(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 9 日(09.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/038566 A1

(51) 国際特許分類:
B05D 3/06 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 11/38* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074582

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 24 日(24.08.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-173846 2015 年 9 月 3 日(03.09.2015) JP

(71) 出願人: 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤　正樹(SATOU, Masaki). 鈴木　成寿(SUZUKI, Seiju). 杉田　修一(SUGITA, Shuichi).

(74) 代理人: 鷲田　公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿１－２３－７　新宿ファーストウェスト８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/038566 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING CURED FILM

(54) 発明の名称 : 硬化膜の製造方法

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a method for producing a cured film having very good internal curability by irradiating an ink composition containing a bisacylphosphine oxide as a photopolymerization initiator with light from an LED light source. A long-wavelength light irradiation step for irradiating a coating film of an ink composition containing a polymerizable monomer and a bisacylphosphine oxide with light having a maximum peak wavelength of 390-440 nm from an LED light source is carried out in the method for producing a cured film.

(57) 要約: 本発明は、光重合開始剤としてビスアシルホスフィンオキサイドを含むインキ組成物にＬＥＤ光源から光を照射して、内部硬化性が非常に優れた硬化膜を製造する方法に関する。硬化膜の製造方法において、重合性モノマーと、ビスアシルホスフィンオキサイドと、を含むインキ組成物の塗膜に、最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下である光をＬＥＤ光源から照射する長波長光照射工程を行う。

明　細　書

発明の名称 ： 硬化膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、インキ組成物を硬化して得られる硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、各種塗料やインキ等を用いて、金属板やめっき鋼板等の表面に樹脂被覆膜を形成する表面処理が行われている。表面処理の主な目的は、電気絶縁性や耐食性を付与したり、成形加工性や意匠性を高めること等にある（例えば、特許文献１）。また、ボトル等の合成樹脂基材上に、各種塗料やインキを印刷し、樹脂被覆膜を形成することも一般的に行われている。

[0003] 金属板やめっき鋼板、合成樹脂基材等に樹脂被覆膜を形成する方法の例として、スクリーン印刷法、平板印刷法、フレキソ印刷法、ＵＶ硬化型インクジェット印刷法等が挙げられる。中でもＵＶ硬化型インクジェット印刷法は版が不要であり、小ロット生産に適用可能である。さらにコスト面でも有用性が高い。また、ＵＶ硬化型のインキ組成物は、有機溶剤を含有しなくともよく、ＶＯＣ（揮発性有機化合物）の排出量低減との観点でも優れている。

[0004] ＵＶ硬化型インクジェット印刷法では、印刷装置からインキ組成物を吐出した直後にＵＶ照射し、インキ滴を硬化させる。そして、インキ組成物を繰返し塗布した場合には、基材上に、インキ滴が重なりあった厚膜の硬化膜が形成される。このような硬化膜（厚膜）の強度を十分に高めるためには、硬化膜（厚膜）の表面硬化性と内部硬化性との両方を高めることが必要である。また、硬化膜を、電子回路基板の保護膜等とする場合、曲げ加工しても剥離しない程度に基材と硬化膜との密着性を高める必要がある。さらに、このような用途では、耐傷付き性、耐磨耗性が要求されることもあり、これらを向上させるためには、硬化膜の表面硬化性をさらに高める必要がある。

[0005] ここで、ＵＶ硬化型のインキ組成物の硬化性を高めること等を目的として、光重合開始剤を２種類以上組み合わせたり、光開始助剤を添加すること等

が検討されている。例えば、特許文献１～３には、光重合開始剤として、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン（α－アミノケトン系開始剤、商品名「イルガキュア９０７」、ＢＡＳＦ社製）とイソプチルチオキサントンとを併用したインキ組成物が提案されている。また、光開始助剤としてアミンを添加したインキ組成物も提案されている（特許文献４及び５）。また、α－ヒドロキシケトン系開始剤とアシルフォスフィンオキサイド系開始剤とを併用したインキ組成物（特許文献６）や、α－アミノケトン系開始剤とアシルフォスフィンオキサイド系開始剤とを併用したインキ組成物（特許文献７及び８）も提案されている。さらに、表面硬化性の良好な光重合開始剤と、内部硬化性の良好な光重合開始剤とを併用することも検討されており、例えば、２種類のα－ヒドロキシケトン系開始剤と、アシルフォスフィンオキサイド系開始剤とを併用したインキ組成物（特許文献９）も提案されている。

[0006] 近年、上記のようなＵＶ硬化型のインキ組成物を硬化させるための光源に、紫外線発光ダイオード（以下、「紫外線ＬＥＤ」とも称する）を適用することが検討されており、紫外線ＬＥＤを備えたインクジェットプリンタも開発されている（例えば、特許文献１０）。紫外線ＬＥＤは、従来の光源より消費電力が少なく、かつ高出力化も可能であるとの利点がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００１－２０７０９８号公報

特許文献2：特開２００２－１８７３４３号公報

特許文献3：特開２００４－１８６５６号公報

特許文献4：特開２００１－２８８３８７号公報

特許文献5：特開２００３－２５７０７号公報

特許文献6：特表２００１－５２５４７９号公報

特許文献7：特開２００２－２４１６４７号公報

特許文献8：特開２００６－１３７１８３号公報

特許文献9：特開２００６－２８２７５６号公報

特許文献10：特開２００４－１８８９２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来、ＵＶ硬化型のインキ組成物を硬化させるために用いられてきた高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等は、主に波長２５０ｎｍ～６００ｎｍの光を照射可能であり、広い発光波長域を有していた。そのため、これらの光源からの光によって、種々の光重合開始剤を活性化させることが可能であった。

[0009] これに対し、ＬＥＤ光源は、単一の発光ピーク波長を有し、かつ発光波長域が極めて狭い（半値幅で±５～１０ｎｍ）。また、ＬＥＤ光源では、波長３５０ｎｍ以下の短波長紫外線の照射が困難である。したがって、ＬＥＤ光源の発光ピーク波長と、光重合開始剤の吸収波長とを十分に適合させる必要があった。つまり、これらの組み合わせ次第では、光重合開始剤を十分に活性化させることができず、インキ組成物の硬化性を高めることが難しかった。

[0010] ここで、ビスアシルホスフィンオキサイドは、波長３５６ｎｍ近傍の光の吸収が大きいこと、光照射によって活性化されてインキ組成物の内部硬化性に寄与すること、が知られている。しかしながら、ビスアシルホスフィンオキサイドを含むインキ組成物に、ＬＥＤ光源から波長３５６ｎｍ近傍の光を照射しても、インキ組成物の内部硬化性が高まり難い、との課題があった。

[0011] このような状況を鑑み、本発明は、光重合開始剤としてビスアシルホスフィンオキサイドを含むインキ組成物にＬＥＤ光源から光を照射して硬化膜を製造する方法に関し、内部硬化性が非常に優れた硬化膜を製造する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明によれば、以下の硬化膜の製造方法が提供される。

［１］重合性モノマーと、ビスアシルホスフィンオキサイドと、を含むイ

ンキ組成物の塗膜に、最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下である光を第一ＬＥＤ光源から照射する長波長光照射工程を含む、硬化膜の製造方法。

[0013] ［２］前記第一ＬＥＤ光源の最大照度は、５００～４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}である、［１］に記載の硬化膜の製造方法。

