

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-538247

(P2017-538247A)

(43) 公表日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 1/20 (2006.01)	HO1B 1/20	A 4J038
CO9D 11/52 (2014.01)	CO9D 11/52	4J039
CO9D 5/24 (2006.01)	CO9D 5/24	5G301
CO9D 201/00 (2006.01)	CO9D 201/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2017-519849 (P2017-519849)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月29日 (2015. 9. 29)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月13日 (2017. 4. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/052808
 (87) 国際公開番号 W02016/060838
 (87) 国際公開日 平成28年4月21日 (2016. 4. 21)
 (31) 優先権主張番号 62/063, 643
 (32) 優先日 平成26年10月14日 (2014. 10. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 507385165
 サン ケミカル コーポレイション
 アメリカ合衆国・ニュージャージー・07
 054-1285・パーシパニー・ウォー
 タービュー・ブルバード・35
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 モーラ・モスタウィーギャラガー
 アメリカ合衆国・ニュージャージー・07
 876・スッカサナ・ノース・ヒルサイド
 ・アヴェニュー・7

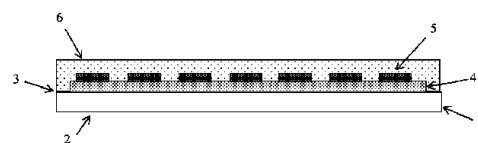
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱成形可能な導電性インクおよびコーティングならびに熱成形デバイスの製造プロセス

(57) 【要約】

導電性インクおよびコーティングなどの熱成形可能なインクおよびコーティングが提供される。これらのインクおよびコーティングは、プリントドエレクトロニクス熱成形デバイスに使用することができる。これらの導電性インクおよびコーティングは、多層インクおよび/またはコーティングを使って印刷されたプリントドエレクトロニクスデバイスの1つまたは複数の印刷層(印刷積層アレイ)としての使用に好適する。熱成形可能なインクおよびコーティングを使ってプリントドエレクトロニクスデバイスを製造する方法も提供される。

Figure 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

インクまたはコーティング組成物であって、

a) ビニル樹脂；ビニル樹脂とポリウレタン樹脂とのブレンド；ビニル樹脂と、ポリウレタン樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物とのブレンド；ビニル樹脂とポリエステル樹脂とのブレンド；ポリエステル樹脂；コポリエステル樹脂；芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物；ポリエステル樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性組成物とのブレンド；ビニル樹脂と、ポリエステル樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂とのブレンド；脂肪族モノマーを含むカチオン性樹脂；およびカチオン性樹脂と溶媒系樹脂とのブレンド、からなる群より選択されるポリマー樹脂；および

10

b) 導電性金属粉末、を含み、

熱成形可能な導電性インクまたはコーティングである、インクまたはコーティング組成物。

【請求項 2】

前記ポリマー樹脂が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.5重量%～50重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

20

【請求項 3】

前記ポリマー樹脂が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、1重量%～20重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 4】

前記ポリマー樹脂が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2重量%～10重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 5】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2.5重量%～7.5重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 6】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、3.0重量%～7.0重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

30

【請求項 7】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、4.5重量%～6.5重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 8】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、4.0重量%～5.5重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 9】

前記導電性金属粉末が、銀、銅、金、銀コート銅、バイメタル粉末、黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン、その他の炭素同素体、その他の金属または金属酸化物、およびこれらのブレンドから選択される、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

40

【請求項 10】

前記導電性粉末が、球状の粒子、フレーク、ロッド、ワイヤー、ナノ粒子、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 11】

前記ビニル樹脂がホモポリマー、コポリマー、またはターポリマーであり、前記ポリウレタン樹脂がホモポリマー、コポリマー、またはポリウレタン樹脂のブレンドであり、および前記ポリエステル樹脂がホモポリマーまたはコポリマーである、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

50

- 【請求項 1 2】
前記ビニル樹脂が、ヒドロキシル、カルボキシル、またはエポキシ官能化樹脂である、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 1 3】
前記ビニル樹脂が、可塑剤をさらに含む、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 1 4】
前記ビニル樹脂が、30 ~ 120 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 1 5】
前記ビニル樹脂が、50 ~ 90 のガラス転移温度を有する、請求項 1 5 に記載のインクまたはコーティング。 10
- 【請求項 1 6】
前記ポリウレタン樹脂が、-60 ~ 75 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 1 7】
前記ポリウレタン樹脂が、-40 ~ -20 のガラス転移温度を有する、請求項 1 7 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 1 8】
前記ポリエステル樹脂が、30 ~ 80 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。 20
- 【請求項 1 9】
前記ポリエステル樹脂が、40 ~ 70 のガラス転移温度を有する、請求項 1 8 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 2 0】
前記ポリエステル樹脂が、10,000 ~ 100,000 の平均分子量、2 ~ 10 mg KOH / g のヒドロキシル価、および 40 ~ 80 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 2 1】
前記ポリエステル樹脂が、15,000 ~ 36,000 の平均分子量、3 ~ 7 mg KOH / g のヒドロキシル価、および 42 ~ 75 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。 30
- 【請求項 2 2】
エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーをさらに含む、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 2 3】
前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、前記ポリマー樹脂の総重量を基準にして、1 重量% ~ 80 重量%の量で存在する、請求項 2 2 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 2 4】
前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、前記ポリマー樹脂の総重量を基準にして、2.5 重量% ~ 7.5 重量%の量で存在する、請求項 2 2 に記載のインクまたはコーティング。 40
- 【請求項 2 5】
前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、前記ポリマー樹脂の総重量を基準にして、5 重量% ~ 10 重量%の量で存在する、請求項 2 2 に記載のインクまたはコーティング。
- 【請求項 2 6】
前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、ポリカーボネート骨格を含むアクリル化ポリウレタンである、請求項 2 2 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコー 50

ティング。

【請求項 27】

前記ポリマー樹脂が、ビニル樹脂とポリウレタン樹脂とのブレンドである、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 28】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.5重量% ~ 1.5重量%の量で存在し、前記ポリウレタン樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2重量% ~ 1.5重量%の量で存在する、請求項 27 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 29】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2重量% ~ 4.5重量%の量で存在し、前記ポリウレタン樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、7.5重量% ~ 11.5重量%の量で存在する、請求項 27 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 30】

前記ポリマー樹脂が、ポリエステル樹脂である、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 31】

前記ポリマー樹脂が、ビニル樹脂とポリエステル樹脂とのブレンドである、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 32】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、1重量% ~ 40重量%の量で存在し、前記ポリエステル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.5重量% ~ 30重量%の量で存在する、請求項 31 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 33】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、8重量% ~ 12重量%の量で存在し、前記ポリエステル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、1重量% ~ 5重量%の量で存在する、請求項 31 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 34】

前記ポリエステル樹脂が、非晶質直鎖ポリエステルである、請求項 30 ~ 33 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 35】

1 種または複数の溶媒、分散剤、界面活性剤、その他のレオロジー特性調節剤、光開始剤、アミン相乗剤、安定剤、脱泡剤、脱気剤、ワックス、着色剤、または光学的光沢剤をさらに含む、請求項 1 ~ 34 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 36】

前記分散剤が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.1重量% ~ 6重量%の量で存在する、請求項 35 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 37】

前記分散剤が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.25重量% ~ 3重量%の量で存在する、請求項 35 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 38】

溶媒系、水系、エネルギー硬化性、ハイブリッド溶媒系 / エネルギー硬化性、またはハイブリッド水 / エネルギー硬化性導電性インクである、請求項 1 ~ 37 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 39】

フレキソ印刷、リソグラフィー、ゼログラフィー、グラビア、スクリーン印刷、インクジェット印刷、パッド印刷、またはスタンピング法に好適する請求項 1 ~ 38 のいずれか

10

20

30

40

50

1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 4 0】

積層印刷アレイを含む熱成形可能なプリントドエレクトロニクスデバイスであって、前記積層印刷アレイの 1 つの印刷層が、請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載の熱成形可能な導電性インクまたはコーティングである、エレクトロニクスデバイス。

【請求項 4 1】

前記熱成形可能な導電性インクまたはコーティングの印刷層が、下層の印刷されたグラフィック層、および後続して印刷される機能層と適合性がある、請求項 4 0 に記載のエレクトロニクスデバイス。

【請求項 4 2】

前記後続して印刷される機能層が、絶縁層または誘電体層である、請求項 4 1 に記載のエレクトロニクスデバイス。

【請求項 4 3】

印刷積層アレイでの使用に適合性のある一連のインクまたはコーティングであって、請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載のグラフィックインクまたはコーティング、導電性インクまたはコーティング、および誘電体コーティングの内の 1 種または複数を含む、一連のインクまたはコーティング。

【請求項 4 4】

a) 前記グラフィックインクまたはコーティングが、ポリカーボネート骨格を有するエネルギー硬化性アクリル化ポリウレタンを含み、

b) 前記導電性インクまたはコーティングが、ポリエステル樹脂、または熱硬化性ポリウレタン樹脂と混合したビニル樹脂、およびポリカーボネート骨格を有するエネルギー硬化性アクリル化ポリウレタンを含み、

c) 前記誘電体層が、ポリカーボネート骨格を有するエネルギー硬化性アクリル化ポリウレタンを含む、請求項 4 3 に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティング。

【請求項 4 5】

機能性エレクトロニクスデバイス、熱成形部品、または熱成形機能性エレクトロニクスデバイスを製造するために使用することができる、請求項 4 3 または 4 4 のいずれか 1 項に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティング。

【請求項 4 6】

請求項 4 3 ~ 4 5 のいずれか 1 項に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティングを使って形成されたプリントドエレクトロニクスデバイス。

【請求項 4 7】

請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載の導電性インク、および 1 種または複数のグラフィック印刷インクまたはコーティング、および誘電性インクまたはコーティングを使って、複数機能層を印刷することにより形成されたプリントドエレクトロニクスデバイスであって、1 つの層が溶媒系熱硬化性のインクまたはコーティングであり、および別の層がエネルギー硬化性インクまたはコーティングである、プリントドエレクトロニクスデバイス。

【請求項 4 8】

請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載の導電性インク、および 1 種または複数のグラフィック印刷インクまたはコーティング、および誘電性インクまたはコーティングを使って、複数機能層を印刷することにより形成されたプリントドエレクトロニクスデバイスであって、2 つ以上の層がエネルギー硬化性インクまたはコーティングである、プリントドエレクトロニクスデバイス。

【請求項 4 9】

グラフィックインクの印刷可能層、および請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載の導電性インクまたはコーティングの 1 つの層を含む熱成形可能なプリントドエレクトロニクスデバイス。

【請求項 5 0】

10

20

30

40

50

グラフィックインクの印刷可能層、請求項 1 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の導電性インクまたはコーティング、および誘電体コーティングを含む熱成形可能なプリントエレクトロニクスデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2014年10月14日に出願された米国特許仮出願第62/063,643号に対する優先権を主張する。この仮出願は、これによりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

発明の分野

本発明は、プリントエレクトロニクスデバイスおよび熱成形エレクトロニクスデバイスに好適する熱成形可能なインクおよびコーティングに関する。熱成形は、真空熱成形またはインモールドイング（例えば、インモールド加飾デバイス（IMD）またはインモールドエレクトロニクスデバイス（IME）用のプロセス）などの任意の好適なプロセスによるものであってよい。プリントエレクトロニクス熱成形デバイスは、例えば、自動車用コンソール、対話型アプライアンスパネル、静電容量式および抵抗式スイッチ装置、遮蔽装置、無線周波数認識装置、ライトアセンブリ、および多くのその他の用途に使用することができる。プリントエレクトロニクス熱成形デバイスに使用することができる熱成形可能な導電性インクおよびコーティングが提供される。これらの導電性インクおよびコーティングは、多層インクまたはコーティングを使って印刷されたプリントエレクトロニクスデバイスの1つまたは複数の印刷層（印刷積層アレイ）としての使用に好適する。本発明はまた、プリントエレクトロニクス熱成形デバイスの製造方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

3次元加飾品を製造するための加飾シートの熱成形プロセスは当該業界でよく知られており、このプロセス用として種々のインクが配合されてきた。例えば、高延伸性インクは、熱成形プロセス中にクラックが生じないように、ポリカーボネート、ポリエステル、アクリル系樹脂、などの基材に対し十分な接着性を有するように配合することができる。このプロセスの利点には、環境と接触している可視表面が引っ掻き傷、摩耗、および風化に対し耐性を有するように、透明プラスチック基材の第2の表面上への裏面印刷を可能にすることが挙げられる。印刷可能導電性インクを、この表面上にさらに印刷し、融解プラスチックで埋め戻して封止エレクトロニクスデバイスを生成することができる。このプロセスの用途には、インストルメントパネル、アプライアンス制御パネル、成形品、および表示成形品などの自動車内装部品が挙げられる。インモールド静電容量式スイッチおよび封止ディスプレイの形成などの加飾および機能化熱成形およびインモールドエレクトロニクスデバイスの製造方法が報告されている。しかし、実際には、印刷グラフィックス、電子パターン、および絶縁層の層化の成功に依存する複合エレクトロニクスデバイスの形成を実現するのは困難であった。必要とされているのは、グラフィックインク、導電性インク、および断熱、絶縁性または誘電体コーティングを含む一連の適合性のある印刷可能層であり、これらは、複合機能性エレクトロニクスデバイスの形成に使用される場合、適合性、接着性、および耐久性を同時に有することが必要である。

【0004】

熱成形可能なインクについてはすでに記載されている。例えば、米国特許出願公開第2010/0215918号；英国特許第2359556号；および米国特許出願公開第2014/0037941号を参照されたい。このような熱成形可能なインクには、グラフィックインクおよび導電性インクが含まれる。

