

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/189186 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/30 (2014.01) C09D 11/38 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/012863

(22) 国際出願日: 2019年3月26日(26.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

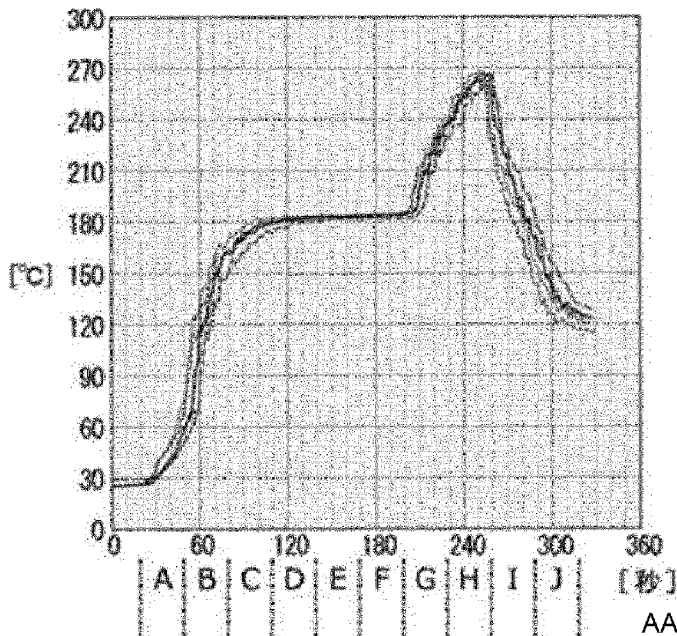
(30) 優先権データ:
特願 2018-069210 2018年3月30日(30.03.2018) JP
特願 2018-068960 2018年3月30日(30.03.2018) JP

(71) 出願人: 太陽インキ製造株式会社(TAIYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 Saitama (JP).

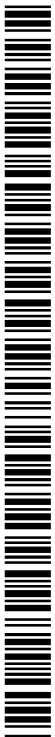
(72) 発明者: 韋 瀟竹(Wei Xiaozhu); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 吉川 里奈(YOSHIKAWA Rina); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 伊藤 秀之(ITO Hideyuki); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 松本 博史(MATSUMOTO Hiroshi); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 志村 優之(SHIMURA Masayuki); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR INKJET PRINTING, CURED PRODUCT OF SAME, AND ELECTRONIC COMPONENT HAVING SAID CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: インクジェット印刷用硬化性組成物、その硬化物、及びその硬化物を有する電子部品



(57) Abstract: [Problem] To provide a curable composition for inkjet printing, which is used for the purpose of achieving a cured product that has excellent heat resistance, hardness and adhesion to a substrate. [Solution] A curable composition for inkjet printing, which contains (A) a hyperbranched oligomer or polymer that has an ethylenically unsaturated group, (B) a photopolymerization initiator and (C) a thermosetting compound.



WO 2019/189186 A1

(74) 代理人: 江藤 聡明(ETOH Toshiaki); 〒1030021
東京都中央区日本橋本石町4-6-7 日
本橋日銀通りビル6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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: [課題] 耐熱性、基板に対する密着性及び硬度に優れる硬化物を得るためのインクジェット印刷用硬化性組成物を提供すること [手段] (A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマー、(B) 光重合開始剤、及び(C) 熱硬化性化合物、を含むインクジェット印刷用硬化性組成物。

明 細 書

発明の名称：

インクジェット印刷用硬化性組成物、その硬化物、及びその硬化物を有する電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷用硬化性組成物に関し、特に耐熱性、硬度及び基板に対する密着性に優れる硬化物を得るためのインクジェット印刷用硬化性組成物、その硬化物、及びその硬化物を有する電子部品に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板などの電子部品の製造に使用されるインクジェット印刷法は、インクジェットプリンターを用いて、デジタルデータに基づいて直接基材にパターンを印刷し、UVなどのエネルギー線を利用し即時硬化させることで、所望とする硬化されたパターンを直接形成することができる技術である。そのため、従来法（写真現像法やスクリーン印刷法）と比較して効率的な生産が可能な方法である。また、他の利点として、インクジェット印刷法は非接触印刷であるため、凹凸のついた基材やフレキシブル性を有する基材への対応が容易であり、プリント配線板などの電子部品への適用が期待されている。

[0003] また、プリント配線板用材料のうち、最外層の保護膜として形成されるソルダーレジストは、アルカリ現像法によりパターン形成を行っていたが、インクジェット印刷法を適用する事で、露光現像プロセスが不要となり、生産ラインの管理がしやすい、環境に優しいといったメリットがある。

[0004] さらに近年、インクジェット法適用のための低粘度化の要求と、レジストインキとして本来必要な耐熱性、耐薬品性、密着性、硬度等の物性を得るといった要求の双方を満足する樹脂組成物を得るために、種々の開発が行われる中、たとえば特許文献2および3の硬化性組成物が提案された。これらの硬化性組成物は、低分子量の硬化性化合物と比較的少量のフィラーを用いるこ

とにより、インクジェットに適する粘度を有し、かつレジスト膜として必要な所望の特性を具備するものとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/146706号

特許文献2：特許第5758172号

特許文献3：特許第5758472号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] インクジェット印刷法に用いられるインキ（硬化性組成物）は、上記従来法のインキと比較して低粘度であることが必要という制約がある。インキを低粘度化するため、低粘度の希釈剤を多量に使用しており、耐熱性を始めとする各種特性が低下する傾向にあるが、プリント配線板のソルダーレジストとして使う場合、耐熱性が非常に重要となる。特に、リフロー後、クラックが発生することにより、部品の信頼性が低くなる恐れがある。これまでインクジェット用インキとして、優れた耐熱性を持ち、リフロー後クラックが発生せず、プリント配線板用の硬化性組成物として好適に使用できるものは存在しなかった。また、硬化性組成物の硬化物の基板に対する密着性（特許文献1参照）や硬度の向上も従来から依然として求められ続けている。

[0007] したがって、本発明の第一の目的は、耐熱性、特にリフロー時のクラック耐性およびNi/Pd/Auめっき耐性、基板に対する密着性及び硬度に優れた硬化物を得るためのインクジェット印刷用硬化性組成物を提供することにある。

[0008] また、本発明の第一の他の目的は、そのインクジェット印刷用硬化性組成物を硬化した硬化物、及びその硬化物を有する電子部品を提供することにある。

[0009] ここで、特許文献2の硬化性樹脂組成物は、基板に対する密着性を確保す

るためにフィラーの量を少量としており、レジストインキ硬化後のクラック耐性、硬度、低反り性が、必ずしも満足できるものではない。

[0010] また、特許文献3に記載された組成物では、フィラーを比較的多量含むことにより硬度は上昇するものの、密着性をえることが困難であった。

[0011] すなわち、従来の硬化性組成物では、密着性と硬度は相反する傾向にあり、これらを同時に向上させて、インクジェット法に適用可能な粘度とした組成物は得られていない。

[0012] さらにまた、特許文献2および3の硬化性樹脂組成物は、基体に対するレジストの耐熱性も、一定の水準までは向上しているものの、ニッケル・金めっき等の過酷な条件下での処理を行う場合等の耐性はいまだ十分ではなく、さらなる向上が望まれている。

[0013] しかるに、本発明の第二の目的は、上記従来技術による不具合を有さず、インクジェットプリンターへの適用に相応な粘度を有し、硬化後には優れた密着性と、クラック耐性と、硬度と、低反り性を併せ持つ硬化性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 上記第一の目的は、

- (A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマー、
- (B) 光重合開始剤、及び
- (C) 熱硬化性化合物、

を含むインクジェット印刷用硬化性組成物により達成される。

[0015] インクジェット印刷に用いる硬化性組成物に含有させる成分として、エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマーを用い、更に光重合開始剤及び熱硬化性化合物と組み合わせることで、インクジェット印刷法に適した粘度の硬化性組成物が得られるとともに、耐熱性、特にリフロー時のクラック耐性およびNi/Pd/Auめっき耐性、基板に対する密着性及び硬度に優れる硬化物を得ることができることが本発明者らにより見出された。

