系導電性フィラー、とりわけナノレベルの粒子状フィラーの真比重を求めることは難しいものの、カーボン系導電性フィラーの比重としては2.5以下であり、例えば、 $0.30 \sim 2.5$ 、好ましくは $0.45 \sim 2.0$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 2.0$ （特に $1.4 \sim 1.9$ ）程度である。
- [0067] 導電剤の割合は、多官能ビニル系化合物及び2官能ビニル系化合物の総量（光硬化性樹脂）100重量部に対して $1 \sim 100$ 重量部程度の範囲から選択でき、例えば、 $3 \sim 80$ 重量部、好ましくは $5 \sim 50$ 重量部、さらに好ましくは $10 \sim 40$ 重量部（特に $15 \sim 35$ 重量部）程度であり、特に、硬化物の柔軟性を確保する点から、 45 重量部以下（特に $5 \sim 40$ 重量部程度）であってもよい。
- [0068] （他の添加剤）

本発明の光硬化性組成物は、硬化性や塗布性などを改良するために、さらに単官能ビニル系化合物を含んでいてもよい。単官能ビニル系化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸；メチル（メタ）アクリレート、エチル（

メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、sec-ブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレートなどのC₁₋₂₄アルキル (メタ) アクリレート; シクロヘキシル (メタ) アクリレートなどのシクロアルキル (メタ) アクリレート; ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレートなどの橋架け環式 (メタ) アクリレート; フェニル (メタ) アクリレート、ノニルフェニル (メタ) アクリレートなどのアリール (メタ) アクリレート; ベンジル (メタ) アクリレートなどのアラルキル (メタ) アクリレート; ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、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) アクリレートなどのヒドロキシC₂₋₁₀アルキル (メタ) アクリレート又はC₂₋₁₀アルカンジオールモノ (メタ) アクリレート; トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル (メタ) アクリレートなどのフルオロC₁₋₁₀アルキル (メタ) アクリレート; メトキシエチル (メタ) アクリレートなどのアルコシアルキル (メタ) アクリレート; フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどのアリールオシアルキル (メタ) アクリレート; フェニルカルビトール (メタ) アクリレート、ノニルフェニルカルビトール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレートなどのアリールオキシ (ポリ) アルコシアルキル (メタ) アクリレート; ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどのポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート; グリセリンモノ (メタ) アクリレー

トなどのアルカンポリオールモノ（メタ）アクリレート；２－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ｔ－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミノ基又は置換アミノ基を有する（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；スチレンなどの芳香族ビニル化合物などが例示できる。

[0069] 単官能ビニル系化合物の割合は、多官能ビニル系化合物１００重量部に対して、例えば、１００重量部以下であってもよく、例えば、０．１～５０重量部、好ましくは１～３０重量部、さらに好ましくは５～２０重量部程度である。

[0070] 本発明の光硬化性組成物は有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタンなど）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチルなど）、水、アルコール類（エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの有機溶媒のうち、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエンなどの芳香族炭化水素などが汎用される。なお、塗布性などの特性を改良する目的を兼ねて、スチレンなどの単官能ビニル系化合物や、（メタ）アクリル酸などの前記他のビニル系化合物を反応性希釈剤として使用してもよい。

[0071] 溶媒の割合は、光硬化性樹脂（多官能ビニル系化合物及び２官能ビニル系化合物の総量）１００重量部に対して１０～１０００重量部程度の範囲から選択でき、例えば、５０～５００重量部、好ましくは８０～３００重量部、さらに好ましくは１００～２００重量部（特に１２０～１８０重量部）程度

である。

[0072] 本発明の光硬化性組成物は、さらに慣用の添加剤、例えば、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤など）、着色剤、潤滑剤、結晶核剤、難燃剤、難燃助剤、充填剤、可塑剤、耐衝撃改良剤、補強剤、分散剤、帯電防止剤、発泡剤、抗菌剤などを含んでもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。添加剤の割合は、光硬化性樹脂及び導電剤の合計 100 重量部に対して、例えば、10 重量部以下、好ましくは 0.01～5 重量部、さらに好ましくは 0.05～3 重量部（特に 0.1～2 重量部）程度である。

[0073] 但し、本発明の光硬化性組成物は、電子線で硬化する場合、重合開始剤（例えば、光重合開始剤、光増感剤、熱重合開始剤など）を実質的に含有していなくてもよい。さらに、本発明の光硬化性組成物は、耐溶剤性の点から、樹脂成分として、熱可塑性樹脂（特に、ポリフェニレンオキシド系樹脂）を実質的に含有しないのが好ましい。

[0074] [光硬化物及びその製造方法]

本発明の光硬化物は、前記光硬化性組成物を光照射して得られる。詳しくは、基材の上に液状の光硬化性組成物を塗布する塗布工程、塗布された前記硬化性組成物を光照射して硬化する硬化工程を経て製造される。

[0075] 硬化性組成物の塗布方法としては、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースコーター、バーコーター、コンマコーター、ディップ・スクイズコーター、ダイコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、シルクスクリーンコーター法、ディップ法、スプレー法、スピナー法などが挙げられる。これらの方法のうち、バーコーター法やグラビアコーター法などが汎用される。なお、必要であれば、塗布液は複数回に亘り塗布してもよい。

[0076] 硬化性組成物が有機溶媒を含有する場合など、塗布後は、必要に応じて乾燥を行ってもよい。乾燥は、例えば、30～150℃、好ましくは 40～100℃、さらに好ましくは 50～70℃程度の温度で行ってもよい。

- [0077] 硬化工程において、硬化性組成物を光照射する方法としては、放射線（ガンマー線、X線など）、紫外線、可視光線、電子線（EB）などの光エネルギー線を照射する方法を利用できる。これらの方法のうち、紫外線、電子線を照射する方法が好ましい。
- [0078] 紫外線を照射する方法において、光源としては、例えば、紫外線の場合は、Deep UV ランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、レーザー光源（ヘリウム・カドミウムレーザー、エキシマレーザーなどの光源）などを用いることができる。照射光量（照射エネルギー）は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば、 $50 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $70 \sim 7000 \text{ mJ/cm}^2$ 、さらに好ましくは $100 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度であってもよい。
- [0079] 電子線を照射する方法としては、電子線照射装置などの露光源によって電子線を照射する方法などが利用できる。照射量（線量）は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば、 $1 \sim 200 \text{ kGy}$ （グレイ）、好ましくは $10 \sim 180 \text{ kGy}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 150 \text{ kGy}$ （特に $50 \sim 120 \text{ kGy}$ ）程度である。加速電圧は、例えば、 $10 \sim 1000 \text{ kV}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ kV}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 300 \text{ kV}$ 程度である。
- [0080] なお、電子線の照射は、必要であれば、不活性ガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなど）雰囲気中に行ってもよい。
- [0081] 本発明では、重合開始剤を使用せずに重合ができ、高い耐候性を有する硬化物を製造できる点から、電子線で照射する方法が特に好ましい。
- [0082] 本発明の光硬化物は、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 及び周波数 10 Hz の条件で -50°C から 250°C まで測定した動的粘弾性試験において、ゴム状領域における貯蔵弾性率 E' が $200 \sim 2000 \text{ MPa}$ であり、好ましくは $300 \sim 1500 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $350 \sim 1200 \text{ MPa}$ （特に $400 \sim 1000 \text{ MPa}$ ）程度である。なお、ゴム状領域とは、貯蔵弾性率－温度曲線が、 10^{10} Pa 程度のガラス状領域から、温度の上昇と共に大きく低下する転移領域を経た後で、 $10^6 \sim 10^7 \text{ Pa}$ 付近でほぼ平坦になる領域を意味する

