

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011246 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 15/08,
B05D 7/14, C09D 4/02, C23C 26/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007724
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 十条ケミカル株式会社 (JUJO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒115-0055 東京都 北区 赤羽西 6 丁目 1 0 番 2 2 号 Tokyo (JP). 株式会社イシマツ・ジャパン (ISIMAT JAPAN LTD.) [JP/JP]; 〒135-0042 東京都 江東区 木場 3-12-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原口 浩一郎 (HARAGUCHI, Koichiro) [JP/JP]; 〒348-0038 埼玉県

羽生市 小松台 2-705-20 十条ケミカル株式会社羽生技術センター内 Saitama (JP). 安田 光雄 (YASUDA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒348-0038 埼玉県 羽生市 小松台 2-705-20 十条ケミカル株式会社羽生技術センター内 Saitama (JP). 森 泰浩 (MORI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒135-0042 東京都 江東区 木場 2-1-3-1414 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 江森 健二, 外 (EMORI, Kenji et al.); 〒160-0022 東京都 新宿区 新宿 1-11-3 エクセル新宿御苑ビル 5F Tokyo (JP).

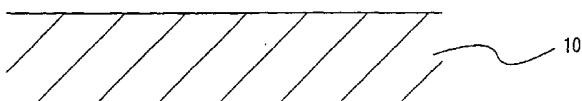
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

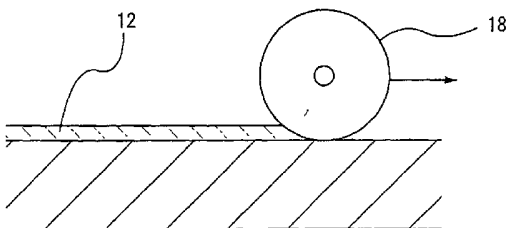
(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ALUMINUM LAMINATE AND ALUMINUM LAMINATE

(54) 発明の名称: アルミニウム積層体の作成方法およびアルミニウム積層体

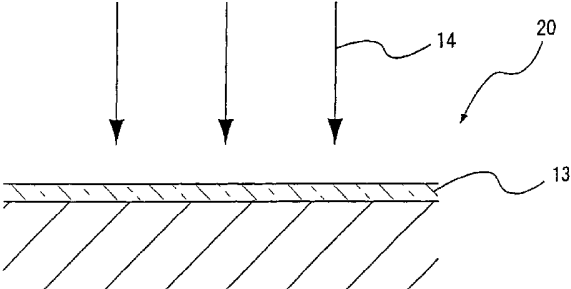
(a)



(b)



(c)



(57) Abstract: A method for manufacturing an aluminum laminate which comprises the steps of: (1) applying a curable resin composition comprising an epoxy acrylate oligomer, an acrylic monomer and a curing agent on an aluminum base material, and (2) carrying out at least one of the following curing treatments, irradiation with a radiation and heating, to thereby cure the above curable resin composition; and an aluminum laminate manufactured by the method. The aluminum laminate can be advantageously used for an aluminum tube, such as the one for a medicine, which requires sufficient flexibility to endure repeated bendings and/or stretchings.

(57) 要約: 医薬品用アルミニウム製チューブのごとく、使用する際に折り曲げたり、延ばしたりする操作を繰り返し行うことを前提とした柔軟性が要求されるアルミニウム積層体の作成方法およびアルミニウム積層体を提供する。そのため、アルミニウム積層体の作成方法において、以下の工程 (1) および (2) を含む。(1) 極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーと、アクリル系モノマーと、硬化剤と、を含む硬化性樹脂組成物をアルミニウム基材上に積層する工程 (2) 放射線照射および加熱処理、あるいはいずれか一方の硬化処理を実施することにより、前記硬化性樹脂組成物を硬化させる工程



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルミニウム積層体の作成方法およびアルミニウム積層体

技術分野

本発明は、アルミニウム積層体の作成方法およびアルミニウム積層体に関し、より詳細には、医薬品用アルミニウム製チューブのように、優れた隠蔽性や柔軟性、あるいは優れた硬化塗膜の密着性が要求されるアルミニウム積層体の製造に適した作成方法、およびそのような特性を有するアルミニウム積層体に関する。

背景技術

薬剤や化学品等の内容物を収容するための医薬品用アルミニウム製チューブは、当該内容物を外部に取り出すために、折り曲げたり、延ばしたりする繰り返しの操作が必要である。そのため、アルミニウム製チューブの内面や外面に設けられる塗膜は、優れたフレキシブル性や、アルミニウム表面に対する優れた密着性が要求されている。

そのため、アルミニウム製チューブ用の塗料として、従来は、有機溶剤を多量に含有したエポキシ系硬化物やウレタン系硬化物からなる加熱硬化型コーティング剤が、主として使用されていた。したがって、これらの加熱硬化型コーティング剤をアルミニウム表面に対してコーティングした後、例えば、180℃、1分～10分間程度の条件で加熱し、有機溶剤を蒸発させるとともに、加熱硬化型コーティング剤を硬化させて、コート被膜を形成する方法が行われている。

しかしながら、かかる加熱硬化型コーティング剤には、多量の有機溶剤が含有されており、当該有機溶剤に起因する作業環境の悪化、防炎設備の負担、環境放出の影響等の問題が提起されていた。また、かかる加熱硬化型コーティング剤の使用に際して、長時間の加熱処理が

2

必要なため、生産ラインが大規模化したり、多量に生産エネルギーを消費したりするなどの多くの問題を抱えていた。

そこで、特開平 9-40760 号公報には、プラスチックフィルムや金属に対する密着性に優れた塗膜を形成することができる紫外線硬化型樹脂組成物、およびこれを含む被覆剤が開示されている。より具体的には、下記 (A)、(B) および (C) 成分からなる紫外線硬化型樹脂組成物、およびこれを含む被覆剤が開示されている。

(A) 液状エポキシ樹脂：100 重量部

(B) 光カチオン重合開始剤：0.5～30 重量部

(C) 石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂：3～100 重量部

しかしながら、開示された紫外線硬化型樹脂組成物は、液状エポキシ樹脂の硬化速度が遅く、そのために生産性が低いという問題が見られた。また、アルミニウム基材に適用し、当該アルミニウム基材を折り曲げたような場合に、硬化塗膜が容易に剥がれてしまうという問題が見られた。さらに、開示された紫外線硬化型樹脂組成物は、比較的多量の液状エポキシ樹脂やその他の樹脂を使用しているため、粘度が高く、取扱いや、薄膜形成が容易でないという問題が見られた。

そこで、特開平 10-168385 号公報には、密着性や耐擦り傷性等に優れた缶被覆用の塗膜を形成することができる紫外線硬化型缶用塗料組成物、およびその紫外線硬化型缶用塗料組成物を用いた塗装金属缶の製造方法が開示されている。より具体的には、下記 (A)、(B) および (C) 成分からなる紫外線硬化型缶用塗料組成物、およびその紫外線硬化型缶用塗料組成物を用いた塗装金属缶の製造方法が開示されている。

(A) 水酸基を有するポリエステル (a) に、1 分子中に環状エーテルと (メタ) アクリロイル基とを有する化合物 (b) と、を開環付加した紫外線硬化型樹脂：5～95 重量部

(B) ラジカル重合性不飽和基含有化合物：5～95 重量部

(C) 光重合開始剤：0.1～10重量部

ただし、(A)と(B)との合計量を、100重量部とする。

また、特開平11-246788号公報には、硬度や耐摩擦性に優れた塗膜を形成することができる紫外線硬化型塗料組成物が開示されている。より具体的には、下記(A)、(B)成分からなる紫外線硬化型塗料組成物が開示されており、実施例において、7重量%の光重合開始剤を含む紫外線硬化型塗料組成物が開示されている。

(A) エチレン不飽和化合物：100重量部

(B) 酸化アルミニウム：20～45重量部

しかしながら、特開平10-168385号公報に開示された紫外線硬化型缶用塗料組成物は、水酸基を有するポリエステル(a)を用いているため、得られる硬化塗膜の紫外線硬化性や柔軟性が不十分となりやすい一方、周囲に存在する水分によって、加水分解しやすいという問題が見られた。

また、紫外線硬化型缶用塗料組成物をアルミニウム基材に適用し、当該アルミニウム基材を折り曲げたような場合に、硬化塗膜が容易に剥がれてしまうという問題が見られた。

また、特開平11-246788号公報に開示された紫外線硬化型塗料組成物は、酸化アルミニウムを多量に添加しなければならず、得られる硬化塗膜の紫外線硬化が不十分となりやすい一方、酸化アルミニウムが沈殿しやすく、均一な薄膜からなる硬化塗膜を得ることが困難になるという問題が見られた。

また、酸化アルミニウムと、硬化成分とが分離しやすく、アルミニウム基材に適用し、当該アルミニウム基材を折り曲げたような場合に、硬化塗膜が容易に剥がれてしまうという問題が見られた。

本発明は、従来の問題点を解決し、アルミニウム基材に対して特定の硬化性樹脂組成物を積層する工程を含むことにより、医薬品用アルミニウム製チューブのように、アルミニウム基材を折り曲げたような場合であっても、硬化塗膜が容易に剥がれることが少ないアルミニウ

ム積層体を容易かつ迅速に作成できるアルミニウム積層体の作成方法およびアルミニウム積層体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明によれば、以下の工程（１）および（２）を含むことを特徴とするアルミニウム積層体の作成方法が提供され、上述した問題点を解決することができる。