[0016] 本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の好ましい態様は以下の通りである。

[0017] (1) 前記多分岐状のオリゴマー又はポリマーが、ハイパーブランチ又はデンドリマー構造を有する。

(2) J I S Z 8 8 0 3 に準拠して測定された 5 0 ° C における粘度が 5 0 m P a ・ s 以下である。

(3) 本発明の第二の目的を解決するため、(D) モース硬度が 5 以上のフィラーを更に含む。上記特性に加えて、硬化後において優れた低反り性及び硬度を有することができる。

(4) (A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状オリゴマーまたは多分岐状ポリマーの(メタ)アクリロイル基数が 6 を超過する。

(5) (C) 熱硬化性化合物が、ブロックイソシアネートである。

[0018] さらに、上記目的は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物を硬化した硬化物、及びその硬化物を有する電子部品により達成される。

[0019] また、本発明は、インクジェットプリンターで基板に直接描画する工程と、前記描画されたインクジェット印刷用硬化性組成物に光を照射して硬化させ、レジストパターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法を提供する。

発明の効果

[0020] 第一に本発明によれば、耐熱性、特にリフロー時のクラック耐性および Ni / Pd / Au めっき耐性、基板に対する密着性、及び硬度に優れる硬化物を得るためのインクジェット印刷用硬化性組成物を提供することができる。

[0021] 第二に本発明によれば、(D) モース硬度が 5 以上のフィラーを更に含み、その硬化物は、基板に対する優れた密着性を有し、クラック耐性と、硬度と、低反り性の全てにおいて優れ、リジット基板だけではなくフレキシブル基板においても使用可能である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]リフロー後のクラック耐性の評価において測定した温度を示している。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を詳細に説明する。上述したように、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物は、(A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマー、(B) 光重合開始剤、及び(C) 熱硬化性化合物を含む。

[0024] < (A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマー >

本発明において、エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマーは、多分岐状のオリゴマー又はポリマー（1分子中に複数の分岐鎖を有するオリゴマー又はポリマーのことをいう）骨格にエチレン性不飽和基を少なくとも1つ有する化合物である。エチレン性不飽和基は、(メタ)アクリロイル基などの官能基に由来するものであり、1分子内に複数種のエチレン性不飽和基を有していてもよい。なお、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基とメタクリロイル基の両方を含む概念である。

[0025] 1分子内のエチレン性不飽和基の数は、好ましくは3以上、より好ましくは4～30、更に好ましくは6を超え、本発明の組成物の所望の効果が損なわれない範囲で選択される。特に好ましくは、本発明の光硬化性組成物はインクジェット用に用いられるため粘度が室温（25℃）で150 mPa・s以下となる30以下の官能基数のものが用いられる。エチレン性不飽和基の数は、1分子の多分岐状のオリゴマー又はポリマーが有するエチレン性不飽和基の数を指す。

[0026] エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー及び／又はポリマー（以下、単に「多分岐状のオリゴマー又はポリマー」とも称する）としては、 dendrimer 構造（樹状構造）を有する化合物（以下、単に dendrimer ともいう）、ハイパーブランチ（超分岐）構造を有する化合物（以下、単にハイパーブランチ（オリゴマー、ポリマー）ともいう）、スター構造を有する化合物（オリゴマー、ポリマー）、及びグラフト構造を有する化合物（オリゴマー、ポリマー）であって、エチレン性不飽和結合を有する官能基、例え

ば(メタ) アクリロイル基を有する化合物であることが好ましい。これらの中でも、樹枝状オリゴマー又はポリマーが組成物の耐熱性、特にリフロー時のクラック耐性およびNi/Pd/Auめっき耐性、硬度及び基板に対する密着性に優れる点で好ましい。(A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマーは官能基数または使用量を増加させても比較的 low 粘度であることから、硬化性得組成物を高硬度とするために有意である。

[0027] なお、本発明で dendrimer は、枝分岐鎖が放射状に広がった構造を有する化合物を広く称する。dendrimer の具体的種類は特に限定されず、アミノ系 dendrimer、フェニルエーテル系 dendrimer、ハイパーブランチポリエチレングリコールなど公知のものから 1 種以上を選択することができる。

[0028] また、dendrimer の製造方法も特に限定されず、中心コア分子に世代ごとに分子を結合させて分岐を形成するダイバージェント法、予め合成した枝部分をコア分子に結合させるコンバージェント法、2 以上の反応点 B を有する分岐部分と別の反応点 A を有するつなぎ部分とを 1 分子内に持つモノマー AB_x を用いて 1 段階で合成する方法など公知の製造方法を採用することができる。

[0029] 多分岐状のオリゴマー又はポリマーは市販品を用いることも可能であり、例えば、Etercure 6361-100 (Eternal Materials 社製)、Doublerner (DM) 2015 (Double Bond Chemical 社製)、SP1106 (Miwon Specialty Chemical 社製)、ビスコート#1000 (大阪有機化学工業株式会社製) を挙げることができる。

[0030] このほか、多分岐状のオリゴマー又はポリマーは Iris Biotech 社、関東化学社、Merk Millipore 社、QIAGEN 社、Sigma-Aldrich 社、テクノケミカル社、Double Bond Chemical 社、大阪有機化学工業社、伯東社などから入手可能である。多分岐状のオリゴマー又はポリマーは、1 種を単独で又は 2 種以上を

組み合わせで使用することができる。

[0031] 多分岐状のオリゴマー又はポリマーの粘度は、25℃において、例えば、1000 mPa・s以下、特に800 mPa・s以下であることが好ましい。これらの範囲であれば、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物のインクジェット印刷性が良好となる。粘度とはJIS Z8803に従って測定した粘度を指す。

[0032] 多分岐状のオリゴマー又はポリマーは、重量平均分子量(Mw)が、一般に1000~20000、好ましくは1000~8000である。重量平均分子量(Mw)は、ゲル浸透クロマトグラフ測定に基づく分子量分布曲線に基づくポリスチレン換算の分子量である。

[0033] エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマーの含有量は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の質量を基準として、0.1~80質量%、好ましくは1.5~60質量%である。

[0034] <(B) 光重合開始剤>

光重合開始剤としては、エネルギー線の照射により、(メタ)アクリレートを重ねさせることが可能なものであれば、特に制限はなく、ラジカル重合開始剤が使用できる。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート、メタクリレート及びそれらの混合物を総称する用語で、他の類似の表現についても同様である。

[0035] 光ラジカル重合開始剤としては、光、レーザー、電子線等によりラジカルを発生し、ラジカル重合反応を開始する化合物であれば全て用いることができる。当該光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4

ーモルホリノフェニル)ーブタンー1ーオン、N，Nージメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2ーメチルアントラキノン、2ーエチルアントラキノン、2ーtーブチルアントラキノン、1ークロロアントラキノン等のアントラキノン類；2，4ージメチルチオキサントン、2，4ージエチルチオキサントン、2ークロロチオキサントン、2，4ージイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；2，4，5ートリアリールイミダゾール二量体；リボフラビントラブチレート；2ーメルカプトベンゾイミダゾール、2ーメルカプトベンゾオキサゾール、2ーメルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2，4，6ートリスーsートリアジン、2，2，2ートリブromoエタノール、トリブromoメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4，4'ービスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2，4，6ートリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2，4，6ートリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド類などが挙げられる。

- [0036] 上記光ラジカル重合開始剤は、単独で又は複数種を混合して使用することができる。また更に、これらに加え、N，Nージメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，Nージメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチルー4ージメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を使用することができる。また、可視光領域に吸収のあるOmni rad（オムニラッド）784等（IGM Resins社製）のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために光ラジカル重合開始剤に添加することもできる。尚、光ラジカル重合開始剤に添加する成分はこれらに限られるものではなく、紫外光もしくは可視光領域で光を吸収し、（メタ）アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独であるいは複数併用して使用できる。

[0037] 光重合開始剤で市販されているものの製品名としては、例えば、Omni rad (オムニラッド) 907、Omni rad (オムニラッド) 127、Omni rad (オムニラッド) 379、Omni rad (オムニラッド) 819、Omni rad (オムニラッド) BDK、Omni rad (オムニラッド) TPO (何れもIGM Resins社製) 等が挙げられる。

