

(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
2024年11月14日(14.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/232129 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/36 (2014.01) C09D 11/101 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001986

(22) 国際出願日: 2024年1月24日(24.01.2024)

(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 2023-077161 2023年5月9日(09.05.2023) JP

(71) 出願人: コニカ ミノルタ 株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 河南 朋恵 (KAWANAMI, Tomoe). 青山 亮 (AOYAMA, Ryo). 谷 邦夫 (TANI, Kunio). 田中 恭平 (TANAKA, Kyohei).

(74) 代理人: 弁理士 法人 鷲田 国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: ACTIVE RAY-CURABLE INKJET INK COMPOSITION, METHOD FOR FORMING INSULATING FILM, INSULATING FILM, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 活性線硬化型インクジェットインク組成物、絶縁膜形成方法、絶縁膜およびプリント配線基板

(57) Abstract: The present invention relates to an active ray-curable inkjet ink composition that can form an insulating film having sufficiently increased adhesiveness with metal surfaces of electronic components and that can form an insulating film the insulating property of which does not tend to decline in a high-humidity environment, a method for forming an insulating film, an insulating film, and a printed wiring board. Provided is an active ray-curable inkjet ink composition containing an active ray-polymerizable compound, wherein the active ray-polymerizable compound contains a carboxyl group-free amine-modified oligomer and an active ray-polymerizable compound having a carboxyl group, and the active ray-curable inkjet ink composition is used to form an insulating film for an electronic component.

(57) 要約: 本発明は、電子部材の金属表面との密着性が十分に高められた絶縁膜を形成でき、高湿度環境下において絶縁性が低下しにくい絶縁膜を形成できる活性線硬化型インクジェットインク組成物、絶縁膜の形成方法、絶縁膜およびプリント配線基板に関する。上記活性線インクジェットインク組成物は、活性線重合性化合物を含む活性線硬化型インクジェットインク組成物であって、前記活性線重合性化合物は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物と、カルボキシル基を有さないアミン変性オリゴマーとを含み、電子部材用の絶縁膜を形成するために用いられる、活性線硬化型インクジェットインク組成物である。



WO 2024/232129 A1

明 細 書

発明の名称：

活性線硬化型インクジェットインク組成物、絶縁膜形成方法、絶縁膜およびプリント配線基板

技術分野

[0001] 本発明は、活性線硬化型インクジェットインク組成物、絶縁膜形成方法、絶縁膜およびプリント配線基板に関する。

背景技術

[0002] インクジェットインクとして、活性線重合性化合物を含む活性線硬化型インクが知られている。活性線硬化型インクは、活性線が照射されると、活性線重合性化合物の重合により硬化して硬化膜を形成できる。活性線硬化型インクジェットインクは、印刷分野以外に、電子部材に絶縁膜を形成するために用いられ得る。上記絶縁膜は、電子部材の、電流が流れる金属部分の表面を被覆して、電極間の短絡等を抑制する。

[0003] このような絶縁膜を形成するインクとして、例えば、特許文献1には、分子内に（メタ）アクリロイル基を2個以上有する多官能化合物と、光重合開始剤と、環状エーテル基を有する化合物と、を含み、上記光重合開始剤の分子量が500以上1500以下であるインクジェット用硬化性組成物が開示されている。特許文献1では、上記組成物を硬化させた硬化物は耐熱性および加湿試験後の絶縁性が良好であったとされている。

[0004] また、特許文献2には、（A）重量平均分子量が500以上の（メタ）アクリル系化合物と、（B）重量平均分子量が500未満の（メタ）アクリル系化合物と、（C）リン含有難燃剤と、（D）アミン変性（メタ）アクリル系化合物と、（E）光重合開始剤と、を含むインクジェット用感光性樹脂組成物が開示されている。特許文献2では、上記組成物を硬化させた硬化物は、絶縁性を損なうことなく、難燃性および耐金めつき性に優れていたとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-087298号公報

特許文献2：特開2022-052593号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1および特許文献2のように、絶縁性に優れた絶縁膜を形成できる活性線硬化型インクジェットインク組成物が知られている。

[0007] 電子部材に絶縁膜を形成するインクには、絶縁膜が金属表面から剥離しないような高い密着性が要求される。しかしながら、特許文献1および特許文献2に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物により形成される絶縁膜は、上記密着性が十分には高まっていなかった。

[0008] また、高湿度環境下において、絶縁膜が形成された電子部材に電圧が印加されると、イオンマイグレーションが発生し、絶縁不良が生じてしまうことが知られている。そのため、高湿度環境下においても、絶縁性の低下を抑制できる絶縁膜を形成するためのインク組成物への要望が存在する。

[0009] 本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、電子部材の金属表面との密着性が十分に高められた絶縁膜を形成でき、高湿度環境下において絶縁性が低下しにくい絶縁膜を形成できる活性線硬化型インクジェットインク組成物、絶縁膜の形成方法、絶縁膜およびプリント配線基板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

[0010] 上記目的を達成するための本発明の一態様は、下記〔1〕～〔13〕の活性線硬化型インクジェットインク組成物に関する。

〔1〕 活性線重合性化合物を含む活性線硬化型インクジェットインク組成物であって、

前記活性線重合性化合物は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物

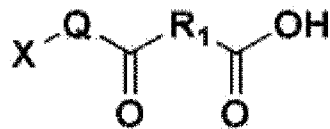
と、カルボキシル基を有さないアミン変性オリゴマーとを含み、
電子部材用の絶縁膜を形成するために用いられる、
活性線硬化型インクジェットインク組成物。

〔２〕ゲル化剤をさらに含む、〔１〕に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

〔３〕前記カルボキシル基を有する重合性化合物は、一般式（１）で表される化合物である、〔１〕または〔２〕に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

〔化１〕

一般式(1)



（一般式（１）において、 R_1 は、炭素数１以上６以下の未置換のアルキレン基を表し、 Q は、酸素原子または NR_2 を表し、 R_2 は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基を表し、 X は、末端に（メタ）アクリロイル基、アリール基、およびビニル基からなる群から選択される少なくとも一つの重合性基を含む、アルコールまたはアミン由来の構造を表す。）

〔４〕前記一般式（１）において、 X は、末端に、（メタ）アクリロイル基を含む、〔３〕に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

〔５〕前記一般式（１）において、 Q は酸素原子を表す、〔３〕または〔４〕に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

〔６〕前記一般式（１）において、 R_1 は、炭素数１または２の無置換のアルキレン基を表す、〔３〕～〔５〕のいずれかに記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

〔００１１〕 また、上記目的を達成するための本発明の別の態様は、下記〔７〕、〔８〕

」の絶縁膜形成方法に関する。

〔 7 〕 〔 1 〕 ～ 〔 6 〕 のいずれかに記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物を、電子部材に付与する工程と、