［３］前記インキ組成物をインクジェット装置で塗布する工程をさらに含む、［１］または［２］に記載の硬化膜の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法で得られる硬化膜は、内部硬化性が非常に良好である。したがって、本発明の製造方法によれば、例えば高精細で意匠性に優れた樹脂被覆膜を有する金属化粧板や、電子回路基板、各種樹脂基板等が得られる。また、本発明の製造方法で製造される硬化膜は、各種エッチング用のレジストとすることができ、当該硬化膜を用いることにより、金属板等の成形加工性を高めることができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の硬化膜の製造方法は、重合性モノマーと、ビスアシルホスフィンオキサイドと、を含むインキ組成物の硬化膜を製造する方法である。前述のように、ビスアシルホスフィンオキサイドは、波長３５６ｎｍ近傍の光の吸収が大きく、光照射によって活性化されてインキ組成物の内部硬化性に寄与することが知られている。したがって、従来、ビスアシルホスフィンオキサイドを含むＵＶ硬化型インキには、波長３５６ｎｍ近傍の光を含む波長を照射し、樹脂被覆膜を形成することが一般的であった。

[0016] しかしながら、本発明者らが鋭意研究したところ、ビスアシルホスフィンオキサイドを含むインキ組成物は、波長３５６ｎｍ近傍に最大ピーク波長を有する光をＬＥＤ光源から照射しても、内部硬化性が十分に高まり難いことを見出した。また合わせて、波長３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下に最大ピーク波長を有する光をＬＥＤ光源から照射した場合に、インキ組成物の内部硬化性が著しく良好になることを見出した。なお、「最大ピーク波長」とは、

光を分光光度計にて分析した際に、強度が最大となる波長をいう。

[0017] 波長３９０ｎｍ以上に最大ピーク波長を有する光を照射したときに、インキ組成物の内部硬化性が高まる理由は以下のように推察される。ビスアシルホスフィンオキサイドには、ＣＯ－ＰＯ結合が２つ含まれ、光反応によって、このＣＯ－ＰＯ結合が開裂する。この開裂によって生じるラジカルには、複数の種類があり、照射する光の波長によって、生成しやすいラジカルの種類が異なる。そして、波長３９０ｎｍ以上の光を照射した場合に生じるラジカルの反応性が特に高く、硬化膜の内部硬化性に大きく寄与すると推察される。また、ビスアシルホスフィンオキサイドに光を照射すると、Ｐ－Ｏ結合が開裂し、共役系が切れるため、光がインキ組成物の塗膜内部まで透過しやすくなる（フォトブリーチング効果）。ただし、波長３９０ｎｍ未満の光の照射により発生するラジカルは、生成したラジカルどうしが再結合しやすいため、十分なフォトブリーチング効果が得られ難い。これに対し、波長３９０ｎｍ以上の光を照射して発生するラジカルでは、このような再結合が生じ難いため、十分なフォトブリーチング効果が十分に得られ、硬化膜の内部硬化性が高まると推察される。

[0018] このような知見を鑑み、本発明の硬化膜の製造方法では、ビスアシルホスフィンオキサイドを含むインキ組成物の塗膜に、ＬＥＤ光源から最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下である光を照射する長波長光照射工程を行う。これにより、内部硬化性が非常に優れた硬化膜を得ることができ、例えば高精細で意匠性に優れた樹脂被覆膜を有する金属化粧板や、電子回路基板、各種樹脂基板等を作製することが可能となる。また、本発明の製造方法で製造される硬化膜は、各種エッチング用のレジストとすることもでき、当該硬化膜を用いることにより、金属板等の成形加工性を高めることができる。

[0019] 以下、まず本発明の製造方法に用いるインキ組成物について説明し、その後、当該インキ組成物を硬化させる方法を説明する。

[0020] １．インキ組成物

本発明の硬化膜の製造方法に用いるインキ組成物は、ビスアシルホスフィンオキサイドと、重合性モノマーと、を少なくとも含む。インキ組成物は、必要に応じて適宜他の成分を含んでもよく、例えばα－ヒドロキシケトン系開始剤や、他の成分を含んでもよい。

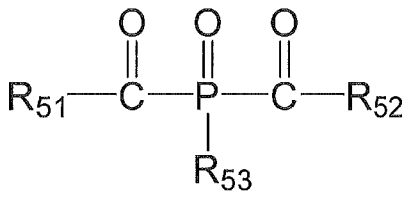
[0021] （１）ビスアシルホスフィンオキサイド

ビスアシルホスフィンオキサイドは、一般的な光重合開始剤と比較して、長波長側に吸収を有する化合物であり、インキ組成物の塗膜の内部硬化性に寄与する化合物である。インキ組成物が、ビスアシルホスフィンオキサイド系開始剤を含むと、インキ滴が重なり合って形成される硬化膜の内部硬化性が良好になる。

[0022] インキ組成物は、ビスアシルホスフィンオキサイドを、２～１０質量％含むことが好ましく、４～８質量％含むことがより好ましい。インキ組成物が、ビスアシルホスフィンオキサイドを上記範囲含むと、硬化膜の内部硬化性が高まりやすくなる。

[0023] ビスアシルホスフィンオキサイドの構造は特に制限されず、公知のビスアシルホスフィンオキサイドを適用できる。ビスアシルホスフィンオキサイドの具体例には、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物が含まれる。インキ組成物は、ビスアシルホスフィンオキサイドを一種のみ含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0024] [化1]



（１）

一般式（１）において、R_{51}～R_{53}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、または置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を表す。

[0025] R_{51}～R_{53}でありうる脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいず

れの構造を有していてもよいが、直鎖状または分岐状の炭化水素基であることが好ましい。脂肪族炭化水素基の具体例には、炭素数が１～２０の直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基；炭素数が２～２０の直鎖状、分岐状、または環状のアルケニル基；炭素数が２～２０の直鎖状、分岐状、または環状のアルキニル基；等が含まれる。これらの中でも、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

[0026] 一方、R_{51}～R_{53}でありうる芳香族炭化水素基の具体例には、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数が６～１８のアリール基；ナフチル基等の縮合環基；が含まれる。

[0027] また、上記炭化水素基または芳香族炭化水素基の置換基の例には、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）等が含まれる。

[0028] 上記一般式（１）で表される構造を有するビスアシルホスフィンオキサイドの具体例には、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメチルベンゾイル）－エチルホスフィンオキサイドなどが含まれる。これらの中でも特に、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイドが入手容易性、コスト等の観点から好ましい。

[0029] （２）重合性モノマー

重合性モノマーは、重合可能な基を含む化合物であれば特に制限されず、例えばエチレン性二重結合基を有する化合物等とすることができる。重合性モノマーの種類は特に制限されず、公知の紫外線硬化型インキ組成物が含む単官能性モノマーや多官能性モノマー等であってもよい。インキ組成物は、重合性モノマーを一種のみ含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0030] インキ組成物は、重合性モノマーを、６０～９０質量％含むことが好ましく、７０～８５質量％含むことがより好ましい。インキ組成物が、重合性モノマーを上記範囲含むと、硬化膜と基材との密着性が高まり、硬化膜の強度

が高まる。

[0031] ここで、本発明で製造する硬化膜を、金属板やめっき鋼板等からなる基材の表面に形成する場合、硬化膜には、金属との密着性が高いことが求められる。そこでこのような場合には、重合性モノマーとして、重合性リン酸エステル化合物、多官能性モノマー、単官能性モノマー、及び重合性カルボン酸化合物を含むことが好ましい。インキ組成物が、これらの重合性モノマーを含むと、インキ組成物から得られる硬化膜と金属との密着性が高まりやすくなる。以下、これらの重合性モノマーについて説明するが、インキ組成物が含む重合性モノマーはこれらに限定されない。