。

[0083] 本発明の光硬化物は、このような貯蔵弾性率 E' を有するため、適度な架橋密度を有し、耐溶剤性に優れ、かつ導電剤を含有して導電性にも優れているにも拘わらず、適度な柔軟性を有している。特に、耐溶剤性と柔軟性との関係、さらに導電剤の配合による導電性の向上効果と前記特性の向上効果との関係はいずれもトレードオフの関係にあり、これらの特性をバランス良く充足するのは困難であるが、本発明の光硬化物は、樹脂成分の種類や比率、官能基数、分子量（粘度）、導電性フィラーの種類及び配合量などを調整して、光硬化物の粘弾性を前記範囲に制御することにより、両特性を併せ持つ。また、本発明の光硬化物は、シート化してロール・ツー・ロール方式での製造が可能であるため、生産性が高く、工業的な価値が高い。

[0084] 本発明の光硬化物は、導電性に優れ、体積固有抵抗率が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であってもよく、例えば、 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（例えば、 $0.01 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ）、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（例えば、 $0.1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ）、さらに好ましくは $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（特に $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）であってもよい。

[0085] 本発明の光硬化物の形状は、例えば、シート状又はフィルム状、繊維状などであってもよく、三次元状成形体であってもよい。これらの形状のうち、シート状又はフィルム状が汎用され、三次元状成形体も本発明の硬化物で形成されたシートを二次成形することにより成形してもよい。シート状又はフィルム状成形体の厚みは、用途に応じて $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ 程度の範囲から選択でき、例えば、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ （例えば、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ）程度である。本発明の光硬化物で形成されたシート又はフィルムは、柔軟性に優れるため、このような厚みを有していても、ロール・ツー・ロール方式での製造が可能である。

[0086] 本発明の光硬化物は、基材シートとの積層体であってもよく、例えば、基材シート的一方の面に本発明の光硬化物で構成された層が形成された積層体

、基材フィルムの両面に本発明の光硬化物で構成された層が形成された積層体などであってもよい。前記基材シートは、ガラス、セラミック、金属、プラスチックなどで構成されていてもよいが、硬化物との密着性などの点から、プラスチックが好ましい。プラスチックとしては、例えば、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、非晶質ポリオレフィンなど）、スチレン系樹脂（ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体など）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリアルキレンアリレート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、液晶性ポリエステルなど）、ポリアミド系樹脂（ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12など）、塩化ビニル系樹脂（ポリ塩化ビニルなど）、ポリカーボネート系樹脂（ビスフェノールA型ポリカーボネートなど）、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロースエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。これらのうち、耐熱性などに優れる点から、ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂などが好ましい。さらに、プラスチックは、前記導電剤を含有していてもよい。

[0087] 積層体において、本発明の光硬化物で構成された層（硬化物層）の厚みは、用途に応じて選択できるが、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度である。基材シートの厚みは、例えば、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度である。両者の比率は、例えば、基材シート／硬化物層 $= 10 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $8 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは $5 / 1 \sim 1 / 1$ 程度である。

[0088] [導電性複合フィルム]

本発明の導電性複合フィルムは、第1の導電剤を含む結晶性樹脂組成物で形成された第1の導電層と、前記光硬化性組成物の硬化物で形成された第2の導電層とが積層されている。

[0089] (第1の導電層)

第1の導電層は、結晶性樹脂と第1の導電剤とを含む結晶性樹脂組成物で形成されている。

[0090] (A) 結晶性樹脂

結晶性樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂（高密度ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂など）、スチレン系樹脂（シンジオタクチックポリスチレンなど）、ポリアセタール系樹脂（ポリオキシメチレンなど）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリアルキレンアリレート、液晶ポリエステルなど）、ポリアミド系樹脂（脂肪族ポリアミドなど）、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレンなど）などが挙げられる。これらの結晶性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0091] これらの結晶性樹脂のうち、耐熱性や機械的特性などに優れる点から、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトンなどが好ましく、耐薬品性や成形性、軽量性などに優れる点から、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂が特に好ましい。

[0092] (A1) ポリプロピレン系樹脂

ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンホモポリマー（プロピレン単独重合体）の他、プロピレンコポリマー（プロピレン系共重合体）であってもよい。コポリマーとしては、プロピレンと α -オレフィン類〔例えば、エチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチルペンテン、4-メチルペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどのプロピレン以外の α -C₂₋₁₆オレフィン（特にエチレンやブテンなどの α -C₂₋₆オレフィン）など〕との共重合体、例えば、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、プロピレン-エチレ

ンブテンランダム三元共重合体などが挙げられる。本発明では、耐溶剤性や耐熱性などの点から、マレイン酸や（メタ）アクリル酸などの極性基を有する共重合性単位及び／又はスチレンなどの芳香族ビニル単位を実質的に含有しないのが好ましい。共重合体の形態としては、ブロック共重合、ランダム共重合、グラフト共重合などが挙げられる。

[0093] 共重合体において、プロピレンと α -オレフィン（特にエチレン）との割合（モル比）は、プロピレン/ α -オレフィン＝90/10～100/0、好ましくは95/5～100/0、さらに好ましくは99/1～100/0程度である。 α -オレフィンの割合が少なすぎると、結晶性が低下し、耐溶剤性や耐熱性が低下する。本発明では、ホモポリマーが好ましい。

[0094] ポリプロピレン系樹脂は、アタクチック重合体であってもよいが、結晶性を向上できる点から、アイソタクチック、シンジオタクチックなどの立体規則性を有する構造が好ましく、アイソタクチック重合体が特に好ましい。

[0095] さらに、ポリプロピレン系樹脂は、チーグラ触媒などを用いた重合体であってもよいが、低分子量のタック成分が少なくかつ分子量分布の狭い重合体を得られる点から、メタロセン触媒を用いたメタロセン系樹脂（特にメタロセン系共重合体）を少なくとも含むのが好ましい。

[0096] ポリプロピレン系樹脂の比重は1.00以下（特に0.95以下）であり、例えば、0.80～0.95、好ましくは0.85～0.95、さらに好ましくは0.87～0.93（特に0.89～0.91）程度である。

[0097] ポリプロピレン系樹脂の融点（示差走査熱量計DSCでの融解ピーク温度）は、例えば、100～170℃程度の範囲から選択できるが、耐熱性の点から、例えば、110～170℃、好ましくは120～168℃、さらに好ましくは130～166℃（特に160～166℃）程度である。なお、本明細書では、ポリプロピレン系樹脂の融点は、導電性フィラーと溶融混合して調製されたペレットの状態で測定される。

[0098] （A2）ポリアミド系樹脂

ポリアミド系樹脂としては、例えば、ジアミンとジカルボン酸とを重縮合

して得られるポリアミド、アミノカルボン酸を重縮合して得られるポリアミド、ラクタムを開環重合して得られるポリアミド、これらのモノマーを組み合わせて重合して得られるポリアミドなどが挙げられる。

- [0099] ジアミンとしては、例えば、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ジアミンが挙げられる。また、フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンを併用してもよい。これらのジアミンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0100] ジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタデカン二酸などの C_{4-20} 脂肪族ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸）；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸やテレフタル酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0101] アミノカルボン酸としては、例えば、アミノヘプタン酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸などの C_{4-20} アミノカルボン酸が例示される。アミノカルボン酸も一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのアミノカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0102] ラクタムとしては、例えば、ブチロラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカラクタムなどの C_{4-20} ラクタムが挙げられる。これらのラクタムは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0103] ポリアミド系樹脂としては、ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド

6 6、ポリアミド 6 1 0、ポリアミド 6 1 2、ポリアミド 1 1、ポリアミド 1 2 などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および／又はイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなど）とから得られるポリアミド、芳香族及び脂肪族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸とアジピン酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミドなどが挙げられる。これらのポリアミド系樹脂は、ホモポリアミドに限らずコポリアミドであってもよい。これらのポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0104] これらのポリアミド系樹脂のうち、結晶性が高く、耐熱性に優れる点から、ポリアミド 4 6、ポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 6 1 0、ポリアミド 6 1 2、ポリアミド 1 1、ポリアミド 1 2 などの脂肪族ポリアミドが好ましい。これらの脂肪族ポリアミドは、用途に応じて選択でき、耐熱性やガスバリア性が重要な用途など、結晶性を向上させる場合には、 C_{2-12} アルキレン鎖を有する脂肪族ポリアミド（特に、ポリアミド 4 6 やポリアミド 6 6 などの C_{3-8} アルキレン鎖を有する脂肪族ポリアミド）が好ましい。また、成形性や耐溶剤性が重要な用途では、 C_{8-16} アルキレン鎖を有する脂肪族ポリアミド（特に、ポリアミド 1 1 やポリアミド 1 2 などの C_{10-14} アルキレン鎖を有する脂肪族ポリアミド）が好ましい。

[0105] ポリアミド系樹脂の比重は 1. 0 5 以下であり、例えば、0. 8 0 ~ 1. 0 4、さらに好ましくは 0. 8 5 ~ 1. 0 2 程度である。

[0106] ポリアミド系樹脂の融点（示差走査熱量計 D S C での融解ピーク温度）は、例えば、1 0 0 ~ 2 5 0 °C 程度の範囲から選択できるが、耐熱性の点から、例えば、1 4 0 ~ 2 2 0 °C、好ましくは 1 5 0 ~ 2 0 0 °C、さらに好ましくは 1 6 0 ~ 1 9 0 °C（特に 1 7 0 ~ 1 8 0 °C）程度である。なお、本明細書では、ポリアミド系樹脂の融点は、導電性フィラーと溶融混合して調製されたペレットの状態で測定される。

[0107] これらの結晶性樹脂のうち、前記特性に加えて、耐薬品性、ガスバリア性

、靱性、経済性にも優れる点から、ポリプロピレン系樹脂が特に好ましい。特に、ポリプロピレン系樹脂を用いると軽量化の効果が著しい。さらに、水分透過性もしくは吸水性が低いことが求められる用途においても、ポリプロピレン系樹脂がより好ましく用いられる。

[0108] (B) 第1の導電剤

第1の導電剤としては、光硬化性組成物の導電剤と同様の導電剤を使用できる。第1の導電剤としても、軽量性の点から、導電性カーボンブラックなどの第1のカーボン系フィラーが好ましい。第1のカーボン系フィラーの比重及び形状も、光硬化性組成物のカーボン系フィラーと同様である。

[0109] 導電性カーボンブラックとしても、光硬化性組成物の導電剤の項で例示された導電性カーボンブラックを使用できる。第1の導電剤（特に、第1のカーボン系フィラー）の平均一次粒径は光硬化性組成物の粒径と同様であり、第1のカーボン系フィラーのDBP吸油量及び比表面積も光硬化性組成物のカーボン系導電性フィラーと同様である。

[0110] 第1の導電層において、第1の導電剤、特に、第1のカーボン系導電性フィラー（例えば、導電性カーボンブラック）は、前述の一次粒径を有しているが、層中の一次粒子は、凝集体（アグリゲート）をさらに形成していると推定できる。このアグリゲート構造は、薄肉の層中においても維持され、粒子間の接触点が多いネットワーク構造を形成し、フィルムの導電性を向上させていると推定できる。

[0111] 結晶性樹脂と第1の導電剤との割合（重量比）が、前者／後者＝90／10～55／45であり、好ましくは85／15～55／45、さらに好ましくは85／15～60／40（特に80／20～60／40）程度である。導電剤の含有量が少なすぎると、薄肉の第1の導電層の体積固有抵抗値が高くなり、逆に多すぎると、シート成形性やシート物性が低下する傾向がある。

[0112] なお、第1の導電剤が導電性カーボンブラックなどの第1のカーボン系導電性フィラーである場合、中空構造やチューブ構造などの内部空隙又は空洞

を有する特殊なフィラー（ケッチェンブラックなど）では、見掛け密度が小さいため、樹脂組成物に対する添加重量に対し、体積が大きくアグリゲート構造を形成し易い一方、混錬や溶融押出特性におけるフィラーの影響がより大きくなる。従って、少量の添加量でも組成物の真比重が低く、導電性が高いフィルムを得ることができるものの、組成物の加工性から添加重量の上限は、他の見かけ密度の大きなカーボン系フィラーに比べて低い傾向となる。また、内部空隙又は空洞を実質的に有さないフィラー、例えば、アセチレンブラックなどに比べ、混錬、押出成形、延伸、圧延などの機械的なせん断力により空隙又は空洞を有する構造が破壊される傾向がある。そのため、内部に空隙を有するフィラーを使用する場合は、各工程での条件に注意する必要がある。

[0113] 結晶性樹脂と第1のカーボン系導電性フィラーとの割合は、カーボン系導電性フィラーの比重に応じて調整してもよく、ナノレベルの粒状カーボンブラックの真比重を求めることは難しいものの、例えば、比重が2.0～1.7（特に1.9～1.8）のフィラー（例えば、アセチレンブラック）の場合、結晶性樹脂／第1のカーボン系導電性フィラー＝80／20～55／45、好ましくは75／25～55／45、さらに好ましくは70／30～60／40程度であってもよい。また、比重が0.3～1.6（特に0.4～1.5）のフィラー（例えば、アセチレンブラック）の場合、結晶性樹脂／第1のカーボン系導電性フィラー＝90／10～70／30、好ましくは90／10～80／20、さらに好ましくは90／10～85／15程度であってもよい。

[0114] (C) 他の添加剤

第1の導電層は、光硬化性組成物と同様の慣用の添加剤に加えて、他の高分子（非晶性樹脂、非晶性エラストマー、結晶性エラストマー、ゴムなど）などを含有していてもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの添加剤の割合は、結晶性樹脂及び第1の導電剤の合計100重量部に対して、例えば、10重量部以下、好ましくは0.0

1～5重量部、さらに好ましくは0.05～3重量部（特に0.1～2重量部）程度である。

[0115] 第1の導電層は、前記割合であれば、エラストマーやゴムなどの軟質成分を含有していてもよいが、エラストマーやゴムなどの軟質成分（特に非晶性エラストマーなどのエラストマー）を実質的に含有していなくてもよい。本発明では、軟質成分を含有することなく、樹脂成分として実質的に結晶性樹脂で形成されているにも拘わらず、薄肉で導電性の高い第1の導電層を調製できる。

[0116] （第1の導電層の特性）

第1の導電層は、厚み200 μ m以下の薄肉の層である。詳しくは、第1の導電層の厚みは、5～150 μ m（例えば、5～120 μ m）程度の範囲から選択でき、好ましくは10～110 μ m、さらに好ましくは15～100 μ m（特に20～100 μ m）程度であり、薄肉が要求される用途では、例えば、25～50 μ m（特に30～45 μ m）程度であってもよい。