[0038] 光重合開始剤の配合量は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の質量を基準として、例えば0.1～50質量%、特に0.1～20質量%、好ましくは0.5～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%、さらに好ましくは1～10質量%である。

[0039] <(C) 熱硬化性化合物>

本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物は、熱硬化性化合物を含む。熱硬化性化合物としては、メラミン、イソシアネート、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物、シクロカーボネート化合物、環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性化合物、ビスマレイミド、カルボジイミド樹脂等の公知の熱硬化性樹脂が挙げられる。中でも、耐熱性に優れることから、メラミンやブロックイソシアネート化合物を用いることが好ましい。これらの熱硬化性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 分子中に複数の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性化合物は、分子中に3、4又は5員環の環状(チオ)エーテル基のいずれか一方又は2種類の基を複数有する化合物であり、例えば、分子内に複数のエポキシ基を有する化合物、すなわち多官能エポキシ化合物、分子内に複数のオキセタン基を有する化合物、すなわち多官能オキセタン化合物、分子内に複数のチオエーテル基を有する化合物、すなわちエピスルフィド樹脂等が挙げられる。

[0041] 多官能エポキシ化合物としては、ADEKA社製のアデカサイザーO-130P、アデカサイザーO-180A等のエポキシ化植物油；三菱化学社製のjER828、ダイセル化学工業社製のEHPE3150、DIC社製の

エピクロン840、東都化成社製のエポトートYD-011、ダウケミカル社製のD. E. R. 317、住友化学工業社製のスミーエポキシESA-011、旭化成工業社製のA. E. R. 330等（何れも商品名）のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ハイドロキノ型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学株式会社製のYSLV-80XY等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学株式会社製のYSLV-120TEのチオエーテル型エポキシ樹脂；三菱化学社製のJERYL903、DIC社製のエピクロン152、東都化成社製のエポトートYDB-400、ダウケミカル社製のD. E. R. 542、住友化学工業社製のスミーエポキシESB-400、旭化成工業社製のA. E. R. 711等（何れも商品名）のブロム化エポキシ樹脂；三菱化学社製のJER152、ダウケミカル社製のD. E. N. 431DIC社製のエピクロンN-730、東都化成社製のエポトートYDCN-701、日本化薬社製のEPPN-201、住友化学工業社製のスミーエポキシESC N-195X、旭化成工業社製のA. E. R. ECN-235等（何れも商品名）のノボラック型エポキシ樹脂；日本化薬社製NC-3000等のビフェノールノボラック型エポキシ樹脂；DIC社製のエピクロン830、三菱化学社製JER807、東都化成社製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004等（何れも商品名）のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成社製のエポトートST-2004（商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；三菱化学社製のJER604、東都化成社製のエポトートYH-434、住友化学工業社製のスミーエポキシELM-120等（何れも商品名）のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ヒダントイン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業社製のセロキサイド2021等（何れも商品名）の脂環式エポキシ樹脂；日本化薬社製のEPPN-501等（何れも商品名）のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；三菱化学社製のYL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬社製EBPS-200、ADEKA社製EPX-30、D

IC社製のEXA-1514（商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；三菱化学社製のJER157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；三菱化学社製のJERYL-931等（何れも商品名）のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学工業社製のTEPIC等（何れも商品名）の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂社製ブレンマーDGT等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成社製ZX-1063等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鐵化学社製ESN-190、DIC社製HP-4032等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；DIC社製HP-7200等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂社製CP-50S、CP-50M等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにシクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体（例えばダイセル化学工業製PB-3600等）、CTBN変性エポキシ樹脂（例えば東都化成社製のYR-102、YR-450等）等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にノボラック型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂又はそれらの混合物が好ましい。

[0042] 多官能オキセタン化合物としては、例えば、ビス〔（3-メチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、1,4-ビス〔（3-メチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、（3-メチル-3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-メチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレート、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタンアルコールとノボラ

ック樹脂、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサン等の水酸基を有する樹脂とのエーテル化物等が挙げられる。その他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体等も挙げられる。

[0043] なお、（3-メチル-3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-メチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレート、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレート等、分子中にラジカル重合部位（メタクリル基）とカチオン重合部位（オキセタニル部位）を併せ持つモノマーは、光硬化成分でもあり、熱硬化性化合物でもあることから、光硬化及び熱硬化の2段階硬化を行う場合に組成物中に含まれることが好ましい。

[0044] このような成分としては、多官能オキセタン化合物以外に、例えば、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート脂（製品名、A-BPE-4、新中村化学工業社製）、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（製品名、4HBAGE、日本化成株式会社製）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート（製品名、サイクロマーM100、株式会社ダイセル製）などが挙げられる。

[0045] 分子中に複数の環状チオエーテル基を有する化合物としては、例えば、三菱化学社製のビスフェノールA型エピスルフィド樹脂 YL7000等が挙げられる。また、同様の合成方法を用いて、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置き換えたエピスルフィド樹脂なども用いることができる。

[0046] メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体等のアミノ樹脂としては、例えばメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物及びメチロール尿素化合物等がある。さらに、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物及びアルコキシメチル

尿素化合物は、それぞれのメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物及びメチロール尿素化合物のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等とすることができる。特に人体や環境に優しいホルマリン濃度が0.2%以下のメラミン誘導体が好ましい。

[0047] これらの市販品としては、例えば、サイメル300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266（いずれも三井サイアミッド社製）、ニカラックMx-750、同Mx-032、同Mx-270、同Mx-280、同Mx-290、同Mx-706（いずれも三和ケミカル社製）等を挙げることができる。このような熱硬化性化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物は、1分子内に複数のイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する化合物である。このような1分子内に複数のイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する化合物としては、ポリイソシアネート化合物、又はブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。なお、ブロック化イソシアネート基とは、イソシアネート基がブロック剤との反応により保護されて一時的に不活性化された基であり、所定温度に加熱されたときにそのブロック剤が解離してイソシアネート基が生成する。上記ポリイソシアネート化合物、又はブロックイソシアネート化合物を加えることにより硬化性及び得られる硬化物の強靱性を向上させることができる。

[0049] このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートが用いられる。

[0050] 芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6

ートリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、*o*-キシリレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート及び2, 4-トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0051] 脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

[0052] 脂環式ポリイソシアネートの具体例としてはビスシクロヘプタントリイソシアネートが挙げられる。並びに先に挙げられたイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体及びイソシアヌレート体等が挙げられる。

[0053] ブロックイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物が用いられる。ブロック剤と反応し得るイソシアネート化合物としては、例えば、上述のポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

[0054] イソシアネートブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール及びエチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -パレロラクタム、 γ -ブチロラクタム及び β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチル及びアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル及び乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタ

ン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド及びマレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミン及びプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が挙げられる。

[0055] ブロックイソシアネート化合物は市販のものであってもよく、例えば、スミジュールBL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、デスジュールTPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、デスモサム2170、デスモサム2265（いずれも住友バイエルウレタン社製）、コロネート2512、コロネート2513、コロネート2520（いずれも日本ポリウレタン工業社製）、B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882（いずれも三井武田ケミカル社製）、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T（いずれも旭化成ケミカルズ社製）等が挙げられる。なお、スミジュールBL-3175、BL-4265はブロック剤としてメチルエチルオキシムを用いて得られるものである。このような1分子内に複数のイソシアネート基、又はブロック化イソシアネート基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] (C) 熱硬化性化合物の配合量は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の質量を基準として、1~30質量%が好ましく、特に3~25%が好ましい。配合量が1質量%以上であれば、塗膜の強靱性、耐熱性がさらに向上する。一方、30質量%以下であれば、耐熱性等の特性と射出性が共に優れる。

[0057] <(D) モース硬度が5以上のフィラー>

本発明ではモース (Friedrich Mohs) 硬度5以上のフィラ

一を更に含んでいてもよい。これにより、硬化性組成物の効果塗膜の密着性、硬度が更に向上するとともに、クラック耐性及び低反り性の特性について優れた効果を得ることができる。一般に、硬度の高いフィラーを用いれば、これらの特性は向上するが、硬化物に更に密着性を与えることは困難である。しかしながら、モース硬度5以上のフィラーを配合することで、密着性を維持しつつ、クラック耐性が更に向上し、硬度及び低反り性に優れる硬化物を得ることができる。