前記付与された前記インクジェットインク組成物に活性線を照射して、前記インクジェットインク組成物を硬化させる工程と、

を有する、

絶縁膜形成方法。

〔 8 〕 前記活性線を照射された前記インクジェットインク組成物を加熱する工程をさらに有する、〔 7 〕 に記載の絶縁膜形成方法。

[0012] また、上記目的を達成するための本発明の別の態様は、下記〔 9 〕の絶縁膜に関する。

〔 9 〕 〔 1 〕 ～ 〔 6 〕 のいずれかに記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物に活性線を照射して形成された絶縁膜。

[0013] また、上記目的を達成するための本発明の別の態様は、下記〔 10 〕のプリント配線基板に関する。

〔 10 〕 〔 9 〕 に記載の絶縁膜を有するプリント配線基板。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、電子部材の金属表面との密着性が十分に高められた絶縁膜を形成でき、高湿度環境下において絶縁性が低下しにくい絶縁膜を形成できる活性線硬化型インクジェットインク組成物、絶縁膜の形成方法、絶縁膜およびプリント配線基板が提供される。

発明を実施するための形態

[0015] 1. 活性線硬化型インクジェットインク組成物

本実施形態に係る活性線硬化型インクジェットインク組成物は、活性線重合性化合物を含み、電子部材に絶縁膜を形成するために用いられる。本明細書において「電子部材に絶縁膜を形成する」とは、電子部材に含まれる、露出した金属表面を被覆する絶縁膜を形成することをいう。

[0016] 上記活性線重合性化合物は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物

と、カルボキシル基を有さないアミン変性オリゴマーとを含む。

[0017] 本発明者らは、上記活性線硬化型インクジェットインク組成物により、電子部材の金属表面との密着性が十分に高められた絶縁膜を形成でき、かつ、高湿度環境下において絶縁性が低下しにくい絶縁膜を形成できることを見出した。

[0018] カルボキシル基は金属と相互作用しやすい。そのため、活性線重合性化合物の重合体に含まれるカルボキシル基のうち、絶縁膜が被覆する金属表面近傍に存在するカルボキシル基が、金属表面と相互作用を形成し、密着性を十分に高めることができる。

[0019] 一方で、本発明者らによれば、カルボキシル基は親水性であるため、金属表面と相互作用していないカルボキシル基（遊離のカルボキシル基）により、絶縁膜が吸水しやすくなる。そのため、高湿環境下において、絶縁膜が形成された金属に電圧が印加されると、イオンマイグレーションの発生により絶縁不良が生じやすい。

[0020] これに対して、本実施形態では、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物に加えて、上述のアミン変性オリゴマーを用いることで、アミン変性オリゴマーのアミン変性された部位と、遊離のカルボキシル基とが反応し、遊離のカルボキシル基量を低減させることができる。これにより、金属表面と相互作用していないカルボキシル基の存在による、絶縁膜の吸水を抑制できる。そのため、高湿度環境下においても、イオンマイグレーションの発生を抑制して、絶縁膜の絶縁不良を抑制できる。

[0021] なお、本明細書において、「絶縁膜」とは、上記活性線硬化型インクジェットインク組成物に活性線を照射して形成される硬化膜であって、電気抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上の硬化膜のことをいう。上記電気抵抗値は、JISC 5012 : 1993の電氣的性能試験に準じた方法により測定することができる。

[0022] 本実施形態では、上記インク組成物中の不純物（導電性物質およびイオン性不純物）量を低減させることで、上記絶縁膜を形成できる。具体的には、

活性線重合性化合物の中和水洗および濾過処理を行う方法や、上記インク組成物が顔料を含むときは、顔料の精製（例えば、水洗処理など）および顔料の含有量の調整を行うことによって、インク組成物中の上記不純物量を低減できる。

[0023] 以下、上記知見に基づく本発明の活性線硬化型インクジェットインク組成物について、より詳細に説明する。

[0024] 1-1. 活性線重合性化合物

本実施形態に係るインクに含まれる活性線重合性化合物は、活性線の照射により重合および架橋する化合物である。本実施形態において、活性線重合性化合物は、活性線の照射後に加熱されることにより、さらに重合および架橋する化合物であってもよい。

[0025] 活性線の例には、電子線、紫外線、 α 線、 γ 線およびエックス線などが含まれる。これらのうち、紫外線および電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

[0026] 活性線重合性化合物は、カチオン重合性化合物であってもよいし、ラジカル重合性化合物であってもよいが、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物である。

[0027] 上述のように、活性線重合性化合物は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物と、カルボキシル基を有さないアミン変性オリゴマーとを含む。

[0028] 1-1-1. カルボキシル基を有する活性線重合性化合物

カルボキシル基を有する活性線重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。ラジカル重合性化合物は、インク中に1種のみ含まれてもよいし、2種以上が組み合わされて含まれてもよい。

[0029] ラジカル重合性化合物としての、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物の例には、（メタ）アクリル酸、カルボキシルエチル（メタ）アクリレート、2-アクリロイロキシエチル-フタル酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸などが含まれる。これらのうち、上記ラジカル重合性

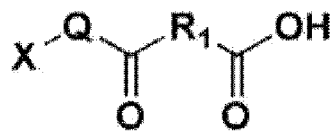
化合物は、（メタ）アクリル酸、カルボキシルエチル（メタ）アクリレートが好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートまたはメタアクリレートを意味し、「（メタ）アクリル」は、アクリルまたはメタクリルを意味する。

[0030] カルボキシル基を有する活性線重合性化合物は、単官能であってもよいし多官能であってもよい。絶縁膜の硬化収縮による密着性の低下を生じにくくする観点から、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物は5官能以下の化合物であることが好ましい。

[0031] さらに、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物は、一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[0032] [化2]

一般式(1)



[0033] 一般式（1）において、 R_1 は、炭素数1以上6以下の未置換のアルキレン基を表し、 Q は、酸素原子または NR_2 を表し、 R_2 は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基を表し、 X は、末端に、（メタ）アクリロイル基、アリール基、およびビニル基からなる群から選択される少なくとも一つの重合性基を含む、アルコールまたはアミン由来の構造を表す。

[0034] 一般式（1）で表される化合物は、分子内において、未置換のアルキレン基を介して2つのカルボニル基（ $\text{C}(=\text{O})$ ）を有する。これにより、2つのカルボニル基に含まれる2つの酸素原子と、金属原子とが配位結合を形成するため、絶縁膜の密着性をより十分に高めることができる。

[0035] 上記2つの酸素原子と、金属原子との配位結合をより安定にして、絶縁膜の密着性をより十分に高める観点から、 R_1 は、炭素数1以上4以下の未置換

アルキレン基であることが好ましく、上記密着性をさらに高める観点からは、 R_1 は、炭素数1または2の未置換アルキレン基であることが好ましい。これにより、上記配位結合が形成されたとき、金属原子と、上記2つの酸素原子と、 R_1 （アルキレン基）とで環構造が形成され、上記配位結合がより安定する。同様の観点から、Qは、酸素原子であることが好ましい。

