

(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
2009 年 10 月 1 日(01.10.2009)

PCT

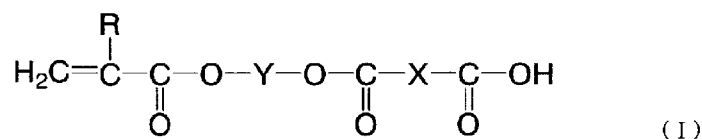
(10) 国際公開番号
WO 2009/118976 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/000309
- (22) 国際出願日: 2009 年 1 月 27 日(27.01.2009)
- (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 2008-084470 2008 年 3 月 27 日(27.03.2008) JP
特願 2008-216909 2008 年 8 月 26 日(26.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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). 東京インキ株式会社 (TOKYO PRINTING INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140012 東京都北区田端新町 2 丁目 7 番地 1 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 正樹 (SATO, Masaki). 鈴木 成寿 (SUZUKI, Seiju). 杉田 修一 (SUGITA, Shuichi). 金田 健一 (KANEDA, Kenichi). 小林 茂則 (KOBAYASHI, Shigenori).
- (74) 代理人: 鷺田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒2060034 東京都多摩市鶴牧 1 丁目 2 4 - 1 新都市センタービル 5 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: INK-JET INK COMPOSITION FOR ETCHING RESIST

(54) 発明の名称: エッチングレジスト用インクジェットインキ組成物



(57) Abstract: An ink composition for ink-jet printing is provided which gives a cured object excellent in adhesion to metallic plates, resistance to etchants, and alkali removability and can be stably ejected with an ink-jet apparatus. The ink-jet ink composition for etching resists has a viscosity at 25°C of 3-50 mPa s and includes monomers comprising: either a polymerizable phosphoric ester compound having a phosphoric ester group and an ethylenic double-bond group in the molecule or a polymerizable ester compound represented by general formula (I); a polyfunctional monomer having two or more ethylenic double-bond groups per molecule and having no phosphoric ester group, the content of the ethylenic double-bond groups being 4×10^{-3} to 8×10^{-3} mol/g; and a monofunctional monomer having one ethylenic double-bond group per molecule and having neither phosphoric ester group nor carboxy group. [Chemical formula 1] (I) [In the formula, X represents C_{1-3} alkylene, Y represents C_{2-3} alkylene, and R represents hydrogen or methyl.]

(57) 要約: 本発明は、金属板との密着性、耐エッチング液性、アルカリ剥離性に優れた硬化物を与え、インクジェットで安定して吐出が可能なインクジェット用インキ組成物を提供する。25°Cの粘度が3~50 mPa・sで、全モノマー中に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重合性リン酸エステル化合物又は一般式 (I) で表される重合性エステル化合物と、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多官能モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である多官能モノマーと、分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基及びカルボキシル基を有さない単官能モノマーを含むエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物を提供する。[式中、Xは炭素数1~3のアルキレン基、Yは炭素数2又は3のアルキレン基、Rは水素原子又はメチル基を表す] 【化1】

WO 2009/118976 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

エッチングレジスト用インクジェットインキ組成物

技術分野

[0001] 本発明はエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物、より詳しくは、エッチングレジスト用活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ組成物に関する。

背景技術

[0002] 金属板の表面にエッチングにより凹凸の形状を設けたエッチング金属板は、その意匠性から、高級感が必要とされるエレベーター扉材等に用いられている。一般に、エッチング金属板は、１）金属板の片面または両面に感光性樹脂を塗布して樹脂膜を形成し、２）パターンを形成したネガフィルム（「レジストパターン」ともいう）を金属板に密着させて露光し、感光性樹脂膜の露光部を硬化させ、３）現像処理により感光性樹脂膜の非感光部分を除去し、４）過塩化鉄等の腐食液により金属のエッチングを行い、５）硬化樹脂膜をアルカリ処理することにより製造される。

[0003] 前記製造方法において、感光性樹脂（「エッチングレジスト樹脂とも呼ばれる」）と金属板は十分に密着していることが要求される。このために金属板には前処理が施される。例えば、金属板は、アルカリ脱脂、溶剤脱脂または電解脱脂等の脱脂処理を行った後に洗浄、乾燥される。また、金属板は、前記脱脂処理の後にさらに酸洗され、それから洗浄、乾燥されることもある。しかしながら、金属は一般的に表面に厚い酸化皮膜を有しているので十分な脱脂処理を行ったとしてもエッチングレジスト樹脂との密着性が十分でない場合が多い。この密着性が十分でないと、金属表面とエッチングレジスト樹脂との界面にエッチング液が浸入しやすく、側面方向のエッチングが加速されてサイドエッチが大きくなりやすい。また、前記密着性が十分でないと、エッチングレジスト膜の部分剥離が起きやすく、予期しない部位の腐食が起きる。よって、前記密着性が十分でないと、エッチング金属板を目的とす

る形状に、精密に加工することが困難になる。以上から、エッチングレジスト樹脂には金属板との十分な密着性が求められる。

- [0004] また、エッチングレジスト樹脂には過塩化鉄等の腐食液に対する十分な耐性（「耐エッチング液性」ともいう）と、硬化膜がアルカリ処理により容易に溶解・剥離すること（「アルカリ剥離性」ともいう）も要求される。

このような性能を満足すべく、特許文献 1～3 には分子内にカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むエッチングレジスト樹脂組成物が提案されている。これらの組成物を硬化させてなる樹脂膜は、耐エッチング液性、アルカリ剥離性に優れるとされる。これらの組成物は、グラビア印刷やスプレーコートにより金属板に塗布される。

- [0005] ところで、前記製造方法は、レジストパターンを準備し、それを用いてエッチングレジスト樹脂を露光する方法である。この方法は、レジストパターンを用いるため、大量のエッチング金属板を効率よく製造できることから、大量生産に適している。しかしながら、この製造方法は、少量のエッチング金属板を多品種製造しようとするには不向きであった。

- [0006] そこで、エッチング金属板と同様に、レジストエッチング樹脂を用いて製造されるプリント配線板において、インクジェットによりレジストパターンを金属板上に直接描画する方法が提案されている（特許文献 4～7）。これらの文献に開示されている方法によれば、マスクやスクリーン印刷版を必要とせずに CAD や各種画像データから直接、金属板のマスキングが可能となる。そのため、当該方法は、レジストパターンを別に準備する必要がなく作業性に優れ、また設計変更への対応も容易である。従って、当該方法は、少量多品種のプリント配線板の生産に特に適している。さらに当該方法は、レジストパターンを直接描画できるために、レジストパターンの製造時の現像工程が不要となり、環境適合性にも優れるとされる。

- [0007] このようなインクジェット用インキ組成物として、特許文献 8、9 には、フェノキシエチルアクリレートを含む組成物が開示されている。これらのインクジェット用インキ組成物は、ノズルからの吐出安定性や硬化性、硬化物

の加工性に優れるとされている。また、特許文献10には、リン酸基を含む重合性化合物を含むインキ組成物が開示されており、このインキ組成物は被記録材との密着性が高いとされている。

特許文献1：特開平5－100423号公報

特許文献2：特開平7－76663号公報

特許文献3：特開2002－129079号公報

特許文献4：特開昭56－66089号公報

特許文献5：特開昭56－157089号公報

特許文献6：特開昭58－50794号公報

特許文献7：特公昭59－41320号公報

特許文献8：特開2002－241647号公報

特許文献9：特開2007－131755号公報

特許文献10：特開2006－328227号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1～3には、分子内にカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むエッチングレジスト樹脂組成物をインクジェット用インキとする記載はない。発明者らが予備的に、当該文献に記載のエッチングレジスト樹脂組成物をインクジェット用インキとして試してみたところ、吐出が困難であることが確認された。

また、発明者らは、特許文献4～9に記載のインクジェット用インキ組成物、および特許文献10に記載のインキ組成物について、インクジェットにより硬化膜を作製し、エッチングレジストとしての性能を評価した。しかしながら、これらの硬化膜は、金属板との密着性、耐エッチング液性、およびアルカリ剥離性をいずれも十分に満足するレベルではなかった。

このような状況に鑑み、本発明は、金属板との密着性、耐エッチング液性、およびアルカリ剥離性に優れた硬化物を与え、かつインクジェットで安定して吐出が可能なエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物を提供