[0058] 本発明で用いるフィラーのモース硬度の上限は9が好ましい。9以下のモース硬度の材料を用いることにより硬化性組成物の成形性が特に良好となる。

[0059] (D) モース硬度が5以上のフィラーの例としては、酸化鉄（モース硬度：5-6）、酸化チタン（モース硬度：5.5-7.5）、酸化マグネシウム（モース硬度：5.5-6）、カルシウムシリケート（モース硬度：5.9）、炭酸カルシウム（モース硬度：5）、ガラス（粉末）（モース硬度：5）、シリカ（モース硬度：7）、酸化ジルコニウム（モース硬度：7）、酸化亜鉛（モース硬度：5.5-5.7）等が挙げられる。

[0060] このほか、本発明では、上記の(D)モース硬度が5以上のフィラーに加えて、これ以外のフィラーを使用することができる。本発明で併用可能なフィラーの例としては、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、アルミニウムシリケート、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ノイブルグ珪土、ハイドロタルサイト、クレイ、チタン酸カリウム、酸化アンチモン、鉛白、硫化亜鉛を挙げることができる。

[0061] 本発明では上記のうち、酸化チタンを用いることが特に好ましい。酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型、ラムスデライト型のいずれの構造の酸化チタンであってもよく、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。このうちラムスデライト型酸化チタンは、ラムスデライト型 $\text{LiO} \cdot 5\text{TiO}_2$ に化学酸化によるリチウム脱離処理を施すことで得られる。

- [0062] (D) モース硬度が5以上のフィラーの配合量は、硬化性樹脂組成物中の固形分に対して、硬化性組成物の総質量の10～70質量%以であると好ましく、特に好ましくは15～55質量%の範囲、より好ましくは20～50質量%の範囲である。
- [0063] 上記の範囲配合とすることにより、低反り性を得ることができる。
- [0064] 本発明において、酸化チタンは、ルチル型酸化チタンでもアナターゼ型酸化チタンでもよいが、ルチル型チタンを用いることが好ましい。同じ酸化チタンであるアナターゼ型酸化チタンは、ルチル型酸化チタンと比較して白色度が高く、白色顔料としてよく使用されるが、アナターゼ型酸化チタンは、光触媒活性を有するために、特にLEDから照射される光により、絶縁性樹脂組成物中の樹脂の変色を引き起こすことがある。これに対し、ルチル型酸化チタンは、白色度はアナターゼ型と比較して若干劣るものの、光活性を殆ど持たないために、酸化チタンの光活性に起因する光による樹脂の劣化（黄変）が顕著に抑制され、また熱に対しても安定である。このため、LEDが実装されたプリント配線板等の電子部品の絶縁層において白色顔料として用いられた場合等に、変色を長期にわたり抑制することができる。また、酸化チタンは、一般に TiO_2 で表される二酸化チタンであるが、 TiO_x で表され、 x が2未満、1.5以上であっても良い。
- [0065] 白色顔料の一次粒子の平均粒径（個数平均径（MN））は $1\mu m$ 以下であることが好ましく、特に $0.01\mu m\sim 1\mu m$ 以下であることが好ましい。 $1\mu m$ 以下とすることにより顔料の分散性が向上し、硬化性組成物をインクジェット法に用いる場合の射出性が向上する。また、粒径が $0.01\mu m$ 以上であることにより凝集が生じにくい。本明細書において、平均粒径は、一次粒子の粒径だけでなく、二次粒子（凝集体）の粒径も含めた平均粒径（D50）であり、レーザー回折法により測定されたD50の値である。レーザー回折法による測定装置としては、日機装社製のMicrotracシリーズが挙げられる。
- [0066] ルチル型酸化チタンとしては、公知のものを使用することができる。ルチ

ルチル型酸化チタンの製造法には、硫酸法と塩素法の２種類あり、本発明では、いずれの製造法により製造されたものも好適に使用することができる。ここで、硫酸法は、イルメナイト鉱石やチタンスラグを原料とし、これを濃硫酸に溶解して鉄分を硫酸鉄として分離し、溶液を加水分解することにより水酸化物の沈殿物を得、これを高温で焼成してルチル型酸化チタンを取り出す製法をいう。一方、塩素法は、合成ルチルや天然ルチルを原料とし、これを約 1000℃の高温で塩素ガスとカーボンに反応させて四塩化チタンを合成し、これを酸化してルチル型酸化チタンを取り出す製法をいう。その中で、塩素法により製造されたルチル型酸化チタンは、特に熱による樹脂の劣化（黄変）の抑制効果が顕著であり、特に白色の硬化性組成物を得る場合には、本発明において用いることが好ましい。

[0067] 市販されているルチル型酸化チタンとしては、例えば、タイプークR-820、タイプークR-830、タイプークR-930、タイプークR-550、タイプークR-630、タイプークR-680、タイプークR-670、タイプークR-680、タイプークR-670、タイプークR-780、タイプークR-850、タイプークCR-50、タイプークCR-57、タイプークCR-80、タイプークCR-90、タイプークCR-93、タイプークCR-95、タイプークCR-97、タイプークCR-60、タイプークCR-63、タイプークCR-67、タイプークCR-58、タイプークCR-85、タイプークUT771（以上、石原産業株式会社製）；タイプュアR-100、タイプュアR-101、タイプュアR-102、タイプュアR-103、タイプュアR-104、タイプュアR-105、タイプュアR-108、タイプュアR-900、タイプュアR-902、タイプュアR-960、タイプュアR-706、タイプュアR-931（以上、デュポン株式会社製）；R-25、R-21、R-32、R-7E、R-5N、R-61N、R-62N、R-42、R-45M、R-44、R-49S、GTR-100、GTR-300、D-918、TCR-29、TCR-52、FTR-700（以上堺化学工業株式会社製）等を使用することができる

。

[0068] 上記の中で塩素法により製造されたタイプークCR-50、タイプークCR-57、タイプークCR-80、タイプークCR-90、タイプークCR-93、タイプークCR-95、タイプークCR-97、タイプークCR-60、タイプークCR-63、タイプークCR-67、タイプークCR-58、タイプークCR-85、タイプークUT771（石原産業株式会社製）；タイプュアR-100、タイプュアR-101、タイプュアR-102、タイプュアR-103、タイプュアR-104、タイプュアR-105、タイプュアR-108、タイプュアR-900、タイプュアR-902、タイプュアR-960、タイプュアR-706、タイプュアR-931（デュポン株式会社製）を使用することが好ましい。

[0069] また、アナターゼ型酸化チタンとしては、公知のものを使用することができる。市販されているアナターゼ型酸化チタンとしては、TITON A-110、TITON TCA-123E、TITON A-190、TITON A-197、TITON SA-1、TITON SA-1L（堺化学工業株式会社製）；TA-100、TA-200、TA-300、TA-400、TA-500、TP-2（富士チタン工業株式会社製）；TITANIX JA-1、TITANIX JA-3、TITANIX JA-4、TITANIX JA-5、TITANIX JA-C（テイカ株式会社製）；KA-10、KA-15、KA-20、KA-30（チタン工業株式会社製）；タイプークA-100、タイプークA-220、タイプークW-10（石原産業株式会社製）等を使用することができる。

[0070] <（メタ）アクリレート化合物>

本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物は、更に、上述した（メタ）アクリレート化合物以外の単官能や2官能などの（メタ）アクリレート化合物や他の官能基（水酸基など）などを含む（メタ）アクリレート化合物（（メタ）アクリレートモノマー）を含んでいてもよい。

[0071] 単官能（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エ

チル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロキシトリシクロ [5, 2, 1, 0 2, 6] デカン、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート、脂肪族エポキシ変性（メタ）アクリレート等変性（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロキシアルキルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸エステル、（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、 γ -（メタ）アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン等が挙げられる。