（１）極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーと、アクリル系モノマーと、硬化剤と、を含む硬化性樹脂組成物をアルミニウム基材上に積層する工程

（２）放射線照射および加熱処理、あるいはいずれか一方の硬化処理を実施することにより、硬化性樹脂組成物を硬化させる工程

すなわち、このようにアルミニウム積層体を作成することにより、アルミニウム基材を折り曲げたような場合であっても、硬化塗膜が容易に剥がれることが少ないアルミニウム積層体を容易かつ迅速に作成することができる。

また、エポキシアクリレートオリゴマーが極性基、特に酸基を有することにより、硬化性樹脂組成物における他の成分との相溶性が向上するとともに、アルミニウム基材に対する密着力を向上させることができる。

また、本発明の別の態様は、アルミニウム基材上に、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーと、アクリルモノマーと、硬化剤と、を含む硬化性樹脂組成物からなる厚さ 0.001～3 mm の硬化塗膜を備えたことを特徴とするアルミニウム積層体である。

すなわち、このように構成することにより、アルミニウム基材を折り曲げたような場合であっても、硬化塗膜（硬化層）が容易に剥がれることが少ないアルミニウム積層体をさらに容易かつ迅速に作成することができる。

また、このように構成された硬化性樹脂組成物を使用することによ

り、硬化性樹脂組成物の取扱いが容易になるとともに、薄膜から厚膜の硬化塗膜まで、容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 (a) ~ (c) は、本発明のアルミニウム積層体の作成方法を説明するために供する図である。

図 2 は、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの酸価の影響を説明するために供する図である。

図 3 (a) および (b) は、硬化塗膜の物性に対するアクリレート系モノマーの種類の影響を説明するために供する図である。

図 4 は、チューブ状のアルミニウム基材上への硬化性樹脂組成物の積層方法を示す図である。

図 5 (a) は、本発明のアルミニウム積層体の斜視図であり、図 5 (b) は、本発明のアルミニウム積層体の断面図である。

図 6 は、硬化塗膜の厚さの影響を説明するために供する図である。

図 7 は、内側樹脂層を設けたアルミニウム積層体の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[第 1 実施形態]

第 1 実施形態は、図 1 に例示するように、以下の工程 (1) および (2) を含むことを特徴とするアルミニウム積層体 20 の作成方法である。

(1) 極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーと、アクリル系モノマーと、硬化剤と、を含む硬化性樹脂組成物 12 をアルミニウム基材 10 上に積層する工程 (以下、積層工程と称する場合がある。)

(2) 放射線照射 14 および加熱処理、あるいはいずれか一方の硬化処理を実施することにより、硬化性樹脂組成物 12 を硬化させる工程 (以下、硬化工程と称する場合がある。)

なお、図 1 (a) は、アルミニウム基材 10 を準備した段階を示し、

図 1 (b) は、塗布装置 18 を用いて、硬化性樹脂組成物 12 をアルミニウム基材 10 上に積層する段階を示している。また、図 1 (c) は、塗布した硬化性樹脂組成物 12 を、放射線照射 14 によって硬化させ、硬化塗膜 13 を有するアルミニウム積層体 20 とした段階を示している

1. 積層工程

(1) 硬化性樹脂組成物

① 極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマー

極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーとしては、リン酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、および水酸基からなる群から選択される少なくとも一つの極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーがあげられる。

これらのうち、柔軟性や密着性により優れた硬化塗膜が得られることから、リン酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸基を有するエポキシアクリレートオリゴマーがより好ましく、柔軟性にさらに優れた硬化塗膜が得られるとともに、他の成分との相溶性も優れていることから、リン酸基を有するエポキシアクリレートオリゴマーが特に好ましい。

なお、このような極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーは、例えば、極性基を有する化合物と、ビスフェノール A グリシジルエーテルと、の反応物を予め得た後、その反応物をアクリル化することにより得ることができる。

また、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの数平均分子量 (M_n) を 500 ~ 10,000 の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの数平均分子量が 500 未満となると、得られる硬化塗膜が硬くなり、折り曲げ時に割れが発生する場合があるためである。一方、かかるエポキシアク

リレートオリゴマーの数平均分子量が10,000を超えると、得られる樹脂組成物の粘度が高くなり、印刷やコーティングに適さない場合があるためである。

したがって、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの数平均分子量を1,000～8,000の範囲内の値とすることがより好ましく、1,500～5,000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、かかるエポキシアクリレートオリゴマーおよび後述するウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて、測定することができる。

また、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの酸価を5～50mg KOH/gの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの酸価が5mg KOH/g未滿となると、アルミニウム基材に対する密着力が低下し、アルミニウム基材を折り曲げた時に、硬化塗膜に割れが発生する場合があるためである。一方、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの酸価が50mg KOH/gを超えると、得られる硬化塗膜の耐薬品性が低下する場合があるためである。

したがって、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの酸価を10～45mg KOH/gの範囲内の値とすることがより好ましく、20～40mg KOH/gの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの酸価は、KOHを用いた滴定法によって、測定することができる。

ここで、図2を用いて、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの酸価の影響を詳細に説明する。図2は、横軸に極性基としてリン酸基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの酸価（mg KOH/g）を採って示してあり、縦軸に得られる硬化塗膜の密着性評価（相対値）および耐薬品性評価（相対値）を採って示してある。また、密着性評価および耐薬品性評価に関して、後述の実施例において得ら

れた評価◎を5点、評価○を3点、評価△を1点、評価×を0点とし、評価が分かれた場合には、評価サンプル6本の平均を採ってそれぞれの評価点とした。例えば、密着性評価において、3サンプルで評価◎が得られ、別の3サンプルで評価○が得られた場合には、密着性の評価点を4点とした。

この図2に示すように、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの酸価が所定の範囲内であれば、得られる硬化塗膜において、優れた密着性および耐薬品性が得られることが理解できる。しかしながら、かかる酸価が5 mg KOH/g未満の値となると、硬化塗膜の密着性が低下し、それにつれて耐薬品性も低下する傾向が見られている。一方、かかる酸価の値が50 mg KOH/gを越えると、得られる硬化塗膜の耐薬品性が低下する傾向が見られている。

したがって、かかるエポキシアクリレートオリゴマーの酸価を10～50 mg KOH/gの範囲内の値とすることにより、硬化塗膜の密着性および耐薬品性をより向上させ、それぞれ1以上の評価を容易に得ることができる。また、かかる酸価を20～40 mg KOH/gの範囲内の値とすることにより、それぞれ3以上のより高い評価を容易に得ることができる。

②アクリル系モノマー

また、極性基を含有するエポキシアクリレートオリゴマーと組み合わせるアクリル系モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボニルアクリレート、ビニルカプロラクトン、エチルカルビトールブチレート、ジシクロペンチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、6-ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジ（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、ネオペンチルグリコ

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、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(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、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジ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トリ(メタ)アクリレート、フェニレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、これらのアクリル系モノマーのうち、アクリロイルモルホリンおよびイソボニルアクリレートの組み合わせ、あるいはいずれか一方のアクリル系モノマーを使用することがより好ましい。

この理由は、かかるアクリル系モノマーを使用することにより、硬化性樹脂組成物の粘度調整が容易になるとともに、相溶性が向上し、アルミニウム基材を折り曲げたような場合であっても、硬化塗膜が容易に剥がれることが少ないアルミニウム積層体をさらに容易かつ迅速に作成することができるためである。また、このようなアクリル系モノマーを使用することにより、硬化塗膜の強度等の特性を変化させずに、硬化塗膜の柔軟性(伸び等)を向上させることができるためである。

ここで、図3(a)および(b)を参照して、アクリル系モノマーの種類の影響を具体的に説明する。図3(a)においては、横軸に硬

化性樹脂組成物中のアクリル系モノマー３種（IBOA: イソボニルアクリレート、TPGDA: トリプロピレングリコールジアクリレート、2-PEA: 2-フェノキシエチルアクリレート）の添加量（重量％）を採って示しており、縦軸に、硬化塗膜の引っ張り強度（ kgf/cm^2 ）の値を採って示してある。また、図３（b）においては、横軸に硬化性樹脂組成物中のアクリル系モノマーの添加量（重量％）を採って示してあり、縦軸に、硬化塗膜の伸び（％）の値を採って示してある。

この図３（a）および（b）に示す結果から理解されるように、例えば、イソボニルアクリレート（IBOA）を全体量の５０重量％以下、すなわち、エポキシアクリレートオリゴマー１００重量部に対して、０．１～１００重量部の範囲で使用するにより、硬化塗膜における引っ張り強度を $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上の値とすることができるとともに、硬化塗膜の伸びを５０％以上の高い値に維持することができる。

また、エポキシアクリレートオリゴマー１００重量部に対して、アクリル系モノマーの添加量を０．１～３００重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるアクリル系モノマーの添加量が０．１重量部未満となると、硬化性樹脂組成物の粘度調整が困難となり、印刷適正やコーティング適性が低下する場合があるためである。一方、かかるアクリル系モノマーの添加量が３００重量部を超えると、得られる硬化塗膜の耐薬品性度が低下する場合があるためである。

したがって、アクリル系モノマーの添加量を５～２００重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、１０～１００重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、アクリル系モノマー（１００重量％）のうち、アクリロイルモルホリンおよびイソボニルアクリレートの使用割合を５０重量％以上の範囲内の値とすることがより好ましい。