することを目的とする。

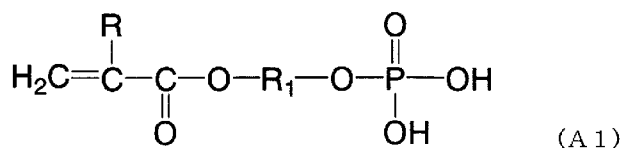
課題を解決するための手段

[0009] 発明者らは鋭意検討した結果、(1-1) 特定の重合性リン酸エステル化合物または(1-2) 特定の重合性エステル化合物と、(2) 特定の分子内に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多官能性モノマーと、(3) 分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基とカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを、それぞれ特定量含み、かつ、25℃における粘度が特定の範囲に調整されたインキ組成物により上記課題が解決できることを見出した。すなわち上記課題は以下の本発明により解決される。

[0010] [1] 活性エネルギー線により重合可能な重合性モノマーを含むエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物であって、
25℃における粘度は、3～50 mPa・sであり、
前記重合性モノマーは全モノマー中に、
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重合性リン酸エステル化合物を0.5～13質量%と、
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多官能性モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である多官能性モノマーを10～75質量%と、
分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基およびカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを10～75質量%を含む、エッチングレジスト用インクジェットインキ組成物。

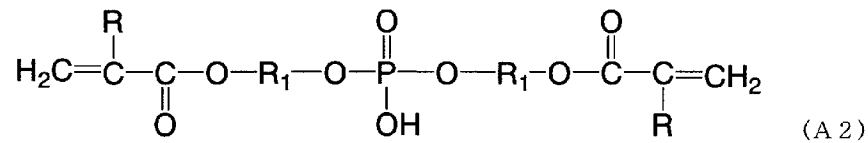
[2] 前記重合性リン酸エステル化合物は、下記の一般式(A1)～(A4)のいずれかで表される化合物である、[1]記載の組成物。

[化1]



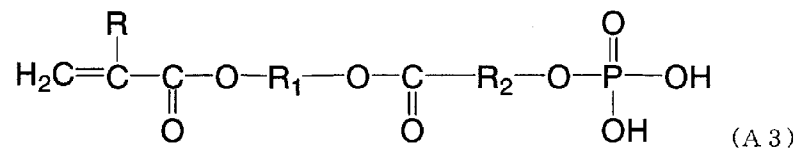
[式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、R₁は炭素数が1～4のアルキレン基を表す]

[化2]



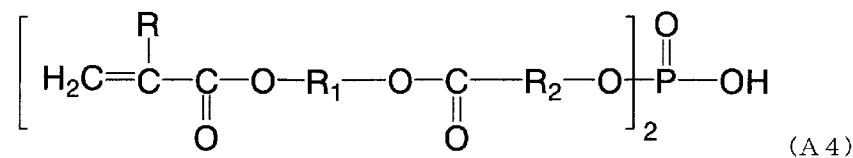
[式中、R、R₁は前記一般式(A1)と同様に定義される]

[化3]



[式中、R、R₁は前記一般式(A1)と同様に定義され、R₂はそれぞれ独立に炭素数が1～10のアルキレン基を表す]

[化4]



[式中、R、R₁、R₂はそれぞれ前記一般式(A3)と同様に定義される]

[3] 活性エネルギー線により重合可能な重合性モノマーを含むエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物であって、

25℃における粘度は、3～50mPa・sであり、

前記重合性モノマーは全モノマー中に、

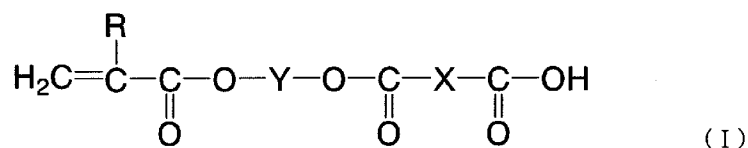
下記一般式(I)で表される重合性エステル化合物1～30質量%と、

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多官能性モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ である多官能性モノマーを10～75質量%と、

分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基およびカ

ルポキシル基を有さない単官能性モノマーを 10～75 質量%を含む、エッチングレジスト用インクジェットインキ組成物。

[化5]



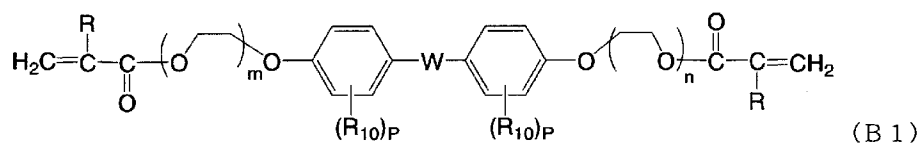
[式中、Xは炭素数が1～3のアルキレン基を表し、Yは炭素数が2または3のアルキレン基を表し、Rは水素原子またはメチル基を表す]

[4] 前記重合性モノマーは、全モノマー中に、さらに、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重合性リン酸エステル化合物を 3～10 質量%含む、[3] 記載の組成物。

[5] 前記重合性エステル化合物は、前記一般式 (I) におけるXがエチレン基である化合物である、[3] または [4] 記載の組成物。

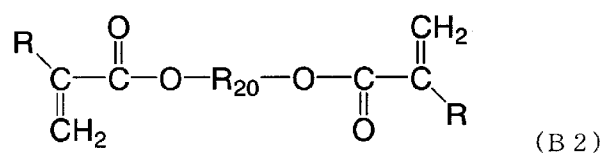
[6] 前記多官能性モノマーは、下記一般式 (B1) または (B2) で表される化合物である [1] ～ [5] いずれかに記載の組成物。

[化6]



[式中、Rは独立に水素原子またはメチル基を表し、R₁₀は独立に炭素数が1～5のアルキル基を表し、Pは0～4の整数を表し、Wは、単結合、メチレン基、またはイソプロピリデン基を表し、nとmはそれぞれ0～6の数を表す]

[化7]



[式中、Rは前記一般式（B 1）と同様に定義され、R₂₀は炭素数が3～9のアルキレン基を表す]

[7] 金属板の上に[1]～[6]いずれかに記載の組成物を吐出する工程と、

活性エネルギー線を照射して前記組成物を硬化させる工程と、

前工程で得た金属板の表面をエッチングする工程と、

エッチングされた金属板をアルカリ液で処理して、前記硬化された組成物を除去する工程、を含むエッチング金属板の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明により、金属板との密着性、耐エッチング液性、およびアルカリ剥離性に優れた硬化物を与え、かつインクジェットで安定して吐出が可能なインクジェット用インキ組成物が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 1. 第1のエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物

本発明の第1のエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物（以下、単に「第1のインキ組成物」ともいう）は、活性エネルギー線により重合可能な重合性モノマーを含む。この重合性モノマーは、全モノマー中に、（1-1）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重合性リン酸エステル化合物を0.5～13質量%と、（2）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多官能性モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ である多官能性モノマーを10～75質量%と、（2）分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基とカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを10～75質量%を含み、25℃における粘度は、3～50 mPa・sであることを特徴とする。本発明において記号「～」は、その両端の数値を含む。

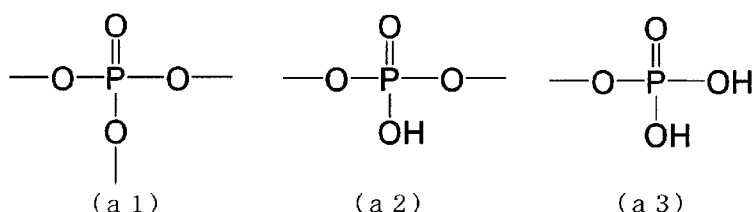
[0013] （1-1）重合性リン酸エステル化合物

重合性リン酸エステル化合物とは、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。重合性リン酸エステル化合物は、カルボキシル基を含む化合物に比べ、金属密着性向上に大きな効果がある。そのため、少量でその効果が得られることから、これを含むインキ組成物は、粘度を低くすることができる。よって、重合性リン酸エステル化合物を含む本発明のインキ組成物は、粘度の上昇を伴わずして、耐エッチング液性やアルカリ剥離性が向上する。