【0005】

熱成形可能なエレクトロニクスデバイス、およびこれらのデバイス製造方法も既に記載

10

20

30

40

50

されている。例えば、米国特許第 8, 514, 454 号；米国特許出願公開第 2012 / 0314348 号；米国特許第 8, 477, 506 号；国際公開第 2011 / 076717 号；米国特許第 7, 486, 280 号；および米国特許出願公開第 2011 / 0095090 号を参照されたい。かかるデバイスには、インモールド静電容量式スイッチおよび手にタッチ制御パネル、制御パネルアセンブリ、デバイスに使用する熱成形部品、およびインモールド RFID デバイスが挙げられる。

【0006】

先行技術は、熱成形およびインモールドインク用の種々の加飾インク、および数例の熱成形可能な導電性インクも記載している。しかし、グラフィックインク、導電回路、および絶縁層の多層、ならびにディスプレイ、照明、センサー、などの種々の電子要素部品からなる複合熱成形インモールドデバイスを実際に作製する能力の実現は困難であることが明らかになっている。本発明の配合導電性インクを使って、グラフィック層、導電層、および誘電体層を含む相互適合性層の印刷積層体を含む高品質 IMD または IME 部品を作製することができる。さらに、これらの層は、熱成形プロセス中にクラック発生および層間剥離が起こらないように、ほぼ同等の延伸特性を有する。

10

【0007】

機械的有線デバイスではなく、静電容量式スイッチ要素を備えたインモールドエレクトロニクスデバイスの商業上の利点が認識されるようになってきた。しかし、先行技術は、印刷積層アレイ中で一緒に機能して、熱成形およびインモールドインクに対する機能層および他の材料要件の不十分な適合性に起因する破損を起こさずに、このような複合デバイスの形成を可能とする印刷可能流体の包括的系を提供してこなかった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2010 / 0215918 号

【特許文献 2】英国特許第 2359556 号

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2014 / 0037941 号

【特許文献 4】米国特許第 8, 514, 454 号

【特許文献 5】米国特許出願公開第 2012 / 0314348 号

【特許文献 6】米国特許第 8, 477, 506 号

30

【特許文献 7】国際公開第 2011 / 076717 号

【特許文献 8】米国特許第 7, 486, 280 号

【特許文献 9】米国特許出願公開第 2011 / 0095090 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

層化設計において一緒に使用して加飾および機能性部品を作製することができる加飾および機能性インクおよびコーティングの系を作り出すために解決されるべき問題が残されている。例えば、加飾層上に印刷される導電層は、下層の加飾層による干渉のために、抵抗が増加することがある。別の問題は、印刷導電性回路上に層形成した誘電体層である熱成形系は、誘電体層とプリントエレクトロニクス回路との不適合に起因して、または熱成形プロセス中に印刷回路にクラックを発生させることなく変形することができないために、著しいクラックを生ずる。さらに別の解決すべき問題は、クラック発生なしに変形を可能にする結合剤系を含む印刷回路の低抵抗の維持である。多くの場合、結合剤系は、プリントおよび熱成形デバイスにおいて、回路がクラック発生なしに成形できるが、信頼性よく機能する十分な導電性を有さないという程度に、導電性分散相に対して絶縁材として作用する。好結果が得られる解決策には、熱成形中にフレキシビリティを有し、熱成形後も導電性を維持でき、隣接する印刷層との適合性があり、優れた層間接着性を有する印刷可能流体が必要である。

40

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

本発明は、プリントド、熱成形エレクトロニクスデバイスの製造での使用に好適する熱成形可能な導電性インクおよびコーティングを提供する。熱成形可能な導電性インクおよびコーティングは、エレクトロニクスデバイスの、下層のグラフィックインクまたはコーティング層、および上層の誘電性インクまたはコーティングと組み合わせた印刷積層アレイでの使用に好適する。

【0011】

特定の態様では、本発明は、インクまたはコーティング組成物を提供し、該インクまたはコーティング組成物は、

a) ビニル樹脂；ビニル樹脂とポリウレタン樹脂とのブレンド；ビニル樹脂と、ポリウレタン樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物とのブレンド；ビニル樹脂とポリエステル樹脂とのブレンド；ポリエステル樹脂；コポリエステル樹脂；芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物；ポリエステル樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性組成物とのブレンド；ビニル樹脂と、ポリエステル樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂とのブレンド；脂肪族モノマーを含むカチオン性樹脂；およびカチオン性樹脂と溶媒系樹脂とのブレンド、からなる群より選択されるポリマー樹脂；および

b) 導電性金属粉末、を含み、

該インクまたはコーティングは、熱成形可能な導電性インクまたはコーティングである。

【0012】

一態様では、本発明は、積層印刷アレイを含む熱成形可能なプリントドエレクトロニクスデバイスを提供し、積層印刷アレイの少なくとも1つの印刷層が本発明の熱成形可能な導電性インクまたはコーティングである。

【0013】

特定の態様では、本発明は、印刷積層アレイでの使用に適合性のある一連のインクまたはコーティングを提供し、グラフィックインクまたはコーティング、本発明の導電性インクまたは本発明のコーティング、および誘電体コーティングの内の1種または複数を含む。

【0014】

別の態様では、本発明は、一連の適合性のあるインクまたはコーティングを使って形成されたプリントドエレクトロニクスデバイスを提供する。

【0015】

本発明の配合導電性インクを使って、グラフィック層、導電層、および誘電体層を含む相互適合性層の印刷積層体を含む高品質IMD/IME部品を作製することができる。さらに、これらの層は、熱成形プロセス中のクラック発生および層間剥離が起こらないように、ほぼ同等の延伸特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】外側を向いた第1の表面(2)、および第1の表面側から見えるグラフィックインク層(4)が裏印刷された、内側の第2の表面(3)を有するフレキシブル基材(1)を示す図である。第1の表面は、プリントド熱成形およびインモールドデバイスのユーザーインターフェース側として意図されている。図1では、グラフィック層の上の次の層は、1つまたは複数の層による印刷回路または導電性パターン(5)である。

【図2】グラフィックおよび導電層の上の、1つまたは複数層の断熱、絶縁コーティングまたは誘電体層(6)の内の1つの層を追加した図である。

【図3】印刷したフレキシブルフィルム(7)が固定フレームブラケット(8)に取り付けられ、熱が加えられて、印刷されたフィルムがその軟化温度に達することを示す図であ

10

20

30

40

50

る。熱成形装置中で、成形ツール(10)が昇降台(11)上にセットされる。熱成形装置は真空ポンプアタッチメント(12)も備える。

【図4】熱成形プロセスを示す図である。このプロセスでは、成形ツール(10)を支持する下段の昇降台(11)が加熱された印刷フィルム(7)の高さまで上昇し、同時に、真空が適用されて、印刷フィルムが成形ツールの形状に合致する3次元形状に成形される。点線の上向き矢印(13)は、昇降台が上に動くことを示し、下向きの点線の矢印(14)は、昇降台が上昇すると同時に、真空が適用されることを示す。

【図5】熱成形後の、印刷した600スクエア抵抗体の測定抵抗値を%延伸の関数として示すグラフである。配合物中にポリエステルを含むインクは、中抜き記号で表され; ビニル-ポリウレタン配合物をベースにしたインクは、中実記号で表される。

【図6】ビニル系およびポリエステル系配合物の熱成形後の1mm幅の線の600スクエアの印刷抵抗体を示す光学顕微鏡写真(5x)である。図6Aは、熱成形後に20%延伸したビニル-ポリウレタン系インク印刷物であり、最小限のマイクロクラックを示す。図6Bは、熱成形後に22%延伸したビニル樹脂とポリウレタン樹脂の混合物ベースのハイブリッドインクの印刷物であり、マイクロクラックを示す。図6Cは、熱成形後に23%延伸したポリエステル系インク印刷物(実施例10)であり、クラックは存在しない。図6Dは、熱成形後に50%延伸したポリエステル系インク印刷物であり、クラックは存在しない。

【図7】ビニル系配合物およびエネルギー硬化性ハイブリッドビニル配合物の熱成形後の、1mm幅の線の600スクエアの抵抗体を示す光学顕微鏡写真(5x)である。図7Aは、熱成形して22%に延伸したビニル系インク印刷物であり、クラックを示す。図7Bは、1%のUV硬化性樹脂(w/w)を含む、ビニル樹脂とポリウレタン樹脂の混合物ベースのハイブリッドインクの熱成形した印刷物である。印刷物は、熱成形により23%延伸され、ビニル単独に比べて、クラック発生の減少を示した。図7Cは、10%のUV硬化性樹脂(w/w)を含む、ビニルとポリウレタン系のハイブリッドインクの熱成形した印刷物である。印刷物は、熱成形により32%まで延伸され、クラックの発生は存在しなかった。

【発明を実施するための形態】

【0017】

前述の一般説明および次の詳細説明の両方は、代表的で説明的な内容のみであり、請求されたいずれの主題も制限するものではないことを理解されたい。

【0018】

別段に定義されていない限り、本明細書で使用される全ての技術的および科学的用語は、本発明が属する当業者に通常理解されているものと同じ意味を有する。本明細書での開示により参照された全ての特許、特許出願、発表された用途および刊行物、ウェブサイトおよびその他の発表された材料は、別段の定めがある場合を除き、参照によりその全体が目的に応じて組み込まれる。

【0019】

加飾された機能性熱成形エレクトロニクスデバイスを製造する方法および配合物が開示され、該デバイスは、実行時に、特定の配合の機能層が導電性およびデバイス機能の損傷または低下なしにプロセスの高い要求に耐えるように設計される。また、機能性エレクトロニクスデバイスを作製するためにプリントドエレクトロニクス層を有し得る、加飾表面を作成するために、1つまたは複数層のインクまたはコーティング配合物を印刷した熱成形可能な基材を含む熱成形部品を製造する方法も記載される。このプロセスでは、それぞれのインクまたはコーティング層は、先行するまたは後に続くインクまたはコーティング層の流体相に溶解できないが、それでも、印刷された積層アレイ中で相互に適合性があり、延伸性および機能性であることができるように配合される。インクおよびコーティングは、隣接層可溶化、クラック発生、層間剥離、ウォッシュアウト、または導電性またはその他の機能の低下を起こすことなく、層化、熱成形、および射出成形のプロセスに耐え、したがって、完成デバイスの最終的な性能を保存する。基材は、複数の加飾、電子、お

10

20

30

40

50

よび絶縁パターン層の連続適用により印刷され、これらは、エネルギー硬化、加熱、または両者の組み合わせなどのいくつかのプロセスにより硬化されて、静電容量式スイッチまたは封止導電性回路などの機能性部品が製造される。層状印刷積層体は、その後、3次元形状に熱成形され、モールド中に固定された後、射出成形されて、静電容量式スイッチまたは電子コンソールまたはその他のデバイスなどの剛直な機能性部品に成形され得る。これらの層は、良好な接着性および延伸特性、ならびに非常に低いシート抵抗率を有するように、相互に適合性のある組成で配合される。また、これらの層は、印刷された加飾、電子、および誘電体層を含んでよく、これらの層は、機能性加飾デバイスの適用、層化印刷、硬化、および成形中に、相互に干渉しない。

【0020】

図3および4は、Formech 300XQ真空熱成形機の使用例として、工業環境または検査室テスト環境において行われている積層印刷フレキシブルフィルムの熱成形ステップを示す。図3および4には個別層を明示的に示していないが、この印刷フィルムは、グラフィック、導電性、および誘電性インクなどの図2に示す印刷層のいずれかまたは全てを有することになる。印刷フレキシブルフィルムは、約1ミル~30ミルまたはそれを超える範囲の厚さであってよく、ポリカーボネート、アクリル、ポリエステル、またはその他の種類のフィルム基材であってよい。図3に示すように、印刷したフレキシブルフィルムは、固定フレームブラケットに取り付けられ、熱が加えられて、印刷されたフィルムがその軟化温度に達する。熱成形装置中で、成形ツールを昇降台上にセットし、熱成形装置を真空ポンプに連結することもできる。図4は、熱成形プロセスを示し、このプロセスでは、成形ツールを支持する下段の昇降台が加熱された印刷フィルムの高さまで上昇し、同時に、真空が適用されて、印刷フィルムが成形ツールの形状に合致する3次元形状に成形される。

【0021】

定義

本出願では、単数形の使用は、特に断りのない限り、複数形を含む。本明細書で 사용되는場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈上で別義が明示されない限り、複数形も同様に包含することが意図されている。

【0022】

本出願では、「または」の使用は、特に断りのない限り、「および/または」を意味する。

【0023】

本明細書で使用される場合、用語の「含む(comprise)」および/または「含む(comprising)」は、述べられた特徴、整数、ステップ、操作、要素、および/または成分の存在を明示するが、1つまたは複数のその他の特徴、整数、ステップ、操作、要素、成分および/またはそれらの集合の存在または追加を排除しない。さらに、用語の「含む(includes)」、「有する(having)」、「有する(has)」、「有する(with)」、「含む(composed)」、「含む(compri sed)」またはこれらの変形体は、詳細説明または請求項で使用される限りにおいて、用語「含む(comprising)」と同様に、これらの用語は包括的であることが意図されている。

【0024】

本明細書で使用される場合、領域および量は、「約」特定の値または範囲として表すことができる。「約」は、正確な量も同様に含むことが意図されている。したがって、「約5パーセント」は、「約5パーセント」および「5パーセント」も意味する。「約」は、目的の用途または目的に対する典型的な実験誤差の範囲内であることを意味する。

【0025】

本明細書で用いられる場合、用語の「インク」、「コーティング」、「インクおよびコーティング」、「流体」は、同義に用いられる。

【0026】

10

20

30

40

50

本明細書で使用される場合、「ビニル - ポリウレタン」という用語は、ビニル樹脂とポリウレタン樹脂の混合物を意味する。

【0027】

本明細書で使用される場合、「ポリエステル - ポリウレタン」という用語は、ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂の混合物を意味する。