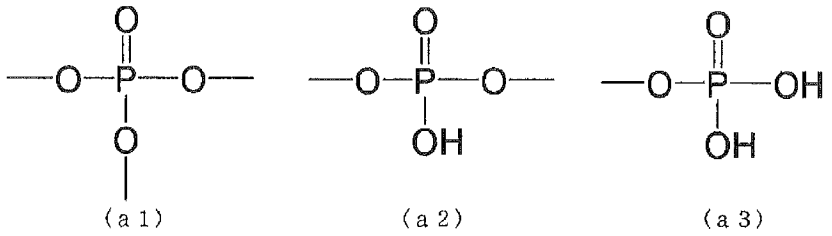
[0032] （２－１）重合性リン酸エステル化合物

重合性リン酸エステル化合物は、分子内にリン酸エステル基とエチレン性二重結合基を有する化合物である。インキ組成物が重合性リン酸エステル化合物を含むと、得られる硬化膜と金属との密着性が非常に高まる。

[0033] 重合性リン酸エステル化合物が含む「リン酸エステル基」とは、下記式（ａ１）～（ａ３）のいずれかで表される基をいう。重合性リン酸エステル化合物が含むリン酸エステル基としては、式（ａ２）または（ａ３）で表される基、いわゆる酸性リン酸エステル基が好ましい。これらの基は、水酸基を有し、金属表面に存在する水酸基と縮合反応する。したがって、重合性リン酸エステル化合物がこれらの基を有すると、硬化膜と金属との密着性が特に高まりやすくなる。ここで、硬化膜と金属との密着性を非常に高めたい場合には、式（ａ３）で表される基を有する重合性リン酸エステル化合物を選択することが好ましい。一方で、インキ組成物の粘度を低くしたい場合には、式（ａ２）で表される基を有する重合性リン酸エステル化合物を選択することが好ましい。なお、硬化膜の形成後、必要に応じて金属から硬化膜をアルカリ剥離する用途では、これらのリン酸エステル基が硬化膜のアルカリ剥離性を向上させる機能も担う。

[0034]

[化2]



(a1) (a2) (a3)

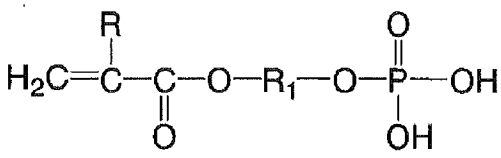
[0035] 一方、重合性リン酸エステル化合物が含む「エチレン性二重結合基」とは、エチレンから水素原子を１つ引き抜いた基をいう。このとき、エチレンは置換基を有していてもよく、エチレン性二重結合基の例には、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、及びビニリデン基が含まれる。中でも、入手が容易であることからエチレン性二重結合基は、（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。（メタ）アクリロイル基とは、メタアクリロイル基またはアクリロイル基を意味する。

[0036] （メタ）アクリロイル基を有する重合性リン酸エステル化合物は、「分子内に（メタ）アクリロイル基及び水酸基を有する化合物」と「リン酸」とをエステル化反応させることにより得られる。「分子内に（メタ）アクリロイル基及び水酸基を有する化合物」の例には、２－ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコール（メタ）アクリレート等の（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート等が含まれる。

[0037] 「分子内に（メタ）アクリロイル基及び水酸基を有する化合物」と「リン酸」とをエステル化反応させて得られる重合性リン酸エステル化合物の具体例には、下記一般式（Ａ１）～（Ａ４）で表される化合物が含まれる。これらの化合物は、いずれも金属との密着性やアルカリ剥離性が優れ、さらに入

手が容易である。

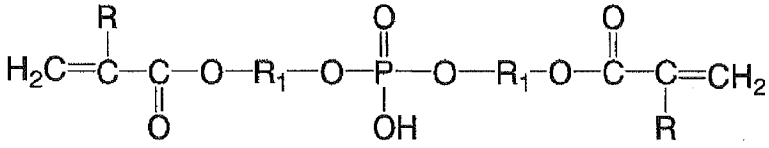
[0038] [化3]



(A1)

[0039] 一般式（Ａ１）において、Ｒは水素原子またはメチル基を表し、R_1は炭素数が１～４のアルキレン基を表す。インキ組成物の粘度が低くなるとの観点から、Ｒはメチル基であることが特に好ましい。R_1は、硬化膜と金属との密着性が高まり、さらにアルカリ剥離性も良好になるとの観点から、エチレン基であることが特に好ましい。R_1がエチレン基である化合物は、２－（メタ）アクリロイロキシエチルアシッドホスフェートまたはリン酸２－（メタ）アクリロイロキシエチルとも呼ばれる。

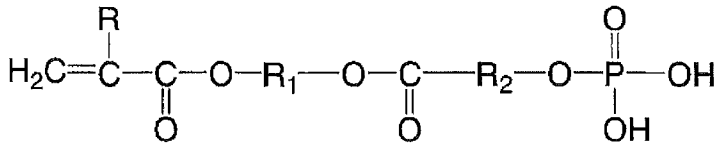
[0040] [化4]



(A2)

[0041] 一般式（Ａ２）において、Ｒはそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、R_1はそれぞれ独立に炭素数が１～４のアルキレン基を表す。一分子中に含まれる２つのＲ、及びR_1は、同一であってもよく、異なっていてもよい。式（Ａ２）で表される化合物において、インキ組成物の粘度が低くなるとの観点から、Ｒはメチル基であることが特に好ましい。また、硬化膜と金属との密着性が高まり、さらにアルカリ剥離性も良好になるとの観点から、R_1はエチレン基であることが特に好ましい。R_1がエチレン基である化合物は、ジ｛２－（メタ）アクリロイロキシエチル｝アシッドホスフェートまたはリン酸ジ２－（メタ）アクリロイロキシエチルとも呼ばれる。

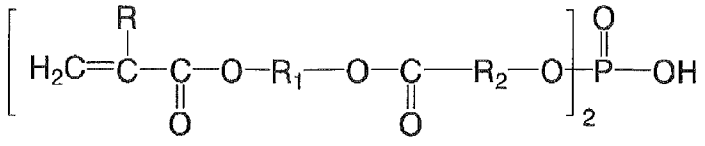
[0042] [化5]



(A3)

[0043] 一般式（Ａ３）において、Ｒはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R_1は炭素数が１～４のアルキレン基を表し、R_2は炭素数が１～１０のアルキレン基を表す。式（Ａ３）で表される化合物において、インキ組成物の粘度が低くなるとの観点から、Ｒはメチル基であることが特に好ましい。また、硬化膜と金属との密着性が高まり、さらにアルカリ剥離性も良好になるとの観点から、R_1は好ましくはエチレン基であり、R_2は好ましくはペンテン基である。

[0044] [化6]



(A4)

[0045] 一般式（Ａ４）において、Ｒはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R_1はそれぞれ独立に炭素数が１～４のアルキレン基を表し、R_2はそれぞれ独立に炭素数が１～１０のアルキレン基を表す。一分子中に含まれる複数のＲ、R_1、及びR_2は、それぞれ同一であってもよく、異なっていてもよい。式（Ａ４）で表される化合物において、インキ組成物の粘度が低くなるとの観点から、Ｒはメチル基であることが特に好ましい。また、硬化膜と金属との密着性が高まり、さらにアルカリ剥離性も良好になるとの観点から、R_1は好ましくはエチレン基であり、R_2は好ましくはペンテン基である。