[0014] リン酸エステル基とは、下記式（a 1）～（a 3）のいずれかで表される基をいう。本発明のリン酸エステル基としては、式（a 2）または（a 3）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、水酸基を有するため、金属表面に存在する水酸基と縮合反応を起こす等により、金属との密着性を向上させるからである。式（a 3）で表されるリン酸エステル基を有する化合物を含む組成物は、特に金属との密着性に優れた硬化物を与える。また、式（a 2）で表されるリン酸エステル基を含む組成物は、粘度が極めて低いという利点を有する。よって、リン酸エステル基の構造は、目的とする物性に応じて適宜選択してよい。またリン酸エステル基は、硬化物のアルカリ剥離性を向上させる機能も担う。

[0015] [化8]



[0016] 重合性リン酸エステル化合物は市販品を用いてもよいが、分子内に（メタ）アクリロイル基と水酸基を有する化合物とリン酸をエステル化反応させて得てもよい。

分子内に（メタ）アクリロイル基と水酸基を有する化合物の例には以下のものが含まれる。

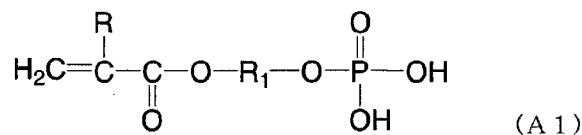
2-ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒ

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。

[0017] 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。

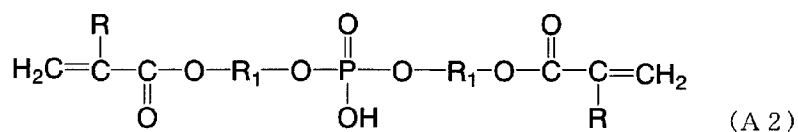
[0018] 中でも、本発明の重合性リン酸エステル化合物としては、下記一般式（A 1）～（A 4）で表される化合物が好ましい。金属との密着性やアルカリ剥離性に優れ、かつ入手が容易であるからである。

[0019] [化9]



[0020] 式（A 1）において、Rは水素原子またはメチル基を表し、R₁は炭素数が1～4のアルキレン基を表す。Rは、インキ組成物としたときの粘度が低くなるためにメチル基であることが好ましい。またR₁は、金属との密着性とアルカリ剥離性のバランスに優れるためエチレン基であることが好ましい。R₁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。

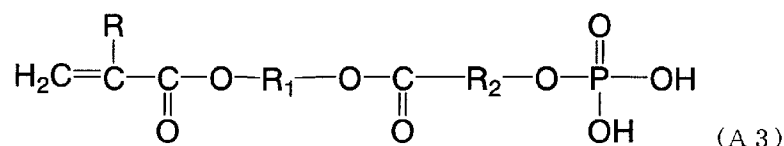
[0021] [化10]



[0022] 式（A 2）において、Rは独立して水素原子またはメチル基を表し、R₁は独立して炭素数が1～4のアルキレン基を表す。Rは、インキ組成物としたときの粘度が低くなるためにメチル基であることが好ましい。またR₁は、金

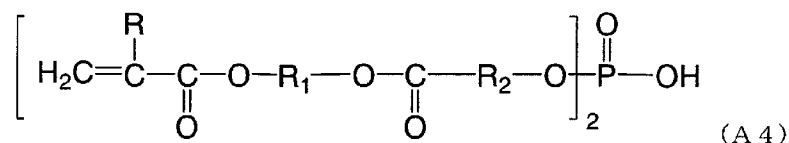
属との密着性とアルカリ剥離性のバランスに優れるためエチレン基であることが好ましい。R₁がエチレン基である化合物は、ジ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕アシッドホスフェートまたはリン酸ジ2-（メタ）アクリロイロキシエチルとも呼ばれる。

[0023] [化11]



[0024] 式（A 3）において、Rは水素原子またはメチル基を表し、R₁は炭素数が1～4のアルキレン基を表し、R₂は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。Rは、インキ組成物としたときの粘度が低くなるためにメチル基であることが好ましい。R₁は、金属との密着性とアルカリ剥離性のバランスに優れるため、エチレン基であることが好ましく、R₂はペンチレン基であることが好ましい。

[0025] [化12]



[0026] 式（A 4）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、R₁はそれぞれ独立に炭素数が1～4のアルキレン基を表し、R₂はそれぞれ独立に炭素数が1～10のアルキレン基を表す。Rは、インキ組成物としたときの粘度が低くなるためにメチル基であることが好ましい。R₁は、金属との密着性とアルカリ剥離性のバランスに優れるため、エチレン基であることが好ましく、R₂はペンチレン基であることが好ましい。

[0027] 第1のインキ組成物は、重合性リン酸エステル化合物を、全モノマー中、0.5～13質量%含む。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物（以下「硬化膜」ともいう）の金属との密着性が十分でない。また、前記含有量が13質量%を超えると、

硬化膜の耐エッチング液性が十分でない。硬化膜としたときの金属板との密着性、耐エッチング液性、アルカリ剥離性、およびインキ組成物としたときの粘度バランスにより優れるため、重合性リン酸エステル化合物の前記含有量は、1～13質量%であることがより好ましい。

[0028] (2) 多官能性モノマー

第1のインキ組成物は、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多官能性モノマーであって、エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である多官能性モノマー（以下、「特定多官能性モノマー」ともいう）を、全モノマー中に10～75質量%含む。特定多官能性モノマーの例には、分子内にエチレン性二重結合基を2～6個含有する化合物が含まれる。中でも、特定多官能性モノマーとしては、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を含む化合物が好ましい。入手が容易であり、かつ活性エネルギー線により重合しやすいからである。

[0029] エチレン性二重結合基量とは、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。本発明の特定多官能性モノマーとしては、エチレン性二重結合基量が前記範囲であるものを一 종류用いればよい。あるいは、エチレン性二重結合基量が前記範囲にある特定多官能性モノマー、また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二種類以上併用して、多官能性モノマー全体のエチレン性二重結合基量を前記範囲に調整してもよい。

二種類以上の多官能性モノマーを用いる場合、本発明の特定多官能性モノマー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 i) ～ iii) の多官能性モノマーを用いる場合、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 N_x (個)、分子量 M_x (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 N_y (個)、分子量 M_y (g/mol)

l)、配合比率 y (質量%)

モノマー z : エチレン性二重結合基数 N z (個)、分子量 M z (g/mol)

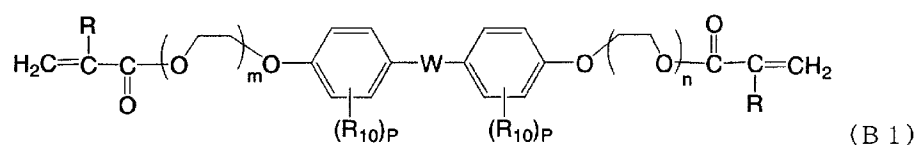
l)、配合比率 z (質量%)

$$\begin{aligned} \text{組成物のエチレン性二重結合基量} = & (N_x) / (M_x) \times x / 100 + (N_y) / (M_y) \times y / 100 + (N_z) / (M_z) \times z / 100 \\ & \dots (1) \end{aligned}$$

[0030] インキ組成物が多官能性モノマーを含むと、架橋密度が向上し、硬化膜の強度が向上する。しかし、架橋密度が高くなりすぎると、化学的に安定になりすぎ、「耐エッチング液性」と「アルカリ剥離性」が低下することがある。本発明のインキ組成物は、エチレン性二重結合基量が特定の範囲に調整された特定多官能性モノマーを含むため、硬化膜の強度と「耐エッチング液性」と「アルカリ剥離性」のバランスに優れる。

[0031] 第1のインキ組成物に含まれる、特定多官能性モノマーは、公知のものを用いてよい。しかしながら、本発明においては、以下の一般式(B1)または(B2)を用いることが好ましい。

[0032] [化13]

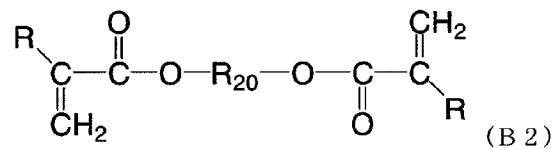


[0033] 一般式(B1)において、Rはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。R₁₀はそれぞれ独立に、炭素数が1～5のアルキル基を表す。Pはベンゼン環に置換するR₁₀の数を示し、0～4の整数である。Wは、単結合、メチレン基、イソプロピリデン基を表し、nとmはそれぞれ0～6の数を表す。

このような化合物は、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。本発明においては、ビスフェノールをエチレングリコールで変性したものと、アクリル酸を反応させて得られる化合物であることが好ましい。この際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。