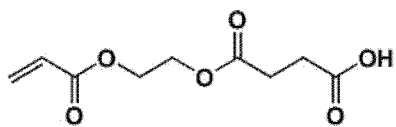
[0036] また、Xが末端に有する上記重合性基は、（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。（メタ）アクリロイル基は反応性が高いため、重合して塗膜中に取り込まれやすい。そのため、重合性基として（メタ）アクリロイル基を有する化合物は、カルボキシル基による密着性の向上効果を十分に奏することができる。

[0037] 一般式（1）で表される化合物の例には、以下に示した化合物が含まれる。

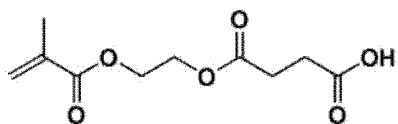
[0038]

[化3]

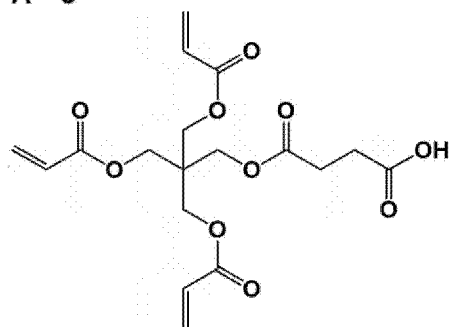
A-1



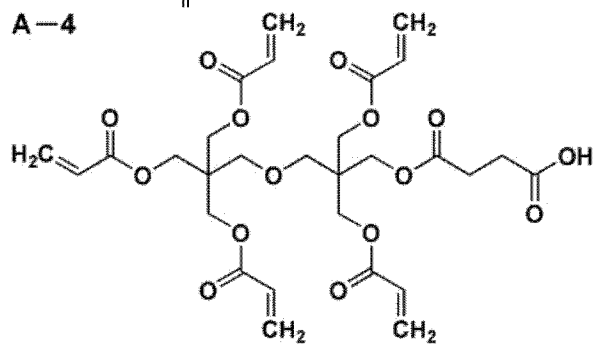
A-2



A-3

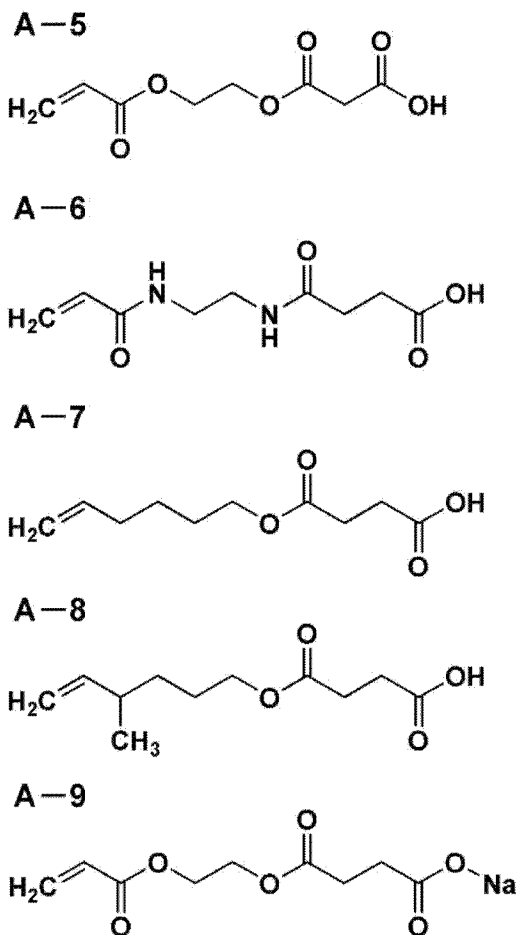


A-4



[0039]

[化4]



[0040] カルボキシル基を有する活性線重合性化合物は、モノマーであってもよいし、オリゴマーであってもよいが、モノマーであることが好ましい。なお、本明細書において、「モノマー」とは、分子量が700未満の単量体である活性線重合性化合物のことをいう。上記分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定できる。

[0041] カルボキシル基を有する活性線重合性化合物の含有量は、活性線硬化型インクジェットインク組成物の全質量に対して、1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。1質量%以上であることで、絶縁膜の金属表面に対する密着性をより十分に高めることができる。50質量%以下であることで、アミン変性オリゴマーの量を増加させて、絶縁膜の吸水をより抑制して、高温環境下におけ

る絶縁不良をより抑制できる。

[0042] 1-1-2. アミン変性オリゴマー

本実施形態において、アミン変性オリゴマーはカルボキシル基を有さない。また、本明細書において、「オリゴマー」は、分子量が700以上10000以下であるの2量体または3量体以上の活性線重合性化合物のことをいう。アミン変性オリゴマーの分子量は、800以上5000以下であることが好ましい。上記分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定できる。

[0043] アミン変性オリゴマーは、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。

ラジカル重合性化合物としてのアミン変性オリゴマーの例には、アミン変性（メタ）アクリレートなどが含まれる。

[0044] アミン変性オリゴマーの含有量は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物の全質量に対して、10質量%以上100質量%以下であることが好ましく、20質量%以上75質量%以下であることがより好ましい。25質量%以上であると、絶縁膜の吸水をより抑制して、高温環境下における絶縁膜の絶縁不良をより抑制できる。100質量%以下であると、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物の含有量の低下を抑制し、密着性をより十分に高められる。

[0045] 1-1-3. その他

活性線重合性化合物は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物およびアミン変性オリゴマー以外の、他の活性線重合性化合物を含んでもよい。

[0046] 他の活性線重合性化合物の例には、ラジカル重合性化合物およびカチオン重合性化合物が含まれる。これらのうち、活性線重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。

[0047] ラジカル重合性化合物の例には、不飽和カルボン酸エステル、および（メタ）アクリレートが含まれる。これらのうち、（メタ）アクリレートが好ましい。上記（メタ）アクリレートは、単官能であってもよいし、多官能であってもよい。

[0048] 単官能の（メタ）アクリレートの例には、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、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、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、*o*-フェニルフェノールアクリレート、*n*-ニルフェノールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、クミルフェノ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、イソボルニルアクリレート、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、2-ヒドロキシブチルアクリレート、および *t*-ブチルシクロヘキシルアクリレートなどが含まれる。

[0049] 2官能の（メタ）アクリレートの例には、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、およびトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートなどが含まれる。

[0050] 3官能以上の（メタ）アクリレートの例には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリト

ールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、およびペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレートなどが含まれる。