この理由は、かかるアクリロイルモルホリンおよびイソボニルアクリレートの使用割合が５０重量％未満の値になると、添加効果が発揮

されないばかりか、得られる硬化塗膜の密着性、柔軟性、耐薬品性等のバランスが崩れやすくなるためである。すなわち、得られる硬化塗膜の剥離がみられたり、折り曲げ時に割れが発生したり、薬品によるラビング試験特性が低下したりする場合があるためである。

したがって、アクリル系モノマー（100重量%）のうち、アクリロイルモルホリンおよびイソボニルアクリレートの使用割合を55重量%以上の値とすることがより好ましく、60重量%以上の値とすることがさらに好ましい。

また、アクリロイルモルホリンおよびイソボニルアクリレートを併用する場合、アクリロイルモルホリンの添加割合をW1とし、イソボニルアクリレートの添加割合をW2としたときに、W1/W2の比率を1～100の範囲内の値とすることがより好ましい。

この理由は、かかるW1/W2の比率が1未満の値になると、得られる硬化塗膜の硬度が上昇し、折り曲げ時に割れが発生したりする場合があるためである。一方、かかるW1/W2の比率が100を超えると、得られる硬化塗膜の耐薬品性やスクラッチ性が低下する場合があるためである。

したがって、かかるW1/W2の比率を2～50の範囲内の値とすることがより好ましく、5～20の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

③硬化剤

また、硬化剤（光重合開始剤）として、例えば、ベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルベンゾインフォーマイト等のカルボニウム化合物、モノアシルフォスフィンオキサイド、ビスーナシルフォスフィンオキサイド等の燐化合物、チオキサントン類等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。より具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-プロピ

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 *n*-ブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルフォリノー（4-チオメチルフェニル）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）ブタノン、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、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-*S*-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリクロロ）-*S*-トリアジン、2-（4-メトキシフェニル）4, 6-ビス（トリクロロメチル）-*S*-トリアジン等が挙げられる。

また、熱重合開始剤を用いる場合には、好適例として、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキサン等が挙げられる。

また、硬化剤の添加量を、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、1～20 重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる硬化剤の添加量が 1 重量部未満の値になると、得られる硬化性樹脂組成物の硬化速度が遅いために生産性が低下したり、硬化時にしわが発生したりする場合があるためである。一方、かかる硬化剤の添加量が 20 重量部を超えると、得られる硬化塗膜の柔軟性や耐薬品性が低下する場合があるためである。

したがって、かかる硬化剤の添加量を硬化性樹脂組成物 100 重量

部に対して、2～15重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、3～10重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、光重合反応の促進のために、光増感剤を添加することも好ましい。このような光増感剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸（2-ジメチルアミノ）エチル、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の3級アミン系、トリフェニルホスフィン等のアルキルホスフィン系、 β -チオジグリコール等のチオエーテル系等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

④ウレタンアクリレートオリゴマー

また、得られる硬化塗膜において、さらに耐薬品性やスクラッチ性を向上させるために、ウレタンアクリレートオリゴマーをさらに添加することが好ましい。

また、ウレタンアクリレートオリゴマーを添加する場合、その平均分子量を500～50,000の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるウレタンアクリレートオリゴマーの平均分子量が500未満となると、硬化性樹脂組成物の硬化速度が遅くなり、生産性が低くなったり、硬化塗膜の硬度が上昇して、折り曲げ時に割れが発生したりする場合があるためである。一方、かかるウレタンアクリレートオリゴマーの平均分子量が50,000を超えると、得られる硬化塗膜の耐薬品性が低下する場合があるためである。

したがって、ウレタンアクリレートオリゴマーの平均分子量を2,500～10,000の範囲内の値とすることがより好ましく、3,000～5,000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

また、ウレタンアクリレートオリゴマーを添加する場合、エポキシアクリレートオリゴマー100重量部に対して、ウレタンアクリレートオリゴマーの添加量を1～50重量部の範囲内の値とすることが好

ましい。

この理由は、かかるウレタンアクリレートオリゴマーの添加量が1重量部未満の値になると、硬化塗膜における表面硬化性が低下し、耐薬品性やスクラッチ性が低下する場合があるためである。一方、かかるウレタンアクリレートオリゴマーの添加量が50重量部を超えると、得られる硬化塗膜の密着性が低下し、折り曲げ時に割れや剥離が発生しやすくなる場合があるためである。

したがって、かかるウレタンアクリレートオリゴマーの添加量を10～30の範囲内の値とすることがより好ましく、15～25の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

⑤カップリング剤

また、硬化塗膜において、アルミニウム基材に対してさらに優れた密着性を付与するために、カップリング剤を添加することが好ましい。

かかるカップリング剤としては、1分子に2個以上の異なった反応基を有する化合物と定義され、反応基の一つとしては、加水分解後、脱アルコール反応または脱水反応によって、無機質材料等と化学結合しうるアルコキシシラン基やアルコキシチタン基等であることが好ましく、もう一つの反応基としては、有機質材料等と化学結合しうる反応基、例えば、ビニル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基であることが好ましい。

したがって、ビニル基含有シラン系カップリング剤、(メタ)アクリル基含有シラン系カップリング剤、エポキシ基含有シラン系カップリング剤、アミノ基含有シラン系カップリング剤、メルカプト基含有シラン系カップリング剤、エポキシ基含有チタン系カップリング剤、アミノ基含有アルミニウム系カップリング剤等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、これらのカップリング剤の好適例として、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラ

ン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシチタン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシアルミニウム、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシチタン、ビニルトリメトキシアルミニウム等が挙げられる。

なお、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーとして、リン酸基を有するエポキシアクリレートオリゴマーを使用する場合には、より優れた硬化性樹脂組成物の安定性が得られることから、ビニル基含有トリメトキシシラン、(メタ)アクリル基含有トリメトキシシラン、およびエポキシ基含有トリメトキシシランを使用することが好ましい。

また、カップリング剤の添加量に関して、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるカップリング剤の添加量が 0.1 重量部未満の値になると、添加効果が発現せずに、得られる硬化塗膜において、折り曲げ時や経時での密着力が低下する場合があるためである。一方、かかるカップリング剤の添加量が 10 重量部を超えると、硬化性樹脂組成物の安定性や硬化性が低下したり、あるいは、得られる硬化塗膜の強度が低下したりする場合があるためである。

したがって、カップリング剤の添加量を、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、1～8 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、4～6 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

⑥ 着色剤

また、着色剤として、無機系着色顔料、有機系着色顔料、無機系体質顔料、有機系体質顔料、無機系艶消粉末顔料、及び有機系艶消粉末顔料等を添加することが好ましい。

特に、硬化性樹脂組成物に隠蔽性を付与する場合には、着色剤として、酸化チタンやカーボンブラック等を使用することが好ましく、少

量の添加で、より優れた隠蔽性を得たい場合には、ルチル型酸化チタンを使用することがさらに好ましい。

また、着色剤の添加量を、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、0.1～40 重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる着色剤の添加量が 0.1 重量部未満の値になると、硬化塗膜における着色性が発現しない場合があるためである。一方、かかる着色剤の添加量が 40 重量部を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化性が低下したり、得られる硬化塗膜の強度が低下したりする場合があるためである。

したがって、着色剤の添加量を、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、1～40 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、3～35 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

⑦ 添加剤

硬化性樹脂組成物中に、硬化塗膜の物性向上や、コーティング性の向上を目的として、消泡剤、レベリング剤、シリコーンオイル、潤滑剤、界面活性剤、分散剤、帯電防止剤、酸化防止剤等の化合物を添加することが好ましい。

また、カチオン硬化系モノマー、例えば、エポキシ樹脂やオキセタン樹脂等を、それらのカチオン硬化剤とともに添加することも好ましい。

⑧ 粘度

また、硬化性樹脂組成物の粘度（測定温度：25℃）を 100～50,000 mPa・sec. の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる粘度が 100 mPa・sec. 未満の値となると、硬化性樹脂組成物の取扱いが困難になったり、硬化性樹脂組成物の安定性が低下したりする場合があるためである。一方、かかる粘度

が50、000 mPa・sec. を超えると、やはり硬化性樹脂組成物の取扱い性が低下したり、あるいは印刷適性やコーティング適性が低下する場合があるためである。

したがって、硬化性樹脂組成物の粘度を500～10、000 mPa・sec. の範囲内の値とすることがより好ましく、1、000～5、000 mPa・sec. の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(2) アルミニウム基材

① 厚さ

また、用途に応じて、アルミニウム基材の厚さを10 μ m～5 mmの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるアルミニウム基材の厚さが10 μ m未満の値になると、しわが入り易くなったり、得られるアルミニウム積層体の機械的強度が不十分となったりする場合があるためである。一方、かかるアルミニウム基材の厚さが5 mmを超えると、取扱いが困難になったり、硬化性樹脂組成物との積層が困難になったりする場合があるためである。

したがって、アルミニウム基材の厚さを50 μ m～3 mmの範囲内の値とすることがより好ましく、80 μ m～1 mmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

② 焼鈍

また、アルミニウム基材は焼鈍してあることが好ましい。この理由は、焼鈍したアルミニウム基材を用いることにより、硬化塗膜とアルミニウム基材との間の密着力を向上させることができるとともに、アルミニウム基材を折り曲げたような場合であっても、硬化塗膜が容易に剥がれることが少ないアルミニウム積層体を容易かつ迅速に作成することができるためである。