[0034] [化14]



[0035] 一般式（B 2）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、その異性体も含む。本発明においては、ヘキシレン基やペンチレン基が好ましい。

[0036] 特定多官能性モノマーの含有量は、全モノマー中、10～75質量%であるが、好ましくは、55～65質量%であることが好ましい。

[0037] （3）単官能性モノマー

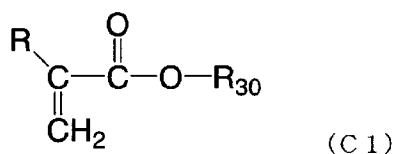
第1のインキ組成物は、分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基およびカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを10～75質量%を含む。単官能モノマーの例には、以下の化合物が含まれる。

[0038] 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、ドデシルアクリレート、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。

[0039] 中でも、単官能性モノマーとしては、分子内に（メタ）アクリロイル基を含む化合物が好ましく、下記一般式（C 1）または（C 2）で表される化

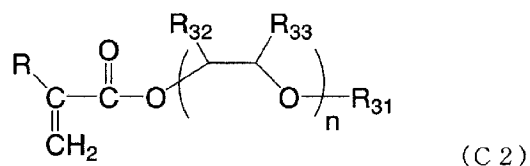
物が好ましい。入手が容易であり、かつ活性エネルギー線により重合しやすいからである。

[0040] [化15]



[0041] 一般式 (C 1) において、 R_{30} はアルキル基であり、好ましくは炭素数が 8 ～ 15 のアルキル基である。アルキル基はその異性体も含む。R は水素原子またはメチル基であるが、水素原子の方が立体障害が少なく、ラジカル重合しやすいので好ましい。

[0042] [化16]



[0043] 一般式 (C 2) において、 R_{31} はアルキル基であり、好ましくはメチル基またはエチル基である。 R_{32} 、 R_{33} はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。n は、1 ～ 3 の整数であり、好ましくは、2 または 3 である。R は水素原子またはメチル基であるが、水素原子の方が立体障害が少なく、ラジカル重合しやすいので好ましい。

[0044] これらの化合物は単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。これらの単官能性モノマーを含むインキ組成物は、粘度が低く、インクジェットによる安定な吐出が可能である。単官能性モノマーの含有量は、全モノマー中、10 ～ 75 質量% である。

前記含有量が 10 重量% に満たないと得られるインキ組成物の粘度が高くなり、インクジェットでの吐出が困難となる場合がある。前記含有量が、75 重量% を超えると硬化膜の耐エッチング液性が低下することがある。

[0045] (4) 光重合開始剤

第1のインキ組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤は、分子内結合開裂型や分子間水素引き抜き型のいずれも使用できる。

[0046] 分子内結合開裂型の光重合開始剤の例には以下のものが含まれる。

ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-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、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等のヘンゾイン化合物。

2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系化合物。

メチルフェニルグリオキシエステル。

[0047] 分子間水素引き抜き型の光重合開始剤の例には以下のものが含まれる。

ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物。

2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物。

ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系化合物。

10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファークキノン。

[0048] 光重合開始剤の添加量は、第1のインキ組成物に対して、0.01～15.0質量%とすることが好ましい。

[0049] さらに、第1のインキ組成物は、硬化反応をより効率的に行うために、光増感剤を含んでいてもよい。光増感剤の例には、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸（2-ジメチルアミノ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミン化合物が含まれる。光増感剤の添加量は、インキ組成物に対して0.01～10.0質量%とすることが好ましい。

[0050] （5）その他の添加物

さらに第1のインキ組成物は、必要に応じて、上記以外の化合物であって他の成分と反応しない化合物、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、または染料などを適宜併用することもできる。

[0051] 第1のインキ組成物は、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。その場合に使用できる着色顔料は特に限定されないが、分散が必要な顔料よりも溶けやすい染料による着色が好ましい。

[0052] 第1のインキ組成物は、実質的に溶剤を必要としないが、例えば、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や、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステルや、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素や、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や、その他一般によく用いられる有機溶剤を含んでいてもよい。

[0053] （6）粘度

第1のインキ組成物は、25℃での粘度が3～50 mPa・sである。さ

らに、第1のインキ組成物は、一般にインクジェットでの吐出温度とされる25～80℃において、粘度が3～35 mPa・sであることが好ましく、7～20 mPa・sであることがより好ましい。前記温度範囲における粘度が前記範囲であるインキ組成物は、インクジェットで安定して吐出することができる（吐出性に優れる）。25℃での粘度が3 mPa・s未満であると、10～50 kHzの高周波数のピエゾ型インクジェットヘッドにおいて、吐出の追従性の低下が認められることがある。25℃での粘度が、50 mPa・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。

粘度は、重合性リン酸エステル組成物の含有量により調整できる。粘度は、コーンプレート型粘度計TVE-22L（東機産業株式会社製）、ロータ1°34'×R24、回転数60 rpmで測定されることが好ましい。

[0054] （7）表面張力

第1のインキ組成物は、表面張力が20～40 mN/mであることが好ましい。表面張力は、インクジェットヘッドからの吐出性と、金属板にパターンを描画するときの解像度に影響する。表面張力が前記範囲にあるインキ組成物は、吐出性と前記解像度に優れる。表面張力は、各種の界面活性剤を添加する等、公知の方法により調整される。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してよいが、プレート法にて測定することが好ましい。例えば、表面張力は、協和界面科学株式会社製CBVP-Z型等を用いて測定できる。

[0055] 2. 第2のエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物

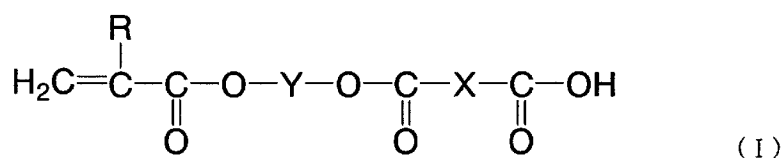
本発明の第2のインキ組成物は、活性エネルギー線により重合可能な重合性モノマーを含む。この重合性モノマーは、（1-2）一般式（I）で表される重合性エステル化合物を1～30質量%と、（2）分子内に2個以上のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基を有さない多官能性モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ mol/gである多官能性モノマーを10～75質量%と、（3）分子内に1個の

エチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基とカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを10～75質量%を含み、25℃における粘度は、3～50mPa・sであることを特徴とする

[0056] (1-2) 重合性エステル化合物

第2のインキ組成物は、一般式（I）で表される重合性エステル化合物を、全モノマー中に1～30質量%含む。

[0057] [化17]

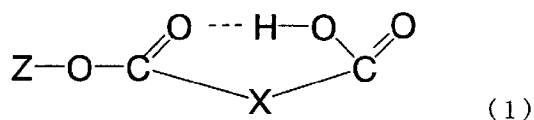


[0058] 一般式（I）で表される重合性エステル化合物（以下単に「本発明の重合性エステル化合物」ともいう）は、金属との密着性、耐エッチング液性、アルカリ剥離性に優れた硬化物を与える。金属との密着性は、本発明の重合性エステル化合物のカルボキシル基が金属表面に存在する水酸基等と反応しう
るために向上すると考えられる。耐エッチング液性は、本発明の重合性エステル化合物がエッチング液に対して安定な化学構造を有するとともに、他のモノマーとともに架橋構造を形成し強固な硬化物を与えることにより向上すると考えられる。アルカリ剥離性は、本発明の重合性エステル化合物のカルボキシル基またはこれに由来するエステル基が、アルカリにより加水分解されることにより向上すると考えられる。

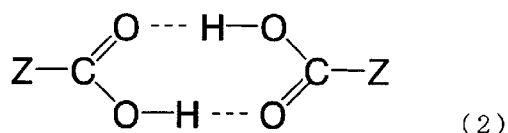
[0059] また、本発明の重合性エステル化合物は、式（１）で示すように分子内で会合しやすい。そのため、一般のカルボキシル基を有する化合物のように、他の分子と二量体を形成しにくい（式（２）参照）。よって、本発明の重合性エステル化合物は、硬化物の金属との密着性、耐エッチング液性、およびアルカリ剥離性を向上させるために、インキ組成物に十分な量が添加されていても、粘度を増加させにくい。

[0060]

[化18]



[0061] [化19]