[0072] 2官能（メタ）アクリレートの具体例としては、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレートなどのジオールのジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールにエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの少なくとも何れか1種を付加して得たジオールのジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートなどのグリコールのジアクリレート、ビスフ

エノールAEO付加物ジアクリレート、ビスフェノールA PO付加物ジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、水添ジシクロペンタジエニルジアクリレート、シクロヘキシルジアクリレートなどの環状構造を有するジアクリレート、などが挙げられる。

[0073] 市販されているものとしては、ライトアクリレート1, 6HX-A, 1, 9ND-A, 3EG-A, 4EG-A, (共栄社化学社製の商品名)、HDDA, 1, 9-NDA, DPGDA, TPGDA (ダイセル・サイテック社製の商品名)、ビスコート#195、#230、#230D、#260、#310HP、#335HP、#700HV、(大阪有機化学工業社製の商品名)、アロニックスM-208、M-211B、M-220、M-225、M-240、M-270 (東亜合成社製の商品名) などが挙げられる。

[0074] 水酸基含有(メタ)アクリレートの例としては、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0075] 市販品としてはアロニックスM-5700 (東亜合成社製の商品名)、4HBA、2HEA、CHDMMA (以上、日本化成社製の商品名)、BHEA、HPA、HEMA、HPMA (以上、日本触媒社製の商品名)、ライトエステルHO、ライトエステルHOP、ライトエステルHOA (以上、共栄社化学社製の商品名) 等がある。(B) 水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物は1種類又は複数種類を組み合わせ用いることができる。

[0076] さらに、本発明では、複素環を有する2官能以上(メタ)アクリレートモノマーを用いることができる。

[0077] 複素環を有する2官能以上(メタ)アクリレートモノマーとしては、1個

または2個のヘテロ原子を有する脂環式基または芳香族基のいずれかの環状基に、これらの環状基の炭素原子2個以上に対して、それぞれ(メタ)アクリロイル基が直接結合またはアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基)を介して結合する構造を有するものであることが好ましい。上記環状基の(メタ)アクリロイル基が結合しない炭素、又は(メタ)アクリロイル基結合する炭素はさらに直鎖状または分岐状の低級アルキル基により置換されていてもよい。

- [0078] 複素環に含まれる1または2個のヘテロ原子は、酸素、窒素、硫黄のいずれか1個またはこれらの任意の組み合わせの2個であり、好ましくは1個または2個の酸素、特に2個の酸素である。
- [0079] ヘテロ原子を有する環状基の例としては、アゾリジン、オキソラン、チオラン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、ヘキサメチレンイミン、ヘキサメチレンオキシド、ヘキサメチレンスルフィド、ジオキサン、ジオキソラン等の脂環式基、およびアゾール、オキソール、チオール、ピリジン、ピリジニウム、アゼピン、オキセピン、チエピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン等の芳香族基の二価の基を挙げることができる。
- [0080] このうち、本発明の複素環を有する2官能以上(メタ)アクリレートモノマーの一部を構成する複素環は、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、またはジオキソラン等の5員または6員の脂環式複素環基であることが好ましい。
- [0081] 複素環を有する2官能以上(メタ)アクリレートモノマーの市販品の例としてはKAYARAD R604(日本化薬株式会社製)を挙げることができる。
- [0082] この他、本発明では、活性水素原子を有する官能基、例えばOH基、NH基、NH₂基、SH基、およびCOOH基を有する(メタ)アクリレートモノマーを併用することが可能である。当該成分は、(C)熱硬化性化合物と

反応することにより、本発明の硬化性組成物の塗膜の硬化性の向上に寄与する。

[0083] 例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシルブチルアクリレート等の単官能アルコール、およびトリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA等の多官能アルコールもしくはビスフェノールA、ビフェノールなどの多価フェノールのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物の少なくとも何れか1種のアクリレート類、水酸基含有アクリレートのイソシアネート変成物である多官能もしくは単官能ポリウレタンアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルまたはフェノールノボラックエポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸付加物であるエポキシアクリレート類、および、対応するメタクリレート化合物などを用いることができる。また、アクリル酸も使用可能である。

[0084] 本発明では、単官能および／又は2官能の（メタ）アクリレートモノマーを用いることが好ましく、これにより、基板等の基材に対して本発明の光硬化性熱硬化性組成物をインクジェット法により最適な粘度でパターン印刷することが可能となり、これを硬化することにより得られた硬化物の耐熱性、硬度、および耐薬品性が極めて良好となる。

[0085] （メタ）アクリレート化合物の含有量は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の質量を基準として、好ましくは20～90質量%、より好ましくは30～80質量%である。

[0086] <その他の成分>

本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物には、必要に応じて消泡・レベリング剤、チクソトロピー付与剤・増粘剤、カップリング剤、分散剤、難燃剤、蛍光増白剤等の添加剤を含有させることができる。

[0087] 消泡剤・レベリング剤としてはシリコーン、変性シリコーン、鉱物油、植物油、脂肪族アルコール、脂肪酸、金属石鹸、脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシ

アルキレン脂肪酸エステル等の化合物等が使用できる。

[0088] チクソトロピー付与剤・増粘剤としては、カオリナイト、スメクタイト、モンモリロナイト、ベントナイト、タルク、マイカ、ゼオライト等の粘度鉱物や微粒子シリカ、シリカゲル、不定形無機粒子、ポリアミド系添加剤、変性ウレア系添加剤、ワックス系添加剤などが使用できる。

[0089] 消泡・レベリング剤、チクソトロピー付与剤・増粘剤を添加することにより、硬化物の表面特性及び組成物の性状の調整を行うことができる。

[0090] カップリング剤としては、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、アセチル等であり、反応性官能基としてビニル、メタクリル、アクリル、エポキシ、環状エポキシ、メルカプト、アミノ、ジアミノ、酸無水物、ウレイド、スルフィド、イソシアネート等である例えば、ビニルエトキシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル系シラン化合物、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β - (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β - (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノ系シラン化合物、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ系シラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シラン化合物、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のフェニルアミノ系シラン化合物等のシランカップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイル化チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラ (1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス- (ジトリデシル) ホスファイトチタ

ネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤、エチレン性不飽和ジルコネート含有化合物、ネオアルコキシジルコネート含有化合物、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス（ドデシル）ベンゼンスルホニルジルコネート、ネオアルコキシトリス（ジオクチル）ホスフェートジルコネート、ネオアルコキシトリス（ジオクチル）ピロホスフェートジルコネート、ネオアルコキシトリス（エチレンジアミノ）エチルジルコネート、ネオアルコキシトリス（*m*-アミノ）フェニルジルコネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル）ブチル，ジ（ジトリデシル）ホスフィットジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリネオデカノイルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ドデシル）ベンゼン-スルホニルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ジオクチル）ホスファートジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（ジオクチル）ピロ-ホスファートジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（*N*-エチレンジアミノ）エチルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリ（*m*-アミノ）フェニルジルコネート、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリメタクリルジルコネート（、ネオペンチル（ジアリル）オキシ，トリアクリルジルコネート、ジネオペンチル（ジアリル）オキシ，ジパラアミノベンゾイルジルコネート、ジネオペンチル（ジアリル）オキシ，ジ（3-メルカプト）プロピオニックジルコネート、ジルコニウム（IV）2，2-ビス（2-プロペノラトメチル）ブタノラト，シクロジ〔2，2-（ビス2-プロペノラトメチル）ブタノラト〕ピロホスファート-*O*，*O*等のジルコネート系カップリング剤、ジイソブチル（オレイル）アセトアセチルアルミネート、アルキルア

セトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミネート系カップリング剤等が使用できる。

[0091] 分散剤としては、ポリカルボン酸系、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合系、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸部分アルキルエステル系、ポリエーテル系、ポリアルキレンポリアミン系等の高分子型分散剤、アルキルスルホン酸系、四級アンモニウム系、高級アルコールアルキレンオキサイド系、多価アルコールエステル系、アルキルポリアミン系等の低分子型分散剤等が使用できる。

[0092] 難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属系、赤燐、燐酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、モリブデン化合物系、臭素化合物系、塩素化合物系、燐酸エステル、含燐ポリオール、含燐アミン、メラミンシアヌレート、メラミン化合物、トリアジン化合物、グアニジン化合物、シリコンポリマー等が使用できる。