なお、アルミニウム基材の焼鈍条件としては、一例として、380～530℃の範囲内の温度まで、1℃/秒以上の急速加熱により加熱し、この温度で20秒以下保持した後、例えば50℃/分以上の降温速度で冷却することが好ましい。

③表面処理

また、アルミニウム基材の表面に、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線処理、ケイ酸炎処理の少なくとも一つの表面処理が施してあることが好ましい。

このように構成することにより、アルミニウム基材と、硬化塗膜との間の密着力を著しく向上させることができる。

特に、ケイ酸炎処理を施すことにより、アルミニウム基材と、硬化塗膜との間の密着力を飛躍的に向上させることができることから好ましい表面処理である。

なお、ケイ酸炎処理を施すにあたり、沸点が10～100℃であるシラン化合物を含む燃料ガスの火炎を、アルミニウム基材に対して、全面的または部分的に吹き付け処理することが好ましい。

(3) 積層方法

また、硬化性樹脂組成物と、アルミニウム基材との積層方法は特に制限されるものではないが、例えば、ロールコーター、ナイフコーター、アプリケーションコーター、グラビアコーター、スクリーン印刷法、刷け塗り法等を使用することが好ましい。

ここで、図4を参照しながら、ロールコーター54を用いて、チューブ状のアルミニウム基材56の表面に対して、硬化性樹脂組成物52を積層（塗布）する方法を具体的に説明する。

まず、未塗装のチューブ状のアルミニウム基材56は、記号Sで示される位置において、記号Cを中心として記号Bで示される矢印方向に連続回転する回転支持盤55に対して装着される。なお、図示しな

いが、回転支持盤 55 の表面には、チューブ状のアルミニウム基材 56 を固定するための固定棒が設けてあることが好ましい。

次いで、未塗装のチューブ状のアルミニウム基材 56 は、記号 S で示される位置から記号 P で示される位置に回転移動し、ロールコーター 54 の表面と圧接する。このとき、ロールコーター 54 は、記号 A で示される矢印方向に回転することにより、ロールコーター 54 の下方に設けてあるパン 53 から、所定量の硬化性樹脂組成物 52 をすくい上げることができるように構成してあることが好ましい。そして、所定量の硬化性樹脂組成物 52 を表面に保持したロールコーター 54 から、チューブ状のアルミニウム基材 56 に対して、硬化性樹脂組成物 52 が転写され、積層されることになる。なお、図示しないが、ロールコーター 54 の表面に保持される硬化性樹脂組成物 52 の量を調整するためのブレードが設けてあることが好ましい。

次いで、硬化性樹脂組成物 52 が積層されたチューブ状のアルミニウム積層体 30 は、記号 F で示される位置まで回転移動して、回転支持盤 55 から外され、次工程、例えば、乾燥工程や紫外線照射工程に移送される。

このように実施することにより、チューブ状のアルミニウム基材であっても、ロールコーター 54 を用いて、硬化性樹脂組成物 52 を迅速かつ均一な厚さに積層することができる。

2. 硬化工程

(1) 放射線照射

硬化性樹脂組成物を放射線硬化するに際して、例えば、メタルハライドランプや紫外線ランプを用いて、ランプ積算光量を $100 \sim 1,500 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるランプ積算光量が 100 mJ/cm^2 未満の値になると、硬化性樹脂組成物の硬化が不十分となる場合があるためである。一方、かかるランプ積算光量が $1,500 \text{ mJ/cm}^2$ を超えると、

得られる硬化塗膜が黄変し、色相が変化する場合があるためである。

したがって、硬化性樹脂組成物を放射線硬化する際のランプ積算光量を $250 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $300 \sim 750 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(2) 加熱処理

また、硬化性樹脂組成物を放射線硬化した後に、あるいは放射線硬化前に、加熱処理を施すことが好ましい。この理由は、このように加熱処理を施すことにより、硬化塗膜とアルミニウム基材との間の密着力をより向上させることができるためである。

なお、加熱処理条件としては、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、 $1 \sim 120$ 分の処理時間とすることが好ましい。

3. アルミニウム積層体

(1) 形態

図5(a)および(b)に示すように、アルミニウム積層体30において、アルミニウム基材10の表面に、硬化性樹脂組成物からなる硬化塗膜12を形成してあることが好ましい。

ここで、硬化塗膜の厚さを $0.001 \sim 3 \text{ mm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる硬化塗膜の厚さが 0.001 mm 未満の値になると、硬化塗膜12とアルミニウム基材10との間の密着力が低下したり、下地の隠蔽性が低下したり、さらには、硬化塗膜の機械的特性や硬化特性が低下したりする場合があるためである。一方、かかる硬化塗膜の厚さが 3 mm を超えると、硬化不良が生じたり、硬化時間が過度に長くなったりする場合があるためである。

したがって、硬化塗膜の厚さを $0.005 \sim 0.5 \text{ mm}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mm}$ ($10 \sim 200 \mu\text{m}$) の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

ここで、図6を参照して、アルミニウム基材に対する密着性や隠蔽性に対する、酸化チタン35重量%含有の高濃度白樹脂組成物における硬化塗膜の厚さの影響を詳細に説明する。図6は、横軸に硬化塗膜の厚さ(μm)を採って示してあり、縦軸に得られる硬化塗膜の密着性評価(相対値)および隠蔽性評価(相対値)を採って示してある。ここで、密着性評価および隠蔽性評価は、後述の実施例において得られる評価◎を5点、評価○を3点、評価△を1点、評価×を0点とし、評価が分かれた場合には、評価サンプル6本の平均を採って評価点とした。

この図6に示すように、硬化塗膜の厚さが所定の範囲内であれば、硬化塗膜の密着性および隠蔽性はともに安定していることが理解できる。しかしながら、かかる硬化塗膜の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満では、硬化塗膜の隠蔽性が低下している。一方、かかる硬化塗膜の厚さが $50\mu\text{m}$ を超える場合には、硬化塗膜の密着性が低下する傾向が見られている。

したがって、硬化塗膜の密着性および隠蔽性を向上させ、それぞれ1以上の許容できる評価を得るためには、硬化塗膜の厚さを $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、それぞれ3以上のより高い評価を得るためには、 $10\sim 25\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、かかる硬化塗膜の厚さの影響は、着色剤としてルチル型酸化チタン(高濃度白)を用いた場合に当てはまるものであり、クリア系や淡色系の硬化塗膜の場合においては、硬化塗膜の厚さをさらに厚くすることも可能である。

また、アルミニウム積層体の形態は特に制限されるものではないが、例えば、用途に応じて、チューブ状、直方体状、多面体状、円柱形状、楕円柱形状、球形状、三角錘状、円錐状等に成形することが好ましい。

例えば、図5(a)に示すようなチューブ状のアルミニウム積層体30の場合、使用上、折り曲げや押圧することが前提となっており、本発明は、優れた耐薬品性や密着性が要求される硬化塗膜を備えたア

ルミニウム積層体であることから最適な形態である。

なお、図 5 (a) において、ネジ部 31 がアルミニウム基材からなる場合、装飾性を増すためには、ネジ部 31 にも硬化性樹脂組成物を積層（塗布）することが好ましい。一方、ネジ部 31 における噛み合わせを強固なものにするためには、ネジ部 31 には硬化性樹脂組成物を積層（塗布）しないことが好ましい。

(2) 塗装処理

また、放射線硬化した硬化塗膜上に、塗料を積層することが好ましい。この理由は、このように塗装処理を施すことにより、アルミニウム積層体の装飾性や情報性を著しく向上させることができるためである。

また、放射線硬化した硬化塗膜は、一般的塗料、例えば、アクリル系塗料、エポキシ系塗料、ウレタン系塗料、ポリエステル系塗料等との密着力に優れているという特徴がある。

(3) 内面処理

また、図 7 に示すように、アルミニウム基材 10 において、硬化性樹脂組成物からなる硬化塗膜 12 を形成する面とは反対側に、内側樹脂層 16 を設けることが好ましい。

この理由は、例えば、樹脂層 16 を設けたアルミニウム基材をチューブ状に成形し、その中に内容物を収容した場合であっても、当該内容物とアルミニウム基材 10 とが反応することを防止することができるためである。

また、このように樹脂層 16 を設けることにより、アルミニウム積層体 40 の柔軟性や機械的特性を著しく向上させることができる。

実施例

[実施例 1]

1. 硬化性樹脂組成物の作成

容器内に、下記成分①～⑧を収容するとともに、攪拌機を用いて均一に混合し、粘度が1、000 mPa・sec. (測定温度：25℃)の硬化性樹脂組成物を作成した。なお、使用したリン極性基を含有するエポキシアクリレートオリゴマーをエポキシアクリレートオリゴマーA、使用したウレタンアクリレートオリゴマーをウレタンアクリレートオリゴマーAと称する。

- | | |
|---------------------------|-----------|
| ①リン酸基を含有するエポキシアクリレートオリゴマー | : 100 重量部 |
| (平均分子量2、000、酸価25) | |
| ②ウレタンアクリレートオリゴマー | : 17 重量部 |
| (平均分子量5、000) | |
| ③アクリロイルモルホリン | : 25 重量部 |
| ④イソボニルアクリレート | : 5 重量部 |
| ⑤ベンジルジメチルケタール | : 5 重量部 |
| ⑥シリコーン系レベリング剤 | : 1 重量部 |
| ⑦ビニル基含有トリメトキシシラン | : 5 重量部 |
| ⑧酸化チタン | : 35 重量部 |