式（１）、（２）においてＺは任意の有機基を表し、Ｘは炭素数が１～３のアルキレン基を表す。

[0062] 一般式（１）において、Ｘは炭素数が１～３のアルキレン基を表す。Ｘが炭素数１のアルキレン基であると、カルボニル基とカルボキシル基が接近しやすいので、式（１）に示す分子内会合が生じやすい。また、Ｘが炭素数２または３のアルキレン基であると、カルボニル基とカルボキシル基の距離はやや離れるものの、アルキレン基中の炭素炭素結合が回転可能であるため分子内会合が生じやすい。

これに対して、Ｘが炭素数４以上のアルキレン基であると、カルボニル基とカルボキシル基の距離が遠くなりすぎるため、分子内会合が起こりにくくなる。また、Ｘが１，２－フェニレン基のような芳香族炭化水素基であると、カルボニル基が結合する芳香環上の２つの炭素間の結合が回転できないため、分子内会合が起こりにくくなる。分子内会合が起こりにくい化合物は、前述のとおり、式（２）で表されるように他の分子と会合して二量化しやすくなる。

[0063] 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、およびイソプロピリデン基が含まれる。中でも、分子内会合が生じやすいため、Ｘはメチレン基またはエチレン基が好ましく、特にエチレン基が好ましい。

本発明の重合性エステル化合物において、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] 一般式 (I) において、Yは炭素数が2または3のアルキレン基を表す。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、およびイソプロピリデン基が含まれる。前述のとおり、カルボキシル基は金属表面と結合し、重合性官能基は他の重合性官能基と重合する。Yの炭素数が多くなると、重合性官能基とカルボキシル基との間の分子量が大きくなるので、金属との結合部位と、重合部位との距離が長くなり、この間にエッチング液が浸透しやすくなることがある。その結果、Yの炭素数が多くなると、硬化物の耐エッチング液性が低下することがある。このためYはエチレン基が好ましい。

Rは水素原子またはメチル基である。

- [0065] 本発明の重合性エステル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、および2-アクリロイロキシエチルグルタル酸が含まれる。本発明における粘度は、コーンプレート型粘度計により25℃で測定される。コーンプレート型粘度計は公知のものを用いてよい。コーンプレート型粘度計TVE-22L（東機産業株式会社製）、ロータ1°34'×R24、回転数60rpmで測定されることが好ましい。

- [0066] 2-アクリロイロキシエチルコハク酸の25℃における粘度は、180mPa・sであり、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸の25℃における粘度は、160mPa・sである。一方、一般式 (I) で表される化合物とは異なる重合性エステル化合物である2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸の25℃における粘度は、4000mPa・s程度であり、本発明の重合性エステル化合物の粘度よりも高い。

- [0067] 本発明の重合性エステル化合物は、市販のものを購入して得てよいが、合

成して得てもよい。重合性エステル化合物は、例えば、以下の工程を経て合成できる。

1) 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を反応させてモノエステルを得る工程、

2) 前工程で得たモノエステルと、アクリル酸またはメタアクリル酸を反応させる工程。

前記の各工程は定法により行ってよい。

[0068] 本発明の重合性エステル化合物の含有量は、第2のインキ組成物を構成する全モノマー中、1～30質量%であるが、10～30質量%が好ましい。特に、第2のインキ組成物が前記(1-1)の重合性リン酸エステル化合物を含まないときは、重合性エステル化合物の前記含有量は10～30質量%が好ましい。

一方、第2のインキ組成物は、(1-1)の重合性リン酸エステル化合物を含んでいてもよく、この場合、重合性エステル化合物の添加量は、全モノマー中、1～10質量%であることが好ましい。

[0069] (2) 多官能性モノマー

第2のインキ組成物は、前記(2)の特定多官能性モノマーを、全モノマー中に10～75質量%含む。第2のインキ組成物が、前記(2)の特定多官能性モノマーを含むと、第1のインキ組成物と同様の効果が得られる。

第1のインキ組成物と同様に、特定多官能性モノマーは、前記一般式(B1)または(B2)の化合物であることが好ましい。

[0070] 特定多官能性モノマーの含有量は、全モノマー中、10～75質量%であるが、55～65質量%であることが好ましい。

[0071] (3) 単官能性モノマー

第2のインキ組成物は、前記(3)単官能性モノマーを10～75質量%を含む。第2のインキ組成物が、前記(3)単官能性モノマーを含むと、第1のインキ組成物と同様の効果が得られる。

単官能性モノマーとしては、第1のインキ組成物と同じ化合物を用いるこ

とが好ましい。特定多官能性モノマーは、前記一般式（B 1）または（B 2）の化合物であることが好ましい。

[0072] （４）光重合開始剤

第２のインキ組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤は、第１のインキ組成物と同じ種類のものを、同じ量用いることが好ましい。

[0073] さらに、第２のインキ組成物は、第１のインキ組成物同様、光増感剤を含んでいてもよい。光増感剤の例および添加量は、第１のインキ組成物と同様にすることが好ましい。

[0074] （６）その他の添加物

さらに第２のインキ組成物は、第１のインキ組成物同様、必要に応じて、上記以外の添加物を含んでいてもよい。

[0075] 第２のインキ組成物は、第１のインキ組成物同様、着色されていてもよく、また、有機溶剤を含んでいてもよい。

[0076] （７）粘度

第２のインキ組成物は、 25°C での粘度が $3\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。さらに、第２のインキ組成物は、一般にインクジェットでの吐出温度とされる $25\sim 80^{\circ}\text{C}$ において、粘度が $3\sim 35\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $7\sim 20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。第１のインキ組成物と同様の効果が得られるからである。

[0077] （８）表面張力

第２のインキ組成物は、表面張力が $20\sim 40\text{ mN/m}$ であることが好ましい。第１のインキ組成物と同様の効果が得られるからである。

[0078] ３．本発明のインキ組成物の製造方法

本発明のインキ組成物は、混合機、分散機、攪拌機を用いて各成分を分散または溶解して製造される。この混合機、分散機、攪拌機の例には、プロペラ型攪拌機、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、プロペラ型攪拌機、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攪拌分散機、コロイドミル、およびメディア型分散機が含まれる。メディア型分散機とは、ガラスビーズおよびスチールボール等の媒体を使用して粉碎・分散を行う装置である。その例には、サンドグラインダー、アジテーターミル、ボールミルおよび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る用いてもよい。また、混合機、分散機、攪拌機は組み合わせる使用することもできる。

インキ組成物は、孔径 $3\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $1\ \mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過されることが好ましい。

[0079] 4. エッチング金属板の製造方法

本発明のインキ組成物を用いることにより、エッチング金属板が製造できる。エッチング金属板は、本発明の効果を損なわない限り任意に製造してよいが、以下好ましい方法を説明する。

エッチング金属板は、(a) 金属板の上に本発明のインキ組成物を吐出する工程と、(b) 活性エネルギー線を照射して前記組成物を硬化させる工程と、(c) 前工程で得た金属板の表面をエッチングする工程と、(d) エッチングされた金属板をアルカリ液で処理して、前記硬化された組成物を除去する工程、を含む方法で製造されることが好ましい。

[0080] (a) 工程では、通常のインクジェット記録装置を用いて金属板の上に本発明のインキ組成物が吐出される。インクジェット記録装置は、インキ組成物供給手段、温度センサー、活性エネルギー線照射手段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、およ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 $1 \sim 100\ \mu\text{m}$ のマルチドットが好ましい。解像度は $320 \times 320 \sim 4000 \times 4000\ \text{dpi}$ が好ましい。dpi とは $2.54\ \text{cm}$ 当たりのドット数である。

[0081] インキ組成物の吐出は、インクジェットヘッドおよびインキ組成物を 35

～100℃に加熱して行うことが好ましい。インキ組成物は、温度変化による粘度の変化が、画質に影響を与える。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℃であることがさらに好ましい。

[0082] 金属板は、SUS304、SUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼や、SUS410、SUS430等のフェライト系ステンレス鋼を用いることができる。機械的強度が要求される用途では、オーステナイト系、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や、SUS420系等のマルテンサイト系ステンレス鋼板や、SUS631等の析出強化型ステンレス鋼板を使用することが好ましい。また、ステンレス鋼板以外に、銅、炭素鋼、鉄－ニッケル系合金を用いてもよい。