【0028】

本明細書で使用される場合、「ビニル - ポリエステル」という用語は、ビニル樹脂とポリエステル樹脂の混合物を意味する。

【0029】

本明細書で使用される場合、用語の「熱成形する (thermoform)」および「熱成形 (thermoforming)」は、熱および圧力によって、特に熱可塑性材料を、成形することを意味する。例えば、プラスチックシートまたはフィルム (基材) が柔軟になる成形温度 (例えば、基材の融解または軟化温度) に加熱し、モールド中で特定の形状に成形する製造プロセスに関する事項である。基材はその後、冷却され、使用可能な製品が製造される。

10

【0030】

本明細書で使用される場合、「熱成形可能な」は、インクまたはコーティングなどの生成物の特性を意味し、その特性によって、生成物が、その構造的健全性または機能性をほとんどまたは全く損なうことなく、加熱および成形 (延伸) することができる。

【0031】

本明細書で使用される場合、「熱成形性」は、印刷インクなどの生成物が、その構造的健全性または機能性をほとんどまたは全く損なうことなく、熱成形できる程度の評価である。

20

【0032】

本明細書で使用される場合、「射出成形」、「インモールディング」、「インモールド加飾」、「インモールディング加飾」および「IMD」は、印刷された、および (熱) 成形された基材 / フィルムがモールドの空洞中に置かれ、その後、融解樹脂またはプラスチックがモールド中に射出されて完全に封止された剛性部品が形成されるプロセスを意味する。このように製造された剛性部品は、インモールド加飾 (IMD) デバイスと呼ばれ、または電気伝導度を有するデバイスに対しては、それらは、インモールドエレクトロニクス (IME) デバイスと呼ばれることもある。特に別段の定めのない限り、用語の「IMD」が使われる場合、それは、「IME」も同様に包含する。

30

【0033】

本明細書で使用される場合、「導電性」は、電気導電性を意味し、これは、電流を伝導する材料の能力を判定する性質である。

【0034】

本明細書で使用される場合、「高導電性」は、印刷された導電性パターンがオームで測定して最小限の抵抗を有することを意味する。最小限の抵抗とするのに考慮すべきことは、回路設計、フィルム厚、および用途からの要件を含む多くの要因に依存する。例えば、プリントエレクトロニクス産業で使用される約 8 ~ 20 ミクロンのフィルムの厚さの 600 スクエア印刷抵抗回路設計に対し、所望の最大抵抗は、約 15 ~ 約 270 オームである。

40

【0035】

本明細書で使用される場合、「抵抗率」は、電気抵抗率を意味し、これは、与えられた材料がどの程度強く電流の流れに抵抗するかを定量化する特性である。

【0036】

本明細書で使用される場合、「バルク抵抗率」は、材料の固有の特性であり、これは、形状またはサイズに関係なく、電子の流れに対するその固有の抵抗を表し、ohm - cm の単位で表される。

【0037】

50

本明細書で使用される場合、「シート抵抗率」または「シート抵抗」は、薄層フィルムの抵抗を意味し、これは、フィルムの厚さに依存し、通常、オーム/スクエアまたはミリオーム/スクエアの単位で表される。

【0038】

本明細書で使用される場合、「パーセント延伸」または「%延伸」は、材料の初期の長さに対して、熱成形中に、材料が延伸したまたは引き伸ばされた量を意味する尺度である。

【0039】

本明細書で使用される場合、「高延伸」は、20%とほぼ等しいまたはそれより大きい延伸パーセントを意味する。

10

【0040】

本明細書で使用される場合、「ウォッシュアウト耐性(washout resistance)」または「ウォッシュアウトに対する耐性(resistance to washout)」は、印刷層の射出成形プロセス中の損傷に対する耐性を意味する。

【0041】

本明細書で使用される場合、「クラック発生に対する耐性」は、熱成形を行った場合に、印刷パターンのクラック発生に対する耐性を意味する。クラック発生に対して耐性のある印刷物は、約20%以上の延伸まで熱成形した場合に、印刷インクのクラック発生がないかまたは最小限のクラック発生を示す。

20

【0042】

本明細書で使用される場合、「印刷積層アレイ」または「印刷された積層アレイ」という用語は、基材上の複数の印刷層のインクまたはコーティングを意味する。それぞれの連続層は、前の単一または複数層の上に印刷される。

【0043】

本明細書で使用される場合、「樹脂」という用語は、インクの有機ポリマー部分を意味する。インクの「結合剤」は、樹脂の総計を意味する。

【0044】

別段の指定がない限り、本開示を通して、すべての部およびパーセンテージは重量ベースの値(総重量を基準にした重量%または質量%)であり、全ての温度は、である。

【0045】

30

熱成形可能なインクおよびコーティング

本発明の配合導電性インクは、これを使用してインモールド(IMD)エレクトロニクスプロセス内で完全に機能的複合エレクトロニクスデバイスを作り出ことができるように設計されており、フィルムインサート成形としても知られている。このプロセスでは、導電性および誘電体層の印刷により、単独部品として、インモールド加飾設計のシステムまたはIMDの一部として、マークおよびグラフィック加飾と組み合わせた静電容量式スイッチおよびその他の電子部品の実現を可能とする。層化された、印刷熱成形およびインモールドデバイスの形成の成功は、熱成形およびインモールドデバイスを作成する印刷可能流体材料要求に関連する理由で、今日まで実際に実現するのは極めて困難であった。この困難さは、一部は、熱成形後に印刷導電性回路の導電性の維持ができないことに起因し、このことにより、回路に加わった歪みの処理を必要とし、回路の延伸を実現する必要性が生じる可能性がある。別の難しさは、乾燥インク間の不十分な相溶性に関連し、これが、延伸後のクラック発生、層間剥離、および導電性の低下に繋がる。導電性、グラフィック、および誘電性流体は、印刷層の積層体の過酷な熱成形およびインモールドに耐えるように十分に設計されていないために、その他の不首尾、およびその他のデバイス性能の低下は、不十分な耐熱性による成形プロセス中のウォッシュアウトに由来する。例えば、グラフィックおよび絶縁層の機能性印刷層の延伸特性または収縮の不適合は、クラック発生および層間剥離を起こす可能性がある。隣接層と導電性印刷回路との干渉により、印刷回路の急激な抵抗率の増加が生じる場合がある。融解プラスチックを使った射出成形プロセスは、印刷層のウォッシュアウトを生じることがあり、この場合、印刷物は融解し、

40

50

融解プラスチックの熱と圧力下で基材から流れ出る。

【0046】

本発明では、乾燥した状態で完全に適合性があり、それでも流体印刷状態では相溶性がないようにインク層を配合することにより、これらの問題が解決される。導電性印刷可能層の配合物は、インモールドイングステップでの融解プラスチックを使ったバックフィル中に高延伸、層間接着、および高温に耐える能力の実現を可能とする。積層および乾燥したインクフィルム層は、後続する印刷層に可溶化せず、導電層の低電気抵抗を保存する。さらに、それぞれの湿潤インクは、可溶化することなく、その下の乾燥インク層に濡れおよび広がり両方が起こるように設計される必要があり、次いで、乾燥および必要に応じて硬化の後で、この場合も可溶化することなく、次の湿潤インクをその上に印刷可能にする必要がある。本導電性インクは、連続的印刷回路のクラック発生および破壊を生じることなく、熱成形および工学歪みまたは延伸などの変形を可能にするように配合されている。

10

【0047】

本発明の印刷可能流体系は、インモールドデバイス構造体の実現を可能とする適合性のある高度に機能的な層の系において、好ましくは、ポリカーボネート骨格を含むアクリル化ポリウレタンポリマーまたはオリゴマー（例えば、Sun Chemicalの米国特許第7,763,670号に記載のもの）を含むグラフィックインク、およびグラフィックインクの化学作用に基づく誘電体コーティングと共に使用することができる導電性インクを含む。本発明の導電性インクは、実際の使用で現在までこれらのデバイスの実現を制限してきた機能層の積層に課せられた材料工学要件に適合する。本発明は、導電性インクが、熱成形中に層間相溶性、接着性、延伸損傷に対する耐性、およびインモールドイング中に高温耐性が得られるように配合されているために、複数の様々な層化および回路設計において、グラフィック、導電性、および断熱、絶縁コーティングを積層印刷することができるフレキシブルプロセスを可能とする。導電性インクは、隣接層からの干渉による短絡または抵抗率の増加をなくすように設計されている。さらに、導電性を最大化し、少ない量の導電性粉末で、より高い充填量の導電性粉末を使ったインクと同じ導電性を可能とする樹脂を使用して導電性インクが設計されている。本発明の導電性インクは、延伸性と導電性を最適化するように、容易にバランスをとることが可能で、実際に熱成形およびインモールドイングの材料要求に適應できる材料共通基盤内で、それらを特定のデバイス設計に適合可能にする。

20

30

【0048】

本発明は、熱成形および最大限の延伸および/または形状変形に耐えるが、依然として、プリントエレクトロニクス回路の導電性を維持することができ、および/または射出成形のプロセスに耐えることができる機能性印刷可能流体系の具体的な配合方法を提供する。本発明は、隣接印刷層が、前の層または後続する層の可溶化、層間剥離、または印刷導電層の導電性の低下および/またはバルク抵抗率またはシート抵抗の増加を生ずるような相互作用をしない、一連の適合性のあるインクまたはコーティングを提供する。したがって、本発明は、導電性印刷回路を、十分な適合性を有するグラフィックおよびその他の機能性印刷層と層化する能力を付与し、また、高導電性の溶媒系導電性インクを非溶媒系グラフィックおよび誘電体機能層の利点と組み合わせることができるように、これらの非干渉性流体を層化する方法を提供する。これらの層が相互作用しない機構には、次が含まれる：i) 層が放射線硬化により共有結合している；またはii) 1つの層の樹脂が下層のまたは上層の溶媒中に溶解しない；またはiii) 1つの層の樹脂が水溶性である。

40

【0049】

この層化構造の適用に成功することにより、三次元構造に熱成形でき、機能性、軽量で簡略化された部品にすることが可能な層化デバイスの製造が可能となる。グラフィックインク、導電性インク、および断熱、絶縁コーティングを含む、一連の印刷可能流体は、熱成形プロセスおよび射出成形プロセスに耐え、同時に層の機能性および異なる機能を持つように設計された層の適合性を保存するように配合される。このような設計は、自動車用

50

途、アプライアンス、および静電容量式スイッチ、センサー、照明、インジケータ、または機械的な部品を有さず、また、実際にこのようなデバイスの作製要件を満たす印刷可能導電性インクが存在しない、単一デバイスもしくは制御パネルに組み込まれた他の機能を含むその他のデバイスに使用される新世代のプリンテッドエレクトロニクスデバイスの目的である。

【0050】

高品質印刷回路を有する加飾機能性インモールドデバイスの形成方法が本明細書で提供され、該方法では、デバイスの印刷に使用される流体は、成形およびバックフィルプロセス中に特性の劣化なしに、およびデバイス性能の低下なしに熱成形および射出成形によりバックフィル可能なように配合される。流体は、インモールドイングステップ中に、導電性の低下なしに熱成形延伸および高温曝露を受けるように配合され、隣接する印刷ベース層または上層を可溶化させないまたはそれらが可溶化されない導電性インクを含む。流体はまた、高延伸および耐熱化可能な絶縁コーティングを含み、また、印刷導電層を可溶化しないまたはそれにより可溶化されない。さらに、流体は、冷却時の延伸および収縮中のフレキシビリティの点で類似となるように、および層間剥離を防ぐために良好な相互接着性を有するように配合される。

10

【0051】

本発明のさらなる目的は、第1下層インクが乾燥、および必要に応じて硬化して、その上に印刷される、十分な湿潤性および流動性を有する第2のインクまたは流体を受けるように適切な表面エネルギーのフィルム表面を得るように印刷中に濡れ、および流れる一連の印刷可能な流体またはインクを設計することである。次に、第2のインクは、乾燥および必要に応じて硬化して適切な表面エネルギーのフィルム表面を得て、その上に印刷される、十分な湿潤性と流動性を有する第3のインクまたは流体を受ける必要がある、等々、必要なインクまたは流体が印刷、乾燥され、必要に応じて硬化されるまで、同様に行なう必要がある。一連の印刷可能流体またはインクは、印刷される第1のインクまたは流体がフィルム基材表面上に湿潤し、広がるのに適切な範囲内の動的表面張力を有し、印刷される第2の流体またはインクが第1のインクの乾燥表面上に湿潤し、広がるのに適切な範囲内の動的表面張力を有し、印刷される第3のインクまたは流体が第2のインクの乾燥表面上に湿潤し、広がるのに適切な範囲内の動的表面張力を有し、等々、全ての必要なインクまたは流体が印刷、乾燥され、または必要に応じて硬化されるように設計される。動的表面張力の好ましい範囲は、 $26 \sim 52 \text{ dy n / c m}$ 、より好ましくは $28 \sim 38 \text{ dy n / c m}$ である。

20

30

【0052】

このような完成デバイスの一例は、グラフィックデザイン、レタリングを含んでよいアプライアンスの制御パネル、ならびに機能性エレクトロニクスデバイス、例えば、センサー、照明、ディスプレイ、または静電容量式スイッチであり、全て最新型の3次元アセンブリ中に組み込まれて、機械的系を置き換え得る。相手先商標製造会社(OEM)では、有線コンソールを可動部または機械的スイッチを含まない固定デバイスで置き換えることへの関心がますます高まってきている。固定デバイスに組み込まれたセンサーまたは静電容量式スイッチの利点は、部品の数の減少、機械的なスイッチの非存在、および簡略化設計である。静電容量式スイッチは、スイッチを入れるのに力が不要であり、可動部が存在しないために、タッチセンサー式のスイッチより利点がある。静電容量式スイッチは、インモールドプロセスを使って、アプライアンスの制御パネルなどの3次元アセンブリ中に組み込むことができる。この技術は、静電容量式スイッチの利点を有し、制御パネルの埋め込み型静電容量式スイッチに通常付随する困難な位置調整およびアセンブリプロセスを必要としない一体化構造を可能とする。本発明の一実施形態では、グラフィック層は埋め込み型静電容量式スイッチの機能に関連する印刷された表示器として基材の裏側に印刷される。これは、熱成形される基材フィルム上にグラフィックおよび導電性インクを層化することが必要である。その後、熱成形片は射出成型中に置かれ、融解プラスチックがモールド中に射出されて、フィルムに付着した硬質プラスチック支持構造体が形成される。3