[0046] インキ組成物は、上記重合性リン酸エステル化合物を、重合性モノマー中に０．５～１３質量％含むことが好ましく、１～１３質量％含むことがより好ましい。重合性リン酸エステル化合物の含有量が、０．５質量％未満であ

ると、インキ組成物の硬化膜の金属との密着性が十分に高まらないことがある。また、前記含有量が１３質量％を超えると、硬化膜に耐エッチング液性が要求される場合に、耐エッチング液性が十分でなくなる場合がある。

[0047] （２－２）多官能性モノマー

多官能性モノマーとしては、分子内に２個以上のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基を有さない化合物が挙げられる。多官能性モノマーの構造は特に制限されないが、多官能性モノマー全体のエチレン性二重結合基量が４×１０$^{-3}$～８×０$^{-3}$ｍｏｌ／ｇであることが好ましい。多官能性モノマー全体のエチレン性二重結合基量が上記範囲であると、硬化膜としたときに、金属板等との密着性が高まりやすい。また硬化膜に、耐エッチング液性やアルカリ剥離性が要求される場合に、これらの特性も良好になりやすい。「エチレン性二重結合基量」とは、一分子が含むエチレン性二重結合基量／分子量で定義され、その単位はｍｏｌ／ｇである。

[0048] 多官能性モノマー全体のエチレン性二重結合基量を上記範囲に収めるため、インキ組成物は、エチレン性二重結合基量が４×１０$^{-3}$～８×０$^{-3}$ｍｏｌ／ｇである多官能性モノマー（以下、「特定多官能性モノマー」とも称する）のみを含んでもよい。また、インキ組成物は、エチレン性二重結合基量が前記範囲にない多官能性モノマーを含んでもよく、多官能性モノマーを二種類以上組み合わせることで、多官能性モノマー全体のエチレン性二重結合基量を上記範囲に収めてもよい。

[0049] 二種類以上の多官能性モノマーを組み合わせる場合、多官能性モノマー全体のエチレン性二重結合基量は、次のように求められる。例えば、次のモノマーｘ、ｙ、及びｚを多官能性モノマーとして用いる場合、エチレン性二重結合基量は、式（１）で求められる。

モノマーｘ：エチレン性二重結合基数Ｎｘ（個）、分子量Ｍｘ（ｇ／ｍｏｌ）、配合比率ｘ（質量％）

モノマーｙ：エチレン性二重結合基数Ｎｙ（個）、分子量Ｍｙ（ｇ／ｍｏｌ）、配合比率ｙ（質量％）

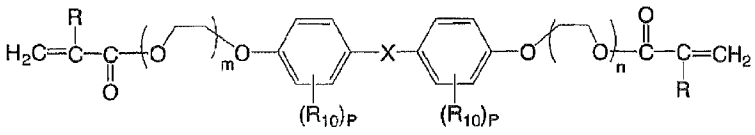
モノマーｚ：エチレン性二重結合基数Ｎｚ（個）、分子量Ｍｚ（ｇ／ｍｏｌ）、配合比率ｚ（質量％）

硬化性樹脂のエチレン性二重結合基量＝（Ｎｘ）／（Ｍｘ）×ｘ／１００＋（Ｎｙ）／（Ｍｙ）×ｙ／１００＋（Ｎｚ）／（Ｍｚ）×ｚ／１００

・・・（１）

[0050] 多官能性モノマーは、分子内にエチレン性二重結合基を２～６個含有する公知の化合物等でありうるが、一般式（Ｂ１）または（Ｂ２）で表される化合物であることが特に好ましい。

[0051] [化7]

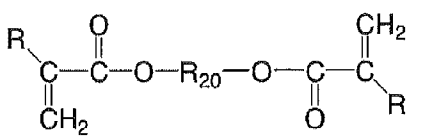


（Ｂ１）

[0052] 一般式（Ｂ１）において、Ｒはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。R_{10}はそれぞれ独立に、炭素数が１～５のアルキル基を表す。Ｐはベンゼン環に置換するR_{10}の数を示し、０～４の整数である。Ｘは、単結合、メチレン基、イソプロピリデン基を表すし、ｎとｍはそれぞれ０～６の数を表す。

[0053] 上記一般式（Ｂ１）で表される化合物は、エチレングリコール変性ビスフェノールの（メタ）アクリレートとして入手が可能である。また、ビスフェノールをエチレングリコールで変性した化合物と、アクリル酸とを反応させても得られる。上記一般式（Ｂ１）におけるｎ＋ｍは、３～５であることが好ましく、４であることがより好ましい。

[0054] [化8]



（Ｂ２）

[0055] 一般式（Ｂ２）中、Ｒはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R_{20}は炭素数が３～９のアルキレン基を表す。アルキレン基は、その異性体も含み、R_{20}は、好ましくはヘキシル基やペンチル基である。

[0056] インキ組成物は、多官能性モノマーを、重合性モノマー中に１０～７５質量％含むことが好ましく、より好ましくは５５～６５質量％である。重合性モノマーを１０質量％以上含むと、得られる硬化膜の架橋密度が十分に高まり、硬化膜の強度が向上する。一方、重合性モノマーの量が７５質量％以下であれば、硬化膜に耐エッチング耐性や、アルカリ剥離性等が要求される場合において、これらの特性が良好になりやすい。

[0057] （２－３）単官能性モノマー

単官能性モノマーは、分子内に１個のエチレン性二重結合基を有し、かつリン酸エステル基を有さないモノマーであれば特に制限されない。インキ組成物が、単官能性モノマーを含むと、インキ組成物の粘度が低くなりやすく、例えばインクジェット装置等から安定して吐出しやすくなる。

[0058] 単官能性モノマーの例には、２－フェノキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、２－エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、３－メトキシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メチルフェノキシエチルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート等が含まれる。これらの中でも、入手が容易であり、かつ重合しやすいとの観点から、分子内に（メタ）アクリロイル基を含む化合物が好ましい。インキ組成物は、単官能性モノマーを一種のみ含んでもよく、二種以上

含んでもよい。

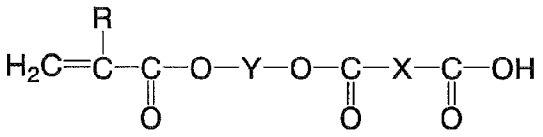
[0059] インキ組成物は、単官能性モノマーを、重合性モノマー中に１０～７５質量％含むことが好ましい。単官能性モノマーの量が１０質量％に満たないと、インキ組成物の粘度が高くなりやすい。一方、単官能性モノマーの量が７５質量％を超えると、得られる硬化膜の耐エッチング液性等が低下することがある。

[0060] （２－４）重合性カルボン酸化合物

重合性カルボン酸化合物は、分子内にカルボキシル基とエチレン性二重結合基を有する化合物である。インキ組成物が重合性カルボン酸化合物を含むと、重合性カルボン酸化合物のカルボキシル基と金属表面に存在する水酸基とが反応し、硬化膜と金属との密着性が非常に高まりやすくなる。また、インキ組成物の硬化膜に耐エッチング液性やアルカリ剥離性が要求される場合、これらの特性も高まりやすくなる。

[0061] 重合性カルボン酸化合物の例には、下記一般式（Ｃ）で表される構造を有する化合物が含まれる。

[化9]