[0093] 蛍光増白剤としては、ベンゾキサゾイル誘導体、クマリン誘導体、スチレンビフェニル誘導体、ピラゾロン誘導体、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体などを使用することができる。

[0094] 重合速度や重合度を調整するためには、更に、重合禁止剤、重合遅延剤を添加することも可能である。

[0095] 更に、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物には、粘度調整のため溶剤を用いてもよいが、溶剤の揮発による描画精度の低下を防ぐために、添加量は少ないことが好ましい。また、粘度調整のための溶剤は含まないことがより好ましい。

[0096] 本発明の硬化性組成物には、着色を目的として、着色顔料や染料等を添加しても良い。着色顔料や染料等としては、カラーインデックスで表される公知慣用のものが使用可能である。例えば、Pigment Blue 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、60、Solvent Blue 35、63、68、70、83、87、94、97、122、136、67、70、Pigment Green 7、36、

3、5、20、28、Solvent Yellow 163、Pigment Yellow 24、108、193、147、199、202、110、109、139、179、185、93、94、95、128、155、166、180、120、151、154、156、175、181、1、2、3、4、5、6、9、10、12、61、62、62:1、65、73、74、75、97、100、104、105、111、116、167、168、169、182、183、12、13、14、16、17、55、63、81、83、87、126、127、152、170、172、174、176、188、198、Pigment Orange 1、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、61、63、64、71、73、Pigment Red 1、2、3、4、5、6、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、112、114、146、147、151、170、184、187、188、193、210、245、253、258、266、267、268、269、37、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53:1、53:2、57:1、58:4、63:1、63:2、64:1、68、171、175、176、185、208、123、149、166、178、179、190、194、224、254、255、264、270、272、220、144、166、214、220、221、242、168、177、216、122、202、206、207、209、Solvent Red 135、179、149、150、52、207、Pigment Violet 19、23、29、32、36、38、42、Solvent Violet 13、36、Pigment Brown 23、25、Pigment Black 1、7等が挙げられる。これら着色顔料・染料等は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の質量を基準として、0.01~5質量%添加することが好ましい。

[0097] また、本発明の硬化性組成物を白色硬化性組成物として用いる場合には、

ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを添加すると好ましい。この場合は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の質量を基準として、1～50質量%添加することが好ましい。これら着色顔料・染料等は単独や2種以上の併用で使用できる。

[0098] 本発明の硬化性組成物は、インクジェット法による印刷に適用可能である。インクジェット法による印刷に適用可能であることには、インクジェットプリンターにより噴射（吐出）可能な粘度であることが好ましい。

[0099] 粘度とはJIS Z 8803に従って測定した粘度を指す。また、上記のインクジェット印刷用硬化性組成物の粘度は50℃で50 mPa・s以下、特に1～40 mPa・sであることが好ましい。この範囲であれば、インクジェットプリンターによって支障なく吐出可能である。また、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物の室温（25℃）における粘度が150 mPa・s以下であることも好ましい。

[0100] 従って、本発明のインクジェット硬化性組成物によりプリント配線板用の基板等に、直接パターンを描画することができる。

[0101] 本発明の硬化性組成物はインクジェットプリンターにインキとして使用され、基板上への印刷に使用される。

[0102] 本発明の硬化性組成物は光重合開始剤を含むため、印刷直後の組成物層に50 mJ/cm²～1000 mJ/cm²光照射を行うことにより組成物層を光硬化させることができる。光照射は、紫外線、電子線、化学線等の活性エネルギー線の照射により、好ましくは紫外線照射により行われる。

[0103] 例えば、紫外線感光性の光重合開始剤を含む組成物については、紫外線を照射することにより、組成物層を光硬化させることができる。

[0104] インクジェットプリンターにおける紫外線照射は、例えばプリントヘッドの側面に高圧水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線LEDなどの光源を取り付け、プリントヘッドもしくは基材を動かすことによる走査を行うことにより行うことができる。この場合は、印刷と、紫外線照射とをほぼ同時に行なえる。

- [0105] また、本発明の硬化性組成物は熱硬化性化合物が含むため、公知の加熱手段、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の加熱炉を用いることにより熱硬化する。
- [0106] なお、本発明の硬化性組成物により得られた硬化物が一般的な諸特性の要求を満たすには、120℃～170℃にて5分～60分加熱することにより硬化することが好ましい。
- [0107] また、基板が、いわゆるリジッド基板、すなわち、両面に配線がプリントされた両面板や基板を積層させてなる多層板である場合には、上記硬化性組成物からなる被膜を有する基板が複数回上記はんだ付け工程に供され、繰り返し加熱されることとなる。
- [0108] しかし、本発明の硬化性組成物によれば、得られた被膜は、複数回のはんだ付けを想定した熱履歴を受けた後においても被膜上のクラックの発生が無く、且つ十分な基板との密着性及び被膜硬度を維持しており、リジッド基板上に施されるソルダーレジストとして期待される良好な機械的特性を有する。
- [0109] 本発明の硬化性組成物の硬化物は、耐熱性、基板に対する密着性、及び硬度に優れることから種々の用途に適用可能であり、適用対象に特に制限はない。例えばプリント配線板用（リジッド基板、フレキシブル基板）の絶縁膜、及びマーキング等に用いられることが好ましい。
- [0110] 上述したように、本発明は、本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物を硬化してなる硬化物、及びその硬化物を有する電子部品も提供する。本発明のインクジェット印刷用硬化性組成物を用いることで、品質、耐久性及び信頼性の高い電子部品が提供される。なお、本発明において電子部品とは、電子回路に使用する部品を意味し、プリント配線板、トランジスタ、発光ダイオード、レーザーダイオード等の能動部品の他抵抗、コンデンサ、インダクタ、コネクタ等の受動部品も含まれ、本発明の硬化性組成物の硬化物がこれらの絶縁性硬化塗膜として、本発明の効果を奏するものである。
- [0111] なお、本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものでは

なく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

実施例

[0112] 以下、実施例により本発明を説明する。

[0113] [実施例1～9、比較例1～2]

<組成物の調製>

表1に示す割合(単位:質量部)で各成分を配合し、これをディゾルバーで攪拌した。これにより、本発明の組成物(実施例1～9)及び比較組成物(比較例1～2)を得た。得られた組成物を用い、以下の条件で基板にインクジェットプリンターにより描画し、次いでUV硬化させた後、150℃、60分で熱硬化を行って、高圧水銀灯により更に硬化させて、試験基板を製作した。

[0114] インクジェットプリンターによる描画条件:

膜厚:20μm

装置:ピエゾ方式インクジェットプリンター富士フィルムグローバルグラフィックシステムズ製マテリアルプリンターDMP-2831を使用(ヘッド温度50℃)

UV硬化条件:

露光量:1000mJ/cm²

UV-LED使用

[0115] <評価>

(1) インクジェット(IJ)射出性

富士フィルムグローバルグラフィックシステムズ製マテリアルプリンターDMP-2831を用いてインクジェット射出性を以下の基準で評価した。液滴をまっすぐ連続して安定的に射出可能だったものを○とし、液滴の安定した射出ができなかったものを×とした。

[0116] (2) リフロー後のクラック耐性(耐熱性)

エイテックテクノロニー社製NIS-20-82Cを用いて、下記のコンベア速度および熱源設定温度に従って、事前にリフロー条件と同じ条件で、リ

フロー炉内の温度を5回測定し、大きな差異が無いことを確認した。その後、同じ条件で、上記で得た試験基板を、エアリフローでリフロー処理を行った。

[0117] コンベア速度：1.0m/min ÷ 1ゾーン（約35cm）を約20秒で通過

熱源設定温度：A. 210℃、B. 190℃、C. ~F. 185℃、G. 265℃、H. 285℃、I. ~J. ファンによる冷却工程

[0118] リフロー処理を5回行い、硬化塗膜のクラック数を数えた。

[0119] (3) 無電解Ni/Pd/Auめっき耐性

上記で得られた試験基板につき、市販の無電解Ni/Auめっき浴をもちいて、Ni 3um、Pd 0.075um、Au 0.1umの条件で無電解ニッケルパラジウム金めっきを行った。