40

50

次元インモールドデバイスのプリントドエレクトロニクス回路の利点には、サイズの縮小および自動車部品およびアプライアンス制御パネルなどの有線アセンブリ重量の低減、機械的なスイッチまたは薄膜スイッチより向上した堅牢性が挙げられる。OEMは、この技術でより最新型の外観を作り出すことができる。このようなインモールド静電容量式スイッチは、センタースタックコンソール、ラジオコンソール、HVACスイッチ、またはキーレスエントリー回路などの自動車内装パネルに応用される。タッチパネルスイッチを有するアプライアンスでは、用途には、制御パネルが含まれる。

【0053】

印刷された機能層（グラフィックス、エレクトロニクスインクおよび誘電体コーティングを含む）は、相互によく接着するように、化学的組成物が十分に類似し、類似の延伸および収縮特性を有している必要がある。しかし、これとは相反して、積層印刷層が隣接層、特に印刷された導電性インクの層を可溶化しないように、印刷可能流体層は十分に非相溶性である。印刷された導電層のベース層または上層による可溶化は、印刷回路の導電性の急激な低下を招く可能性がある。別の要件は、印刷回路の印刷寸法が延伸される熱成形ステップ後に印刷回路が高導電性を維持することである。

10

【0054】

しかし、この多層機能性部品の実現のためには、加飾および機能性印刷層の連続的適用を可能とする印刷可能流体の適合性のある系が必要である。この問題を解決する第1ステップは、透明基材の表面上に第1下層グラフィックインクを使用することであり、この透明基材は、その後の、このグラフィックインクベース層の上の後続する導電性インクの隣接印刷層の抵抗の増加を引き起こさない。これは、溶解度の観点では不適合であるが、接着性および延伸性の観点からは適合する2つの層を使用することにより達成される。用いられる第1下層グラフィック層は、ポリカーボネートオリゴマーの骨格を有するエネルギー硬化性インクであるのが好ましい。この層が硬化されると、モノマーおよびオリゴマーが反応して架橋共有結合フィルムを形成する。このフィルムは、その次の下層の印刷層、例えば、溶媒系または水系樹脂を任意の比率で含む導電性インクの層、に存在する溶媒により可溶化できない。

20

【0055】

したがって、このグラフィックインク層の上に印刷される導電層（この配合が本発明の目的である）は、溶媒系または水系熱硬化系、部分的にエネルギー硬化性樹脂を含む部分溶媒系または部分水系熱硬化インク（いわゆる、「ハイブリッド系」または「ハイブリッドインク」）、または全体エネルギー硬化系であってよい。印刷可能回路の極めて高い導電性を必要とする場合には、溶媒系の熱硬化系が好ましい。これは、非常に低いバルク抵抗率は、特定の配合例の導電性インクを使った印刷回路で達成できるという理由による。溶媒または水系導電性インクの使用は、許容可能である。理由は、第1下層のグラフィック層がエネルギー硬化性層であり、導電性インク層の溶媒は第1層を可溶化できず、そのために、導電層を短絡させるまたは抵抗を増やすことができないためである。しかし、樹脂は、プリントドエレクトロニクス回路の可能な最大の導電性のためのみでなく、基材への接着およびグラフィックインク層と一致する延伸と収縮プロファイルのためにも、最適化するように選択する必要がある。これを達成するために、塩化ビニルまたは酢酸ビニルタイプまたは塩化ビニル/酢酸ビニルなどのビニル樹脂が使用されるのが好ましい。さらに、ビニル樹脂は、カルボキシル修飾もしくはエポキシ修飾、またはヒドロキシル修飾ビニル樹脂などの官能基を有してもよい。ビニル樹脂は、30 ~ 120 の範囲、または好ましくは50 ~ 90 の範囲のガラス転移温度（T_g）を有してよい。エポキシ化大豆油またはその他のエポキシド、ならびにフタレート、アジペート、セバケート、シトレート、ホスフェート、ジベンゾエート、ジカルボキシレート、イソソルビドジエステル、完全硬化ヒマシ油のアセチル化モノグリセリド、または塩素化パラフィンなどの可塑剤を使用してもよい。ビニル樹脂の例としては、Vinnol E15/45M TF（Wacker）；Vinnol H11/59；UM50；UMOH；VAOH；LPOH（Wuxi）；これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

50

【0056】

ビニル樹脂は、低Tgポリウレタンまたはポリウレタンコポリマー樹脂などのポリウレタン樹脂と組み合わせて使用してよい。-60 ~ 75、または-55 ~ 25の範囲のTgを有するポリウレタンホモポリマーまたはコポリマー、好ましくは、-40 ~ -20の範囲のTgを有するポリウレタンコポリマーを使用してもよい。ビニル樹脂とポリウレタン樹脂のブレンドを使用してもよい。水系導電性インクも使用してよい。ポリウレタン樹脂の例としては、Macroplast QC 4891 (Henkel); Estane 5703; Estane 5717 (Lubrizol); これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0057】

クラック発生なしに高延伸性を達成することができ、導電性を維持できるポリエステルまたはコポリエステル樹脂は、単独で、またはその他の樹脂と組み合わせて使用してよい。ポリエステル樹脂は、いずれかの上述ビニル樹脂と組み合わせて使用してよい。単独でまたは組み合わせて使用されるポリエステル樹脂は、直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和、非晶質または部分結晶であってよく、また、10,000 ~ 40,000の分子量を有してよいが、好ましくは、15,000 ~ 36,000の範囲、特に15,000 ~ 28,000の範囲の分子量である。ポリエステル樹脂は、30 ~ 80、好ましくは40 ~ 70の範囲のTgであってよい。好適なポリエステル樹脂の例としては、Vitel 2700B (Bostik); Dynapol L208 (Evonik); Vylon 103、Vylon 240、Vylon 630、およびBX-7000A (Toyobo); これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。特に好ましい材料は、数平均分子量23,000、ガラス転移温度47、およびOH値5mg KOH/gの非晶質直鎖ポリエステルであるVylon 103である。

【0058】

場合によっては、UV硬化性導電性インクを使用することが好ましいことがある。この場合、樹脂組成物は、グラフィックインクに使用されるものと類似となるように選択してよい。このように、導電性インクおよびグラフィックインクは、延伸性が合致し、フレキシビリティおよび延伸性の差異によるクラック発生または層間剥離を生じないであろう。カチオン性硬化に基づく代替UV硬化性樹脂系も同様に使用してよい。本発明の別の実施形態では、ハイブリッド導電性インクを使用してよい。ハイブリッド導電性インクでは、溶媒系または水系熱硬化樹脂および化学的に適合性のあるエネルギー硬化性樹脂がブレンドされてハイブリッド硬化性導電性インクを形成可能で、これは、UVまたはEB放射線および赤外線または熱エネルギーの組み合わせを使って硬化される。ポリブタジエンメタクリレートなどのフレキシブルオリゴマーとブレンドした、脂環式のエポキシドなどの脂肪族モノマー、またはCyracure UV6105などの脂環式エポキシドを含むカチオン性エネルギー硬化性樹脂を使用してもよい。

【0059】

導電性回路が印刷されると、回路は絶縁されるのが好ましく、これは、印刷積層体中の第3下層としての印刷可能誘電体層を使った層化により達成される。誘電体層は、下位層と干渉しないように配合される必要がある。換言すれば、乾燥導電層の上に印刷される誘電体層は、回路の抵抗率を高める原因となる導電性下位層の可溶化が起こり得ないように、導電層を可溶化すると思われる溶媒を含まないように、または少量の溶媒のみを含むようにする必要がある。選択された誘電体層は、エネルギー硬化性低溶媒または非溶媒絶縁コーティングとして配合されるのが好ましい。これは、ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリウレタンを含むエネルギー硬化性樹脂、または導電性インクに配合に使用されたものと類似の溶媒系もしくは水系樹脂を有するエネルギー硬化性樹脂のブレンドをベースにすることができる。誘電体コーティングは、導電性インクに使用したものと類似の溶媒系樹脂をベースにしてよい。限定されないが、二酸化チタン、ヒュームドシリカ、滑石、粘土、またはストロンチウムチタネート; これらの組み合わせ、などの絶縁分散相を、エネルギー硬化性樹脂と組み合わせて使用してよい。

10

20

30

40

50

【0060】

印刷可能積層体で溶媒不含層および溶媒系または水系層を交互になるようにすることにより、および非溶媒系層を注意深く配合することにより、溶媒系印刷可能電子回路の極めて低い抵抗特性を達成しながら、なおもエネルギー硬化性層の利点を実現し、クラック発生または層間剥離を起こすことなく、全体印刷積層体を熱成形および射出成形可能とすることができる。

【0061】

現在まで、この方法の完全な利用は、完成部品を得るのに必要なインク材料の制約により妨害されてきた。多くの用途において、印刷回路は、熱成形のための高度の延伸性と同時に、さらに、基材または加飾印刷層に対する接着性を維持することを必要とする。印刷回路はまた、熱成形プロセス後に非常に少ないシート抵抗を保持する必要がある、プロセス中で亀裂が生じると、回路が維持できないであろうという理由で、クラック発生があってはならない。さらに、ほとんどの場合、印刷回路は、上面に追加層として印刷される絶縁層を必要とする。後続層または下位層が印刷回路の層間剥離または短絡の原因となる可能性がある。これらは、加飾層、導電層、および絶縁または誘電体層からなる印刷積層体に対する極めて高い要求である。これらの問題は、一部は、回路を短絡させ、層間剥離を引き起こし得る、製造中の界面の再湿潤に由来する場合がある。ポリカーボネート基板は、溶媒に対して非常に敏感で、対処が必要である。さらに、印刷積層体は、部品に剛性を与えるインモールドイングステップに耐える高い耐熱性を有する必要がある。

【0062】

本出願は、印刷積層体中の隣接層の非干渉性を利用することにより、および高導電性、クラック発生を生じない高延伸性、インモールドイングステップ中の印刷層の高温ウォッシュアウトに対する耐性を有することが見出された樹脂を選択することにより、これらの問題を解決する方法を記載する。解決策は、後続する印刷層のどのような可溶性も防止されるように配合される層の使用で提供される。これは、第1下層のグラフィックまたは加飾インクのUV硬化性セットの使用を伴う。導電性インクは、熱硬化溶媒系流体、またはエネルギー硬化性樹脂-熱硬化樹脂ハイブリッド、またはエネルギー硬化性樹脂もしくはエネルギー硬化性樹脂のブレンドのみの系のインクとして配合される。後続する誘電体絶縁層は、エネルギー硬化性層、または水系もしくは溶媒系エネルギー硬化性ハイブリッド配合物、またはグラフィックおよび導電性インク層の延伸特性に一致するように、および下層の導電性インク層を可溶化しないように配合される溶媒系もしくは水系樹脂をベースにした配合物である。

【0063】

この3つの印刷可能系は、次の考察で別々に記載される。

【0064】

グラフィックまたは加飾層

好ましい加飾またはグラフィック層インクは、ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリウレタンを含むものである（例えば、米国特許第7,763,670号に記載インクなど）。しかし、当業者によく知られているスクリーン印刷、パッド印刷、フレキソ印刷、リソグラフィー、インクジェット、ゼログラフィー、またはグラビア印刷などのプロセスにより印刷可能なその他の加飾インクも同様に本発明で有用である。

【0065】

導電層

導電層は、機能性部品の電子回路を形成するために使用される。導電性インクは、熱成形可能なグラフィックインクを配合するのに使用されるのと類似のエネルギー硬化性樹脂系をベースにしてよい。5~30ミクロンの範囲のインクフィルムを付着させるスクリーン印刷などのような、肉厚層の導電性インクが使用される場合には、高金属含量により、十分な全体硬化を行うのが困難になる可能性がある。しかし、本発明のUV硬化性またはエネルギー硬化性導電性インクは、引き続いて行われる加熱により後硬化を可能とするように配合される。UV硬化性樹脂を導電性インクとして使用するための提案された方法は

、理論的により高い処理能力であり、ベルト乾燥、ボックスオープン乾燥、およびUV硬化を伴うスクリーン印刷を使った生産設備として使われる装置が既に定着しているという商業上の利点を提供する。あるいは、Sun Chemicalの米国特許第8,709,288号および同第8,709,289号に記載のように、導電性インクは水系インクであってよい。当業者によく知られた、銀、銅、または炭素を含むその他の導電性インクを採用してもよい。前記インクは、限定されないが、スクリーン印刷、パッド印刷、フレキソ印刷、リソグラフィー、インクジェット、ゼログラフィー、またはグラビア印刷などの様々な技術によって印刷可能であり得る。

【0066】

本発明の別の実施形態は、銀、銅、金、銀コート銅、バイメタル粉末、黒鉛、グラフェン、カーボンナノチューブ、もしくはその他の炭素同素体、その他の金属もしくは金属酸化物、またはその他の導電性粉末、これらの組み合わせなどの導電性粉末を含む溶媒系結合剤ベースの導電性インクを含む。溶媒系結合剤は、ビニル樹脂もしくはビニル樹脂の組み合わせ、またはビニル樹脂と低Tgで高延伸性のポリウレタンとのブレンド、またはポリウレタンの組み合わせ、またはビニル樹脂とポリウレタンの組み合わせ、またはポリエステル樹脂、またはコポリエステル樹脂、またはポリエステルもしくはコポリエステルとビニルおよび/またはポリウレタン樹脂のブレンドをベースにするのが好ましい。