[0083] (b) 工程では、活性エネルギー線を照射してインキ組成物を硬化させる。活性エネルギー線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、アルファ線、ベータ線、またはガンマ線等をいう。この際に用いる、活性エネルギー線源の好ましい例には、水銀ランプ、低圧水銀ランプ、低圧・固体レーザー、キセノンフラッシュランプ、ブラックライト、殺菌灯、冷陰極管、発光ダイオード(LED)、およびレーザーダイオード(LD)が含まれる。

本発明においては、活性エネルギー線源として、320～390nmのメタルハライドランプを用いることが好ましい。また、GaN系の紫外LEDや紫外LDは、水銀を使用しないため環境保護の観点から好ましい。紫外LDは小型、高寿命、高効率、かつ低コストであり、光硬化型インクジェット用光源として期待されている。

[0084] 活性エネルギー線は、インキ組成物が、金属板に付着した後0.01～2.0秒の間に照射されることが好ましく、0.01～1.0秒の間に照射される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、高精細な画像を形成できる。また、硬化に有効な波長域における最高照度が500～3000mW/cm²の活性エネルギー線を用いることが好ましい。

硬化膜の総膜厚は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記膜厚が $2 \mu\text{m}$ 未満では十分な耐エッチング液性を保持することが困難となる場合がある。逆に前記膜厚が $20 \mu\text{m}$ を超えると十分な解像度を得ることが難しくなることがある。本発明においては、活性エネルギー線照射後、必要に応じて硬化膜に熱処理を行なってもよい。熱処理により硬化膜の内部応力緩和等の効果が発現し、金属板と硬化膜の密着性が向上する場合がある。

[0085] (c) 工程では、(b) 工程で得た金属板の表面をエッチングする。エッチングは金属板を FeCl_3 水溶液等に浸漬する等の公知の方法で行えばよい。

(d) 工程では、エッチングされた金属板をアルカリ液で処理して、前記硬化された組成物を除去する。この工程も金属板を水酸化ナトリウム溶液に浸漬する等の公知の方法で行えばよい。

実施例

[0086] 以下の重合性モノマー、光重合開始剤を準備した。

[式 (A 1) の化合物]

2-メタアクリロイロキシエチルアシッドホスフェート (共栄社化学 (株) 製、ライトエステル P-1 M)

2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート (共栄社化学 (株) 製、ライトアクリレート P-1 A)

[0087] [式 (A 2) の化合物]

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 (共栄社化学 (株) 製、ライトエステル P-2 M)

[0088] [式 (A 3) の化合物と式 (A 4) の化合物の混合物]

(A 3) において、R はメチル基、 R_1 は炭素数が 2 のアルキレン基、 R_2 は炭素数が 5 のアルキレン基である化合物と、(A 4) において、R はメチル基、 R_1 は炭素数が 2 のアルキレン基、 R_2 は炭素数が 5 のアルキレン基である化合物の混合物 (日本化薬 (株) 製、カヤラッド PM-2 1)

[0089] [重合性エステル化合物]

・ 2-アクリロイロキシエチルコハク酸（新中村化学工業（株）製、商品名NK ESTER A-SA）

・ 2-メタクリロイロエチルコハク酸（新中村化学工業（株）製、商品名NK ESTER SA）

[0090] [多官能性モノマー]

・ 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート（共栄社化学（株）製、ライトアクリレート1. 6HX-A）

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートは、官能基数が2個、分子量が226であるため、エチレン性二重結合基量は、 $2 / 226 = 8.8 \times 10^{-3}$ (mol/g) と算出された。

[0091] ・ EO変成ビスフェノールAジアクリレート $n+m \div 4$ （共栄社化学（株）製、ライトアクリレートBP-4EA、エチレンオキサイドユニットの繰り返し数 $n+m$ が約4のジアクリレート）

このEO変成ビスフェノールAジアクリレートは、官能基数が2個、分子量が512であるため、エチレン性二重結合基量は、 $2 / 512 = 3.9 \times 10^{-3}$ (mol/g) と算出された。

[0092] [単官能性モノマー]

・ ドデシルアクリレート（共栄社化学（株）製、ライトアクリレートL-A）

・ メトキシジプロピレングリコールアクリレート（共栄社化学（株）製、ライトアクリレートDPM-A）

[0093] [光重合開始剤]

・ ベンゾフェノン

・ 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー（株）製、イルガキュア184）

[0094] [重合性カルボン酸化合物]

・ 2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（共栄社化学（株）製、ライトアクリレートHOA-HH）

・ 2-アクリロイロキシエチルフタル酸（共栄社化学（株）製、ライトアクリレートHOA-MPL）

[0095] [実施例 1-1]

5. 4 質量部のジ {2-メタアクリロイロキシエチル} アシッドホスフェートと、32.6 質量部の 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートと、34.8 質量部のドデシルアクリレートと、27.2 質量部のEO変成ビスフェノールAジアクリレート $n+m \div 4$ を、ホモミキサーに入れて遮光下、ドライエア雰囲気中 35℃に加温して 1 時間攪拌した。

次に、光重合開始剤を前記分散物に添加し、光重合開始剤が溶解するまで穏やかに攪拌した。この混合物を孔径 2 μm のメンブランフィルターで加圧濾過してインキ組成物を得た。得られたインキ組成物の 25℃における粘度は、東機産業（株）製コーンプレート型粘度計（TVE-22L）を用いて測定された。

[0096] この組成物に含まれる、特定多官能性モノマーのエチレン性二重結合基量は、以下のように算出された。

$$3.9 \text{E}-3 \times (27.2 / (27.2 + 32.6)) + 8.8 \text{E}-3 \times (32.6 / (27.2 + 32.6)) = 6.57 \times 10^{-3} (\text{mol} / \text{g})$$

[0097] ピエゾ型インクジェットヘッドを搭載したインクジェットプリンタを用いて、このインキ組成物を 0.5 mm 厚みの SUS304 BA の表面に吐出し、1 cm × 5 cm の像を描画した。

描画後、約 0.4 秒後にアイグラフィクス（株）製の UV 照射装置（メタルハライドランプ MO151-L212 1 灯：120W）により、金属板に UV を照射し、インキ組成物を硬化し硬化膜を得た。この際、金属板の搬送速度を 10 m/分とし、4 回 UV を照射した。さらに、オーブンで 120℃ 15 分間熱処理した。形成された像の膜厚は 8 μm であり、均一であった。

得られた金属板は、次のように評価された。

[0098] 1) 耐エッチング液性

前記のとおり作製された金属板を液温 60℃、濃度 43%の FeCl_3 水溶液に 30 分間浸漬し、硬化膜の表面状態を目視にて判定した。判定基準は次のとおりとした。△以上が実用可能である。

○：全く変化なし、△：着色あり、×：膨らみまたは剥がれ等あり

[0099] 2) アルカリ剥離性

耐エッチング液性を評価した後の金属板を、80℃、濃度 10%の NaOH 水溶液に 1 分間浸漬し、硬化膜の溶解性または剥離性を目視にて判定した。判定基準は次のとおりとした。

◎：完全に溶解・剥離した、○：完全に溶解しないが剥離した、×：剥離しない

[0100] 3) 密着性

耐エッチング液性試験を行う前の金属板上の硬化膜に、JIS G3320 に準じて基盤目状の切り込みを入れた。次に、硬化膜の上に、粘着テープを貼付し、引き剥がすことによって、硬化膜の剥離状況を観察した。基盤目 100 個当りの剥離がない基盤目の個数により、硬化膜の密着性を評価した。50/100 以上が実用可能である。

[0101] [実施例 1-2 ~ 1-13]

表 1 に示すとおりのモノマーと光重合開始剤を用いて、実施例 1-1 と同様にしてインキ組成物を製造した。得られたインキ組成物を用いて、実施例 1-1 と同様にして、硬化膜が形成された金属板を作製し、評価した。

結果を表 1 に示す。

[0102]

[表1]

成分	化合物名	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17
組成 (質量%)	重合性リン酸 エステル化合物																	
		A1																
		A2																
	多官能性モノマー	(A3)(A4)化合物の混合物																
		EO変成ビスフェノールAジアクリレート mm 4	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
		1,6-ヘキサジオールジアクリレート	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6
	単官能性モノマー	ドデシルアクリレート	34.8	29.3	34.8	29.4	34.8	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7
		メキシジプロピレングリコールアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合性カルボン酸 化合物	2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	光重合開始剤	ベンゾフェノン	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
		1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
		エチレン性二重結合量 [E-3mol/g]	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	物性	粘度 (mPa·s)	17.3	21.6	16.5	23.6	17.2	16.4	16.7	17.9	18.0	11.8	16.1	11.5	11.8	16.1	10.0/100	10.0/100
		金属板との密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	70/100	70/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		耐エッチング液性	○	△	○	△	○	○	△	△	○	△	△	○	△	△	△	△
	アルカリ耐性	アルカリ耐性	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎

[0103]

[比較例 1-1 ~ 1-13]

表 2 に示すとおりモノマーと光重合開始剤を用いて、実施例 1-1 と同様にインキ組成物を製造した。得られたインキ組成物を用いて、実施例 1-1 と同様に、硬化膜が形成された金属板を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。比較例 1-9、1-10 は、組成物の粘度が大きいためインクジェット吐出できず、硬化膜を作製できなかった。よって、物性評価は行えなかった。表 2 において、このことは「-」で示した。

[0104]

[表2]

成分	化合物名	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
組成 (質量%)	重合性リン酸 エステル化合物	A1	2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A2	ジ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート	-	-	-	-	16.3	21.7	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
	(A3) (A4) 化合物の混合物	EO変成ビスフェノールAジアクリレート n=4	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	54.3	65.2	2.5	27	-
		1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	18.5	18.5	2.5	-
		70	31.1	9.6	9.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	単官能性モノマー	ドデシルアクリレート	34.8	29.3	18.5	34.8	29.3	18.5	23.9	18.5	16.3	5.4	42.0	31.1
		9.6	9.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸	5.4	10.9	21.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合性カルボン酸 化合物	2-アクリロイロキシエチルフタル酸	-	-	-	5.4	10.9	21.7	-	-	-	-	-	-
ベンゾフェノン		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	
4.3		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	
光重合開始剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	5.1	5.0	6.4	3.9	
	エチレン性二重結合基量(E=3mol/g)	16.5	20.6	37.6	17.0	21.3	42.5	28.0	37.0	77.2	141	5.9	16.2	
	8.8	8.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
物性	金属板との密着性	5/100	10/100	60/100	5/100	10/100	60/100	100/100	100/100	-	-	100/100	100/100	
	耐エッチング液性	○	△	×	○	△	×	×	×	-	-	×	×	
	アルカリ耐水性	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎	-	-	◎	◎	
	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

[0105] 表1と表2の結果から明らかなように、本発明のインキ組成物は、粘度が

低く、これにより得られた硬化物は、金属板との密着性、耐エッチング液性およびアルカリ剥離性に優れることが明らかである。

[0106] [実施例 2-1]

27.8 質量部の 2-アクリロイロキシエチルコハク酸と、32.6 質量部の 1,6-ヘキサジオールジアクリレートと、12.4 質量部のドデシルアクリレートと、27.2 質量部の EO 変成ビスフェノール A ジアクリレート $n+m \div 4$ を、ホモミキサーに入れて遮光下、ドライエア雰囲気中 35℃ に加温して 1 時間攪拌した。

次に、光重合開始剤を前記分散物に添加し、光重合開始剤が溶解するまで穏やかに攪拌した。この混合物を孔径 2 μm のメンブランフィルターで加圧濾過してインキ組成物を得た。得られたインキ組成物の 25℃ における粘度は、東機産業（株）製コーンプレート型粘度計（TVE-22L）を用いて測定された。

[0107] この組成物に含まれる、特定多官能性モノマーのエチレン性二重結合基量は、以下のように算出された。

$$3.9 \text{E}-3 \times (27.2 / (27.2 + 32.6)) + 8.8 \text{E}-3 \times (32.6 / (27.2 + 32.6)) = 6.57 \text{E}-3 (\text{mol} / \text{g})$$

[0108] ピエゾ型インクジェットヘッドを搭載したインクジェットプリンタを用いて、このインキ組成物を 0.5 mm 厚みの SUS304 BA の表面に吐出し、1 cm × 5 cm の像を描画した。

描画後、約 0.4 秒後にアイグラフィクス（株）製の UV 照射装置（メタルハライドランプ MO151-L212 1 灯：120W）により、金属板に UV を照射し、インキ組成物を硬化し硬化膜を得た。この際、金属板の搬送速度を 10 m/分とし、4 回 UV を照射した。さらに、オーブンで 120℃ 15 分間熱処理した。形成された像の膜厚は 8 μm であり、均一であった。

得られた金属板は、実施例 1-1 と同様に評価された。

[0109] [実施例 2-2 ~ 2-13]

表 3 に示すとおりモノマーと光重合開始剤を用いて、実施例 2-1 と同様にインキ組成物を製造した。得られたインキ組成物を用いて、実施例 2-1 と同様に硬化膜が形成された金属板を作製し、評価した。

結果を表 3 に示す。

[0110]

[表3]

成分	化合物名	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7	実施例 2-8	実施例 2-9	実施例 2-10	実施例 2-11	実施例 2-12	実施例 2-13
組成 (質量%)	重合性コハク酸誘導体	27.8	18.4	14.2	-	-	-	8.4	1.0	-	18.4	18.4	18.4	18.4
	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	-	-	-	27.5	18.0	13.5	-	-	6.2	-	-	-	-
	多官能性モノマー	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.6	35.3	21.7	18.5	21.0
	EO系ビスフェノールAジアクリレート n+m=4	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	33.2	34	2.2	50.8	1.0
	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	12.4	21.8	28.0	12.7	22.2	28.7	25.7	33.1	28.9	12.3	28.9	12.3	28.8
	ドデシルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.8	-	28.8
	オキジプロピレングリコールアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジ(2-メタアクリロイロキシエチル)アジドホスフェート	-	-	-	-	-	-	6.1	6.1	6.1	-	-	-	-
	重合性リン酸エステル化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	重合性カルボン酸化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-アクリロイロキシエチルフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ベンゾフェノン	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	エチレン性二重結合基[E-3mol/g]	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	4.4	7.6	4.1
	粘度(mPa・s)	36.3	21.6	16.5	35.1	20.9	15.4	22.3	17.9	20.3	42.3	14.9	16.1	13.9
	金属板との密着性	80/100	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐エッチング液性	△	△	○	△	△	○	○	○	○	○	△	△	△
	アルカリ耐性	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎

[0111]

[比較例 2-1 ~ 2-13]

表 4 に示すとおりモノマーと光重合開始剤を用いて、実施例 2-1 と同様にインキ組成物を製造した。得られたインキ組成物を用いて、実施例 2-1 と同様に硬化膜が形成された金属板を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。比較例 2-7 ～ 2-10 は、組成物の粘度が大きいためインクジェット吐出できず、硬化膜を作製できなかった。よって、物性評価は行えなかった。表 4 において、このことは「-」で示した。

[0112]

[表4]

成分	化合物名	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5	比較例 2-6	比較例 2-7	比較例 2-8	比較例 2-9	比較例 2-10	比較例 2-11	比較例 2-12	比較例 2-13
組成 (質量%)	重合性コハク酸誘導体	-	-	-	-	-	-	38.1	-	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
	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	-	-	-	-	-	-	-	33.5	-	-	-	-	-
	多官能性モノマー	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	54.3	60.7	2.5	27.0	-
	EO変成ビスフェノールAジアクリレート n=4	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	18.5	15.5	2.5	-	70
	1,6-ヘキサジオールジアクリレート	34.8	29.3	18.5	34.8	29.3	18.5	2.1	6.7	8.8	5.4	38.3	27.3	5.8
	単官能性モノマー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38.3	27.3	5.8
	トデシルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	オキジジプロピレングリコールアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合性リン酸 エステル化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	(2-メタアクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸	5.4	10.9	21.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合性カルボン酸 化合物	-	-	-	5.4	10.9	21.7	-	-	-	-	-	-	-
	2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	光重合開始剤	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	5.1	4.9	6.4	3.9	8.8
	エチレン性二重結合基(E=3mol/g)	16.5	20.6	37.6	17.0	21.3	42.5	60.2	51.8	75.3	139.1	6.4	17.5	9.3
	粘度(mPa・s)	5/100	10/100	60/100	5/100	10/100	60/100	-	-	-	-	100/100	100/100	100/100
	金属板との密着性	○	△	×	○	△	×	-	-	-	-	×	×	△
	耐エッチング液性	○	○	◎	○	○	◎	-	-	-	-	◎	○	×
	アルカリ耐薬性	○	○	◎	○	○	◎	-	-	-	-	◎	○	×