[0051] （メタ）アクリレートは、例えば、エチレンオキサイド（EO）やプロピレンオキサイド（PO）などのアルキレンオキサイドや、カプロラクトンによって変性されたもの（変性（メタ）アクリレート）であってもよい。変性（メタ）アクリレートの例には、 α -フェニルフェノールEO変性（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、EO変性ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ノニルフェノールPO変性（メタ）アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどを含むカプロラクトン変性アクリレート、並びにカプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが含まれる。

[0052] カチオン重合性化合物の例には、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物およびオキセタン化合物などが含まれる。

[0053] 上記エポキシ化合物の例には、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、 ϵ -カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-メチル-4-(2-メチルオキシラニル)-7-オキサビシクロ[4, 1, 0]ヘプタン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサンおよびビス(2, 3-エポキシ

シクロペンチル) エーテル、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびグリセリンのジグリシジルエーテルなどが含まれる。

[0054] 上記ビニルエーテル化合物の例には、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、o-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、およびオクタデシルビニルエーテルなどを含むモノビニルエーテル化合物、ならびにエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、およびトリメチロールプロパントリビニルエーテルなどを含むジまたはトリビニルエーテル化合物などが含まれる。

[0055] 上記オキセタン化合物の例には、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-メチルオキセタン、3-ヒド

ロキシプロピル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブチル-3-メチルオキセタン、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-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタンおよびジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテルなどが含まれる。

[0056] 他の活性線重合性化合物の含有量は、活性線硬化型インクジェットインク組成物の全質量に対して、50質量%以上90質量%以下であることが好ましい。

[0057] 1-2. 重合開始剤

本実施形態において、活性線硬化型インクジェットインク組成物は重合開始剤を含んでもよい。

[0058] 重合開始剤は、活性線の照射により上記活性線重合性化合物の重合および架橋を開始させる化合物である。なお、電子線の照射によりインクを硬化させるなど、重合開始剤なしでも上記活性線重合性化合物の重合および架橋が開始できるときは、インクは重合開始剤を含有しなくてもよい。

[0059] 重合開始剤は、インクがラジカル重合性化合物を含むときは、ラジカル重合開始剤とすることができ、インクがカチオン重合性化合物を含むときは、カチオン重合開始剤とすることができる。ラジカル重合開始剤の例には、分子内結合開裂型のラジカル重合開始剤と分子内水素引き抜き型のラジカル重合開始剤とが含まれる。

[0060] 分子内結合開裂型のラジカル重合開始剤の例には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシー-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-ヒドロキシー-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-ヒドロキシー-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-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ

ー 1 ー (4-モルホリノフェニル)ーブタノンなどのアセトフェノン系の開始剤；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、およびベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン系の開始剤；ビス 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などのアシルホスフィンオキシド系の開始剤、ベンジル、およびメチルフェニルグリオキシエステルなどが含まれる。

[0061] 分子内水素引き抜き型のラジカル重合開始剤の例には、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、および 3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系の開始剤；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系の開始剤；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンなどのアミノベンゾフェノン系の開始剤、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、およびカンファークキノンなどが含まれる。

[0062] カチオン系の重合開始剤の例には、光酸発生剤が含まれる。光酸発生剤の例には、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、およびホスホニウムなどを含む芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩など、スルホン酸を発生するスルホン化物、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物、ならびに鉄アレン錯体などが含まれる。

[0063] 重合開始剤の含有量は、活性線硬化型インクジェットインク組成物の全質量に対して、1 質量%以上 10 質量%以下であることが好ましく、2 質量%以上 8 質量%以下であることがより好ましい。

[0064] 1-3. ゲル化剤

本実施形態において、活性線硬化型インクジェットインク組成物は、ゲル化剤を含んでもよい。

[0065] ゲル化剤は、上記インクを加熱状態ではゾル化させ、室温付近ではゲル化させる。これにより、加熱されてゾル化されたインクをインクジェットヘッドから吐出させ、かつ、記録媒体に着弾して冷却してゲル化されたインクを仮固化させて、インクのピニング性を高めることができる。これにより、インクの濡れ広がり抑制され、隣り合うドットが同一しにくくなるため、より高精細なパターンを形成できる。

[0066] また、活性線硬化型インク組成物がゲル化剤を含むことで、形成される絶縁膜の疎水度が高まるため、絶縁膜の吸水をより抑制できる。これにより高湿環境下におけるイオンマイグレーション発生をより抑制して、絶縁性の低下を十分に抑制できる。

[0067] ゲル化剤は、インクのゲル化温度より高い温度で、インクに含有される活性線重合性化合物に溶解し、かつ、インクのゲル化温度以下の温度で、インク中で結晶化する化合物であることが好ましい。ここで、「ゲル化温度」とは、加熱によりゾル化または液体化した上記インクを冷却したときに、インクがゾルからゲルに相転移し、インクの粘度が急変する温度を意味する。具体的には、ゾル化または液体化したインクを、レオメータ（たとえばAnton Paar社製、MCR300）で粘度を測定しながら冷却していったおきに、粘度が急激に上昇した温度を、そのインクのゲル化温度とすることができる。

[0068] ゲル化剤は、インクのゲル化温度以下の温度で、インク中で結晶化して、板状に結晶化したゲル化剤によって形成された三次元空間にラジカル重合性化合物が内包される構造を形成することが好ましい（このような構造を、以下「カードハウス構造」という。）。カードハウス構造が形成されると、液体状の活性線重合性化合物が上記空間内に保持されるため、インクが記録媒体に付着して形成されたドットがより濡れ広がりにくくなり、インクのピニング性がより高まる。これにより、インクが記録媒体に付着して形成された

ドット同士が合一しにくくなる。

[0069] 結晶化によるカードハウス構造を、より形成しやすくすることができるゲル化剤の例には、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、硬化ヒマシ油、変性ワックス、高級脂肪酸、高級アルコール、ヒドロキシステアリン酸、N-置換脂肪酸アミドおよび特殊脂肪酸アミドを含む脂肪酸アミド、高級アミン、ショ糖脂肪酸のエステル、合成ワックス、ジベンジリデンソルビトール、ダイマー酸ならびにダイマージオールが含まれる。

[0070] 脂肪族ケトンの例には、ジリグノセリルケトン、ジベヘニルケトン、ジステアリルケトン、ジエイコシルケトン、ジパルミチルケトン、ジラウリルケトン、ジミリスチルケトン、ミリスチルパルミチルケトンおよびパルミチルステアリルケトンが含まれる。

[0071] 脂肪族エステルの例としては、ベヘニン酸ベヘニル、イコサン酸イコシル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸パルミチル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、パルミチン酸オレイル等のモノアルコールの脂肪酸エステル；グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、およびポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸エステルが含まれる。

[0072] 上記脂肪族エステルの市販品の例には、EMALEXシリーズ（日本エマルジョン株式会社製（「EMALEX」は同社の登録商標））、リケマールシリーズおよびポエムシリーズ（理研ビタミン株式会社製（「リケマール」および「ポエム」はいずれも同社の登録商標））が含まれる。