2. 硬化性樹脂組成物の塗布

次いで、得られた硬化性樹脂組成物を、焼鈍済みアルミニウム基材(厚さ100 μm)からなるチューブの表面に塗布した。

なお、コーティング条件としては、以下の通りである。

- | | |
|--------------|----------------|
| ①コーティング方法: | シリコーンゴムロールコーター |
| ②コーティングスピード: | チューブ80本/分 |
| ③設定膜厚: | 10～15 μm未満 |

3. 硬化性樹脂組成物の紫外線硬化

次いで、アルミニウム製チューブ上の硬化性樹脂組成物を、紫外線硬化して、硬化塗膜を形成した。すなわち、実施例1のアルミニウム

積層体を作成した。

なお、実施した紫外線硬化条件は、以下の通りである。

- ①メタルハライドランプ：1灯、120W/cm出力
- ②ランプと基材の距離：100mm
- ③ランプピーク強度：670mW/cm²
- ④ランプ積算光量：500mJ/cm²

4. 評価

得られた硬化性樹脂組成物における紫外線硬化性および安定性、並びにアルミニウム製チューブに形成した硬化塗膜の評価を次のように行った。なお、評価に用いるサンプル数を6本として、それぞれの評価の平均を採って評価結果とした。

(1) 紫外線硬化性

ランプ積算光量を変えて、硬化性樹脂組成物を紫外線硬化させ、得られた硬化塗膜の外観を観察し、以下の基準に照らして硬化性樹脂組成物における紫外線硬化性を評価した。

- ◎：300mJ/cm²以下のランプ積算光量であっても、べたつきが無い。
- ：500mJ/cm²以下のランプ積算光量であっても、べたつきが無い。
- △：1,000mJ/cm²以下のランプ積算光量であっても、べたつきが無い。
- ×：1,000mJ/cm²を超えたランプ積算光量であっても、べたつきが有る。

(2) 安定性

硬化性樹脂組成物の初期粘度および経時（室温、168時間）による粘度変化から、以下の基準に照らして、硬化性樹脂組成物の安定性を評価した。

- ◎：粘度変化が0～20%未満の範囲内である。
- ：粘度変化が20～50%未満の範囲内である。
- △：粘度変化が50%～100%未満の範囲内である。
- ×：粘度変化が100%超である。

(3) 密着性

得られた硬化塗膜を、1mm角の100個の碁盤目にクロスカットした後、24mm巾のニチバン（株）製粘着テープを貼り付けた。次いで、粘着テープを引き剥がして、剥がれた碁盤目数を測定し、以下の基準に照らして、硬化性樹脂組成物からなる硬化塗膜の接着性を評価した。

- ◎：碁盤目の剥離数が、0個／100碁盤目である。
- ：碁盤目の剥離数が、1～5個／100碁盤目である。
- △：碁盤目の剥離数が、6～10個／100碁盤目である。
- ×：碁盤目の剥離数が、11個／100碁盤目以上である。

(4) 柔軟性

アルミニウム製チューブから胴体部分のみを筒状のまま分離した後、450mmの高さから2kgのおもりをその胴体部分上に落として変形させた。その後、元の形状に戻して、硬化塗膜の外観を観察し、以下の基準に照らして、硬化性樹脂組成物からなる硬化塗膜の柔軟性を評価した。

- ◎：硬化塗膜の外観変化が全く無い。
- ：わずかな硬化塗膜の剥離が観察される。
- △：少々の硬化塗膜の割れが観察される。
- ×：顕著な硬化塗膜の割れや剥離が観察される。

(5) 耐スクラッチ性

塗装したアルミニウム製チューブの表面を、未塗装のアルミチュー

ブによって擦った後の硬化塗膜の外観を観察し、以下の基準に照らして、硬化塗膜の耐スクラッチ性を評価した。

- ◎：硬化塗膜の外観変化が全く無い。
- ：硬化塗膜にわずかなキズや黒ズミが観察される。
- △：硬化塗膜に少々のキズや黒ズミが観察される。
- ×：硬化塗膜に顕著なキズや黒ズミが観察される。

(6) 耐薬品性

アセトンおよびベンジルアルコールを染みこませた脱脂綿によって、塗装したアルミニウム製チューブの表面を、荷重が約 0.5 kg/cm^2 になるような条件で 10 回擦った。その後、硬化塗膜の外観を観察し、以下の基準に照らして、硬化塗膜の耐薬品性を評価した。

- ◎：硬化塗膜の外観変化が全く無い。
- ：わずかな硬化塗膜の変色が観察される。
- △：少々の下地の露出が観察される。
- ×：顕著な下地の露出が観察される。

[実施例 2 ～ 5]

エポキシアクリレートオリゴマーの平均分子量および酸価の影響を検討した。

すなわち、表 1 に示すように、エポキシアクリレートオリゴマーの数平均分子量 (M_n) および酸価を変化させたほかは、実施例 1 と同様に硬化性樹脂組成物を調製、塗布、硬化、および評価を行った。

その結果、例えばエポキシアクリレートオリゴマーの数平均分子量を 500 ～ 10,000 の範囲内の値とし、エポキシアクリレートオリゴマーの酸価を 5 ～ 50 mg KOH/g の範囲内の値とすることにより、より優れた硬化性樹脂組成物の密着性や柔軟性が得られることを確認した。

表 1

	エポキシアクリレート オリゴマー			ウレタンアクリレート オリゴマー		カップリング剤	密着性	柔軟性
	Mn	酸価 (mgKOH/g)	添加量 (重量部)	Mn	添加量 (重量部)			
実施例 1	2000	25	100	5000	17	ビニル基含有 トリメトキシラン	◎	◎
実施例 2	2000	10	100	5000	17	ビニル基含有 トリメトキシラン	△	△
実施例 3	2000	50	100	5000	17	ビニル基含有 トリメトキシラン	◎	△
実施例 4	800	25	100	5000	17	ビニル基含有 トリメトキシラン	○	○
実施例 5	800	5	100	5000	17	ビニル基含有 トリメトキシラン	△	△

〔実施例 6 ～ 11〕

ウレタンアクリレートオリゴマーの平均分子量および添加量の影響を検討した。

すなわち、表 2 に示すように、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量（Mn）および添加量を変化させたほかは、実施例 1 と同様に硬化性樹脂組成物を作成して、評価した。

その結果、例えばウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量を 500 ～ 50,000 の範囲内の値とし、ウレタンアクリレートオリゴマーの添加量を、エポキシアクリレートオリゴマーの添加量を 100 重量部としたときに、1 ～ 50 重量部の範囲内の値とすることにより、より優れた硬化性樹脂組成物の柔軟性や耐熱性、機械的特性を得られることを確認した。

表 2

	エポキシアクリレート オリゴマー			ウレタンアクリレート オリゴマー		密着性	柔軟性	機械的特性
	Mn	酸価 (mgKOH/g)	添加量 (重量部)	Mn	添加量 (重量部)			
実施例 1	2000	25	100	5000	17	◎	◎	◎
実施例 6	2000	25	100	5000	34	△	△	◎
実施例 7	2000	25	100	2000	17	△	△	◎
実施例 8	2000	25	100	2000	34	△	△	◎
実施例 9	2000	25	100	20000	17	◎	◎	△
実施例 10	2000	25	100	20000	34	◎	◎	△
実施例 11	2000	25	100	—	—	◎	◎	△

〔実施例 12～14〕

シランカップリング剤の種類の影響を検討した。すなわち、表 3 に示すように、シランカップリング剤の種類を変化させたほかは、実施例 1 と同様に硬化性樹脂組成物を作成して、評価した。

その結果、例えば極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーとして、リン酸基を有するエポキシアクリレートオリゴマーを使用した場合には、シランカップリング剤として、ビニル基含有トリメトキシシラン、(メタ)アクリル基含有トリメトキシシラン、およびエポキシ基含有トリメトキシシランを使用することにより、より優れた硬化性樹脂組成物の安定性が得られることを確認した。

表 3

	エポキシアクリレート オリゴマー			ウレタンアクリレート オリゴマー		カップリング剤	安定性
	Mn	酸価 (mgKOH/g)	添加量 (重量部)	Mn	添加量 (重量部)		
実施例 1	2000	25	100	5000	17	ビニル基含有 トリメトキシラン	○
実施例 1 2	2000	25	100	5000	17	(メタ)アクリル基 含有 トリメトキシラン	○
実施例 1 3	2000	25	100	5000	17	エポキシ基含有 トリメトキシラン	○
実施例 1 4	2000	25	100	5000	17	アミノ基含有 トリメトキシラン	△

〔実施例 1 5 ～ 1 7 〕

得られる硬化塗膜の厚さの影響を検討した。すなわち、表 4 に示すように、実施例 1 の硬化性樹脂組成物を用いて、得られる硬化塗膜の厚さを変化させて評価した。

その結果、例えば得られる硬化塗膜の厚さを 1 ～ 5 0 μ m の範囲内の値とすることにより、より優れた硬化塗膜の隠蔽性、硬化性、密着性、柔軟性が得られることを確認した。

表 4

	厚 さ (μ m)	隠蔽性	硬化性	密着性	柔軟性
実施例 1	10~15 未満	○	◎	◎	◎
実施例 15	1~10 未満	△	◎	◎	◎
実施例 16	15~20 未満	◎	○	○	○
実施例 17	20~25 未満	◎	△	○	○
実施例 18	25~50	◎	△	△	○