10

【0067】

別の実施形態では、導電性インクは、適合性のある熱硬化性の溶媒系樹脂と、第1の実施態様のUV硬化性導電性インクに記載のものなどのエネルギー硬化性樹脂とのブレンドを使って配合される。適切な溶媒系樹脂の例としては、ビニル樹脂、ウレタン、およびポリエステルが挙げられるが、これらに限定されない。エネルギー硬化性導電性インクを後硬化するプロセスは、印刷時に行うことができるまたは熱成形中に発生する加熱相中に追加の硬化を達成可能とするハイブリッドシステムを使うことにより、さらに向上させることができる。追加の硬化は、酸化的手段によって、架橋プロセスを介して、または溶媒蒸発によって行ってよい。エネルギー硬化性樹脂を導入することは、延伸特性を向上させるのに役立つ。

20

【0068】

別の実施形態では、導電性インクは、カチオン性硬化性樹脂のみ、またはカチオン性樹脂と溶媒系樹脂とのブレンドのみをベースにしたエネルギー硬化性配合物を用いて配合される。カチオン性エネルギー硬化系の使用は、導電性スクリーン印刷インクなどの肉厚印刷層でも全体硬化を可能とする。この系は、加熱下または室温で、付随するシート抵抗の低下に伴い後硬化することが明らかになった。

30

【0069】

本出願はまた、高性能エネルギー硬化性グラフィックまたは加飾インクと適合性のある導電性インクおよび誘電体コーティング用の印刷可能配合物に関する。当業者によく知られたその他の誘電性インクを用いてもよい。前記インクは、限定されないが、スクリーン印刷、パッド印刷、フレキソ印刷、リソグラフィー、インクジェット、ゼログラフィー、またはグラビア印刷などの様々な技術によって印刷可能であり得る。

【0070】

導電性インクは、1種または複数のビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、または芳香族もしくは脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーもしくはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物を含んでよい。例えば、導電性インクは、ビニル樹脂またはビニル樹脂と高延伸性ポリウレタンもしくはフレキシブルポリウレタンもしくはポリエステル-ポリウレタンコポリマーとのブレンドから構成されてよい。

40

【0071】

ポリマー樹脂は、導電性インクまたはコーティング中に、約0.5重量%~約50重量%、または約1重量%~約50重量%、または約1重量%~約20重量%、または約2重量%~約10重量%の量で存在してよい。例えば、ポリウレタン樹脂は、0.5重量%~15重量%の範囲で存在してもよいが、2.0重量%~4.5重量%の範囲が好ましい。

50

ビニル樹脂は、2重量%～15重量%の範囲で存在してもよいが、7.5重量%～11.5重量%の範囲が好ましい。

【0072】

熱成形印刷物はプロセスの一部として、変形および延伸を受けるので、要件は、印刷回路が熱成形後に抵抗の増加を許容する最大限の導電性を有する必要があるということになる。通常、より高い導電性は、より高い割合の導電性フィラー、例えば、銀粉末またはフレークを使って達成される。しかし、より高い導電性粉末の添加は、クラック発生なしに熱成形を受ける能力を低下させることになる。より高い割合の結合剤により熱成形性が改善される。

【0073】

一実施形態では、ビニルコポリマーまたはターポリマーおよび低Tgポリウレタンで配合されたインクは、特有の性質を有する。ビニル-ポリウレタン樹脂系の使用により、ビニルポリマーのより高い導電性と、低Tgポリウレタンの大きなフレキシビリティおよび延伸特性が組み合わされる。この配合はまた、非常に良好な接着性を有し、機能性部品の製造に必要な積層構成を可能とする。このポリマー樹脂の組み合わせをベースにした導電性インクは、ポリカーボネートなどフレキシブル基材上に印刷してよく、3次元形状に熱成形することができ、また、依然として、その導電性を維持する。このようなインクまたはコーティングはまた、グラフィックインク層および誘電体絶縁層を含む、インク/コーティング層の積層構成で印刷することができる。この印刷積層体は、その後、層間剥離およびウォッシュアウトを起こすことなく、射出成形することができる。

【0074】

導電性インクはまた、導電性無機分散成分を含む。導電性は導電性粉末の注意深い選択により向上させることができる。粉末は、銀、銅、銀コート銅、炭素、バimetall粉末、またはその他の導電性材料などの金属の組み合わせであってよい。導電性粉末は、球状の粒子、フレーク、ロッド、ワイヤー、ナノ粒子、またはこれらの組み合わせであってよい。一例では、金属粉末は、 $0.9 \sim 1.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有し、また、別の例では、 $2.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する。銀粉末は、 $0.5 \sim 2.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有してよい。導電性粉末の例としては、Silflake 135 (Technic); SF-29 (Ames Advanced Materials); SF-3; SF-3J; SF-C (Ames Goldsmith); RA-0127; AA-3462; P629-3; P629-4; AC-4044; SF-11 (Metalor); これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0075】

導電性粉末は、インクまたはコーティングの総重量を基準にして、約25%～約75%の量で存在してよい。例えば、導電性粉末ポリマー樹脂は、約30重量%～約70重量%、または約45重量%～約65重量%、または約40重量%～約55重量%の量で存在してよい。

【0076】

ビニルウレタン配合物は、第3の樹脂成分、エネルギー硬化性樹脂を加えて、熱硬化性-エネルギー硬化性ハイブリッドインクまたはコーティングを形成することにより向上させることができる。エネルギー硬化性樹脂は、ポリカーボネート骨格を有するアクリル化樹脂であるのが好ましい。この樹脂は、本明細書に記載の機能性デバイス用の印刷積層体の部品を形成するグラフィック熱成形可能インク中の成分と同じである。このエネルギー硬化性樹脂はまた、本明細書に記載の機能性デバイス用の印刷積層体の部品を形成する誘電体コーティング層の形成における結合剤として有用である。

【0077】

このタイプのエネルギー硬化性樹脂のブレンドは、溶媒系熱硬化配合物の熱成形性を改善できることが明らかになった。一定レベルまでのこの樹脂の組み込みにより、インクのウォッシュアウトなしに射出成形される能力をなおも維持することができる。ビニル-ポリウレタン熱硬化性インクがその結合剤系の約25%をフリーラジカルエネルギー硬化性

10

20

30

40

50

樹脂で置換すると、クラック発生を生じることなく約25%の延伸性を達成することができ、さらに、印刷回路は、ウォッシュアウトなしに射出成形に耐えることができる。ビニル-ポリウレタン熱硬化性インクがその結合剤系の約75%をフリーラジカルエネルギー硬化性樹脂で置換する場合には、印刷回路は、射出成形中のウォッシュアウトに対する許容できる程度の耐性を有するにすぎない。これは、より高い融解温度の射出成形プラスチックに対しては、または回路が上を覆う誘電体コーティングを有さない領域では、または射出成形中の高圧に対しては、いくつかのインクの配線がずれるかまたは基材から「洗い流され」、印刷導電性回路に損傷を生ずることを意味する。

【0078】

特定のポリエステルは、ビニル-ポリウレタン配合物とブレンドして、高延伸性、導電性、およびウォッシュアウト耐性を達成することができることも見出された。ポリエステルは直鎖または分岐鎖；飽和または不飽和で、約10,000~約36,000またはそれを超える範囲の平均分子量；約2~10mg KOH/gのヒドロキシル価；および約40~約70の範囲のガラス転移温度であってよい。最適なポリエステルは、直鎖、飽和で、15,000~25,000の範囲の数平均分子量、42~65の範囲のTg、および3~6mg KOH/gのヒドロキシル価とすべきである。

10

【0079】

本明細書に記載の特定のポリエステル樹脂はまた、配合物中の単独の樹脂として使用可能である。これらのポリエステル樹脂は、熱成形可能な導電性適用先の材料要件に適合する十分な延伸特性および導電性を有する。これらのポリエステル樹脂の分子構造は、特に延伸させるのに向いている。これは、極めて高い分岐がある構造とは逆に、より高い比率の直鎖構造に由来すると考えられる。しかし、ある程度分岐は許容可能で、基材への接着を改善するであろう。

20

【0080】

ビニル-ポリウレタン系配合物は、約30%~70%の範囲の導電性粉末の割合を有してよいが、より低い割合の導電性粉末がクラック発生のないより良好な熱成形性に適すると思われる。ビニル-ポリウレタン系配合物は、約35%~約65%の導電性粉末を有してよい。最も適切な約40%~約55%の範囲が、ビニル-ポリウレタン配合物、またはビニル-ポリウレタンおよび部分的エネルギー硬化性ハイブリッド配合物における導電性、熱成形性、およびウォッシュアウト耐性の最良の組み合わせを示した。

30

【0081】

ポリエステルまたは部分ポリエステル系配合物は、より高い重量割合の導電性粉末を含んでよく、その場合でも、高延伸特性を保持する。ポリエステル樹脂含有配合物中の導電性粉末の割合は、約40%~約75%、または約40%~約65%で、最も適切なのは、約45%~約60%であってよい。このポリエステルファミリーのフレキシビリティおよび分子構造は、導電性粉末のより高い添加量を可能とする。

【0082】

導電性インクは、ビニル樹脂またはポリウレタン樹脂のブレンドから構成されてよい。可塑剤は、0.05%~5%の範囲で存在してよい。可塑剤は、約0.1%~約3%、または約0.2%~約4%の量で存在してよい。

40

【0083】

一例では、ビニル樹脂固形物は、約0.5%~約50%、または約0.8%~約25%の範囲とすることができるが、約1%~約10%の範囲が好ましい。また、含まれるポリウレタン樹脂は、約1%~約50%、または約1.5%~約30%であるが、約2%~約10%の範囲が好ましい。

【0084】

別の例では、系はビニル樹脂とポリエステル樹脂のブレンドを含む。ビニル樹脂は、約1%~約40%、または約5%~約20%の範囲であってよいが、約8%~約12%の範囲が好ましい。ポリエステル樹脂は、約0.5%~約30%、または約0.8%~約10%の範囲で使用してよいが、約1%~約5%の範囲での使用が好ましい。樹脂はまた、可

50

塑剤を含んでもよい。ビニル可塑剤は、約 1% ~ 約 40%、または約 1.5% ~ 約 20% で存在するが、約 2% ~ 約 5% の範囲が好ましい。導電性粉末は、約 25% ~ 約 70%、または約 30% ~ 約 70% の範囲で使用してよいが、約 40% ~ 約 65% の範囲が好ましい。分散剤添加物は、約 0.1% ~ 約 6%、または約 0.2% ~ 約 5% の範囲で存在してよいが、約 0.25% ~ 約 3% の範囲が好ましい。

【0085】

別の例では、導電性インクは、エネルギー硬化性とも呼ばれるモノマーおよびオリゴマーの放射線硬化系を含んでもよい。一例では、導電性インクはアクリル化樹脂を含む。この系は、フリーラジカル開始剤により開始し得る。樹脂は、ポリカーボネート骨格およびアクリレート官能基とのオリゴマーを含んでもよい。導電性インクはまた、カチオン開始型脂環式モノマーまたはカチオン開始型脂環式モノマーと機能性柔軟化オリゴマーまたは増量剤とのブレンドを含んでもよい。

10

【0086】

一例では、導電性インクは、アクリル化モノマー、ビニル樹脂、可塑剤およびポリウレタンコポリマーのブレンドを含む。別の例では、導電性インクはポリエステル樹脂を含む。インクはまた、反応性希釈剤を含む。インクはまた、柔軟化増量剤を含む。

【0087】

インクはまた、有機または無機のレオロジー調整剤を含み、また、種々の分散剤または導電性、スクリーン印刷適性、もしくは表面特性、例えば、湿潤性またはレベリング性を向上させるその他の添加物も含む。例としては、Byk E 410; Byk 1790; Byk 392; Disperbyk 108; Byk 057 (Alтана); Tyzor AA-75 (DuPont); ヒドロキノン; SAG 100; AF9000 (Momentive); Foamblast UVD (Emerald Performance Materials)、これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。インクはまた、通常、ポリマー厚膜銀 (PTF銀) インクまたはスクリーン印刷可能グラフィックインク用として使用されるものなどの溶媒を含む。典型的な溶媒には、エステル、グリコールエーテル、ケトン、アセテート、アルコール、水、これらの組み合わせ、などが含まれるが、これらに限定されない。好適な溶媒の例としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-ブトキシエチルアセテート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート、エチルジグリコールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、二塩基酸エステル、1-プロポキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、エトキシプロパノール、(3-エトキシ-1-プロパノール)、プロピレングリコールジアセテート、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールアセテート、2-(2-メトキシプロポキシ)-1-プロパノール、1-(2-メトキシプロポキシ)-2-プロパノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトンまたはシクロヘキサノンなどのケトン、これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

40

【0088】

絶縁層

絶縁または誘電体層は、グラフィック第 1 下層、ならびに導電性第 2 下層と適合性があるように配合された印刷可能流体である。第 2 層導電性インクは、第 1 層の全印刷領域に対し部分的にのみ被覆すればよいので、第 3 印刷層は、グラフィック印刷および乾燥層、ならびに後続する印刷層の印刷および乾燥導電性回路と、および非印刷基材とも適合性がある必要がある。多くの領域では、絶縁層は、グラフィック印刷層、および非印刷基材、ならびに導電性印刷回路層と直接接触することになる。

【0089】

誘電性インクまたはコーティングは、グラフィック層で使われたものと類似のエネルギー

50

—硬化性樹脂を使って配合される。しかし、種々のデバイスの要件の範囲に適合する高度絶縁性とするために、分散相は、多くの絶縁化合物のいずれかとなるように選択される。このような化合物としては、二酸化チタン、シリカ、ヒュームドシリカ、ポリアミドワックス、微粒化したポリアミドワックス、ストロンチウムチタネート、粘土、これらの組み合わせ、などが挙げられるが、これらに限定されない。粘土には、カオリナイト、ベントナイト、ベントン、イライト、白雲母、緑泥石、モンモリロン石、などを含めてよく、また、粘土のポリマー錯体も含めてよい。