（Ｃ）

一般式（Ｃ）において、Ｒは、水素原子またはメチル基を表し、Ｘは炭素数が１～３のアルキレン基を表し、Ｙは炭素数が２または３のアルキレン基を表す。

[0062] 一般式（Ｃ）において、Ｘでありうる炭素数が１～３のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、及びイソプロピリデン基が含まれる。Ｘは、好ましくはメチレン基またはエチレン基であり、特に好ましくはエチレン基である。

[0063] 当該重合性カルボン酸化合物において、Ｘがメチレン基である化合物はマ

ロン酸エステル化合物、Ｘがエチレン基である化合物は、コハク酸エステル化合物、Ｘがプロピレン基である化合物は、グルタル酸エステル化合物とも呼ばれる。

[0064] また、一般式（Ｃ）において、Ｙでありうる炭素数が２または３のアルキレン基の例には、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、及びイソプロピリデン基が含まれる。Ｙは、好ましくはエチレン基である。

[0065] 上記一般式（Ｃ）で表される重合性カルボン酸化合物の具体例には、２－アクリロイロキシエチルコハク酸、２－メタクリロイロキシエチルコハク酸、２－アクリロイロキシプロピルコハク酸、２－アクリロイロキシエチルマロン酸、及び２－アクリロイロキシエチルグルタル酸が含まれる。

[0066] 上記重合性カルボン酸化合物は、市販のものであってもよく、（ｉ）コハク酸等のジカルボン酸とエチレングリコール等のジオールとを反応させてモノエステルを合成し、(ii)当該モノエステルと、アクリル酸またはメタアクリル酸を反応させることにより合成したものであってもよい。

[0067] インキ組成物は、重合性カルボン酸化合物を、重合性モノマー中に１～１０質量％含むことが好ましい。重合性カルボン酸化合物を１質量％以上含むと、得られる硬化膜と金属との密着性が高まりやすい。また、重合性カルボン酸化合物を多量に含むと、インキ組成物の粘度が過度に高まることがあるが、重合性カルボン酸化合物の量が１０質量％以下であれば、インキ組成物の粘度が所望の範囲に収まりやすい。

[0068] （３）α－ヒドロキシケトン系開始剤

インキ組成物は、α－ヒドロキシケトン系開始剤をさらに含むことが好ましい。α－ヒドロキシケトン系開始剤は、光硬化型のインキ組成物の表面硬化性に寄与する光重合開始剤である。

[0069] 一般的に、インキ組成物を硬化させる際、表面硬化性が低いと、表面のインキ組成物が液だれして、印刷精度が低くなる。また特に、インキ組成物をインクジェット装置で吐出した場合には、インキ滴が微小になる。つまり、インキ組成物の単位質量あたりの表面積が、他の印刷法と比較して大きくな

る。そのため、インキ組成物の硬化時に酸素の影響による硬化不良（酸素阻害）が生じやすくなり、得られる硬化膜の表面硬化性が低下しやすくなる。これに対し、インキ組成物が、α－ヒドロキシケトン系開始剤を含むと、インキ滴毎の表面硬化性が良好となる。

[0070] インキ組成物が含むα－ヒドロキシケトン系開始剤の種類は特に制限されないが、α－ヒドロキシケトン系開始剤が、分子中にフェニル基を２つ以上含むと、他の成分と相容し難くなる傾向があり、さらにインキ組成物の粘度が高くなりやすくなる傾向がある。そこで、α－ヒドロキシケトン系開始剤が含むフェニル基の数は１以下であることが好ましい。

[0071] 分子中のフェニル基の数が１以下であるα－ヒドロキシケトン系開始剤の例には、２－ヒドキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトン等が含まれる。

[0072] インキ組成物は、α－ヒドロキシケトン系開始剤を、５～２０質量％含むことが好ましく、８～１６質量％含むことがより好ましい。インキ組成物が、α－ヒドロキシケトン系開始剤を上記範囲含むと、得られる硬化膜の表面硬化性が十分に高まる。

[0073] また、前述のビスアシルホスフィンオキサイドと、α－ヒドロキシケトン系開始剤との含有比は、ビスアシルホスフィンオキサイドの含有量（Ａ）／α－ヒドロキシケトン系開始剤の量（Ｂ）が２／１～１／３であることが好ましく、（Ａ）／（Ｂ）＝１／１～１／２であることがさらに好ましい。成分の含有比が上記範囲であると、硬化膜の表面硬化性と内部硬化性とが両立しやすくなる。

[0074] （４）その他の成分

インキ組成物は必要に応じて、上記以外の成分を含んでもよい。このような成分の例には、樹脂、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料等が含まれる。

[0075] また、インキ組成物は、用途に応じて適宜着色することができる。例えば硬化膜を金属の保護膜等とする場合には、インキ組成物を着色する必要は特にないが、ピンホールチェック等の印字品質の確認のために着色してもよい。その場合に使用する着色料は特に限定されないが、他の成分への分散が必要な顔料より、他の成分に溶解しやすい染料であることが好ましい。

[0076] また、インキ組成物は、実質的に溶剤を必要としないが、必要に応じて溶剤を含んでもよい。溶剤の例には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチルアルコール等のアルコール；その他公知の有機溶剤を含んでいてもよい。

[0077] （５）インキ組成物の物性

以下、上記インキ組成物の物性について説明する。

[0078] （５－１）粘度

上記インキ組成物の粘度は、インキ組成物を塗布する方法に応じて適宜選択されるが、インキ組成物をインクジェット装置で塗布する場合には、２５℃における粘度が３～５０ｍＰａ・ｓであることが好ましい。また、インクジェット装置のインク吐出温度（通常２５～８０℃）において、粘度が３～３５ｍＰａ・ｓであることが好ましく、７～２０ｍＰａ・ｓであることがより好ましい。粘度が上記範囲であると、インクジェット装置によって、インキ組成物を安定して吐出することができる。なお、２５℃における粘度が３ｍＰａ・ｓ未満であると、１０～５０ｋＨｚの高周波数のピエゾ型インクジェットヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められることがある。一方、２５℃での粘度が、５０ｍＰａ・ｓを超えると、加熱装置をインクジェットのヘッドに配置したとしても、吐出が不安定となることがある。インキ組成物の粘度は、重合性モノマーの量（特に重合性リン酸エステル化合物や重合性カルボン酸化合物の量）等によって調整される。インキ組成物の粘度は、コーンプレート型粘度計により測定する。またこのときの測定条件は、せ

ん断速度２３０（１／ｓ）、回転数：６０ｒｐｍとする。

[0079] （５－２）表面張力

インキ組成物の表面張力は、インキ組成物の各種塗布装置からの吐出性と、得られる硬化膜の印刷精度に影響することから、表面張力が２０～４０ｍＮ／ｍであることが好ましい。インキ組成物の表面張力は、各種の界面活性剤の添加等によって調整される。表面張力は、公知の方法、例えば、懸滴法やリング法により測定されるが、プレート法にて測定することが好ましい。表面張力は、例えば、協和界面科学株式会社製　ＣＢＶＰ－Ｚ型等を用いて測定できる。