[0073] 高級脂肪酸の例には、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、オレイン酸、およびエルカ酸が含まれる。

[0074] 高級アルコールの例には、ステアリルアルコールおよびベヘニルアルコールが含まれる。

[0075] これらのうち、ピニング性をより向上させる観点から、ゲル化剤は、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、高級脂肪酸、および高級アルコールであることが好ましく、下記一般式（G 1）で表される脂肪族ケトン、または下記一般式（G 2）で表される脂肪族エステルであることがより好ましい。ゲル化剤は、1種のみ含まれていてもよく、2種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

[0076] 一般式（G 1）： R_a-CO-R_b

一般式（G 2）： $R_c-COO-R_d$

[0077] 一般式（G 1）において、 R_a および R_b は、独立して炭素数12以上26以下の、分岐鎖を有してもよい直鎖状の炭化水素基を示し、一般式（G 2）において、 R_c および R_d は、独立して炭素数12以上26以下の、分岐鎖を有してもよい直鎖状の炭化水素基を示す。

[0078] 一般式（G 1）および（G 2）において、 $R_a \sim R_d$ の炭素数が12以上であることで、一般式（G 1）および一般式（G 2）で表されるゲル化剤の結晶性がより高まり、かつ、上記カードハウス構造においてより十分な空間が生じる。そのため、活性線重合性化合物（A）が上記空間内に十分に内包されやすくなり、インクのピニング性が向上する。

[0079] また、 $R_a \sim R_d$ の炭素数が26以下であることで、一般式（G 1）および一般式（G 2）で表されるゲル化剤の融点が過度に上昇することを抑制することができる。これにより、ゲル化剤を含むインクのゾル化温度が高まり過ぎず、インクの加熱温度を低くして、インクを吐出させることができる。

[0080] 一般式（G 1）で表される脂肪族ケトンの例には、ジリグノセリルケトン（炭素数：23-24）、ジベヘニルケトン（炭素数：21-22）、ジステアリルケトン（炭素数：17-18）、ジエイコシルケトン（炭素数：19-20）、ジパルミチルケトン（炭素数：15-16）、ジミリスチルケトン（炭素数：13-14）、ジラウリルケトン（炭素数：11-12）、ラウリルミリスチルケトン（炭素数：11-14）、ラウリルパルミチルケトン（11-16）、ミリスチルパルミチルケトン（13-16）、ミリス

チルステアリルケトン（13－18）、ミリスチルベヘニルケトン（13－22）、パルミチルステアリルケトン（15－18）、バルミチルベヘニルケトン（15－22）およびステアリルベヘニルケトン（17－22）などが含まれる。なお、上記括弧内の炭素数は、カルボニル基で分断される2つの炭化水素基それぞれの炭素数を表す。

[0081] 一般式（G1）で表される化合物の市販品の例には、18-Pentatriacontanon、およびHentriacontan-16-on（いずれもAlfa Aeser社製）、ならびにカオーワックスT1（花王株式会社製）などが含まれる。

[0082] 一般式（G2）で表される脂肪族エステル の例には、ベヘニン酸ベヘニル（炭素数：21－22）、イコサン酸イコシル（炭素数：19－20）、ステアリン酸ステアリル（炭素数：17－18）、ステアリン酸パルミチル（炭素数：17－16）、ステアリン酸ラウリル（炭素数：17－12）、パルミチン酸セチル（炭素数：15－16）、パルミチン酸ステアリル（炭素数：15－18）、ミリスチン酸ミリスチル（炭素数：13－14）、ミリスチン酸セチル（炭素数：13－16）、ミリスチン酸オクチルドデシル（炭素数：13－20）、オレイン酸ステアリル（炭素数：17－18）、エルカ酸ステアリル（炭素数：21－18）、リノール酸ステアリル（炭素数：17－18）、オレイン酸ベヘニル（炭素数：18－22）およびリノール酸アラキジル（炭素数：17－20）などが含まれる。なお、上記括弧内の炭素数は、エステル基で分断される2つの炭化水素基それぞれの炭素数を表す。

[0083] 一般式（G2）で表される脂肪族エステル の市販品の例には、ユニスターM-2222SL、スパームアセチ、ニッサンエレクトールWEP-2およびニッサンエレクトールWEP-3（いずれも日油株式会社製、「ユニスター」および「ニッサンエレクトール」はいずれも同社の登録商標）、エキセパールSSおよびエキセパールMY-M（いずれも花王株式会社製、「エキセパール」は同社の登録商標）、EMALEX CC-18およびEMAL

EX CC-10（日本エマルジョン株式会社製、「EMALEX」は同社の登録商標）、ならびにアムレプスPC（高級アルコール工業株式会社製、「アムレプス」は同社の登録商標）などが含まれる。これらの市販品は、2種類以上の混合物であることが多いため、必要に応じて分離・精製してインクに含ませてもよい。

[0084] ゲル化剤の含有量は、インク的全質量に対して、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。上記含有量が1質量%以上であることで、絶縁膜の吸水をより抑制して、高湿度環境下における絶縁性の低下をより抑制できる。10質量%以下であることで、ゲル化剤の活性線重合性化合物への溶解性をより高めることができる。

[0085] 1-4. その他

本実施形態に係る活性線硬化型インクジェットインク組成物は、本発明の効果を奏する範囲において、着色剤、界面活性剤、重合禁止剤、および保湿剤などのその他の成分をさらに含有してもよい。

[0086] (着色剤)

着色剤は、染料または顔料であるが、インクの構成成分に対して良好な分散性を有し、かつ対候性に優れることから、顔料が好ましい。顔料は、形成すべき画像の色彩などに応じて、たとえば、黄（イエロー）顔料、赤色顔料、青色顔料、黒顔料および白色顔料から選択することができる。

[0087] 黄顔料の例には、Pigment Yellow (PY) 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193などが含まれる。これらのうち、インク組成物中の不純物量をより低減して、絶縁膜の電気抵抗値をより高める観点からは、PY185、PY150が好ましい。

[0088] 赤色顔料の例には、Pigment Red (PR) 3、5、19、2

2、31、38、43、48：1、48：2、48：3、48：4、48：5、49：1、53：1、57：1、57：2、58：4、63：1、81、81：1、81：2、81：3、81：4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet (PV) 3、19、23、29、30、37、50、88、Pigment Orange (PO) 13、16、20、36、などが含まれる。これらのうち、インク組成物中の不純物量をより低減して、絶縁膜の電気抵抗値をより高める観点からは、PR122、PV19が好ましい。

[0089] 青色顔料の例には、Pigment Blue (PB) 1、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17：1、22、27、28、29、36、60などが含まれる。これらのうち、インク組成物中の不純物量をより低減して、絶縁膜の電気抵抗値をより高める観点からは、PB15：3、PB15：4が好ましい。