産業上の利用可能性

本発明によれば、アルミニウム積層体を作成するにあたり、アルミニウム基材に対して特定の硬化性樹脂組成物の積層工程を設けることにより、アルミニウム積層体を折り曲げたような場合であっても、硬化塗膜が容易に剥がれることが少ないアルミニウム積層体を容易かつ迅速に作成することができるようになった。

また、本発明に用いられる特定の硬化性樹脂組成物において、各構成成分の相溶性が優れているために、適度な粘度が得られ、酸化チタン等の隠蔽剤を比較的多量に添加した場合であっても、過度に沈降したり、硬化不良が生じたりすることを有効に防止できる一方、隠蔽性に優れたアルミニウム積層体を提供できるようになった。

請求の範囲

1. 以下の工程（１）および（２）を含むことを特徴とするアルミニウム積層体の作成方法。

（１）極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーと、アクリル系モノマーと、硬化剤と、を含む硬化性樹脂組成物をアルミニウム基材上に積層する工程

（２）放射線照射および加熱処理、あるいはいずれか一方の硬化処理を実施することにより、前記硬化性樹脂組成物を硬化させる工程

2. 前記硬化性樹脂組成物における極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーの添加量を１００重量部としたときに、前記アクリル系モノマーの添加量を０．１～３００重量部の範囲内の値とし、前記硬化剤の添加量を１～２０重量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲第１項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

3. 前記硬化性樹脂組成物の粘度（測定温度：２５℃）を１００～５０、０００ｍＰａ・ｓｅｃ．の範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲第１項または第２項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

4. 前記硬化性樹脂組成物が、ウレタンアクリレートオリゴマーをさらに含むことを特徴とする請求の範囲第１項～第３項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

5. 前記硬化性樹脂組成物におけるアクリル系モノマーが、アクリロイルモルホリンおよびイソボニルアクリレート、あるいはいずれか一方のアクリル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第１項～第４項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

6. 前記硬化性樹脂組成物が、カップリング剤をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

7. 前記エポキシアクリレートオリゴマーにおける酸価を5～50 mg KOH/gの範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

8. 前記エポキシアクリレートオリゴマーにおける極性基が、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、および水酸基からなる群から選択される少なくとも一つの基を含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

9. 前記硬化性樹脂組成物が、着色剤をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体の作成方法。

10. アルミニウム基材上に、極性基を有するエポキシアクリレートオリゴマーと、アクリルモノマーと、硬化剤と、を含む硬化性樹脂組成物からなる厚さ0.001～3 mmの硬化塗膜を備えたことを特徴とするアルミニウム積層体。

11. 前記アルミニウム基材が焼鈍してあることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のアルミニウム積層体。

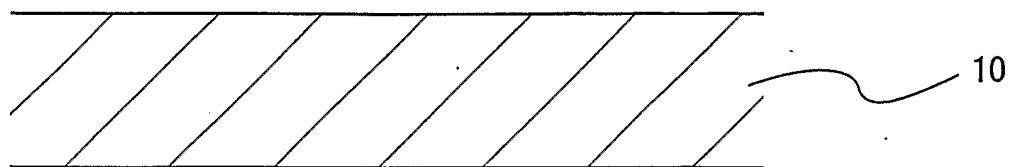
12. 前記アルミニウム基材の表面に、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、高圧放電処理、紫外線処理、ケイ酸炎処理の少なくとも一つの表面処理が施してあることを特徴とする請求の範囲第10項ま

たは第 11 項に記載のアルミニウム積層体。

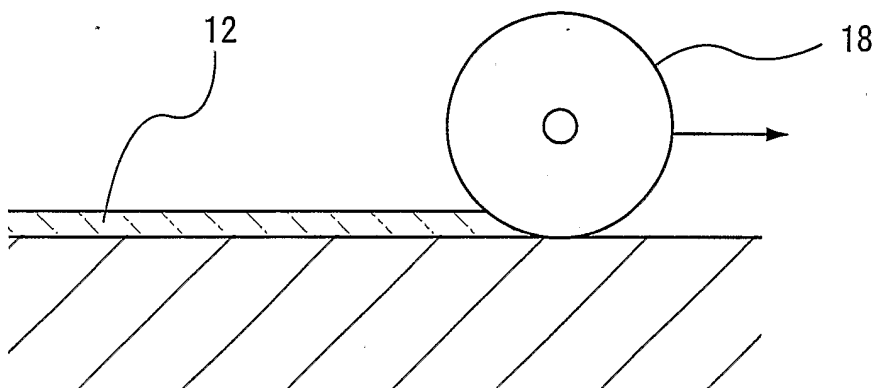
13. 前記アルミニウム基材がチューブ状であって、前記硬化塗膜が隠蔽用塗膜であることを特徴とする請求の範囲第 10 項～第 12 項のいずれか一項に記載のアルミニウム積層体。

1 / 7

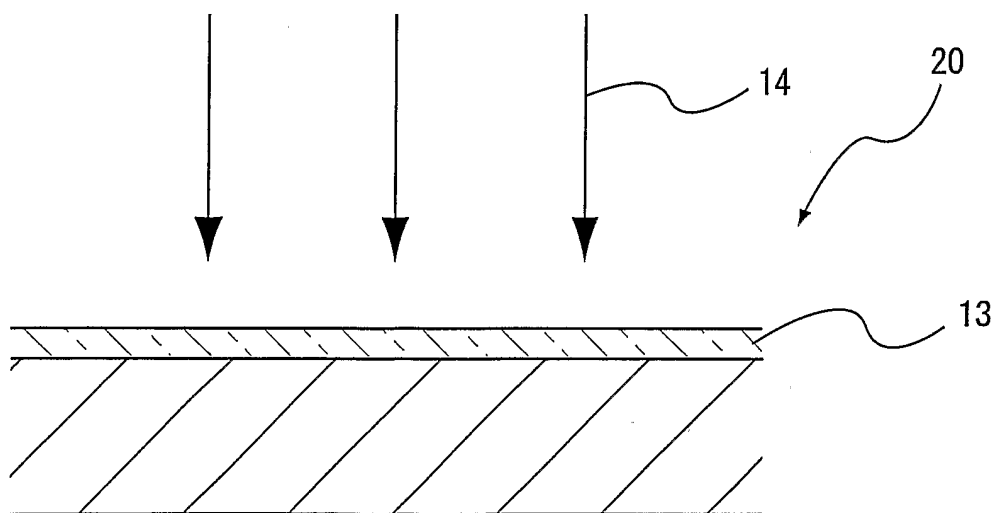
(a)



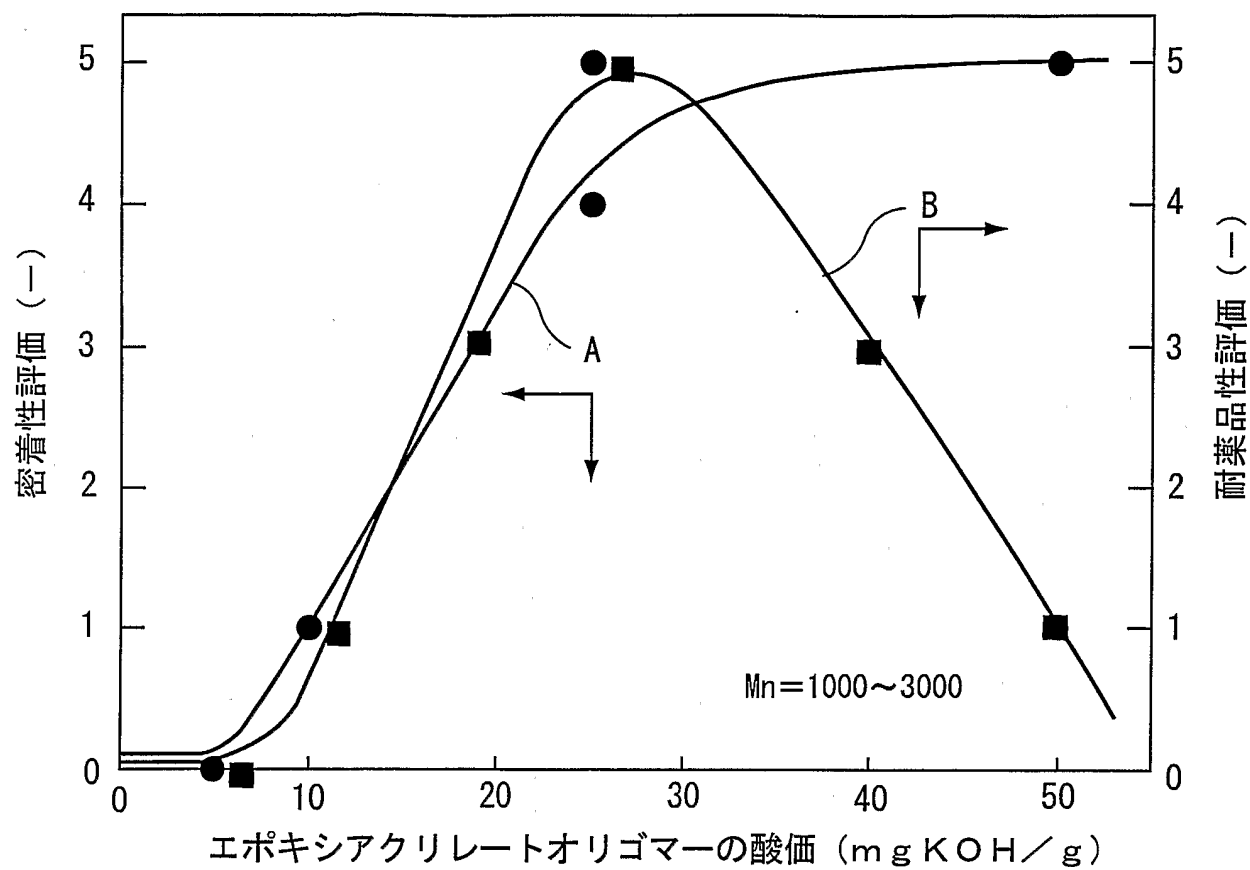
(b)