[0080] （６）インキ組成物の製造方法

インキ組成物は、混合機、分散機、撹拌機を用いて各成分を分散または溶解して製造することができる。混合機、分散機、撹拌機の例には、プロペラ型撹拌機や、ディゾルバー、ホモミキサー、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ニーダー、ラインミキサー、プロペラ型撹拌機、ピストン型高圧乳化機、ホモミキサー、超音波式乳化分散機、加圧ノズル式乳化機、高速回転高せん断型撹拌分散機、コロイドミル、メディア型分散機等が含まれる。メディア型分散機とは、ガラスビーズやスチールボール等の媒体を使用して粉砕や分散等を行う装置である。その例には、サンドグラインダーや、アジテーターミル、ボールミル、アトライター等が含まれる。これらの装置は２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、混合機、分散機、及び撹拌機は組み合わせて使用することもできる。インキ組成物は、孔径３μｍ以下、さらには１μｍ以下のフィルターにて濾過されることが好ましい。

[0081] ２．硬化膜の製造方法

本発明の硬化膜の製造方法は、上述のインキ組成物の塗膜を硬化させて、硬化膜を製造する方法であり、最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下である光（以下、「長波長光」とも称する）を第一ＬＥＤ光源から照射する長波長光照射工程を少なくとも含む。

[0082] 本発明の硬化膜の製造方法には、インキ組成物の塗膜を形成する工程や、

長波長光とは異なる最大ピーク波長を有する光を他のＬＥＤ光源から照射する工程をさらに含んでもよい。特に、インキ組成物がα－ヒドロキシケトン系開始剤を含む場合、最大ピーク波長が３６０ｎｍ以上３７０ｎｍ以下である光を第二ＬＥＤ光源から照射する短波長光照射工程を行うことが好ましい。短波長光照射工程を行うと、α－ヒドロキシケトン系開始剤が十分に活性化されて、インキ組成物の塗膜の表面硬化性が高まる。

[0083] ここで、長波長光照射工程及び短波長光照射工程を行う場合、これらの順序は特に制限されないが、長波長光照射工程を、短波長光照射工程と同時、または短波長光照射工程より前に行うことが好ましい。長波長光照射工程によりインキ組成物の塗布膜（インキ滴）の内部を硬化させてから、短波長光照射工程によりインキ組成物の表面を硬化させることで、インキ滴表面のインキ組成物が液だれし難くなり、硬化膜の印刷精度が高まりやすくなる。

[0084] また、長波長光照射工程から短波長光照射工程までの間隔は０．２秒以内であることが好ましく、より好ましくは０．１秒以内であり、特に好ましくは０．０５秒以内である。上記間隔が０．２秒以内であると、長波長光照射工程後に液だれがさらに生じ難くなる。本発明の硬化膜の製造方法では、長波長光照射工程及び短波長光照射工程を同時に行うことが最も好ましい。ここで、長波長光照射工程及び短波長光照射工程は、通常、インキ組成物の塗布膜と第一ＬＥＤ光源及び第二ＬＥＤ光源とを相対的に移動させて行う。そして、「インキ組成物の塗膜に対する光の照射」は、各ＬＥＤ光源が発するエネルギー線のスポットの一端に、インキ組成物の塗布膜（インキ滴）の一端が、初めて到達した瞬間から行われるといえる。したがって、「長波長光照射工程から短波長光照射工程までの間隔」とは、「第一ＬＥＤ光源が発するエネルギー線のスポットの一端に、インキ組成物の塗布膜（インキ滴）の一端が初めて到達する時点から、第二ＬＥＤ光源が発するエネルギー線のスポットの一端に、インキ組成物の塗布膜（インキ滴）の一端が初めて到達する時点までの長さ（時間）」とする。

[0085] なお、本発明の硬化膜の製造方法で製造する硬化膜（樹脂被覆膜）の総膜

厚は、２～４０μｍであることが好ましい。前記膜厚が２μｍ未満であると、硬化膜の耐磨耗性及び耐傷付き性を十分に高めることが難しい。また、硬化膜を絶縁用の膜とする場合、十分な絶縁性を確保できない場合がある。逆に前記膜厚が４０μｍを超えると、硬化膜の印刷精度が低下することがある。

[0086] 以下、本発明の硬化膜の製造方法に含まれる、塗膜の形成工程、長波長光照射工程、及び短波長光照射工程について説明する。

[0087] （１）塗膜の形成工程

インキ組成物を各種方法により基材上に塗布し、インキ組成物の塗膜を形成する。インキ組成物を塗布する基材は特に制限されず、樹脂製の基材であってもよく、金属板またはめっき鋼板等であってもよい。

[0088] 樹脂製の基材は、公知の樹脂基材を用途に合わせて適宜選択することができる。当該基材を構成する樹脂の例には、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等が含まれる。また、樹脂製の基材の表面は、インキ組成物の硬化膜の密着性を高めるため、コロナ処理やプラズマ処理されていてもよい。

[0089] 金属板は、公知の金属からなる基材を用途に合わせて適宜選択することができる。金属板を構成する金属の例には、ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６等のオーステナイト系ステンレス鋼；ＳＵＳ４３０、ＳＵＳ４４４等のフェライト系ステンレス鋼；が含まれる。また、機械的強度が要求される用途では、金属板を構成する金属は、オーステナイト系やフェライト系ステンレス鋼を冷間圧延で加工硬化した材料；ＳＵＳ４１０、ＳＵＳ４２０系等のマルテンサイト系ステンレス鋼；ＳＵＳ６３１等の析出強化型ステンレス鋼；等であることが好ましい。また、金属板を構成する金属の例には、ステンレス鋼板以外の、銅、炭素鋼、鉄－ニッケル系合金等も含まれる。

[0090] また、めっき鋼板とは、各種基材の表面の少なくとも一部をめっきで被覆

した基材をいう。めっき鋼板におけるめっきの種類は特に制限されず、亜鉛、アルミニウム、コバルト、錫及びニッケル等から選ばれる１種の金属元素からなるめっき、またはこれらの２種以上の金属元素からなるめっき等とすることができる。またためっきは、前記金属元素と、異種金属元素や非金属元素とを組み合わせた合金めっきであってもよい。異種金属元素の例には、コバルト、モリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、鉛、アンチモン、錫、銅、カドミウム、ヒ素等が含まれる。また、非金属元素の例には、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機物が含まれる。さらに、めっきは、単層めっきであってもよく、複層めっきであってもよい。

[0091] また、インキ組成物の塗布方法、つまり塗膜の形成方法は、所望のパターン状にインキ組成物を塗布可能な方法であれば特に制限されず、スクリーン印刷法、平板印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法等、公知の方法を適用できる。これらの中でも、小ロット生産に適用可能であり、コスト面での有用性が高いとの観点から、インクジェット印刷法が好ましい。以下、インキ組成物を吐出するインクジェット装置や、そのときの印刷条件等を説明するが、インキ組成物の塗膜の形成方法は当該方法に制限されない。

[0092] インキ組成物を吐出するインクジェット装置は、インキ組成物供給手段、及び温度センサ、を含むことが好ましい。インキ組成物供給手段は、インキ組成物を充填するための元タンク、供給配管、インクジェットヘッドの手前に配置されたインク供給タンク、フィルター、及びピエゾ型のインクジェットヘッドを含むことが好ましい。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、１～１００ｐｌのマルチドットが好ましい。解像度は３２０×３２０～４０００×４０００ｄｐｉが好ましい。ｄｐｉとは２．５４ｃｍ当たりのドット数である。

[0093] インキ組成物の吐出は、インクジェットヘッド及びインキ組成物を３５～１００℃に加熱して行うことが好ましい。インキ組成物の温度変化による粘度の変化が、印刷精度に影響を与える。そのため、インキ組成物の温度を上