[0090] 緑顔料の例には、C. I. Pigment Green (以下、単に「PG」ともいう。) 7、PG26、PG36、およびPG50などが含まれる。

[0091] 黒顔料の例には、C. I. Pigment Black (以下、単に「PBk」ともいう。) 7、PBk26、およびPBk28などが含まれる。

[0092] 白色顔料は、白色インクが硬化してなる硬化膜に白色を呈させる顔料であればよい。白色顔料の例には、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、および水酸化アルミニウムなどの無機顔料が含まれる。これらのうち、酸化チタンが好ましい。

[0093] 上記酸化チタンの結晶形態は、ルチル型、アナターゼ型およびブルーカイト型のいずれでもよいが、白色顔料をより小粒径化しやすくする観点からは、比重が小さいアナターゼ型が好ましく、形成される画像の隠蔽性をより高める観点からは、可視光領域における屈折率が大きいルチル型が好ましい。

[0094] 着色剤の含有量は、インク組成物の全質量に対して0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。着色剤が顔料のとき、インク組成物中の不純物量を低減する観点から、顔料の含有量はインク組成物の全質量に対して、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0095] (顔料分散剤)

活性線硬化型インクジェットインク組成物が顔料を含むとき、上記インク組成物は顔料分散剤を含んでもよい。

[0096] 顔料分散剤の例には、ヒドロキシ基を有するカルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、及びステアリルアミンアセテートなどが含まれる。分散剤の市販品の例には、Avecia社製のSolisperse（登録商標）シリーズや、味の素ファインテクノ社製のPBシリーズなどが含まれる。

[0097] 顔料分散剤の含有量は、顔料の質量に対して1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

[0098] (界面活性剤)

界面活性剤の例には、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、および脂肪酸塩類などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類およびポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類などのノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、および第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、ならびにシリコーン系やフッ素系の界面活性剤などが含まれる。

[0099] シリコン系界面活性剤の市販品の例には、Tego rad 2250 (Evonik社製)、KF-351A、KF-352A、KF-642およびX-22-4272、(信越化学工業株式会社製)、BYK307、BYK345、BYK347およびBYK348(ビッケミー社製(「BYK」は同社の登録商標))ならびにTSF4452(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製)などが含まれる。

[0100] フッ素系界面活性剤の市販品の例には、Megafac F(DIC社製(「Megafac」は同社の登録商標))、Surflon(AGCセイケミカル株式会社製(「Surflon」は同社の登録商標))、Fluorad FC(3M社製(「Fluorad」は同社の登録商標))、Monfior(インペリアル・ケミカル・インダストリー社製)、Zonyls(イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社製)、Licowet VPF(ルベベルケ・ヘキスト社製)、およびFTERGENT(株式会社ネオス製(「FTERGENT」は同社の登録商標))などが含まれる。

[0101] 界面活性剤の、インク的全質量に対する含有量は、本発明の効果を奏する範囲において、特に限定されないが、例えば、0.001質量%以上1.0質量%未満とすることができる。

[0102] (重合禁止剤)

重合禁止剤の例には、N-オキシル系重合禁止剤、フェノール系重合禁止剤、キノン系重合禁止剤、アミン系重合禁止剤、ジチオカルバミン酸銅系重合禁止剤などが含まれる。重合禁止剤は、インク中に1種のみ含まれてもよいし、2種以上が組み合わされて含まれてもよい。

[0103] N-オキシル系重合禁止剤の例には、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-N-オキシル(TEMPO)、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジーン-N-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジーン-N-オキシル、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジーン-N-オキシル、4-アセト

キシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシルなどが含まれる。N-オキシル系重合禁止剤の市販品の例には、Irgastab UV10 (BASF社製 (「Irgastab」は同社の登録商標)) が含まれる。

[0104] フェノール系重合禁止剤の例には、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (ブチル化ヒドロキシトルエン: BHT)、4-メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノールなどが含まれる。

[0105] キノン系重合禁止剤の例には、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、p-tert-ブチルカテコールなどが含まれる。

[0106] アミン系重合禁止剤の例には、アルキル化ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジンなどが含まれる。

[0107] ジチオカルバミン酸銅系重合禁止剤の例には、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅などが含まれる。

[0108] 重合禁止剤の含有量は、本発明の効果を奏する範囲において、特に限定されないが、例えば、活性線硬化型インクジェットインク組成物の全質量に対して、0.01質量%以上1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上0.5質量%以下であることがより好ましい。

[0109] 1-5. 物性

活性線硬化型インクジェットインク組成物がゲル化剤を含まないとき、上記インク組成物の40℃における粘度は、7 mPa・s以上15 mPa・s以下であることが好ましく、8 mPa・s以上13 mPa・s以下であることがより好ましい。上記粘度が上記範囲にあることで、インクの射出安定性

をより向上させることができる。

[0110] 上記インク組成物がゲル化剤を含むとき、インクジェットヘッドからの射出性をより高める観点からは、上記インク組成物の80℃における粘度は3 mPa・s以上20 mPa・s以下であることが好ましく、7 mPa・s以上9 mPa・s以下の範囲内であることがより好ましい。

[0111] 上記インク組成物がゲル化剤を含むとき、上記インク組成物は40℃以上100℃未満の温度でゾルゲル相転移することが好ましい。また、上記インク組成物のゲル化温度は、40℃以上70℃以下であることが好ましい。上記インク組成物のゲル化温度が40℃以上であると、記録媒体に着弾後、インクが速やかにゲル化するため、ピンギング性がより高くなる。インクのゲル化温度が70℃以下であると、インク温度が通常80℃程度であるインクジェットヘッドからのインクジェットインクの射出時にインクがゲル化しにくいため、より安定してインクを射出することができる。

[0112] インクジェットインクの40℃における粘度、80℃における粘度およびゲル化温度は、レオメータ（例えば、ストレス制御型レオメータ Physica MCRシリーズ、Anton Paar社製）により、インクの動的粘弾性の温度変化を測定することにより求めることができる。具体的には、インクを100℃に加熱し、剪断速度11.7（1/s）、降温速度0.1℃/sの条件で25℃まで冷却したときの、粘度の温度変化曲線を得る。そして、40℃における粘度と80℃における粘度は、粘度の温度変化曲線において40℃、80℃における粘度をそれぞれ読み取ることにより求めることができる。ゲル化温度は、粘度の温度変化曲線において、粘度が200 mPa・sとなる温度として求めることができる。

[0113] 1-6. 活性線硬化型インクジェットインク組成物の調製方法

本実施形態に係るインクは、上述した各成分を混合して、調製することができる。このとき、各成分の溶解性を高めるため、加熱しながら混合することが好ましい。

[0114] なお、顔料と顔料分散剤と、を含む顔料分散液をあらかじめ調製しておき

、これに残りの成分を添加して混合してもよい。このとき、顔料の分散は、たとえばボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、およびペイントシェーカー等により行うことができる。