【0090】

誘電体コーティングには、約0.01%～約30%、または約0.02%～約25%の範囲、好ましくは、約0.05%～約20%の範囲のヒュームドシリカを含めてよい。シリカには、約0.1%～約20%、または約1%～約18%の範囲、好ましくは約5%～約15%範囲の、疎水性シリカまたは親水性シリカなどの処理シリカ；カオリナイト粘土、ベントナイト、ベントン、イライトもしくは白雲母、または緑泥石、または一例としての滑石などのモンモリロナイト型粘土が含まれる。有機粘土はまた、約0.1%～約12%、または約0.2%～約10%の範囲で使用してよいが、約1%～約5%の範囲が好ましい。

10

【0091】

誘電性インクまたはコーティングはまた、着色剤を含んでよい。適切な着色剤には、限定されないが、有機または無機顔料および染料が含まれる。染料には、限定されないが、アゾ染料、アントラキノン染料、キサンテン染料、アジン染料、これらの組み合わせ、などが含まれる。有機顔料は、例えば、ピグメントイエロー番号12、13、14、17、74、83、114、126、127、174、188；ピグメントレッド番号2、22、23、48：1、48：2、52、52：1、53、57：1、112、122、166、170、184、202、266、269；ピグメントオレンジ番号5、16、34、36；ピグメントブルー番号15、15：3、15：4；ピグメントバイオレット番号3、23、27；および/またはピグメントグリーン番号7；これらの組み合わせ、などの内の1種の顔料または顔料の組み合わせであってよい。無機顔料は、酸化鉄、二酸化チタン、酸化クロム、フェロシアン化アンモニウム第二鉄、酸化第二鉄黒、ピグメントブラック番号7および/またはピグメントホワイト番号6と7、これらの組み合わせなどの非制限的顔料の内の1種であってよい。他の有機および無機顔料および染料、ならびに、所望の色を実現する組み合わせも使用可能である。高耐熱性を有する着色剤が好ましい。光学的光沢剤も使用してよい。着色剤は、0.01%～50%の範囲で含めてよい。例えば、着色剤は、0.05%～約40%、または約1%～約30%の量で存在してよい。透明コーティングまたは光学的光沢剤もしくは光学的光沢剤の組み合わせを含む透明コーティングからなる誘電体層は、着色剤またはフィラーを含まなくてよい。

20

30

【0092】

誘電性インクまたはコーティングはまた、コーティングのレオロジー特性および印刷適性を改善するための種々の添加剤を含んでよい。誘電体コーティングは、安定剤および反応促進剤などの添加剤を含んでよい。誘電性インクまたはコーティングはまた、溶媒を含んでよい。使用される溶媒には、種々の高沸点グリコールエーテル溶媒が含まれ、その他のものを含んでもよい。

40

【0093】

印刷および熱成形導電性インクの特性

図5は、インモールドエレクトロニクスインクの配合時に使用される、シート抵抗の大きな増加を生じないで、より高い割合の延伸性を許容する2種の異なるポリエステル通常とは異なる性質を示す。それらの配合物中にこれらのポリエステルを含むインクは、図中で中抜き記号で表される。ビニル-ポリウレタン配合物ベースのインクは、中実記号で表される。

【0094】

図5は、ポリカーボネート上の印刷した600スクエア抵抗体の測定抵抗値の変化を、

50

熱成形印刷物の%延伸の関数として示す。パーセント延伸は、熱成形前後の印刷抵抗体の長さを測定することにより決定した。印刷抵抗体の抵抗値は、印刷物の熱成形後に2探触子マルチメーターを使って測定したオームで表される。中実マーカ（実施例4、および実施例8に記載のものに類似の、別のビニル-ポリウレタン系インク）は、溶媒系インクに特有の熱成形挙動であり、これはこの特許の発明の1つの目的である。これらの溶媒系インクは、ビニル-ポリウレタンインクであり、それらは、約20~25%の延伸までは非常にうまく機能する。これらの溶媒系インクは、多くの熱成形用途によく適合する。ポリエステル系インク（中抜きマーカ）は、約45%までの、より高い%の延伸が可能となる意外な特性を示す。これらのインクは、より高い割合の延伸が必要な熱成形用途に好適する。

10

【0095】

図6は、熱成形後の4つの印刷抵抗体の線（1mm幅）の光学顕微鏡写真を示す。画像は、5X対物倍率を用いて暗視野照明を使って集めた。画像AおよびBは、それぞれ20%および22%延伸時のビニル-ポリウレタン系インクを示す。20%延伸では、これらの系は、最小限のマイクロクラック発生の証拠を示す。しかし、さらに大きな%延伸時、例えば、画像Bで示される22%の延伸では、延伸の限界がクラック発生として観察される。これらの小さい観察可能クラックは、図5で認められるより高い抵抗として反映される。図6の画像CおよびDは、ポリエステル系インク配合物の顕微鏡写真である。熱成形後のより高い%延伸時であっても、これらのポリエステル系インクは、クラック発生の証拠を示さない。図6Aおよび6Bに示すものと類似のビニル-ポリウレタンインクは、熱成形中に20%以下の延伸性を必要とする用途に好適し、およびクラック発生を伴わずにより高い延伸を可能とする誘電体コーティングを使用し得る用途に好適する。図5および図6のデータおよび画像は、誘電体層によりコートされていない印刷物を表す。前に考察のような、熱成形可能な誘電体コーティングの追加は、導電性インクの熱成形性を改善し、クラック発生までに実現可能な%延伸を大きくする。

20

【0096】

図7は、熱成形を改善するためのUVハイブリッドの使用による利点を示す。図7の画像Aは、ビニル系配合物の22%延伸性時の熱成形印刷物のクラック発生を示す。図7Bに示すように、1重量%の配合物がエネルギー硬化性樹脂である場合、クラック発生は、ある程度まで低減される。図7Cは、10%UV-ビニル系ハイブリッド配合物を熱成形した印刷物で32%まで延伸した際にクラック発生がないことを示す。

30

【0097】

実施例

以下の実施例は、本発明の特定の態様を例示するものであり、どのような観点からも、本発明の範囲を限定する意図はなく、また、そのように解釈されるべきではない。

【0098】

印刷

グラフィックインク：第1下層グラフィックインク（Sun Chemicalの米国特許第7,763,670号に記載のようなポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリウレタンを含む）を、10ミル（254 μ m）または15ミル（381 μ m）厚さのポリカーボネート基材（Curbell Plasticsから入手したBayer Makrofol DEフィルム）上に印刷した。グラフィックインクを全面ベタパターンとしてスクリーン印刷し、水銀蒸気ランプを備えたUV放射線硬化ユニットを使って、合計約750mJ/cm²に曝露して硬化した。

40

【0099】

導電性インク：次に導電性インクを、600スクエア抵抗体のパターンおよび110~325のスクリーンメッシュを使って、グラフィックインク層上にスクリーン印刷した。使用するスクリーンのタイプに応じて、6~29 μ mの厚さにインクを印刷した。印刷抵抗体のフィルム厚を、走査型プローブ測定（DekTakスタイラス表面計）または干涉法（Veeco NTシリーズ光学プロファイラー）を使って測定した。配合物に応じて

50

UV照射またはオープン内での乾燥のいずれかまたは両方を使って導電性インクを硬化させた。例えば、熱配合物をオープン中120で5～15分間乾燥し、場合によっては、それらを150で1分間乾燥した。エネルギー硬化性配合物を、水銀蒸気ランプを備えたUV放射線硬化ユニットを2回通して、合計約1500mJ/cm²に曝露して硬化した。いくつかの事例では、オープン中、120で10分間追加してインクを加熱した。

【0100】

誘電体層：いくつかの事例では、白色または透明誘電体層（ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリウレタンを含む）を第3層として導電性グラフィック印刷物の上に全面ベタパターンとしてスクリーン印刷し、UV硬化ユニットを1回または2回通してUV硬化した。誘電体層をコート後に抵抗の測定が可能ないように、印刷抵抗体の端子領域中の誘電体トップコート中に非印刷帯状部を残すようにスクリーンを選択した。場合によっては、誘電体もしくはグラフィック層を有するまたは有さないポリカーボネート基材上に導電性インクを直接印刷した。

10

【0101】

熱成形性

熱成形：印刷したポリカーボネートシートを熱成形ユニット（この実施例ではFormech300XQ真空成形ユニット）中で上向きに配置することにより、印刷インクを熱成形した。ユニットを閉じて、印刷したシートを内側に、セラミックヒーターを印刷したシート上面に向けて約1分間押しつけて、ポリカーボネートを軟化点まで加熱した。加熱時間の終わりに、モールドツールを支持する昇降台を上昇させて加熱したシートに接触させると同時に、真空を適用した。昇降台は、所望の形状の加熱成形ツールを含み、このツールをポリカーボネートシートの下部に押しつけて、印刷ポリカーボネートシートを3次元形状構造物に熱成形し、その結果として、印刷抵抗体を延伸させ得る（図1～4）。その後、昇降台を元の位置に下げて、熱成形したシートから成形ツールを取り外した。次に、形成したシートをユニットから取り出し、冷却させた。

20

【0102】

抵抗：2探触子マルチメーターを使って、熱成形前後の印刷抵抗体の抵抗をオームで測定した。熱成形前に、抵抗率をオーム/スクエア/ミルの単位で報告した。熱成形後に印刷抵抗体の長さを測定し、%延伸を決定した。熱成形後、抵抗をオームで報告した。

30

【0103】

熱成形前の印刷回路の抵抗率を次のように計算した。

$$\text{抵抗率 (m / / ミル)} = [(\text{測定}) (d_{\text{測定}}) / (600 \text{スクエア}) (25.4)] \times 1000$$

式中、

(測定) = 印刷した600スクエア抵抗体パターンの測定オーム値

(d_{測定}) = ミクロン単位で測定した印刷フィルム厚

25.4は、ミクロンからミルへの換算因子

1000は、オームからミリオームへの換算因子

【0104】

600正方形抵抗体パターンを熱成形（結果の表中に示した%延伸まで成形）後の測定抵抗値をシート抵抗としてオームで示す。印刷抵抗体の寸法は、熱成形および変形時に変化するので、抵抗は、印刷抵抗体の寸法が正確に分かる場合に計算できるバルク抵抗率値ではなく測定オーム値で表される。

40

【0105】

熱成形性：印刷抵抗体に種々の歪みの度合いを加え得る一連の成形ツール使い、加工歪みの定義：%延伸 = [(L_f - L_i) / L_i] * 100%（式中、L_fは印刷抵抗体の成形後の最終長さ、L_iは印刷抵抗体の初期長さである）を使って印刷抵抗体の%延伸を評価することにより、印刷インクが熱成形できる程度を測定した。暗視野照明下の低倍率光学顕微鏡（5x）を使って、熱成形印刷抵抗体のクラックを観察した。

【0106】

50

熱成形性（%延伸）を次のように評価した：
 不十分：5%延伸未満でクラック発生
 可：クラック発生なしに5%～10%延伸
 良：クラック発生なしに11%～24%延伸
 優：クラック発生なしに25%～39%延伸
 秀：クラック発生なしに40%以上の延伸

【0107】

ウォッシュアウト耐性：PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PC（Bayer Materials Scienceから提供されたMakrolon 2407ポリカーボネート）、DuraStar 1010（Eastmanにより供給されたコポリエステル）、およびCycloy C1000HF PC/ABSブレンド（Sabicから供給されたアクリロニトリルブタジエンスチレン+ポリカーボネート）などの種々のプラスチックを使った印刷抵抗体のオーバーモールド成形によりインクのウォッシュアウト耐性を評価した。印刷した導電線の融解または基材からの流出の徴候、印刷表面からの位置の移動の徴候、インクの広がりの徴候、または射出成形プロセスに起因する融解または圧力またはその他の劣化による印刷領域の形状または寸法の何らかの変化を評価した。

10

【0108】

プラスチックの射出成形が商業目的で定常的に行われているいくつかの場所で射出成形試験を実施した。1つの場所では、4つのゾーンのそれぞれが530°F～550°Fの範囲のバレル温度の88トンのBattenfeldユニットを使った。

20

【0109】

ウォッシュアウト耐性を次のように評価した：

不十分：射出成形後に、印刷物のかなりの部分（印刷回路の10%以上の領域）が不鮮明になるもしくは流れる、または約0.5mm以上位置がずれる。

可：射出成形後に、印刷線がわずかに移動。線のわずかな移動は、細密検査で見ることが可能な印刷回路の小さい移動として定義され、元の印刷位置から約0.5mm以下の範囲である。

秀：射出成形後、全領域で全印刷線が無傷である

材料

【0110】

導電性インクの配合に次の材料を用いた：

- (1) イソボルニルアクリレート中のIRR538 (Cytac)；
- (2) Estane 5703 (Lubrizol)；
- (3) Cyacure 6105 (Dow Chemical)；
- (4) ポリブタジエンジメタクリレート、CN303 (Sartomer)；
- (5) Vikoflex 7170 (Arkema)；
- (6) ビニルターポリマー樹脂UMOH (Wuxi)；
- (7) Vylon 103 (Toyobo)；
- (8) Dynapol L208 (Evonik)；
- (9) Epon 1009F (Hexion)；
- (10) PKHHフェノキシ樹脂 (In Chem)；
- (11) Irgacure 819 (Ciba)；
- (12) Irgacure 184 (Ciba)；
- (13) Darocure TPO (Ciba)；
- (14) Omnical BL550 光開始剤 (IGM Resins)；
- (15) Genorad 16 (Rahn)；
- (16) AF9000 消泡剤 (Momentive)；
- (17) Foamblast UVD (Emerald Performance Materials)；
- (18) Byk E410 (Altana)；

30

40

50

- (19) Disperbyk 108 (Altana);
 (20) Byk 361N (Altana);
 (21) Tyzor AA-75 (Brenntag Specialties);
 (22) SF29 (Ames Advanced Materials);
 (23) SF11 (Ames Goldsmith); および
 (24) SF3 (Ames Goldsmith)。