げながらその温度を一定に保つことが好ましい。インキ組成物の温度の制御幅は、設定温度に対して±５℃であることが好ましく、±２℃であることがより好ましく、±１℃であることが更に好ましい。

[0094] （２）長波長光照射工程

長波長光照射工程では、基材上に形成された塗膜に、最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下である光（長波長光）を第一ＬＥＤ光源から照射する。第一ＬＥＤ光源は、長波長光を照射可能な光源であれば特に制限されず、公知の光源を用いることができる。なお、塗膜の形成を、インクジェット装置を用いて行う場合、インキ滴の吐出後、すぐに上記波長の光を照射し、インキ滴（インキ組成物）を硬化させることが好ましい。

[0095] 長波長光の照射は、塗膜の形成、つまりインキ組成物が基材に付着してから、０．０１～２．０秒の間に行うことが好ましく、０．０１～１．０秒の間に行うことがより好ましい。照射タイミングをできるだけ早くすると、液だれが生じ難く、塗膜の印刷精度が高まる。

[0096] またこのとき、第一ＬＥＤ光源の最大照度は、５００～４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、より好ましくは８００～３５００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、特に好ましくは１５００～３０００ｍＷ／ｃｍ^{2}である。第一ＬＥＤ光源の最大照度が５００ｍＷ／ｃｍ^{2}未満であると、照度不足により、長波長光が硬化膜内部まで透過せず、内部硬化性を十分に高められないことがある。

[0097] 一般的には、インキ滴を硬化させるための照度が高ければ高いほど、インキ滴の硬化性が良好になる。しかしながら、本発明では、第一ＬＥＤ光源の最大照度が４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}を超えると、内部硬化性が低くなる傾向にある。前述のように、ビスアシルホスフィンオキサイドは、光を照射すると、Ｐ－Ｏ結合が開裂して共役系が切れ、光がインキ組成物の塗膜内部まで透過しやすくなる（フォトブリーチング効果）。ただし、第一ＬＥＤ光源の最大照度が４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}を超えると大量に開裂したラジカル同士が再結合しやすくなる。そして、ラジカルが失活すると同時に、ラジカル同士の再結合によって生成した化合物によってフォトブリーチング効果が低くなるため(

長波長光の透過率が低下)、十分な内部硬化性が得られなくなると推察される。

[0098] 本発明において、第一ＬＥＤ光源の「最大照度」とは、米国　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔａｔｉｏｎ　＆　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製の紫外線光量計　製品名ＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ ＩＩにて測定される、ＵＶＶセンサの値とする。このとき、紫外線光量計の計測センサ部とＬＥＤ光源底面との距離は１ｍｍとする。また、ＬＥＤ光源と計測センサ部との相対速度は５０ｍｍ／ｓｅｃとする。

[0099] （３）短波長光照射工程

短波長光照射工程では、塗膜の形成工程で、基材上に形成された塗膜に、最大ピーク波長が３６０ｎｍ以上３７０ｎｍ以下である光（以下、「短波長光」とも称する）を第二ＬＥＤ光源から照射する。第二ＬＥＤ光源は、短波長光を照射可能な光源であれば特に制限されず、公知の光源を用いることができる。また前述のように、短波長光の照射は、長波長光の照射後、または同時に行うことが好ましく、長波長光の照射から０．２秒以内に行うことが好ましい。

[0100] また、第二ＬＥＤ光源の最大照度は、２５００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、より好ましくは３５００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上である。第二ＬＥＤ光源の最大照度が高いほど、得られる硬化膜の表面硬化性が向上し、酸素阻害による液だれが生じ難くなる。

[0101] 本発明において、第二ＬＥＤ光源の「最大照度」とは米国　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔａｔｉｏｎ　＆　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製の紫外線光量計　製品名ＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ ＩＩにて測定される、ＵＶＡセンサの値とする。このとき、紫外線光量計の計測センサ部とＬＥＤ光源底面との距離は１ｍｍとする。また、ＬＥＤ光源と計測センサ部との相対速度は５０ｍｍ／ｓｅｃとする。

[0102] （４）その他の工程

本発明の硬化膜の製造方法では、長波長光照射及び短波長光照射工程後、

必要に応じて硬化膜に熱処理を行なってもよい。熱処理を行うと、硬化膜の内部応力緩和等の効果により密着性が向上する場合がある。

実施例

[0103] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されない。

[0104] １．インキ組成物の調製

表１に示す光重合開始剤以外の成分をホモミキサーに入れて、遮光下、ドライエア雰囲気、３５℃にて１時間攪拌した。その後、ホモミキサー内に光重合開始剤をさらに添加し、光重合開始剤が溶解するまで穏やかに攪拌した。

得られた混合物を、孔径２μｍのメンブランフィルターにて加圧濾過し、インキ組成物を得た。得られたインキ組成物の２５℃における粘度を、東機産業社製コーンプレート粘度計（ＴＶＥ－２２Ｌ）にて測定した。測定条件は、せん断速度２３０（１／ｓ）、回転数：６０ｒｐｍとした。粘度を表１に示す。

[0105] [表1]

成分		化合物名	インキ組成物
組成（質量%）	重合性リン酸エステル化合物	ｼﾞ(2-ﾒﾀｱｸﾘﾛｲﾛｷｼｴﾁﾙ)ｱｼｯﾄﾞﾎｽﾌｪｰﾄ	6.0
		2-ﾒﾀｱｸﾘﾛｲﾛｷｼｴﾁﾙｱｼｯﾄﾞﾎｽﾌｪｰﾄ	5.0
	多官能性モノマー	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞｱｸﾘﾚｰﾄ	10.0
	単官能性モノマー	ｼﾞﾒﾁﾙｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ	20.0
		ｲｿﾎﾞﾙﾆﾙｱｸﾘﾚｰﾄ	48.5
	重合性カルボン酸化合物	2-ｱｸﾘﾛｲﾛｷｼｴﾁﾙｺﾊｸ酸	5.5
	光重合開始剤	ｲﾙｶﾞｷｭｱ 819※1	5.0
物性	粘度(mPa･s)		22.5

※1 ﾋﾞｽ(2,4,6-ﾄﾘﾒﾁﾙﾍﾞﾝｿﾞｲﾙ)-ﾌｪﾆﾙﾌｫｽﾌｨﾝｵｷｻｲﾄﾞ

[0106] ２．塗膜の形成及び塗膜の硬化

［実施例１～１８、及び比較例１～６］

前述のインキ組成物を、ピエゾ型インクジェットヘッド（コニカミノルタ社製、ＫＭ１０２４ＳＨＢ、インク液滴量６ｐｌ）を搭載したインクジェットプリンタにて、ヘッド温度５０℃、解像度１，４４０ｄｐｉ、８パス印刷の条件で基材（ステンレス鋼板またはポリエステルフィルム）上に塗布した。具体的には、インキ組成物を、予めアルカリ脱脂した０．５ｍｍ厚みのステンレス鋼板（ＳＵＳ３０４　ＢＡ）の表面、またはフタムラ化学社製ポリエステルフィルム（品種ＦＥ２００１、２２番手）のコロナ処理面に吐出し、５ｃｍ×５ｃｍのベタ画像からなる塗膜を形成した。形成した塗膜の厚みはいずれも１６μｍであり、均一であった。