[0115] 1-7. 用途

本実施形態に係る活性線硬化型インクジェットインク組成物は、電子部材用の絶縁膜を形成に用いることができる。そのため、上記インク組成物は、例えば、プリント配線基板に絶縁膜を形成するためのソルダーレジスト用インク、半導体・ICパッケージおよびRFIDアンテナなどに絶縁膜を形成するためのインク、半導体封止剤用インク、アンダーフィル材用インク、ダイボンディング材用インク、LEDや画像表示装置のブラックマトリックス用インク、多層基板プリプレグ用インクなどとして用いることができる。

[0116] 2. 絶縁膜形成方法

本実施形態に係る絶縁膜形成方法は、上述の活性線硬化型インクジェットインク組成物を、電子部材の金属表面に付与する工程と、上記付与された上記インク組成物に活性線を照射して、上記インク組成物を硬化させる工程と、を有する、

[0117] 2-1. インクを付与する工程

本工程では、上述の活性線硬化型インクジェットインク組成物（以下、単に「インク」とも称する。）を、インクジェット法により、電子部材の金属部分に付与する。

[0118] インクジェットヘッドからの吐出方式は、オンデマンド方式とコンティニュアス方式のいずれでもよい。オンデマンド方式のインクジェットヘッドは、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型およびシェアーウォール型などの電気-機械変換方式、ならびにサーマルインクジェット型およびバブルジェット（「バブルジェット」はキャノン社の登録商標）型などの電気-熱変換方式などのいずれでもよい。

- [0119] インクジェットヘッドからの吐出性をより高める観点から、インクがインクジェットヘッドに充填されたときのインクの温度を、 40°C 以上 100°C 以下に設定することが好ましく、 40°C 以上 90°C 以下に設定することがより好ましい。
- [0120] 特に、インクがゲル化剤を含むとき、インクの液滴は、加熱されてゾル化した状態でインクジェットヘッドから吐出されるため、インクジェットヘッドに充填されたときのインクの温度を、インクのゲル化温度 $+10^{\circ}\text{C}$ 以上、ゲル化温度 $+30^{\circ}\text{C}$ 以下に設定することが好ましい。インクジェットヘッド内の上記活性線硬化型インクの温度が、ゲル化温度 $+10^{\circ}\text{C}$ 以上であると、インクジェットヘッド内もしくはノズル表面でインクがゲル化することによる吐出性の低下が生じにくい。一方、インクジェットヘッド内のインクの温度がゲル化温度 $+30^{\circ}\text{C}$ 以下であると、高温による成分の劣化が生じにくい。
- [0121] インクの加熱方法は、特に制限されない。例えば、ヘッドキャリッジを構成するインクタンク、供給パイプおよびヘッド直前の前室インクタンクなどのインク供給系、フィルター付き配管ならびにピエゾヘッドなどの少なくともいずれかをパネルヒーター、リボンヒーターおよび保温水などによって加熱することができる。
- [0122] 吐出されるインクの液滴量は、パターン形成速度を高めつつ、より精細なパターンを形成する観点から、 3.0 pL 以上 9.0 pL 以下であることが好ましい。
- [0123] 電子部材の例には、プリント配線基板、半導体・ICパッケージ、ミニマイクロLEDなどが含まれる。上記金属表面の金属の種類の例には、銅、ニッケル、アルミなどが含まれる。
- [0124] 2-2. 活性線を照射する工程
本工程では、上記金属表面に付与されたインクに、活性線を照射して上記インクを硬化させる。
- [0125] 活性線は、たとえば電子線、紫外線、 α 線、 γ 線、およびエックス線など

から選択することができるが、紫外線または電子線であることが好ましい。上記紫外線は、360nm以上410nm以下にピーク波長を有する光であることが好ましい。また、上記紫外線は、LED光源から照射されることが好ましい。LEDは従来の光源（例えばメタルハライドランプなど）と比較して、輻射熱が少ないことから、LEDを用いることで、活性線照射時にインクが溶けにくくなり、光沢ムラなどを生じにくくなる。

[0126] 2-3. 加熱する工程

本実施形態に係る絶縁膜形成方法は、活性線を照射された上記インク組成物を加熱する工程をさらに含んでもよい。これにより、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物の、金属と相互作用していないカルボキシル基と、アミン変性オリゴマーのアミン変性された部位との反応をより促進させることができる。その結果、絶縁膜がより吸水しにくくなり、高温環境下における絶縁膜の絶縁性の低下がより生じにくくなる。

[0127] さらに、活性線硬化型インクジェットインク組成物がゲル化剤を含むとき、本工程を行うことで、加熱時の絶縁膜の流動性が高まる。これにより、上記金属と相互作用していないカルボキシル基と、アミン変性オリゴマーのアミン変性された部位との接触頻度が高まり、これらの反応をより促進させることができる。その結果、絶縁膜がさらに吸水しにくくなり、高温環境下における絶縁膜の絶縁性の低下がさらに生じにくくなる。

[0128] インクの加熱温度は、アミン変性オリゴマーと遊離のカルボキシル基が反応することができれば特に限定されないが、140℃以上180℃以下であることが好ましい。また、インクの加熱時間は、30分以上120分以下であることが好ましく、30分以上60分以下であることがより好ましい。

[0129] 3. 絶縁膜

本実施形態に係る絶縁膜は、上述した活性線硬化型インクジェットインク組成物に活性線を照射させて形成される。上記絶縁膜は、上述した絶縁膜形成方法により形成することができる。

[0130] 絶縁膜の電気抵抗値は、 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上であり、 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以

上 $1.0 \times 10^{18} \Omega$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{10} \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \Omega$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \Omega$ 以下であることがさらに好ましい。

[0131] 4. プリント配線基板

本実施形態に係るプリント配線基板は、基板上に上述した絶縁膜を有する。

[0132] 絶縁膜が形成される基板は、ベース基板に銅箔などの導電性膜が形成されたものを用いることができる。ベース基板には、リシッド基板およびフレキシブル基板が含まれる。

[0133] リシッド基板の例には、紙フェノール基板、紙エポキシ基板、ガラスエポキシ基板、ガラスポリイミド基板、テフロン（登録商標）基板、PPO基板、複合基材エポキシ基板などが含まれる。

[0134] フレキシブル基板の材料の例には、PETフィルム、およびポリイミドフィルムなどが含まれる。

実施例

[0135] 以下において、実施例を参照して本発明を説明する。実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0136] 1. 材料の用意

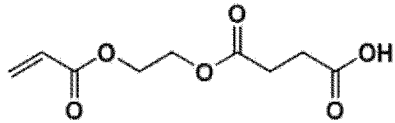
1-1. 活性線重合性化合物

（カルボキシル基を有する活性線重合性化合物）

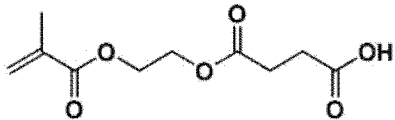
- ・カルボキシエチルアクリレート
- ・下記化合物 A-1
- ・下記化合物 A-2
- ・下記化合物 A-3