[0113] 表3と表4の結果から明らかなように、本発明のインキ組成物は、粘度が

低く、これにより得られた硬化物は、金属板との密着性、耐エッチング液性およびアルカリ剥離性に優れることが明らかである。

産業上の利用可能性

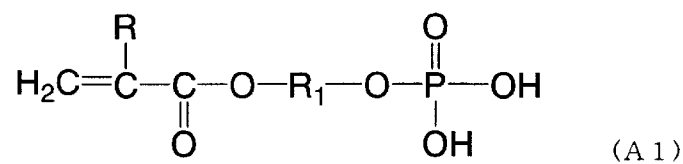
[0114] 本発明のインキ組成物は、金属板との密着性、耐エッチング液性、およびアルカリ剥離性に優れた硬化物を与え、かつインクジェットで安定して吐出できる粘度を有するため、インクジェット用インキ組成物として有用である。

[0115] 本出願は、2008年3月27日出願の出願番号JP2008-084470、および2008年8月26日出願の出願番号JP2008-216909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。

請求の範囲

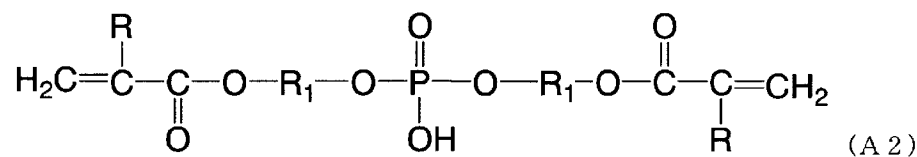
- [1] 活性エネルギー線により重合可能な重合性モノマーを含むエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物であって、
- 25℃における粘度は、3～50 mPa・sであり、
- 前記重合性モノマーは全モノマー中に、
- 分子内にリン酸エステル基とエチレン性二重結合基を有する重合性リン酸エステル化合物を0.5～13質量%と、
- 分子内に2個以上のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基を有さない多官能性モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である多官能性モノマーを10～75質量%と、
- 分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基およびカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを10～75質量%を含む、エッチングレジスト用インクジェットインキ組成物。
- [2] 前記重合性リン酸エステル化合物は、下記の一般式(A1)～(A4)のいずれかで表される化合物である、請求項1記載の組成物。

[化1]



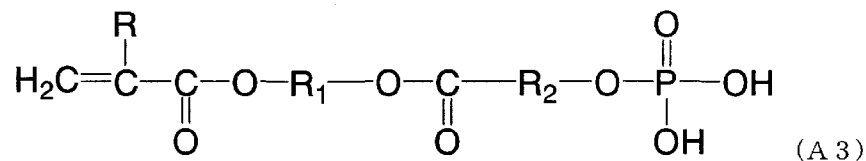
[式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、R₁は炭素数が1～4のアルキレン基を表す]

[化2]



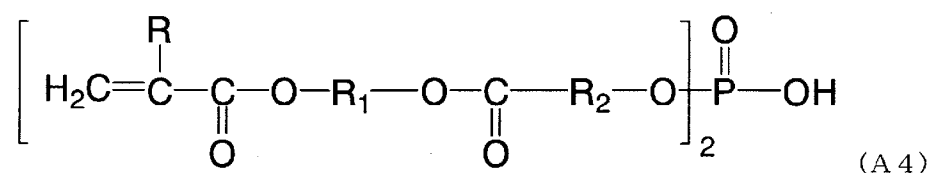
[式中、R、R₁は前記一般式(A1)と同様に定義される]

[化3]



[式中、R、R₁は前記一般式（A1）と同様に定義され、R₂はそれぞれ独立に炭素数が1～10のアルキレン基を表す]

[化4]



[式中、R、R₁、R₂はそれぞれ前記一般式（A3）と同様に定義される]

[3] 活性エネルギー線により重合可能な重合性モノマーを含むエッチングレジスト用インクジェットインキ組成物であって、

25℃における粘度は、3～50 mPa・sであり、

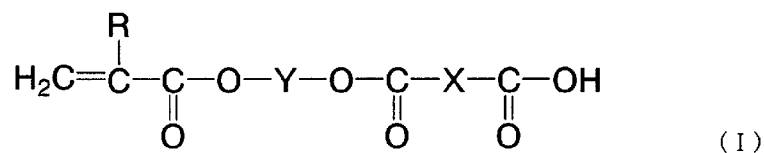
前記重合性モノマーは全モノマー中に、

下記一般式（I）で表される重合性エステル化合物1～30質量%と、

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多官能性モノマーであって、前記エチレン性二重結合基量が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である多官能性モノマーを10～75質量%と、

分子内に1個のエチレン性二重結合基を有し、リン酸エステル基およびカルボキシル基を有さない単官能性モノマーを10～75質量%を含む、エッチングレジスト用インクジェットインキ組成物。

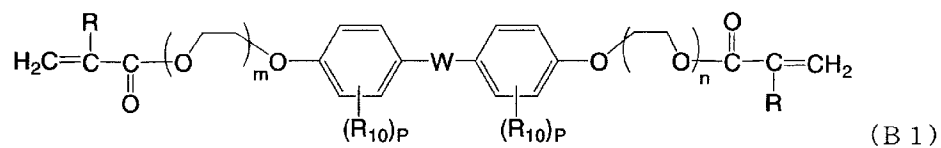
[化5]



[式中、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し、Rは水素原子またはメチル基を表す]

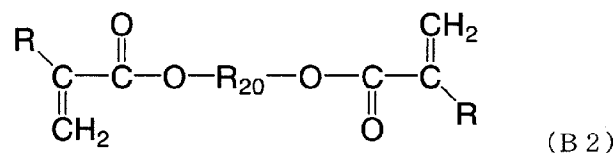
- [4] 前記重合性モノマーは、全モノマー中に、さらに、分子内にリン酸エステル基とエチレン性二重結合基を有する重合性リン酸エステル化合物を3～10質量%含む、請求項3記載の組成物。
- [5] 前記重合性エステル化合物は、前記一般式（I）におけるXがエチレン基である化合物である、請求項3記載の組成物。
- [6] 前記多官能性モノマーは、下記一般式（B1）または（B2）で表される化合物である、請求項1または3記載の組成物。

[化6]



[式中、Rは独立に水素原子またはメチル基を表し、R₁₀は独立に炭素数が1～5のアルキル基を表し、Pは0～4の整数を表し、Wは、単結合、メチレン基、またはイソプロピリデン基を表し、nとmはそれぞれ0～6の数を表す]

[化7]



[式中、Rは前記一般式（B1）と同様に定義され、R₂₀は炭素数が3～9のアルキレン基を表す]

- [7] 金属板の上に請求項1または3記載の組成物を吐出する工程と、
 活性エネルギー線を照射して前記組成物を硬化させる工程と、
 前工程で得た金属板の表面をエッチングする工程と、
 エッチングされた金属板をアルカリ液で処理して、前記硬化された組成物

を除去する工程、を含むエッチング金属板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01) i, H05K3/06(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)

C09D11/00-11/20, H05K3/00-3/06

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
P, A	JP 2008-222677 A (Chisso Corp.), 25 September, 2008 (25.09.08), Claims; examples & US 2008/0227884 A1	1-7
P, A	JP 2008-214607 A (Chisso Corp.), 18 September, 2008 (18.09.08), Claims; examples & US 2008/0233307 A1 & KR 10-2008-0074736 A	1-7
A	JP 2006-328227 A (Fujifilm Holdings Corp.), 07 December, 2006 (07.12.06), Claims; examples (Family: none)	1-7

☒ 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
25 March, 2009 (25.03.09)

Date of mailing of the international search report
07 April, 2009 (07.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-66089 A (Minolta Camera Co., Ltd.), 04 June, 1981 (04.06.81), Claims; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00-11/20, H05K3/00-3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2008-222677 A (チッソ株式会社) 2008.09.25, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 & US 2008/0227884 A1	1-7
P, A	JP 2008-214607 A (チッソ株式会社) 2008.09.18, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 & US 2008/0233307 A1 & KR 10-2008-0074736 A	1-7
A	JP 2006-328227 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2006.12.07, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅原 洋平

4 V

3 1 3 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 56-66089 A (ミノルタカメラ株式会社) 1981.06.04, 特許請求の 範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-7