[0120] (3) - 1 鉛筆硬度

上記で得られためっきされた基板の硬化塗膜の表面における鉛筆硬度をJIS 5600-5-4に準拠して測定を行った。測定結果を表1に示す。

[0121] (3) - 2 密着性

上記で得られためっきされた基板硬化塗膜の密着性をJIS K 5600-5-6に準拠したクロスカットテープピールリング試験を実施し、以下の基準にて評価した。行った後の塗膜状態を目視にて観察し、下記の判定基準で判定した。剥離がなかったものを○とし、若干の剥離があったものを△とし、剥離が明らかに生じたものを×とした。

[0122]

[表1]

成分	略号	実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
多分岐状オリゴマー	8官能 dendリマー	2.7	11	21.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	15官能 dendリマー	—	—	—	2.7	11	21.9	—	—	—	11	—	
	18官能 dendリマー	—	—	—	—	—	—	2.7	11	21.9	—	—	
光重合開始剤	Omnirad379	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	
	ITX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
2官能アクリレート	A-BPE-4	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	
	HDDA	56.9	48.7	37.7	56.9	48.7	37.7	56.9	48.7	37.7	48.7	56.6	
水酸基含有アクリレート	4HBA	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	
熱硬化性化合物	BI7982	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	—	9.1	
	メラミン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
シリコン系添加剤	BYK-307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
IJ射出性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
リフロー5回後	クラック数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	>5	>5	
Ni/Pd/Auめっき後	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	
	鉛筆硬度	3	3	4	4	4	5	4	4	4	2	2	

[0123] 表1中の各成分の詳細は以下の通りである。

[0124] 8官能 dendリマー：Mw1000～2000、25℃、粘度200mPa・s、製品名6361-100 (Eternal Materials社製)

15官能 dendリマー：Mw3000、25℃、粘度300mPa・s、製品名DM2015 (Eternal Material社製)

18官能 dendリマー：Mw1630、25℃、粘度400mPa・s、製品名SP1106 (Miwon Specialty Chemical社製)

Omnirad379：2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イル-フェニル)ブタン-1-オン

ITX：イソプロピルチオキサントン (東京化成工業社製)

A-BPE-4：エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (新中村化学社製)

HDDA：1,6-ヘキサジオールジアクリレート (大阪有機化学工業社製)

4-HBA：1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート (日

本化成社製)

BYK-307 : シリコン系添加剤 (ビックケミー・ジャパン社製)

B17982 : ブロックイソシアネート (Baxenden社製)

[0125] <評価結果>

ブロックイソシアネート (熱硬化性化合物) を含まない比較例1では、リフロー5回後のクラック数が5を超え耐熱性に劣り、また、密着性及び硬度も劣ることが認められた。また、デンドリマー (多分岐状オリゴマー) を含まない比較例2も、耐熱性、密着性及び硬度に関して評価が悪いことが認められた。一方、実施例1~9では、IJ (インクジェット) 印刷性、リフロー時クラック耐性、Ni/Pd/Auめっき耐性 (密着性及び鉛筆硬度) の全ての点で良好な結果が得られた。

[0126] [実施例10~14、比較例3~4]

表2に示す割合 (単位: 質量部) で各成分を配合し、これをディゾルバーで攪拌した。その後ビーズミルを用いて1mmのジルコニアビーズにて分散を2時間行い、本発明の組成物 (実施例10~14) および比較組成物 (比較例3~4) を得た。各組成物について、以下に示す特性試験を行った。その結果を表2に示す。

(4) 射出性評価

実施例および比較例の硬化性組成物の25℃、100rpmにおける粘度を、コーンプレート型粘度計 (東機産業社製TVH-33H) にて測定し、下記基準による評価結果を表2に記載した。

[0127] ○ 150mPa・s以下
× 150mPa・sを超過

[0128] (5) 反りの評価

厚さ50μmのポリイミドフィルム上に、各実施例および比較例の硬化性組成物を、アプリケーションナーを用いて塗布し、UV露光 (高圧水銀灯500mJ/cm²) を行った。硬化性組成物の塗膜が完全に硬化したことを確認して、ポリイミドフィルムと硬化塗膜の積層体を、3cm×3cm (縦×横) に

切り出してサンプル（乾燥膜厚：15 μm）とした。各サンプルを、硬化塗膜面を上面として、水平な作業台上に静置し、作業台から上昇した地上から上昇したサンプルの四端の高さを定規で測定し、四端の高さの平均値を求めた。同様の試験をサンプルごとに3回行い、3回の試験の平均値を求めた。下記基準による評価結果を表2に記載した。

- [0129] ◎ 四端の合計高さの平均値が6 mm以下
 ○ 四端の合計高さの平均値が6 mm超過、10 mm未満
 × 四端の合計高さの平均値が10 mm以上

[0130] （6）鉛筆硬度評価

各実施例および比較例の硬化性組成物を、アプリケーションを使って銅箔上に塗布し、UV露光（高圧水銀灯500 mJ/cm²）を行い、次いで150℃の熱風循環式乾燥炉にて60分間熱処理を行い、硬化塗膜サンプル（膜厚25 μm）を得た。得られた硬化塗膜の表面における鉛筆硬度をJIS 5600-5-4に準拠して測定を行った。測定結果を表2に示す。

[0131] （7）はんだ耐熱性評価

上記（6）鉛筆硬度評価に用いたものと同様の硬化塗膜サンプルを、JIS C-5012の方法に準拠してはんだフロート法によるはんだ耐熱性試験に付した。260℃のはんだ槽に10秒間浸漬後、各サンプルをはんだ層から取り出して自然冷却した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで洗浄し、乾燥した。この試験を3回繰返した後、塗膜の状態を目視観察した後、上記で得られためっきされた基板硬化塗膜の密着性をJIS K 5600-5-6に準拠したクロスカットテープピールリング試験を実施し、以下の基準にて評価した。

[0132] 評価の基準は以下の通りである。

- [0133] ◎ はんだ耐熱性試験の前後で塗膜に変化がない
 ○ クロスカットした部分にわずかにチッピングが見られた。
 × 塗膜が完全に剥離した

[0134] （8）金めっき耐性

上記（６）鉛筆硬度評価に用いたものと同様の硬化塗膜サンプルをニッケル $0.5\mu\text{m}$ 、金 $0.03\mu\text{m}$ の条件でめっきを行ない、得られた硬化塗膜表面状態の観察を行った。その後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、更に塗膜の状態を目視観察した。評価基準は以下のとおりである。

- [0135] ○ 全く変化が認められない
 × 剥離が生じた

[0136] [表2]

	実施例					比較例	
	10	11	12	13	14	3	4
酸化チタン*1	30	30	30	15	60	30	---
硫酸バリウム	—	—	—	—	—	—	30
多分岐状オリゴマー*2	1	10	40	5	5	0	5
ブロックイソシアネート*3	10	10	10	10	10	10	10
アシルフォスフィンオキサイド系開始剤*4	5	5	5	5	5	5	5
アシルフォスフィンオキサイド系開始剤*5	2	2	2	2	2	2	2
防錆剤*6	1	1	1	1	1	1	1
水酸基含有アクリレート*7	5	5	5	5	5	5	5
ジオキソラン環ジアクリレート*8	14	14	14	14	14	14	14
1,9ノナンジオールジアクリレート*9	80	71	41	75	75	80	75
メラミン	1	1	1	1	1	1	1
蛍光増白剤*10	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Σ	149	149	149	133	178	148	148
フィラーのモース硬度	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	3.5
反り	◎	◎	◎	○	◎	○	×
鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	4H	2H	2H
はんだ耐熱性	◎	◎	○	○	○	×	○
金めっき耐性	○	○	○	○	○	○	×
射出性	○	○	○	○	○	○	○

[0137] なお、表2に記載の材料の詳細は以下の通りである。

- [0138] *1 ルチル型酸化チタン
 *2 ビスコート#1000、大阪有機化学工業株式会社製
 *3 BI 7982、Baxenden Chemicals 社製
 *4 Omnirad TPO、IGM Resins社製
 *5 Omnirad 819、IGM Resins社製
 *6 IRGANOX 1010、BASF ジャパン社製