[0117] 第1の導電層は、厚みの均一性も高く、厚み変動比（最大厚み／最小厚み）が、例えば、1.5以下（例えば、1～1.5）、好ましくは1.01～1.4、さらに好ましくは1.03～1.3（特に1.05～1.25）程度であり、例えば、1.1～1.2程度であってもよい。第1の導電層は、均一な厚みを有するため、例えば、複数のフィルムを積層しても大きな空隙が生じることなく、密着性が高い上に、導電性の均一性及び安定性も高い。厚み変動比の測定方法は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

[0118] 第1の導電層は、薄肉でありながら、高い導電性を有する。すなわち、第1の導電層の体積固有抵抗率は0.1～1500 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、好ましくは1～1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは2～500 $\Omega \cdot \text{cm}$ （特に3～100 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）程度であり、例えば、1～50 $\Omega \cdot \text{cm}$ （特に2～10 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）程度であってもよい。また、第1の導電層の体積抵抗値は、例えば、0.001～5 Ω 、好ましくは0.01～3 Ω 、さらに好ましくは0.1～1 Ω 程度である。

[0119] 第1の導電層は、耐溶剤性にも優れており、25℃でテトラヒドロフラン中に24時間浸漬後の重量変化率（重量増加率）が10重量%以下であり、例えば、0.05～8重量%、好ましくは0.5～5.0重量%、さらに好ましくは0.5～4.0重量%程度であり、高い耐溶剤性を要求される用途などでは、例えば、0.5～3.0重量%、好ましくは0.5～2.0重量%、さらに好ましくは0.5～1.5重量%（特に0.5～1.0重量%）程度であってもよい。

[0120] 第1の導電層の比重は、例えば、0.75～1.20、好ましくは0.80～1.18、さらに好ましくは0.85～1.15（特に0.90～1.15）程度である。結晶性樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合、第1の導電層の比重は、例えば、0.95～1.2、好ましくは0.96～1.18、さらに好ましくは0.97～1.15（特に1.0～1.1）程度であってもよい。

[0121] （第2の導電層）

第2の導電層は、前記光硬化性組成物（すなわち、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、前記脂肪族2官能（メタ）アクリレートを含む2官能ビニル系化合物と、第2の導電剤とを含む組成物）の硬化物で形成されている。第2の導電層の厚みは、用途に応じて1～100 μ m程度の範囲から選択でき、例えば、1～80 μ m、好ましくは3～50 μ m、さらに好ましくは5～30 μ m（特に8～20 μ m）程度である。

[0122] （導電性複合フィルムの特性）

第1の導電層と第2の導電層とを積層した導電性複合フィルムは、耐溶剤性に優れ、薄肉であるにも拘わらず、導電性も高い。導電性複合フィルムの体積固有抵抗率は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であってもよく、例えば、1～10000 $\Omega \cdot \text{cm}$ （例えば、2～1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）、好ましくは3～500 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは5～100 $\Omega \cdot \text{cm}$ （特に10～50 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）程度であってもよい。

[0123] 導電性複合フィルムは、耐溶剤性が高く、特に極性溶媒に対する透過性が

低い。具体的には、後述する実施例に記載の方法に準拠して、第2の導電層同士を対向させて積層した2枚の導電性複合フィルムの上にプロピレンカーボネートを封入し、14日間経過後の重量変化率（重量増加率）は、例えば、5重量%以下、好ましくは1重量%以下（例えば、0.01～1重量%）、さらに好ましくは0.5重量%以下（例えば、0.1～0.5重量%）であってもよい。

[0124] 導電性複合フィルムの厚みは、用途に応じて1～300 μm 程度の範囲から選択でき、例えば、1～250 μm （例えば、5～200 μm ）程度の範囲から選択でき、好ましくは10～150 μm 、さらに好ましくは15～120 μm （特に20～100 μm ）程度であり、通常、25～80 μm （例えば、30～50 μm ）程度である。

[0125] 第1の導電層と第2の導電層との厚み比は、第1の導電層／第2の導電層＝1／10～100／1程度の範囲から選択できるが、1／5～50／1、好ましくは1／3～30／1、さらに好ましくは1／1～20／1（特に2／1～15／1）程度であり、2／1～10／1（例えば、3／1～9／1）程度であってもよい。

[0126] 本発明の導電性複合フィルムは、二層構造に限定されず、例えば、第1層の両面に第2層を積層した三層構造、第2層の両面に第1層を積層した三層構造、又は第1層と第2層とを交互に積層した四層以上の多層構造などであってもよい。本発明の導電性複合フィルムは、さらに他の層、例えば、機能層（ハードコート層、他の導電層、帯電防止層、光学層など）を積層してもよい。これらのうち、バイポーラ電池の集電体としては、薄肉性の点から、二層構造が好ましい。

[0127] 本発明の導電性複合フィルムは、柔軟性にも優れ、シート化してロール・ツー・ロール方式での製造が可能であるため、生産性が高く、工業的な価値が高い。

[0128] [導電性複合フィルムの製造方法]

本発明の導電性複合フィルムの製造方法は、結晶性樹脂組成物を押出成形

した後、得られたシートを加熱しながら延伸又は圧延処理する第1の導電層の成形工程、及び得られた第1の導電層の上に光硬化性組成物を塗布した後、光照射して硬化物を形成する第2の導電層の成形工程を含む。

[0129] (第1の導電層の成形工程)

第1の成形工程に供される結晶性樹脂組成物は、結晶性樹脂と第1の導電剤とを予め溶融混練することにより調製したペレットであってもよい。溶融混練の方法としては、慣用の方法、例えば、加圧ニーダー混練機、バンバリーミキサー、ミキシングロールなどの混合機を用いる方法を利用できる。さらに、溶融混練後にフィーダルーダーなどを用いてペレット化してもよい。本発明では、ペレット化することにより、シート加工の各工程間の調整などの作業性を向上できる。なお、溶融混練の方法としては、各成分をヘンシェルミキサーやリボンミキサーで乾式混合し、単軸又は二軸押出機などを用いて溶融混練とペレット化を同時に行ってもよい。

[0130] 得られたペレット又は乾式混合物は、押出成形機（例えば、単軸又は二軸押出機など）やカレンダー成形機を使用してシート状に製造され、通常、ペレットを押出成形機内で溶融混練し、押出成形機の先端部の口金（ダイ）のスリットから押出すことにより成形される。前記口金（ダイ）は、インフレーション成形に利用されるリングダイであってもよいが、通常、マルチマニホールドダイなどのTダイまたはフラットダイなどが使用できる。さらに、押出成形されたシートは、冷却ロールにより冷却されて、シート巻き取り機に巻き取ることができる。

[0131] 押出成形の条件は、押出成形機や結晶性樹脂の種類などに応じて選択でき、通常、成形温度は100～280℃、好ましくは150～260℃、さらに好ましくは180～250℃程度である。冷却ロールによる冷却温度は、例えば、80～200℃、好ましくは100～180℃、さらに好ましくは120～160℃程度である。また、押出しスリットのギャップ（クリアランス又は隙間）は、0.5～2.0mm、好ましくは0.6～1.5mm、さらに好ましくは0.7～1.0mmである。引き取り速度（巻き取り速度

）は、例えば、 $0.1 \sim 70 \text{ m/分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 40 \text{ m/分}$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 30 \text{ m/分}$ （特に $2 \sim 10 \text{ m/分}$ ）程度である。