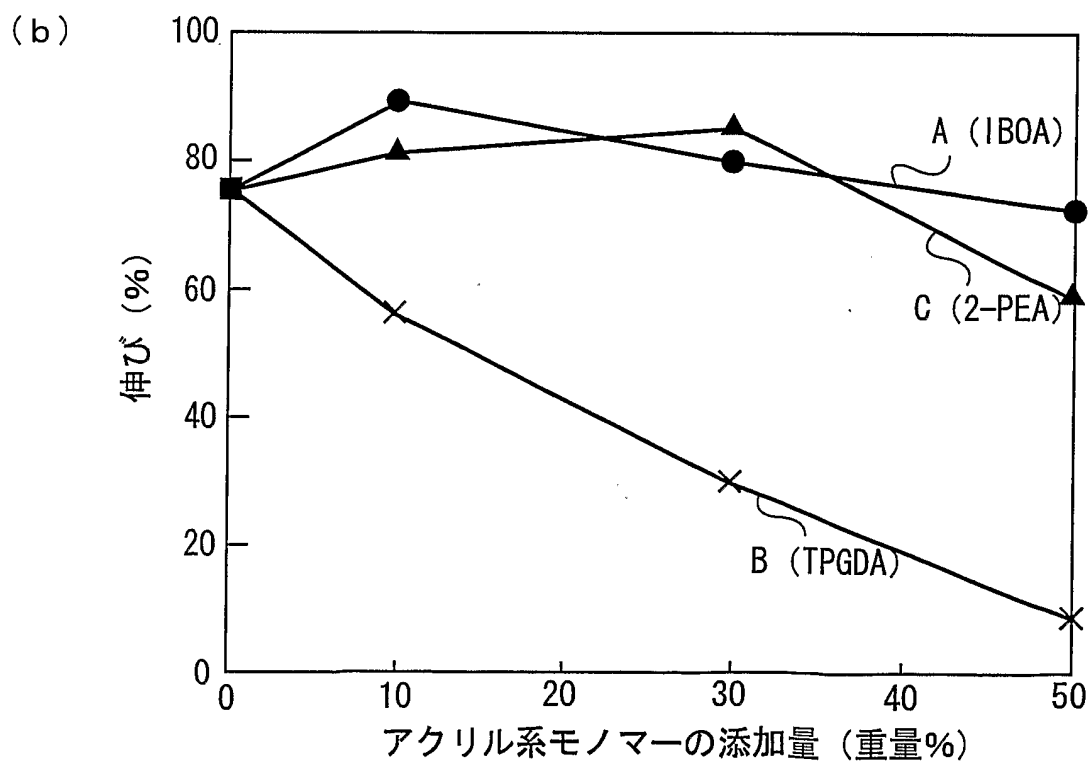
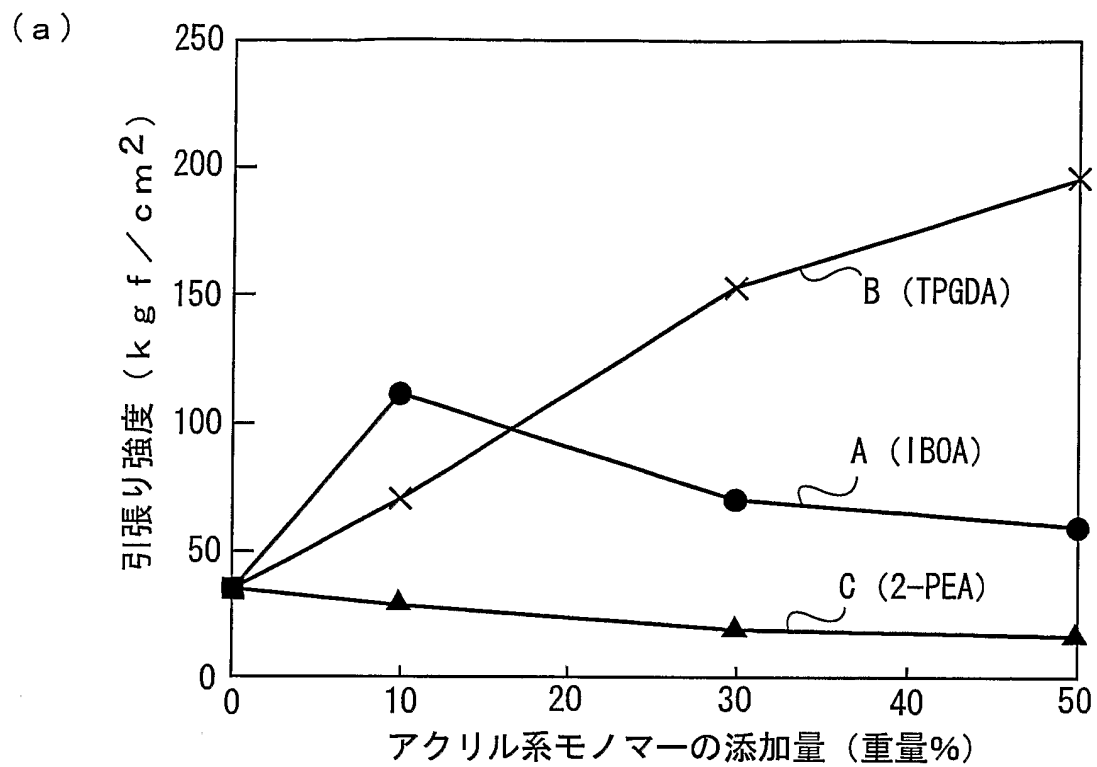
(c)