【0111】

実施例1～7エネルギー硬化性およびハイブリッドエネルギー硬化性/溶媒系導電性インク

表1の配合に従って、エネルギー硬化性およびハイブリッドエネルギー硬化性/溶媒系導電性インクを調製した。実施例1は、結合剤としてUV硬化性樹脂のみを含む比較用のインクである。実施例2～5は、熱成形可能なハイブリッド(フリーラジカル)エネルギー硬化性/溶媒系バインダーである。実施例6～7は、カチオン性エネルギー硬化性樹脂を含むインクである。

10

【0112】

【表1】

表1 実施例1～7の配合

	UV硬化性 全UV	75% UV ハイブリッド	25% UV ハイブリッド	1% UV ハイブリッド	10% UV ハイブリッド	カチオン性 UV	カチオン性 UV
材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
アクリル化樹脂(1)	34.50	25.40	8.29	0.77	7.66		
ポリウレタン樹脂(2)		0.67	2.00	3.30	2.75		
脂環式のエポキシド (3)						31.10	24.00
フレキシブルオリゴマ ー(4)							5.00
エポキシ化大豆油(5)		0.08	0.24	0.40	0.33		
ビニルターポリマー樹 脂(6)		1.85	5.68	9.55	7.92		
N-ビニルピロリドン	5.80	4.28	1.40	0.15	1.54		
γ-ブチロラクトン		6.48	19.84	33.19	27.55		
シクロヘキサノン		1.25	3.90	6.56	5.45		
光開始剤(11)	1.25	0.92	0.30				
光開始剤(12)	0.58	0.43	0.14				
光開始剤(13)				0.06	0.60		
光開始剤ブレンド(14)						4.40	5.00
UV防止剤(15)	0.22	0.16	0.05	0.01	0.05		
消泡剤(16)	0.65	0.48	0.16	0.01	0.15		
消泡剤(17)							
分散剤(18)		1.00	1.00				
分散剤(19)				1.00	1.00		
レベリング剤(20)							1.00
銀フレーク(22)	57.00		57.00				
銀フレーク(23)		57.00		45.00	45.00	64.50	65.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

20

30

40

【0113】

50

実施例 1 ~ 7 のインクを印刷し、硬化した（表 2 の「硬化条件」に示すように）。硬化条件は、どのインクが誘電体層でコートされたかを示す。その後、上述のようにインクを試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 2】

表 2 実施例 1 ~ 7 の抵抗率および熱成形性

硬化条件	実施例	印刷した600スクエア抵抗体の抵抗率、 mΩ/ロ/ミル	印刷フィルム厚さ、 μm	600スクエア抵抗体の 延伸前のシート抵抗、 Ω	600スクエア抵抗体の 延伸時のシート抵抗、 Ω	%延伸	熱成形性 (%延伸)	ウォッシュアウト 耐性
2パスUV硬化 (誘電体コーティング)	実施例1- UV 導電性	不安定	13	不安定	不安定	>30	優	不十分
2パス硬化 +120℃/10分 (誘電体コーティング)	実施例2 UV ハイブリッド 75% UV	106	23	70	800	25%	優	可
2パス硬化 +120℃/10分 (誘電体コーティング)	実施例2 UV ハイブリッド 75% UV	106	23	70	61	15%	良	可
2パス硬化 +120℃/10分 (誘電体コーティング)	実施例3 UV ハイブリッド 25% UV	26	14	28	100	25%	優	秀
2パス硬化 +120℃/15分	実施例4 UV ハイブリッド 1% UV	29	9	49	200	22%	良	秀
2パス硬化 +120℃/15分 (誘電体コーティング)	実施例4 UV ハイブリッド 1% UV	37	8.6	65	280	27%	優	秀
2パス硬化 +120℃/15分	実施例5 UV ハイブリッド 10% UV	45	10.8	63	460	25%	優	秀
2パス硬化 +120℃/15分 (誘電体コーティング)	実施例5 UV ハイブリッド 10% UV	56	11	78	450	32%	優	秀
2パス硬化 +120℃/10分	実施例6 カチオン性 UV 導電性	<380	11.6	498	NA	NA	不十分	秀
2パス硬化 周囲温度後硬化、1週間 (誘電体コーティング)	実施例7 カチオン性UV 導電性	870	10	1320	375	10%	可	秀

10

20

30

40

【 0 1 1 5 】

比較例 1 の結果は、全てがエネルギー硬化性樹脂系の配合物では、たとえ延伸性が優れていても、印刷抵抗体の導電性は不安定である。また、フリーラジカルUVによる、高レベルの不透明分散相（この場合は銀粉末）を添加された厚膜インクを完全に硬化することの困難さが原因で、射出成形中のウォッシュアウト耐性が不十分なものになる。

【 0 1 1 6 】

エネルギー硬化性樹脂と溶媒系樹脂とをブレンドすることにより、フィルム中で十分な

50

硬化が実現されて、射出成形中の印刷のウォッシュアウト耐性を得ることができ、さらに、印刷回路のクラック発生を生じることなく、熱成形プロセス中の延伸を可能とするフレキシビリティを有するという意外な結果になる。

【0117】

実施例2は、ハイブリッド配合物であり、結合剤系の75%がフリーラジカルタイプのエネルギー硬化性樹脂で、結合剤系の25%が極めて低ガラス転移温度の熱可塑性ポリウレタン樹脂も含むビニル系溶媒系熱可塑性樹脂からなる。この配合は、ウォッシュアウト耐性のかなりの改善を示し、より低い融解温度で成形するプラスチックに好適する可能性がある。それは、グラフィック第1下層および上重ね印刷による誘電体コーティングに適合する。25%の延伸時に、印刷した600スクエア回路は、800オームの抵抗を有し、15%延伸時には、この回路は61オームのより低い抵抗を有する。

10

【0118】

実施例3は、ハイブリッド配合物であり、結合剤系の25%がフリーラジカルタイプのエネルギー硬化性樹脂で、結合剤系の75%が極めて低ガラス転移温度の熱可塑性ポリウレタン樹脂も含むビニル系溶媒系熱可塑性樹脂からなる。この配合物は、より低い印刷シート抵抗と、さらに非常に優れた熱成形性を有し、25%延伸時の測定シート抵抗は100オームである。

【0119】

実際に、実施例4で実証されるように、1%のフリーラジカルエネルギー硬化性樹脂を含む場合でも、秀れたウォッシュアウト耐性を有する22%の延伸を実現できる非常に優れた高延伸性印刷回路を提供可能となる。エレクトロニクスインク上の誘電体コーティングの印刷は、実施例5に示すように、回路の導電性と大きく干渉せず、延伸性を27%まで向上させることができる。

20

【0120】

実施例6は、フリーラジカルタイプの光開始型配合物ではなくカチオン性硬化機構に基づくエネルギー硬化性インクである。カチオン性インクは、加熱により加速される後硬化をすることができるので、実施例1などのフリーラジカルのみをベースにしたエネルギー硬化性配合物よりウォッシュアウト耐性がかなり良好である。実際に、後硬化が起こるに伴い、周囲温度であっても、時間と共に抵抗率が低下する。このように、カチオン性配合物は、肉厚のスクリーン印刷インク層のより良好な全体硬化を達成することができる。しかし、熱成形性はそれほど良好ではない。理由は、カチオン性モノマー単独系の硬化バインダーはフレキシブルではないからである。しかし、実施例7で認められるように、カチオン性インクを柔軟化オリゴマーと配合し、UV硬化性誘電体コーティングを含めることにより、インクは10%延伸まで熱成形することができる。カチオン性硬化モノマーを柔軟化オリゴマー、または溶媒系とブレンドすることにより、熱成形性をさらに向上させることができる。

30

【0121】

表2に示すように、エネルギー硬化性樹脂の比率が増えるに伴い、ウォッシュアウト耐性が悪化し、シート抵抗が高くなる。本来のエネルギー硬化性フリーラジカルタイプの結合剤は、ウォッシュアウト耐性が不十分で、導電性が低い。たとえ低レベルのエネルギー硬化性樹脂の溶媒系樹脂への添加であっても、熱成形性を改善し、さらに、良好なウォッシュアウト耐性および低シート抵抗になる。カチオン性エネルギー硬化性配合物の使用により、より良好な全体硬化を達成することができ、フレキシブルモノマーと配合される場合は、かなりの熱成形性も同様に達成可能である。この配合物は、成形されたデバイスの印刷積層体で大きい深絞りが必要でない場合に有用である。

40

【0122】

実施例8～13 溶媒系導電性インク

表3の配合に従って、溶媒系導電性インクを調製した。実施例8～10は、本発明に従って製造される熱成形可能な導電性インクであり、実施例11～13は、比較用の導電性インクである。

50

【 0 1 2 3 】

【 表 3 】

表 3 溶媒系インク実施例 8 ~ 1 3 の配合

	溶媒系ビニール ポリウレタン	溶媒系ビニール ポリエステル	溶媒系ポリ エステル	溶媒系ポリ エステル	溶媒系エポ キシ	溶媒系フェ ノキシ
原材料	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
ポリウレタン樹脂 (2)	3.25					
エポキシ化大豆油 (5)	0.40	0.42				
ビニルターポリマー樹脂 (6)	9.60	9.80				
ポリエステル樹脂 (7)		3.25	15.00			
ポリエステルワニス (8)				30.90		
エポキシ樹脂 (9)					31.40	
フェノキシ樹脂 (10)						8.00
γ-ブチロラクトン	33.20	25.60	6.200	3.00	3.00	20.00
シクロヘキサノン	7.50	6.40	7.30	1.90		4.00
二塩基酸エステル		3.53	16.50			
消泡剤 (17)	0.05					
分散剤 (18)	1.00			1.10	0.52	1.00
分散剤 (19)		1.00	1.00			
有機チタネート (21)					1.98	
銀フレーク (22)				63.1	63.10	67.0
銀フレーク (23)		50.00	54.00			
銀フレーク (24)	45.00					
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

20

【 0 1 2 4 】

実施例 1 1 ~ 1 3 のインクを印刷し、硬化して、上述のように、試験した。結果を表 4 に示す。

30

【 0 1 2 5 】

【表 4】

表 4 実施例 8～13 の抵抗率および熱成形性

硬化条件	実施例	印刷した600スクエア抵抗体の抵抗率、 mΩ/□/ミル	印刷フィルム厚さ、 μm	600スクエア抵抗体の延伸前のシート抵抗、Ω	600スクエア抵抗体の延伸時のシート抵抗、Ω	%延伸	熱成形性 (%延伸)	ウォッシュアウト耐性
DMUグラフィックシアンインク上、 120℃/5分 (誘電体コーティング)	実施例8 SB条件	56	10	86	200	22%	良	秀
120℃/15分 (誘電体コーティング)	実施例9	20	6.2	50	110	18%	良	秀
120℃/15分 (誘電体コーティング)	実施例10	650	8.3	1220	269	40%	秀	秀
150℃/1分	実施例11	ほとんどの領域でクラック発生					不十分	
150℃/1分	実施例12	一部の領域でクラック発生					不十分	
150℃/1分	実施例13	不十分な印刷適性、クラック発生					不十分	

10

20

30

【0126】

表 4 は、溶媒系の結果をまとめたものである。実施例 10 で使用されるポリエステルは、抵抗が熱成形と共に低下するので、特に意外である。これは、熱成形からの熱が残留溶媒を追い出し、印刷フィルムの効果を改善し、同時にフィルムの健全性を維持する場合に起こる。

【0127】

実施例 8 は、ビニル樹脂系溶媒を介した導電性インクを表し、このインクは、非常に低いガラス転移ポリウレタンを含み、エネルギー硬化性熱成形可能インク上に印刷し、熱成形可能な誘電性インクおよびコーティングでコートすることができる。スクリーン印刷、パッド印刷、フレクソ印刷、リソグラフィー、インクジェット、ゼログラフィー、またはグラビア印刷などのプロセスにより印刷可能な加飾インクを使用してもよい。実施例 8 は、印刷された導電性インクを 120 で 5 分間加熱することにより完全硬化可能であり、56 ミリオーム/スクエア/ミルの抵抗率を有する。このインクは、良好な熱成形性を有し、22%の延伸を達成し、熱成形前に、初期フィルム厚 10 ミクロンの 600 スクエア印刷抵抗体で、200 オームの対応する抵抗を達成する。

40

【0128】

実施例 9 は、溶媒を介した樹脂系インクを表し、これは、ビニル系樹脂、低ガラス転移ポリウレタン、およびポリエステルを含む。120 で 5 分間の加熱により硬化し、熱成形可能な誘電体でコートした場合、このインクの熱成形性は良好で、18%の延伸を達成することができ、印刷した 600 スクエア抵抗体で 110 オームの測定抵抗を有する。

50

【 0 1 2 9 】

実施例 1 0 は、4 0 % の優れた熱成形性を達成することができ、6 0 0 スクエア印刷抵抗体で 2 6 9 オームの測定抵抗値を有するポリエステル系インクである。実施例 1 0 のポリエステルは、高い割合の直鎖構造を有する（すなわち、高度に分岐していない）。

【 0 1 3 0 】

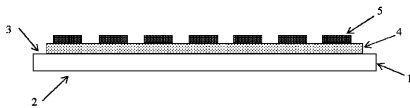
実施例 1 1 ~ 1 3 は、不十分な熱成形性を示す熱可塑性樹脂系の、溶媒を介した熱硬化性インクを実証する反例である。熱成形プロセスに供した場合、これらのインクは、印刷抵抗体中にながりのクラック発生がある。

【 0 1 3 1 】

本発明を好ましい実施形態を含めて詳細に記述してきた。しかし、当業者なら、本開示を考慮すれば、本発明の範囲と趣旨に包含される本発明に関連する修正、および/または、改善を行い得ることを理解するであろう。