[0132] 本発明では、押出成形によって、各樹脂組成物ごとに、 $120 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $130 \sim 400 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $130 \sim 300 \mu\text{m}$ （特に $130 \sim 250 \mu\text{m}$ ）程度の厚みになるように、装置の特性に合わせた巻き取り速度で調整される。

[0133] 本発明では、押出成形により、一旦このような厚みにシートが調整されるが、この状態では、第1の導電剤（特にカーボン系導電性フィラー）は、シート中において適度に凝集（アグリゲート）してネットワーク構造を形成しているためか、高い導電性を示す。得られたシートの体積固有抵抗率は $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、好ましくは $0.1 \sim 500 \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 200 \Omega \cdot \text{cm}$ （特に $0.3 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ ）程度である。

[0134] 押出成形により得られたロール状シートは、巻き戻されて延伸又は圧延処理される。延伸又は圧延処理はシートを加熱した状態で処理されるが、本発明の方法では、前記押出成形により形成された導電剤のネットワーク構造を延伸又は圧延処理で破壊しないために、延伸又は圧延処理における加熱温度を制御することを特徴とする。延伸又は圧延処理における加熱温度は、結晶性樹脂の融点を m_p としたとき、 $(m_p - 40)^\circ\text{C} \sim (m_p - 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲であり、好ましくは $(m_p - 35)^\circ\text{C} \sim (m_p - 5)^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $(m_p - 30)^\circ\text{C} \sim (m_p - 10)^\circ\text{C}$ [特に、 $(m_p - 30)^\circ\text{C} \sim (m_p - 15)^\circ\text{C}$] 程度である。加熱温度が高すぎると、溶融したポリマーの分子鎖が導電剤のネットワーク構造に進入するためか、導電性が低下する。また、ポリマーが軟化又は溶融し、回転ロールに密着したり、裂けて巻き取ることが困難になる傾向がある。一方、加熱温度が低すぎると、樹脂組成物に高い剪断力が負荷され、前記ネットワーク構造が破壊されるためか、導電性が低下する。また、ポリマーの流動性が低いため、シートが十分に薄肉化せず、裂け易くなる。これに対して、本発明の方法では、延伸又は圧延におけ

る加熱温度が適度な範囲に制御されているため、例えば、パンタグラフが畳まれるように前記ネットワーク構造が厚み方向に縮小するためか、延伸又は圧延処理後も高い導電性を維持できる。

[0135] 延伸又は圧延処理において、処理後の薄肉フィルムの厚みは、処理前のシートに対して、 $1/1.2 \sim 1/10$ 倍程度に調整してもよく、例えば、 $1/1.5 \sim 1/8$ 倍、好ましくは $1/2 \sim 1/5$ 倍、さらに好ましくは $1/2.5 \sim 1/4.5$ 倍程度に調整してもよい。

[0136] 延伸処理は、一軸延伸であってもよく、二軸延伸であってもよい。また、二軸延伸は、同時二軸延伸であってもよく、逐次二軸延伸であってもよい。延伸倍率は、薄肉フィルムの厚みが前記範囲になるように調整すればよく、例えば、 $1.1 \sim 10$ 倍程度の範囲から選択でき、好ましくは $1.5 \sim 5$ 倍、さらに好ましくは $2 \sim 5$ 倍程度である。

[0137] 圧延処理の負荷荷重は 100 kN 以下程度から選択でき、例えば、 $0.1 \sim 100\text{ kN}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50\text{ kN}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 30\text{ kN}$ （特に $2 \sim 10\text{ kN}$ ）程度である。圧延処理圧が高くなると、肉厚シートに掛かるせん断力が大きくなるためか、薄肉フィルムの体積固有低効率が高くなる傾向があるため、加熱ロールからシートに掛かる荷重は小さいことが好ましい。

[0138] また、圧延処理において、原反シートの供給速度より巻き取り機の巻き取り速度を早くすることにより、シートの縦方向に延伸処理を加えてもよい。供給速度に対する巻き速度の比率（巻き速度／供給速度）は、例えば、 $1 \sim 10$ 倍、好ましくは $1.5 \sim 8$ 倍、さらに好ましくは $2 \sim 5$ 倍（特に $3 \sim 4.5$ 倍）程度である。この比率は、処理温度、負荷荷重に応じて、この範囲から選択でき、これらの条件を調整することにより、フィルムの厚みを調整してもよい。なお、圧延処理において、負荷荷重と前記速度比との関係は、フィルム厚みを均一にし、かつ導電性を向上できる点から、荷重を小さくして、前記速度比を大きくするのが好ましい。さらに、フィルム厚みを均一にし、かつ導電性を向上させる点から、荷重を負荷しない延伸処理であっても

よい。特に、ケッチェンブラックなどの空洞構造を有する導電剤では、空洞構造の破壊を抑制できるためか、延伸又は圧延後も高い導電性を保持できる。

[0139] さらに、延伸又は圧延処理において、加工性を向上させるために、シート表面に滑剤や離型剤を塗布してもよく、複数のロールを組み合わせてもよい。

[0140] 得られた第1の導電層は、薄肉化された層内の残留歪みを開放するために、慣用の方法によりアニール処理してもよい。アニール処理の温度としては、例えば、結晶性樹脂の融点を $m p$ としたとき、 $(m p - 60)^{\circ}C \sim (m p - 5)^{\circ}C$ であり、好ましくは $(m p - 55)^{\circ}C \sim (m p - 10)^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $(m p - 50)^{\circ}C \sim (m p - 20)^{\circ}C$ 程度である。

[0141] (第2の成形工程)

第2の導電層の成形工程では、前記光硬化物の製造方法と同様の方法で第1の導電層の上に第2の導電層を形成できる。

実施例

[0142] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0143] (A) 硬化物（単層）の実験

硬化物の実施例及び参考例で用いた配合成分、実施例及び参考例で得られた硬化物の耐溶剤性及び導電性の評価は、以下の方法で測定した。

[0144] [耐溶剤性：溶媒浸漬試験]

シャーレに溶媒10mlを入れ、硬化塗膜が積層されたガラス板をメチルエチルケトン（MEK）又はN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に浸漬し、25℃で24時間静置後、下記式により溶媒浸漬前後の重量変化率を求めた。なお、この試験において、重量変化率（%）が1.5%以下であれば耐溶剤性に優れることを示す。

[0145] 重量変化率（%）＝ $\{ [(溶媒浸漬後の塗膜重量) - (溶媒浸漬前の塗膜重量)] / (溶媒浸漬前の塗膜重量) \} \times 100$ 。

[0146] [溶媒透過性]

厚さ 90 μm のポリアミド 12 フィルム上に、厚さ 10 μm の硬化塗膜を作製した。10 cm $\times$ 10 cm のサイズに 2 枚切り出し、硬化塗膜を外側にして 3 方向をそれぞれ幅 1 cm 分溶着した。未溶着部分から、プロピレンカーボネート 2 g を添加し、幅 1 cm 分溶着して密閉した。さらに、溶着部分をアルミテープでシールし、試験体とした。試験体をデシケーター中に入れ、23 $^{\circ}\text{C}$ 、50 Rh% で静置し、重量の経時変化を、下記式に基づいて算出し、評価した。なお、この試験において、14 日経過後の重量変化量 (%) が 0.5 % 以下であれば溶媒透過性が低いことを示す。

[0147] 重量変化率 (%) = { [(溶媒封入直後の試験体重量) - (14 日経過後の試験体重量)] / (封入した溶媒重量) } $\times$ 100。

[0148] [導電性]