[0107] その後、当該塗膜に、インクジェットプリンタに装着したＬＥＤユニットから光を照射し、塗膜を硬化させた。ＬＥＤユニットは、英国　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製（Ｓｏｌｉｄｃｕｒｅ２（ＵＶ照射幅１２０ｍｍ））を使用し、ＬＥＤ照射ユニットはインクジェットヘッドの往復移動方向と直交する方向に並べて配置した。また、最大ピーク波長が３６５ｎｍ、３７５ｎｍ、３８５ｎｍ、３９５ｎｍ、または４０５ｎｍの５種類のモジュールを入れ替えることで、照射する光の波長を調整した。さらに、ＬＥＤ照射ユニットの最大照度を米国　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔａｔｉｏｎ　＆　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製の紫外線光量計（製品名ＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ ＩＩ）にて測定し、表２または表３に示す値となるよう、調整した。このとき、紫外線光量計の計測センサ部とＬＥＤ照射ユニット底面との距離は１ｍｍとした。また、ＬＥＤ照射ユニットと計測センサ部との相対速度は５０ｍｍ／ｓｅｃとした。なお、ＬＥＤユニットに最大ピーク波長が３６５ｎｍ、３７５ｎｍ、または３８５ｎｍであるモジュールを用いた場合には、紫外線光量計のＵＶＡセンサの値を最大照度とした。一方、ＬＥＤユニットに最大ピーク波長が３９５ｎｍ、または４０５ｎｍであるモジュールを用いた場合には、紫外線光量計のＵＶＶセンサの値を最大照度とした。各実施例及び比較例において、照射した光の波長及び

最大照度を表２及び表３に示す。

[0108] ３．評価

［硬化膜の内部硬化性の評価］

各実施例及び比較例で作製した硬化膜の内部硬化性を、ナノインデンテーション測定法による複合弾性率Ｅｒ（ＧＰａ）から評価した。具体的には、ＭＴＳ　Ｓｙｓｔｅｍｓ社製のＮａｎｏ　Ｉｎｄｅｎｔｅｒ　ＸＰを用いて、Ｂｅｒｋｏｖｉｃｈ（三角錐形）圧子で連続剛性測定（ＭＴＳ　Ｓｙｓｔｅｍｓ社の特許技術（米国特許第４，８４８，１４１号に記載の方法）に準拠して測定）した。そして、各測定位置における５回の値の平均値（複合弾性率）を求め、複合弾性率を以下の基準で評価した。△以上が、実用状問題ないレベルである。

◎：複合弾性率が３．０ＧＰａ以上

○：複合弾性率が２．７ＧＰａ以上３．０ＧＰａ未満

△：複合弾性率が２．０ＧＰａ以上２．７ＧＰａ未満

×：複合弾性率が２．０ＧＰａ未満

[0109]

[表2]

		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	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
印刷基材		SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム
照射光	最大ピーク波長(nm)	395				405							
	最大照度 (mW/c m^2)	2,500				500		1,000		1,700		3,800	
硬化膜の内部硬化性	複合弾性率 Er (GPa)	3.11	3.02	3.25	3.14	2.78	2.70	3.42	3.22	3.57	3.41	2.91	2.77
	評価	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○

[0110]

[表3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
印刷基材		SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム	SUS 304	PET フィルム
照射光	最大ピーク波長(nm)	365		375		385		405					
	最大照度 (mW/c m^2)	2,500						300		4,500		6,400	
硬化膜の内部硬化性	複合弾性率 Er (GPa)	0.95	0.81	1.95	1.78	1.98	1.81	2.21	2.09	2.68	2.55	2.31	2.19
	評価	×	×	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△

[0111] 上記表２及び表３に示されるように、光源から照射する光の最大ピーク波長が３９０ｎｍ未満である場合には（比較例１～６）、複合弾性率が低く、

内部硬化性が不十分になりやすかった。これに対し、光源から照射する光の最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上である場合（実施例１～１８）、複合弾性率が高く、硬化膜の内部硬化性が良好となった。波長３９０ｎｍ以上の光によって、ビスアシルホスフィンオキサイドが十分に開裂し、反応に寄与したこと、さらにはフォトブリーチング効果が十分に生じたこと等によって、インキ組成物の内部硬化が十分に促進されたと推察される。

[0112] またこのとき、最大照度が５００～４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}であると（実施例１～１２）、特に内部硬化性が高まりやすかった。一方で、最大照度が３００Ｗ／ｃｍ^{2}であると（実施例１３及び１４）、内部硬化性が低下する傾向にあった。十分な量のビスアシルホスフィンオキサイドを活性化させることが難しく、内部硬化性が十分に高まらなかったと推察される。また、最大照度が４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}を超えた場合にも（実施例１５～１８）、内部硬化性が低下する傾向にあった。最大照度が過度に高いと、ビスアシルホスフィンオキサイドが開裂して生じたラジカルどうしが再結合し、フォトブリーチング効果が得られ難くなったと推察される。

[0113] 本出願は、２０１５年９月３日出願の特願２０１５－１７３８４６号に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0114] 本発明の硬化膜の製造方法で得られる硬化膜は、内部硬化性が非常に良好である。したがって、本発明の製造方法によれば、例えば高精細で意匠性に優れた樹脂被覆膜を有する金属化粧板や、電子回路基板、各種樹脂基板等が得られる。また、本発明の製造方法で製造される硬化膜は、各種エッチング用のレジストとすることができ、金属板等の成形加工性を高めることができる。

請求の範囲

[請求項1] 重合性モノマーと、ビスアシルホスフィンオキサイドと、を含むインキ組成物の塗膜に、最大ピーク波長が３９０ｎｍ以上４４０ｎｍ以下である光を第一ＬＥＤ光源から照射する長波長光照射工程を含む、

硬化膜の製造方法。

[請求項2] 前記第一ＬＥＤ光源の最大照度は、５００～４０００ｍＷ／ｃｍ^{2}である、

請求項１に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項3] 前記インキ組成物をインクジェット装置で塗布する工程をさらに含む、

請求項１または２に記載の硬化膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/074582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B05D3/06(2006.01)i, *B05D7/24*(2006.01)i, *B41J2/01*(2006.01)i, *C08F2/50*(2006.01)i, *C09D11/38*(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B05D1/00-7/26, C08F2/00-2/60, C09D11/00-13/00, B41J2/01

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 2012-255069 A (Seiko Epson Corp.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims; paragraphs [0064] to [0066], [0116]; examples (Family: none)	1-3
X	JP 2013-163740 A (Fujifilm Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0115], [0116], [0183], [0184] & US 2014/0370250 A1 claims; paragraphs [0184] to [0186], [0290] to [0294] & WO 2013/118766 A1 & EP 2851402 A1	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 November 2016 (09.11.16)	22 November 2016 (22.11.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７４５８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B05D3/06(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C09D11/38(2014.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B05D1/00-7/26, C08F2/00-2/60, C09D11/00-13/00, B41J2/01

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2012-255069 A（セイコーエプソン株式会社）2012.12.27, 特許請求の範囲、【００６４】－【００６６】、【０１１６】、実施例（ファミリーなし）	1-3
X	JP 2013-163740 A（富士フイルム株式会社）2013.08.22, 特許請求の範囲、【０１１５】、【０１１６】、【０１８３】、【０１８４】 & US 2014/0370250 A1, Claims, [0184]-[0186], [0290]-[0294] & WO 2013/118766 A1 & EP 2851402 A1	1-3

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．１１．２０１６	２２．１１．２０１６

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）　４Ｓ　６１９２
長谷川　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４