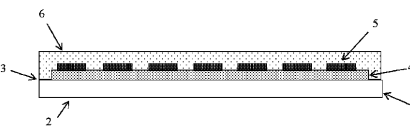
【 図 1 】

Figure 1



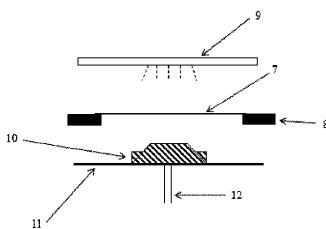
【 図 2 】

Figure 2



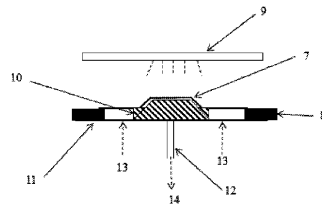
【 図 3 】

Figure 3

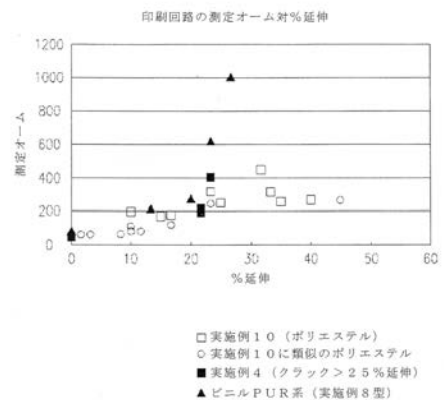


【 図 4 】

Figure 4

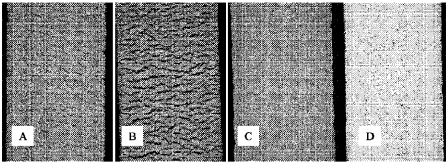


【 図 5 】

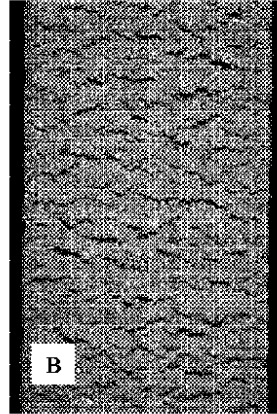


【 図 6 】

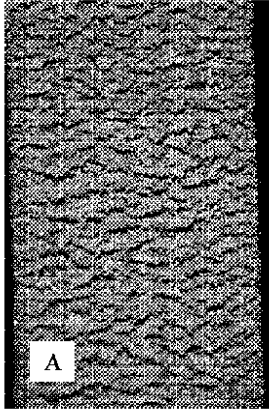
Figure 6



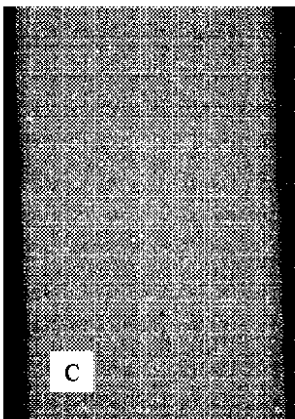
【 図 7 B 】



【 図 7 A 】



【 図 7 C 】



【手続補正書】

【提出日】平成29年4月17日(2017.4.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクまたはコーティング組成物であって、

a) ビニル樹脂；ビニル樹脂とポリウレタン樹脂とのブレンド；ビニル樹脂と、ポリウレタン樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物とのブレンド；ビニル樹脂とポリエステル樹脂とのブレンド；ポリエステル樹脂；コポリエステル樹脂；芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂組成物；ポリエステル樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性組成物とのブレンド；ビニル樹脂と、ポリエステル樹脂と、芳香族または脂肪族ポリカーボネート骨格を有するアクリル化ポリマーまたはオリゴマーを含むエネルギー硬化性樹脂とのブレンド；脂肪族モノマーを含むカチオン性樹脂；およびカチオン性樹脂と溶媒系樹脂とのブレンド、からなる群より選択されるポリマー樹脂；および

b) 導電性金属粉末、を含み、

熱成形可能な導電性インクまたはコーティングである、インクまたはコーティング組成物。

【請求項2】

前記ポリマー樹脂が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.5重量%～50重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項3】

前記ポリマー樹脂が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、1重量%～20重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項4】

前記ポリマー樹脂が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2重量%～10重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項5】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、25重量%～75重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項6】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、30重量%～70重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項7】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、45重量%～65重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項8】

前記導電性金属粉末が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、40重量%～55重量%の量で存在する、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項9】

前記導電性金属粉末が、銀、銅、金、銀コート銅、バイメタル粉末、黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン、その他の炭素同素体、その他の金属または金属酸化物、およびこれらのブレンドから選択される、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項10】

前記導電性粉末が、球状の粒子、フレーク、ロッド、ワイヤー、ナノ粒子、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 1】

前記ビニル樹脂がホモポリマー、コポリマー、またはターポリマーであり、前記ポリウレタン樹脂がホモポリマー、コポリマー、またはポリウレタン樹脂のブレンドであり、および前記ポリエステル樹脂がホモポリマーまたはコポリマーである、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 2】

前記ビニル樹脂が、ヒドロキシル、カルボキシル、またはエポキシ官能化樹脂である、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 3】

前記ビニル樹脂が、可塑剤をさらに含む、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 4】

前記ビニル樹脂が、30 ~ 120 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 5】

前記ビニル樹脂が、50 ~ 90 のガラス転移温度を有する、請求項 1 5 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 6】

前記ポリウレタン樹脂が、-60 ~ 75 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 7】

前記ポリウレタン樹脂が、-40 ~ -20 のガラス転移温度を有する、請求項 1 7 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 8】

前記ポリエステル樹脂が、30 ~ 80 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 1 9】

前記ポリエステル樹脂が、40 ~ 70 のガラス転移温度を有する、請求項 1 8 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 2 0】

前記ポリエステル樹脂が、10,000 ~ 100,000 の平均分子量、2 ~ 10 mg KOH / g のヒドロキシル価、および 40 ~ 80 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 2 1】

前記ポリエステル樹脂が、15,000 ~ 36,000 の平均分子量、3 ~ 7 mg KOH / g のヒドロキシル価、および 42 ~ 75 のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 2 2】

エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーをさらに含む、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 2 3】

前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、前記ポリマー樹脂の総重量を基準にして、1重量% ~ 80重量%の量で存在する、請求項 2 2 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 2 4】

前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、前記ポリマー樹脂の総重量を基準にして、25重量% ~ 75重量%の量で存在する、請求項 2 2 に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 25】

前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、前記ポリマー樹脂の総重量を基準にして、5重量%～10重量%の量で存在する、請求項22に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 26】

前記エネルギー硬化性モノマーまたはオリゴマーが、ポリカーボネート骨格を含むアクリル化ポリウレタンである、請求項22～25のいずれか1項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 27】

前記ポリマー樹脂が、ビニル樹脂とポリウレタン樹脂とのブレンドである、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 28】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.5重量%～1.5重量%の量で存在し、前記ポリウレタン樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2重量%～1.5重量%の量で存在する、請求項27に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 29】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、2重量%～4.5重量%の量で存在し、前記ポリウレタン樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、7.5重量%～11.5重量%の量で存在する、請求項27に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 30】

前記ポリマー樹脂が、ポリエステル樹脂である、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 31】

前記ポリマー樹脂が、ビニル樹脂とポリエステル樹脂とのブレンドである、請求項1に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 32】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、1重量%～40重量%の量で存在し、前記ポリエステル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.5重量%～30重量%の量で存在する、請求項31に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 33】

前記ビニル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、8重量%～12重量%の量で存在し、前記ポリエステル樹脂が前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、1重量%～5重量%の量で存在する、請求項31に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 34】

前記ポリエステル樹脂が、非晶質直鎖ポリエステルである、請求項30～33のいずれか1項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 35】

1種または複数の溶媒、分散剤、界面活性剤、その他のレオロジー特性調節剤、光開始剤、アミン相乗剤、安定剤、脱泡剤、脱気剤、ワックス、着色剤、または光学的光沢剤をさらに含む、請求項1～34のいずれか1項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 36】

前記分散剤が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.1重量%～6重量%の量で存在する、請求項35に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 37】

前記分散剤が、前記インクまたはコーティングの総重量を基準にして、0.25重量%～3重量%の量で存在する、請求項35に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 38】

溶媒系、水系、エネルギー硬化性、ハイブリッド溶媒系/エネルギー硬化性、またはハイブリッド水/エネルギー硬化性導電性インクである、請求項 1 ~ 37 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 39】

フレキソ印刷、リソグラフィー、ゼログラフィー、グラビア、スクリーン印刷、インクジェット印刷、パッド印刷、またはスタンピング法に好適する請求項 1 ~ 38 のいずれか 1 項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項 40】

積層印刷アレイを含む熱成形可能なプリントエレクトロニクスデバイスであって、前記積層印刷アレイの 1 つの印刷層が、請求項 1 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の熱成形可能な導電性インクまたはコーティングである、エレクトロニクスデバイス。

【請求項 41】

前記熱成形可能な導電性インクまたはコーティングの印刷層が、下層の印刷されたグラフィック層、および後続して印刷される機能層と適合性がある、請求項 40 に記載のエレクトロニクスデバイス。

【請求項 42】

前記後続して印刷される機能層が、絶縁層または誘電体層である、請求項 41 に記載のエレクトロニクスデバイス。

【請求項 43】

印刷積層アレイでの使用に適合性のある一連のインクまたはコーティングであって、請求項 1 ~ 39 のいずれか 1 項に記載のグラフィックインクまたはコーティング、導電性インクまたはコーティング、および誘電体コーティングの内の 1 種または複数を含む、一連のインクまたはコーティング。

【請求項 44】

- a) 前記グラフィックインクまたはコーティングが、ポリカーボネート骨格を有するエネルギー硬化性アクリル化ポリウレタンを含み、
- b) 前記導電性インクまたはコーティングが、ポリエステル樹脂、または熱硬化性ポリウレタン樹脂と混合したビニル樹脂、およびポリカーボネート骨格を有するエネルギー硬化性アクリル化ポリウレタンを含み、
- c) 前記誘電体層が、ポリカーボネート骨格を有するエネルギー硬化性アクリル化ポリウレタンを含む、請求項 43 に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティング。

【請求項 45】

機能性エレクトロニクスデバイス、熱成形部品、または熱成形機能性エレクトロニクスデバイスを製造するために使用することができる、請求項 43 または 44 のいずれか 1 項に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティング。

【請求項 46】

請求項 43 ~ 45 のいずれか 1 項に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティングを使って形成されたプリントエレクトロニクスデバイス。

【請求項 47】

請求項 1 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の導電性インク、および 1 種または複数のグラフィック印刷インクまたはコーティング、および誘電性インクまたはコーティングを使って、複数機能層を印刷することにより形成されたプリントエレクトロニクスデバイスであって、1 つの層が溶媒系熱硬化性のインクまたはコーティングであり、および別の層がエネルギー硬化性インクまたはコーティングである、プリントエレクトロニクスデバイス。

【請求項 48】

請求項 1 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の導電性インク、および 1 種または複数のグラフィック印刷インクまたはコーティング、および誘電性インクまたはコーティングを使って、複数機能層を印刷することにより形成されたプリントエレクトロニクスデバイスで

あって、2つ以上の層がエネルギー硬化性インクまたはコーティングである、プリントエレクトロニクスデバイス。

【請求項49】

グラフィックインクの印刷可能層、および請求項1～39のいずれか1項に記載の導電性インクまたはコーティングの1つの層を含む熱成形可能なプリントエレクトロニクスデバイス。

【請求項50】

グラフィックインクの印刷可能層、請求項1～39のいずれか1項に記載の導電性インクまたはコーティング、および誘電体コーティングを含む熱成形可能なプリントエレクトロニクスデバイス。

【請求項51】

射出成形ステップを含む熱成形プロセスに適している、請求項1～39のいずれか1項に記載のインクまたはコーティング。

【請求項52】

射出成形ステップを含む熱成形プロセスに適している、請求項43～45のいずれか1項に記載の一連の適合性のあるインクまたはコーティング。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/052808
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01B 1/20 (2015.01) CPC - H01B 1/20 (2015.11) 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) IPC(8) - H01B 1/20, 1/22 (2015.01) CPC - H01B 1/20, 1/22 (2015.11)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 252/512, 514, 516; 428/323, 328; IPC(8) - H01B 1/20, 1/22; CPC - H01B 1/20, 1/22 (keyword delimited)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Scholar. Search terms used: Ink, coating, composition, vinyl, polyurethane, polyester, conductive, metal, powder, thermoformable, polymer, copolymer, resin, plasticizer, glass transition temperature, amorphous, linear		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,885,706 A (BERGMANN et al) 23 March 1999 (23.03.1999) entire document	1-11, 30
Y		12-25, 27-29, 31-34
Y	US 2014/0060504 A1 (FUKAO et al) 20 February 2014 (20.02.2014) entire document	12-15, 18-21, 27-29, 31-33
Y	US 2013/0260092 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 October 2013 (03.10.2013) entire document	16, 17, 22-25
Y	US 2014/0288262 A1 (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 25 September 2014 (25.09.2014) entire document	34
A	US 2010/0119789 A1 (GRANDE) 13 May 2010 (13.05.2010) entire document	1-25, 27-34
A	US 2014/0037941 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 06 February 2014 (06.02.2014) entire document	1-25, 27-34
A	US 6,069,214 A (MCCORMICK et al) 30 May 2000 (30.05.2000) entire document	1-25, 27-34
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 09 November 2015		Date of mailing of the international search report 15 DEC 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2015/052808
--

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 26, 35-50
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ジョン・ワトソン

アメリカ合衆国・ニュージャージー・08807・ブリッジウォーター・ファーマ・ロード・288

Fターム(参考) 4J038 CB001 CG001 DD001 DG001 KA12 KA20
 4J039 AD01 AD09 AE04 AE06 BA02 BA03 BA06 BB01 BD02 BD04
 BE12 BE22 BE27 CA06 CA07 EA04 EA23 GA02 GA03 GA04
 GA24
 5G301 DA03 DA05 DA06 DA18 DA53 DA59 DA60 DD01 DE01