厚さ 100 μm の PET フィルム上に、厚さ 10 μm の硬化塗膜を作製した。JIS K 7194 に従い、抵抗率測定装置（三菱化学（株）製「L o r e s t a - G P」）を用いて表面抵抗率を測定し、体積抵抗率を求めた。

[0149] [屈曲性]

厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、厚さ 10 μm の硬化塗膜を作製した。得られた試験体を 2 cm $\times$ 15 cm の短冊にカットし、JIS K 5600 に従って屈曲性試験を行い、塗膜の割れが起こったマンドレルの直径を求めた。

[0150] [貯蔵弾性率 E']

得られた試験片について、動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン（株）製、RSA-III）を用い、昇温速度 5 $^{\circ}\text{C}$ / 分及び周波数 10 Hz の条件で、-50 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ の貯蔵弾性率 (E') を求めた。

[0151] [配合成分]

3 官能アクリレート：ペンタエリスリトールトリアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「PETIA」

環含有2官能アクリレート：トリシクロデカンジアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「IRR214K」

2官能ウレタンアクリレート：高耐候性ウレタンアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「EBECRYL8402」、アクリル当量500

2官能エポキシアクリレート：変性エポキシアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「EBECRYL3708」、アクリル当量750

光重合開始剤：ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASFジャパン（株）製「Irgacure184」

ファーンエスカーボンブラック：導電性カーボンブラック、平均一次粒径50nm、表面積33m²/g、東海カーボン（株）製「#4300」。

[0152] （比較例1～2及び実施例1～6）

本発明の光硬化性組成物について、紫外線照射による硬化物を作製し、評価した。すなわち、50mlの茶色スクリー管に、表1の割合で、アクリレート、光重合開始剤を秤量し、メチルエチルケトン（MEK）に溶解した。得られた組成物を、離型紙上にバーコーターにより約50μmの厚みに塗工し、60℃で乾燥した。乾燥後の組成物に、メタルハライドランプからの紫外線を照射光量650mJ/cm²で15秒間照射し、硬化塗膜を作製した。得られた硬化塗膜の評価結果を表1に示す。比較例2で得られた硬化塗膜における-50℃～250℃の貯蔵弾性率E'のグラフを図1に示す。図1では、ゴム状領域は約200～250℃の領域である。

[0153]

[表1]

表1

		比較例		実施例					
		1	2	1	2	3	4	5	6
組成 入 重 量 部 V	3官能アクリレート	90	40	80	60	50	60	49	49
	環含有2官能アクリレート	10						21	21
	2官能ウレタンアクリレート		60	20	40	50	—	30	—
	2官能エポキシアクリレート		—	—	—	—	40	—	30
	光重合開始剤	4	4	4	4	4	4	4	4
	溶媒 (MEK)	26	26	26	26	26	26	26	26
貯蔵弾性率E' (MPa)		*1	180	1020	550	300	400	830	900
屈曲性 (mm)		20	2(*2)	12	3	2	2	4	3
耐溶剤性		0.2	5.5	0.5	0.8	1.1	0.7	0.6	0.6

[0154] *1 : 割れやすく測定不可能

*2 : 2 mmのマンドレルでも割れ生じず

表1の結果から、実施例の硬化物は曲げ性と耐溶剤性の両者を併せ持つ。

[0155] (実施例7～8)

150 mlの蓋付容器に、表2の割合で、アクリレートを秤量し、メチルエチルケトン (MEK) 及びトルエン (TOL) の混合溶媒 [MEK/TOL = 50/50 (重量比)] に溶解した。この溶液にファーンエスカーボンブラックを添加し、自公転式混合脱泡機 ((株) シンキー製「ARE-250」) で分散組成物を作製した。得られた組成物を、離型紙上にバーコーターにより約50 μmの厚みに塗工し、60℃で乾燥した。乾燥後の組成物に、窒素雰囲気中で、加速電圧150 kV、線量100 kGyの電子線を照射し、硬化塗膜を作製した。硬化塗膜の評価結果を表2に示す。

[0156]

[表2]

表2

		実 施 例	
		7	8
組 成 入 重 量 部 V	3官能アクリレート	70	70
	環含有2官能アクリレート	30	30
	2官能ウレタンアクリレート	43	—
	2官能エポキシアクリレート	—	43
	溶媒 (MEK/TOL)	191	168
	カーボンブラック	48	25
貯蔵弾性率E' (MPa)		950	840
屈曲性 (mm)		8	6
溶媒透過性 (%)		0.25	0.21
導電性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2	9

[0157] (B) 導電性複合フィルムの実験

導電性複合フィルムの実施例及び比較例で用いた配合成分、実施例及び比較例で得られた導電性複合フィルムの特性の評価は、以下の方法で測定した。

[0158] [比重]

JIS K7112に準拠して、電子比重計（アルファ・ミラージュ（株）製「エレクトロニックデンソメーターSD-200L」）を用いて測定したサンプル密度より比重を求めた。なお、嵩高いサンプルなどにおいて、測定に適正なサンプル形状が得られない場合は、予め熱プレスで成形した後、サンプルを切り出した。

[0159] [メルトフローレート (MFR) 及びメルトテンション]

溶融混練して調製した樹脂組成物（例えば、ペレット）のMFR (g/10分) は、JIS K7210に準拠し、キャピラリーレオメーター（（株）東洋精機製作所製「キャピログラフ1D」）を用い、230℃、21.2 N荷重の条件で測定を行った。また、同じ機器を用いて、上記組成物の200℃、240℃のメルトテンションの測定も行った。なお、測定条件は、押出し速度：0.05 m/分、引っ張り速度：3 m/分、キャピラリー径：2 mm φ、ランド長：20 mmでメルトテンションの測定を行った。

[0160] [融点・ガラス転移温度]

溶融混練して調製した樹脂組成物（例えば、ペレット）の融点（ m_p ）及びガラス転移温度（ T_g ）を測定した。測定は、示差走査熱量計（DSC）（ティー・エイ・インスツルメント社製、商品名「Q2000」）を用いて、通常の熱分析法により行った。

[0161] [第1の導電層の厚み及び均一性]

マイクロメータ（（株）ミットヨ製「デジマチックマイクロメータMDC 25MJ」）を用いて、フィルムの幅方向（TD）に25mm間隔をおいて10点以上の箇所で測定し、またフィルムの流れ方向（MD）で25mm間隔をおいて10点以上の箇所で測定し、計20点以上の測定値から算術平均値を求めた。同様に、厚みの均一性（又は安定性）は、フィルム中央で流れ方向（MD）の長さ1mを、50mm間隔で厚みを測定し、得られた測定値の最大5点の平均値と最小5点の平均値を、厚み変動比＝（最大平均値／最小平均値）として算出した。この比が小さいほどフィルムの厚みが安定しているとした。

[0162] [導電性（体積固有抵抗率）]

サンプル両面にΦ3mmの穴を開けたシールを貼り、銀ペーストを塗布、テスターにて抵抗値（ Ω ）を測定、以下の式により体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を算出した。

$$[0163] \quad \text{体積抵抗率} (\Omega \cdot \text{cm}) = \text{抵抗} (\Omega) \times \text{面積} (\text{cm}^2) / \text{厚み} (\text{cm})。$$

[0164] [第1の導電層の耐溶剤性]

フィルムを100mm×100mmにカットし、初期重量：A（mg）を測定した。次いで、25℃のテトラヒドロフラン（THF）中に、フィルムを完全に浸漬して24時間放置した後、取り出したフィルムの表面を拭き取り乾燥し、再び重量：B（mg）を測定した。下記式に基づいて、重量変化率（重量増加率）を算出した。

$$[0165] \quad \text{重量変化率} (\%) = [(B - A) / A] \times 100 (\%)$$

◎：±1%未満

○：±1%以上±5%未満

△：±5%以上±10%未満

×：±10%以上。

[0166] [第2の導電層の貯蔵弾性率E']