- * 7 4 H B A、日本化成株式会社製
- * 8 K A Y A R A D R - 6 0 4、日本化薬株式会社製
- * 9 A - N O D - N、新中村化学工業株式会社製
- * 1 0 P A - 1 0 0、昭和化学工業株式会社製

[0139] <評価結果>

さらに、(D) モース硬度が5以上のフィラーを含む本発明の組成物は、射出性、低反り性、鉛筆硬度、はんだ耐熱性および金めっき耐性の全てにおいて優れていることが示された。

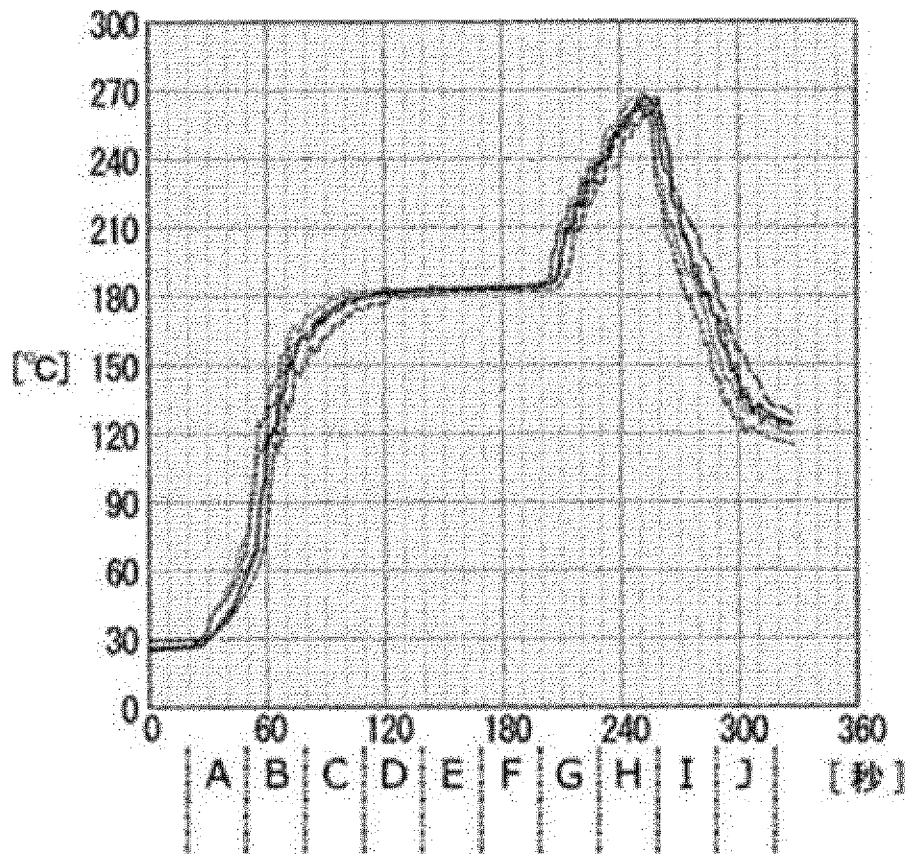
[0140] これに対し、本発明の(A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマーおよび多分岐状ポリマーを含まない組成物(比較例3)は鉛筆硬度とはんだ耐性の評価が低く、モース硬度が5未満のフィラーを含む組成物(比較例4)では、塗膜に反りが生じ、鉛筆硬度が低く、金めっき耐性も得られていない。

[0141] 本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状のオリゴマー又はポリマー、
(B) 光重合開始剤、及び
(C) 熱硬化性化合物、
を含むインクジェット印刷用硬化性組成物。
- [請求項2] 前記多分岐状のオリゴマー又はポリマーが、ハイパーブランチ又はデンドリマー構造を有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] J I S Z 8 8 0 3 に準拠して測定された50℃における粘度が50 m P a · s 以下である請求項1または2に記載のインクジェット印刷用硬化性組成物。
- [請求項4] (D) モース硬度が5以上のフィラーを更に含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用硬化性組成物。
- [請求項5] (A) エチレン性不飽和基を有する多分岐状オリゴマーまたは多分岐状ポリマーの(メタ)アクリロイル基数が6を超過する、インクジェット印刷用硬化性組成物。
- [請求項6] (C) 熱硬化性化合物が、ブロックイソシアネートである、請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用硬化性組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用硬化性組成物を硬化したことを特徴とする硬化物。
- [請求項8] 請求項7に記載の硬化物を有することを特徴とする電子部品。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用硬化性組成物を、インクジェットプリンターで基板に直接描画する工程と、前記描画されたインクジェット印刷用硬化性組成物に光を照射して硬化させ、レジストパターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D11/30 (2014.01) i, B41M5/00 (2006.01) i, C09D11/38 (2014.01) i,
H05K3/28 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D11/30, B41M5/00, C09D11/38, H05K3/28, G03F7/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2012-103586 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 31 May 2012, claims, paragraphs [0001]-[0011], [0037], [0097]-[0099], [0114]-[0143], table 4, examples 6-7 (Family: none)	1-9

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

06 June 2019 (06.06.2019)

Date of mailing of the international search report

02 July 2019 (02.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-310027 A (FUJIFILM CORP.) 29 November 2007, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0033], [0047]-[0055], [0164]-[0178], [0184], [0204], [0317]-[0366], example 19 (Family: none)	1-9
Y A	JP 2010-077283 A (JAPAN U-PICA CO., LTD.) 08 April 2010, claims, paragraphs [0001]-[0009], [0048]-[0049], [0051]-[0088], table 1, examples 3-4, 8 (Family: none)	1-5, 7-9 6
Y	JP 2017-215565 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 07 December 2017, claims, paragraph [0094] & CN 107436535 A & KR 10-2017-0134195 A	1-9
Y	JP 2014-133864 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 24 July 2014, claims, paragraphs [0024], [0027]-[0028] & CN 103869615 A & KR 10-2014-0076483 A	1-9
Y	WO 2017/090680 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 01 June 2017, claims, paragraph [0104] & CN 107531815 A & KR 10-2018-0087137 A	1-9
A	JP 2011-043565 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 03 March 2011, claims, paragraphs [0001]-[0007], examples 1-8 (Family: none)	1-9
A	JP 2010-126569 A (HAKUTO CO., LTD.) 10 June 2010, claims, paragraphs [0001]-[0017], examples 3-8 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/30(2014.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/38(2014.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/30, B41M5/00, C09D11/38, H05K3/28, G03F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2012-103586 A（凸版印刷株式会社）2012.05.31, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0011】、【0037】、【0097】－【0099】、【0114】－【0143】、【表4】、実施例6－7 （ファミリーなし）	1-9

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.06.2019	国際調査報告の発送日 02.07.2019
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 南 宏樹	4V	6288
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-310027 A (富士フイルム株式会社) 2007. 11. 29, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0007】、【0033】、【0047】－【0055】、【0164】－【0178】、【0184】、 【0204】、【0317】－【0366】、実施例19 (ファミリーなし)	1-9
Y A	JP 2010-077283 A (日本コピカ株式会社) 2010. 04. 08, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0009】、【0048】－【0049】、 【0051】－【0088】、【表1】、実施例3-4、8 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6
Y	JP 2017-215565 A (太陽インキ製造株式会社) 2017. 12. 07, 【特許請求の範囲】、【0094】 & CN 107436535 A & KR 10-2017-0134195 A	1-9
Y	JP 2014-133864 A (太陽インキ製造株式会社) 2014. 07. 24, 【特許請求の範囲】、【0024】、【0027】－【0028】 & CN 103869615 A & KR 10-2014-0076483 A	1-9
Y	WO 2017/090680 A1 (積水化学工業株式会社) 2017. 06. 01, 請求の範囲、【0104】 & CN 107531815 A & KR 10-2018-0087137 A	1-9
A	JP 2011-043565 A (太陽ホールディングス株式会社) 2011. 03. 03, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0007】、実施例1-8 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-126569 A (伯東株式会社) 2010. 06. 10, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0017】、実施例3-8 (ファミリーなし)	1-9