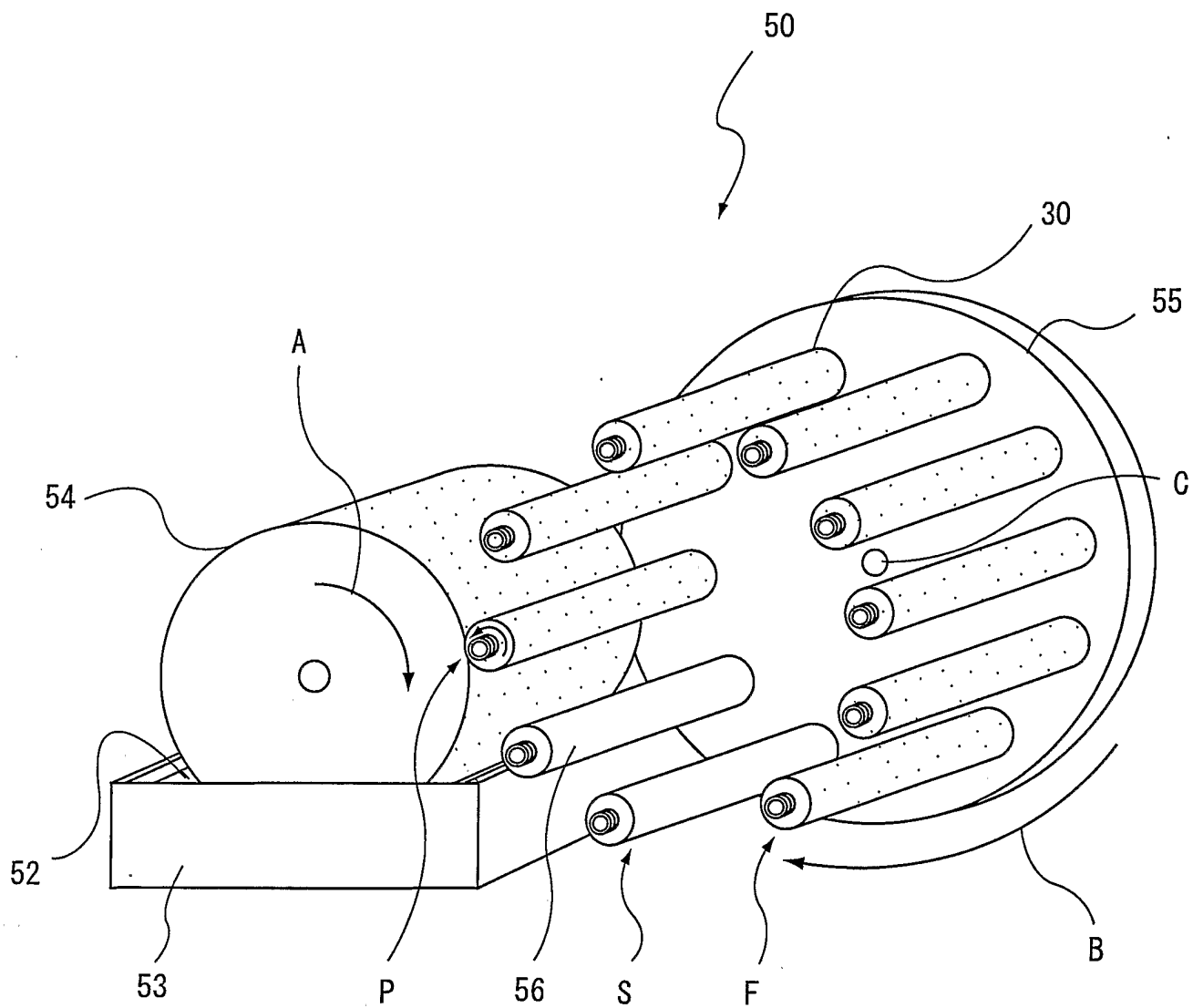
2 / 7



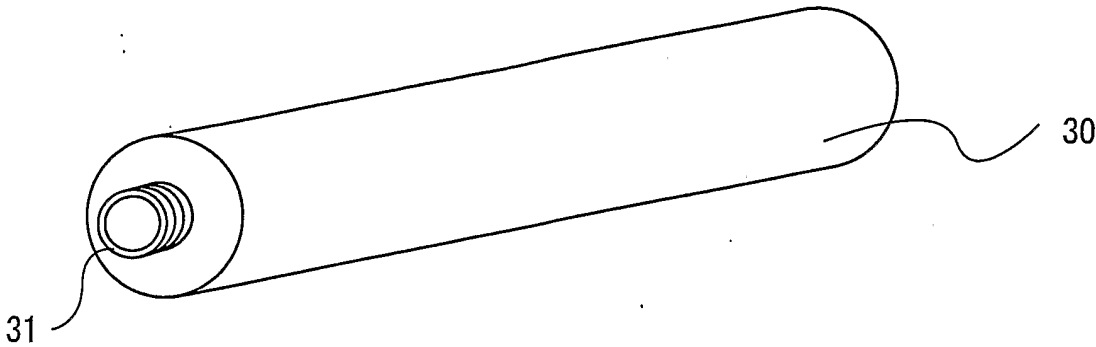
3 / 7



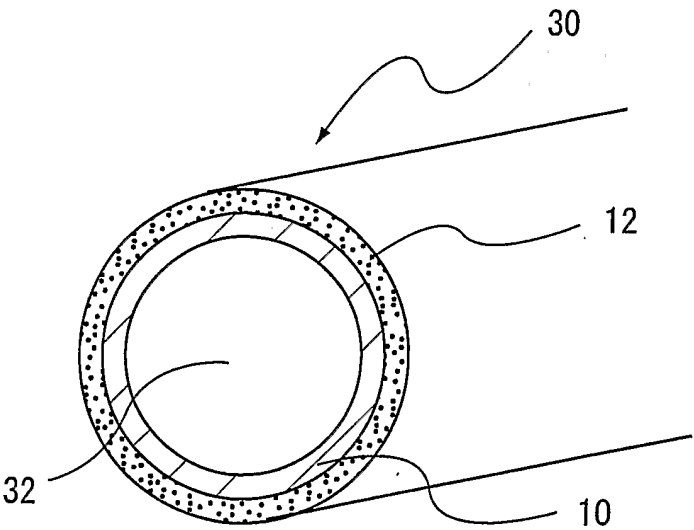
4 / 7



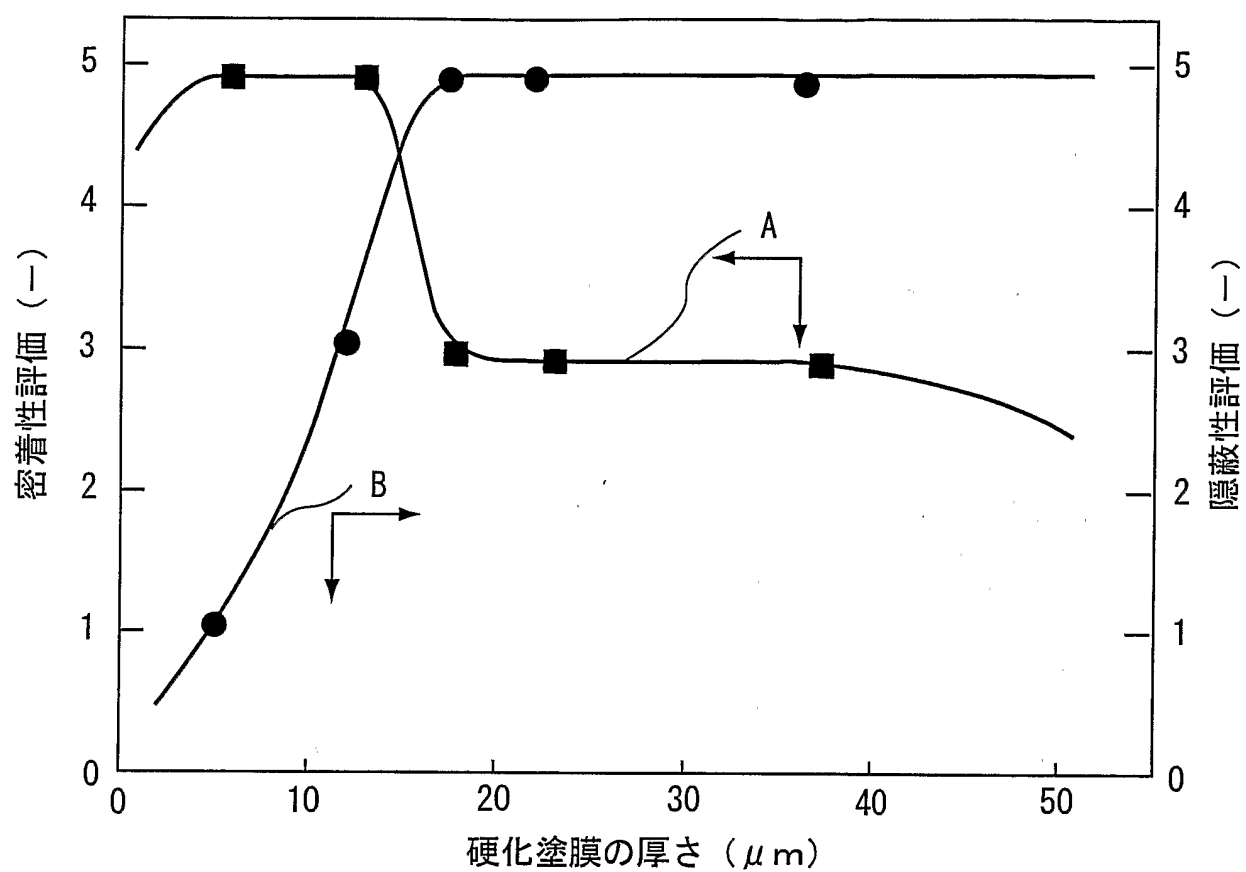
(a)



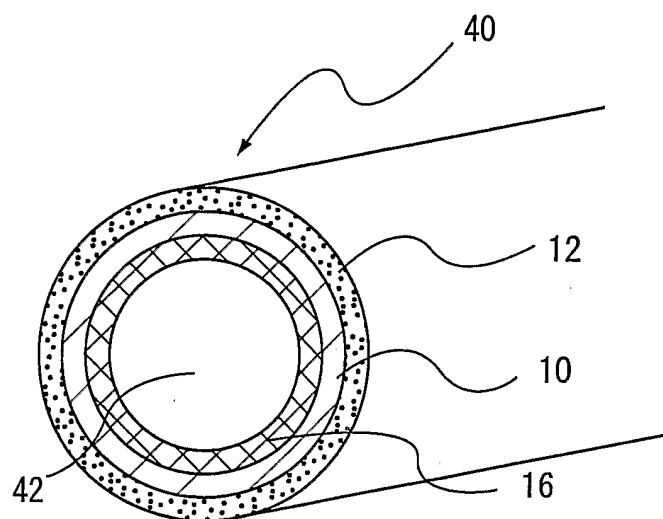
(b)



6 / 7



7 / 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08, B05D7/14, C09D4/02, C23C26/00

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)

Int.Cl⁷ B32B15/08, B05D7/14, C09D4/02, C23C26/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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.
X Y	JP 2000-203551 A (Yotaro TSUTSUMI), 25 July, 2000 (25.07.00), (Family: none)	1-3, 7-11 6, 12
X Y	JP 2002-30124 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), (Family: none)	1-3, 7-11 6, 12
Y	JP 11-256098 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), (Family: none)	6
Y	JP 11-105228 A (Nihon Tetra Pak Kabushiki Kaisha), 20 April, 1999 (20.04.99), (Family: none)	12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2002 (25.10.02)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07724

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 58-204060 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 November, 1983 (28.11.83), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B32B15/08, B05D7/14, C09D4/02, C23C26/00		
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 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B32B15/08, B05D7/14, C09D4/02, C23C26/00		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-203551 A (堤 陽太郎) 2000. 07. 25 (ファミリーなし)	1-3, 7-11 6, 12
X Y	JP 2002-30124 A (日立化成工業株式会社) 2002. 0 1. 31 (ファミリーなし)	1-3, 7-11 6, 12
Y	JP 11-256098 A (日立化成工業株式会社) 1999. 09. 21 (ファミリーなし)	6
☒ 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	25. 10. 02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 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) 小石 真弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 請求の範囲の番号
Y	J P 11-105228 A (日本テトラパック株式会社) 1999. 04.20 (ファミリーなし)	12
A	J P 58-204060 A (旭化成工業株式会社) 1983.11.2 8 (ファミリーなし)	1-13