得られた試験片について、硬化物（A）の実験と同一の方法でE'を求めた。

[0167] [第1の導電層又は導電性複合フィルムの屈曲性]

試験体（参考例は第1の導電層）を2cm×15cmの短冊にカットし、JIS K5600に従って屈曲性試験を行い、直径10mmのマンドレルで割れが発生するか否かを確認し、以下の基準で評価した。

[0168] ○：割れやひびは発生しない

×：割れやひびが発生した。

[0169] [導電性複合フィルムの溶媒透過性]

導電性複合フィルムを10cm×10cmのサイズに2枚切り出し、硬化物（A）の実験と同一の方法で重量変化率を測定した。

[配合成分]

（第1の導電層）

ポリプロピレン：（株）プライムポリマー製「E-100GPL」、比重0.90

ポリアミド12：ダイセルエボニック（株）製「L1901」、比重1.01

カーボンブラック：電気化学工業（株）製「デンカブラックHS-100」、平均粒径48nm、BET比表面積39m²/g、比重1.9

（第2の導電層）

硬化物（A）の実験と同一の配合成分を使用した。

[0170] [第1の導電層の製造例1]

樹脂成分としてホモポリプロピレン68重量部、導電性フィラーとしてカーボンブラック32重量部を加圧ニーダー混練り機に配合し、溶融混合し、

さらにフィーダルーダーにてペレットとした。このペレットの特性を測定すると、比重 1.08、融点 (mp) 166℃、ガラス転移温度 (T_g) -22℃であった。

[0171] 得られたペレットをTダイ押出し成形機に供給し、押出スリットのギャップ: 0.8 mmから押出温度 230℃でシート状に押出し、巻き取り速度 2.5 m/分で巻き取って、厚み 140 μmの導電性シートを得た。このシートの体積固有抵抗率は 8 Ω・cmであった。

[0172] 次いで、ロール状のシートを巻き戻しながら、加熱ロールの表面温度 140℃ (熱延伸温度差 = 組成物融点 - 加熱ロール表面温度 = -25℃) の二本の加熱ロールの間を、ロール荷重 5 kNにて、シートの両面から加熱しながら、送り速度 1 m/分、巻き取り速度 2.8 m/分で通過させることで熱延伸処理を行った。得られた第1の導電層は、厚み 40 μmで体積固有抵抗率が 8 Ω・cmであり、厚み変動比は 1.1、THFによる重量変化率が 0.8%であり、平滑で厚み変動がほとんど無く、耐溶剤性に優れていた。

[0173] [第1の導電層の製造例2]

樹脂成分としてポリアミド12を70重量部、導電性フィラーとしてカーボンプラックを30重量部加圧ニーダー混練り機に配合し、溶融混合し、さらにフィーダルーダーにてペレットとした。このペレットの特性を測定すると、比重 1.17、融点 (mp) 178℃、ガラス転移温度 (T_g) 50℃であった。

[0174] 得られたペレットをTダイ押出し成形機に供給し、押出スリットのギャップ: 0.8 mmから押出温度: 220℃でシート状に押し出し、巻き取り速度 1.6 m/分で巻き取り機で巻き取って、厚み 205 μmの導電性シートを得た。このシートの体積固有抵抗率は 80 Ω・cmであった。

[0175] 次いで、ロール状のシートを巻き戻しながら、加熱ロールの表面温度 150℃ (熱延伸温度差 = 組成物融点 - 加熱ロール表面温度 = -28℃) に代えた以外は製造例1と同様にしてシートの両面から加熱しながら、熱延伸処理して、導電性フィルムを得た。得られた第1の導電層は、厚み 90 μmで体

積固有抵抗率が $6.7 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、厚み変動比は 1.3、THF による重量変化率が 9% であり、平滑で厚み変動がほとんど無く、耐溶剤性に優れていた。

[0176] [実施例 9～10（第 2 の導電層の製造例 1～2）]

150 ml の蓋付容器に、表 2 の割合で、アクリレートを秤量し、メチルエチルケトン（MEK）及びトルエン（TOL）の混合溶媒 [MEK/TOL = 50/50（重量比）] に溶解した。この溶液にファーンエスカーボンブラックを添加し、自公転式混合脱泡機（（株）シンキー製「ARE-250」）で分散組成物を作製した。

[0177] 得られた分散組成物を、離型紙上にバーコーターにより約 $50 \mu\text{m}$ の厚みに塗工し、 60°C で乾燥した。乾燥後の組成物に、窒素雰囲気中で、加速電圧 150 kV 、線量 100 kGy の電子線を照射し、硬化塗膜（第 2 の導電層）を作製した。離型紙を剥離して得られた第 2 の導電層について、貯蔵弾性率を評価した。

[0178] さらに、前記分散組成物を、前記製造例 1 又は 2 で得られた第 1 の導電層の上に、約 $10 \mu\text{m}$ の厚みに塗工し、 60°C で乾燥した。乾燥後の組成物に、窒素雰囲気中で、加速電圧 150 kV 、線量 100 kGy の電子線を照射し、硬化塗膜（第 2 の導電層）を作製した。得られた導電性複合フィルムについて、屈曲性、溶媒透過性及び導電性を評価した。

[0179] これらの結果を表 3 に示す。なお、参考例 1～2 として、第 1 の導電層単独の特性を表 3 に示す。

[0180]

[表3]

表 3

		実施例		参考例	
		9	10	1	2
第1の導電層の樹脂成分		PP	PA	PP	PA
第1の導電層厚み (μm)		40	90	40	90
第2の導電層 組成(重量部)	3官能アクリレート	70	70	—	—
	環含有2官能アクリレート	30	30	—	—
	2官能ウレタンアクリレート	43	—	—	—
	2官能エポキシアクリレート	—	43	—	—
	溶媒 (MEK/TOL)	191	168	—	—
	カーボンブラック	48	25	—	—
第2の導電層厚み (μm)		10	10	—	—
貯蔵弾性率 E' (MPa)		950	840	—	—
屈曲性 (mm)		○	○	○	○
溶媒透過性 (%)		0.4	0.5	≤ 95	≤ 95
導電性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		10	68	8	67

[0181] 実施例の導電性複合フィルムは、柔軟で、溶媒透過性も低く、導電性も高い。これに対して、参考例の導電フィルムは、溶媒透過性を95重量%以上もあり、溶媒透過性が高い。

産業上の利用可能性

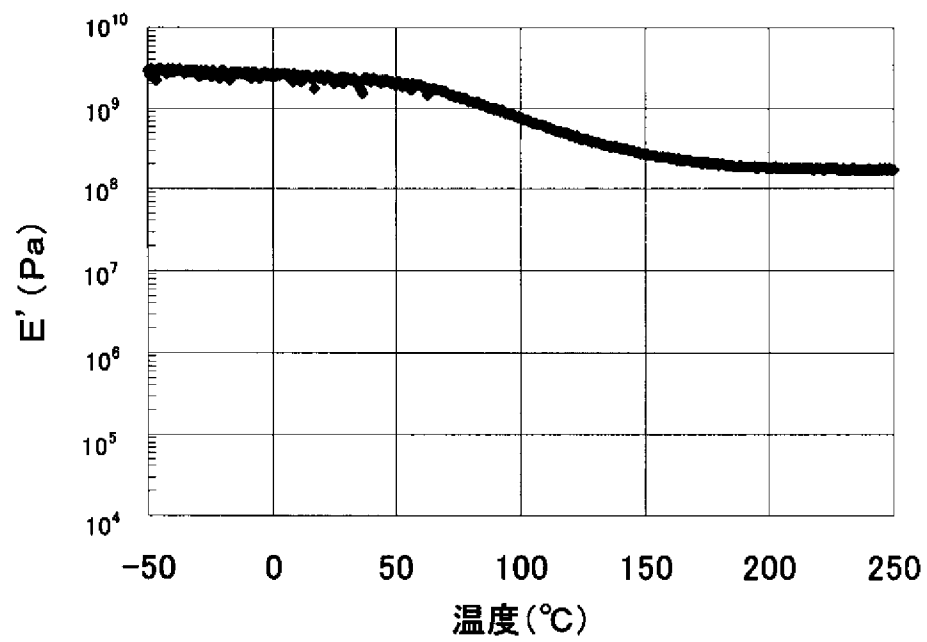
[0182] 本発明の光硬化性組成物及び導電性複合フィルムは、導電性及び耐溶剤性を要求される各種の分野に利用され、溶媒と接触する用途、例えば、電子部品、半導体素子、半導体ウエハーの保存容器、ガソリントank、電子・電気機器や半導体製造工場における床材や壁材、各種の電池用部材（例えば、電気二重層コンデンサー、リチウムイオン電池など部材）などの材料として利用できる。さらに、導電性及び耐溶剤性に優れている上に、柔軟性にも優れるため、ロール・ツー・ロール方式を利用して容易に製造でき、取り扱い性にも優れるため、利用範囲も広い。

請求の範囲

- [請求項1] 3官能以上の多官能ビニル系化合物と、鎖状脂肪族骨格を有する脂肪族2官能（メタ）アクリレートを含む2官能ビニル系化合物と、導電剤とを含む光硬化性組成物であって、昇温速度5℃／分及び周波数10Hzの条件で－50℃から250℃まで測定した動的粘弾性試験において、硬化物のゴム状領域における貯蔵弾性率 E' が200～2000MPaである光硬化性組成物。
- [請求項2] 脂肪族2官能（メタ）アクリレートのアクリル当量が200以上である請求項1記載の光硬化性組成物。
- [請求項3] 脂肪族骨格が脂肪族ポリエステル単位を含む請求項1又は2記載の光硬化性組成物。
- [請求項4] 2官能ビニル系化合物が、さらに多環式脂環族及び／又はビスフェノール骨格を有する環含有2官能（メタ）アクリレートを含む請求項1～3のいずれかに記載の光硬化性組成物。
- [請求項5] 環含有2官能（メタ）アクリレートの割合が、脂肪族2官能（メタ）アクリレート100重量部に対して10～100重量部である請求項4記載の光硬化性組成物。
- [請求項6] 導電剤が、導電性カーボンプラックである請求項1～5のいずれかに記載の光硬化性組成物。
- [請求項7] 導電剤の割合が、多官能ビニル系化合物と2官能ビニル系化合物との総量100重量部に対して10～40重量部である請求項1～6のいずれかに記載の光硬化性組成物。
- [請求項8] 紫外線又は電子線硬化性組成物である請求項1～7のいずれかに記載の光硬化性組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の光硬化性組成物を光照射して硬化物を製造する方法。
- [請求項10] 請求項9記載の方法で得られた硬化物。
- [請求項11] シート状成形体である請求項10記載の硬化物。

- [請求項12] 結晶性樹脂及び第1の導電剤を含む結晶性樹脂組成物で形成された第1の導電層と、請求項1～8のいずれかに記載の光硬化性組成物の硬化物で形成された第2の導電層とが積層された導電性複合フィルム。
- [請求項13] 第1及び第2の導電層に含まれる第1及び第2の導電剤が、導電性カーボンブラックである請求項12記載の導電性複合フィルム。
- [請求項14] 結晶性樹脂と第1の導電剤との割合（重量比）が、前者／後者＝90／10～55／45である請求項12又は13記載の導電性複合フィルム。
- [請求項15] 結晶性樹脂がポリプロピレン系樹脂及び／又はポリアミド系樹脂である請求項12～14のいずれかに記載の導電性複合フィルム。
- [請求項16] 第1の導電層の厚みが1～200 μm であり、第2の導電層の厚みが1～100 μm であり、第1の導電層と第2の導電層との厚み比が、第1の導電層／第2の導電層＝1／1～20／1である請求項12～15のいずれかに記載の導電性複合フィルム。
- [請求項17] 結晶性樹脂組成物を押出成形した後、得られたシートを加熱しながら延伸又は圧延処理する第1の導電層の成形工程、及び得られた第1の導電層の上に光硬化性組成物を塗布した後、光照射して硬化物を形成する第2の導電層の成形工程を含む請求項12～16のいずれかに記載の導電性複合フィルムの製造方法。
- [請求項18] 第1の導電層の成形工程において、結晶性樹脂組成物を押出成形して厚み50～500 μm のシートを成形する押出成形した後、結晶性樹脂の融点を m_p としたとき、 $(m_p - 40)^\circ\text{C} \sim (m_p - 5)^\circ\text{C}$ の温度で、得られたシートを加熱しながら延伸又は圧延処理する請求項17記載の製造方法。
- [請求項19] 第2の導電層の成形工程において、光硬化性組成物に電子線を照射して硬化物を形成する請求項17又は18記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/06, B32B27/18, C09D5/24, H01B5/14, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-162818 A (Ajinomoto Co., Inc.), 10 June 1994 (10.06.1994), claims; paragraphs [0013], [0026] to [0028] (Family: none)	1-19
A	JP 9-117716 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 May 1997 (06.05.1997), paragraph [0008], component (4) (Family: none)	1-19
A	WO 2008/056751 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraph [0076] & TW 200837167 A	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2012 (24.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-218957 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraphs [0027] to [0029], [0039]; table 1, example 2; paragraph [0050] (Family: none)	1-19
A	JP 2007-137908 A (Teikoku Printing Inks Mfg. Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraph [0011]; examples 1, 2 (Family: none)	1-19
P,A	JP 2011-094132 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), claims (particularly, claim 2); examples 1, 6 & WO 2011/040533 A1 & TW 201120139 A	1-19
A	JP 2004-264763 A (CI Kasei Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims; paragraphs [0007] to [0009]; examples (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i,
H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06, B32B27/18, C09D5/24, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-162818 A (味の素株式会社) 1994.06.10, 特許請求の範囲, 【0013】、【0026】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 9-117716 A (日本ゼオン株式会社) 1997.05.06, 【0008】成分(4) (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2008/056751 A1 (東亜合成株式会社) 2008.05.15, [0076] & TW 200837167 A	1-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 美穂

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 1 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-218957 A (日立マクセル株式会社) 2010.09.30, 特許請求の範囲, 【0027】 - 【0029】, 【0039】, 表 1 実施例 2, 【0050】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2007-137908 A (帝国インキ製造株式会社) 2007.06.07, 特許請求の範囲, 【0011】, 実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-19
P, A	JP 2011-094132 A (アイカ工業株式会社) 2011.05.12, 特許請求の範囲 (特に請求項 2), 実施例 1, 6 & WO 2011/040533 A1 & TW 201120139 A	1-19
A	JP 2004-264763 A (シーアイ化成株式会社) 2004.09.24, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0009】, 実施例 (ファミリーなし)	1-19