[化5]

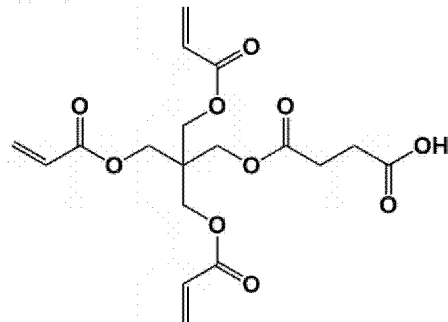
A-1



A-2



A-3



[0137] (水酸基を有する活性線重合性化合物)

・ 4-ヒドロキシブチルアクリレート

[0138] (アミン変性オリゴマー)

・ アミン変性オリゴマー 1 (カルボキシル基非含有、分子量 1000、EBCRYL 80、ダイセルオルネクス株式会社製)

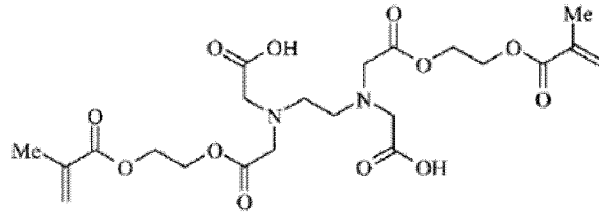
・ アミン変性オリゴマー 2 (カルボキシル基非含有、分子量 1600、CN371、サートマー社製)

[0139] 上記アミン変性オリゴマーの分子量は、「HLC-8120」(東ソー株式会社製)およびカラムとして「TSK guard column+TSK gel Super HZM-M3 連」(東ソー株式会社製)を有するGPC装置と、標準ポリスチレン試料から求められた検量線とを用いて求めた値である。

[0140] (アミン変性モノマー)

下記化合物を用いた。

[化6]



[0141] (その他)

- ・ジプロピレングリコールジアクリレート (DPGDA)
- ・トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート (TMP (PO) 3TA)

[0142] 1-2. アミン化合物 (重合性基なし)

- ・N, N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル

[0143] 1-3. ゲル化剤

- ・ステアリン酸ステアリル (エキセパールSS、花王株式会社製)

[0144] 1-4. 重合開始剤

- ・開始剤1 (Omni rad 907、IGM Resins B. V. 社製)
- ・開始剤2 (Omni rad 819、IGM Resins B. V. 社製)
- ・開始剤3 (Speedcure ITX、サートマー社製)

[0145] 1-5. 重合禁止剤

- ・Irgastab UV-10 (BASF社製)

[0146] 1-6. 顔料分散液の調製

(イエロー顔料分散液Yの調製)

下記材料をステンレスビーカーに入れ、65℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌溶解し、室温まで冷却した後、ステンレスビーカー内に15.0質量部のイエロー顔料PY185 (パリオールイエローD1155、BASF社製)を加えた。その後、ステンレスビーカー内の混合液と

、200gのジルコニアビーズ（直径0.5mm）とをガラス瓶に入れ、密栓した。これをペイントシェーカー（5400、Red Devil社製）にて、所望の粒径になるまで分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、イエロー顔料分散液Yを調製した。

顔料分散剤1（EFKA PX4701、BASF社製）

11.2質量部

顔料分散剤2（Solisperse22000、Lubrizol社製）

3.0質量部

分散媒：ジプロピレングリコールジアクリレート

70.8質量部

[0147] （シアン顔料分散液Cの調製）

用いる分散剤の種類および量、ならびに分散媒の量を下記の通りに変更し、添加する顔料を23.0質量部のシアン顔料PB15:4（クロモファインブルー6332JC、大日精化工業株式会社製）に変更した以外は、イエロー顔料分散液Yと同様にして、シアン顔料分散液Cを調製した。

顔料分散剤1（PX4701、BASF社製）

7.0質量部

分散媒：ジプロピレングリコールジアクリレート

70.0質量部

[0148] 上述した、イエロー顔料およびシアン顔料は、水洗処理が施され、不純物（導電性物質およびイオン性不純物）の量を低減させた顔料である。

[0149] 2. インクジェットインクの調製

（インクジェットインク1）

4.67質量部のイエロー顔料分散液Yと、2.17質量部のシアン顔料分散液Cとを混合し、得られた混合液を攪拌しながら下記材料を添加し、インク組成物を作製した。

<活性線重合性化合物>

・化合物A-3

10.0質量部

・アミン変性オリゴマー1

5.0質量部

・ジプロピレングリコールジアクリレート (DPGDA)

45.7質量部

・トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート (TMP (PO) 3TA)

30.0質量部

<重合開始剤>

・開始剤1

3.0質量部

・開始剤2

3.0質量部

・開始剤3

2.0質量部

<重合禁止剤>

・Irgastab UV-10 (BASF社製)

0.1質量部

[0150] 得られたインク組成物を3.0 μ mのメンブレンフィルター (ADVANTECH社製) で濾過して、インクジェットインク1を得た。

[0151] 用いる材料および量を、表1、2に示したようなインクの組成になるように変更した以外は、インクジェットインク1と同様にしてインクジェットインク2~14を得た。

[0152] 3. 硬化物の形成

調製した各インクを、ピエゾ型インクジェットノズルを備えたインクジェット記録ヘッドを有するインクジェット記録装置に装填した。次いで、インクジェット記録ヘッドに、液滴吐出量が6.0pLとなるように電圧を印加し、プリント配線板用銅張積層板 (FR-4 厚さ1.6mm、大きさ15

0 mm×95 mm) 上に20 mm×50 mm、厚さ30 μmのベタパターン、および、ラインアンドスペースが100 μm、厚さ30 μmの櫛歯状の細線パターンをそれぞれ形成した。パターン形成の際、インクジェット記録ヘッド内のインクが80℃になるように、記録ヘッドの内蔵ヒーターで加熱した。

[0153] 印字したパターンに対して、LEDランプ (Fire Jet (TM) FJ100、Phoseon Technology社製、波長395 nm) を用いて、強度が500 mJ/cm²となるように紫外線を照射してインク層を硬化させた。インクジェットインク3～8、およびインクジェットインク10～14を用いて形成したパターンについては、パターンが形成された上記銅張積層板を、150℃に設定したオーブンに入れ、60分間加熱し、インク層をさらに硬化させた。

[0154] 4. 評価

(密着性)

得られたベタパターンの硬化物に、JIS K5600-5-6:1999のクロスカット法に準じて、基盤目状の切れ込みを入れ、粘着テープを貼り付けた。この粘着テープを引き剥がし、硬化膜の基板からの剥離状態を観察し、付着残留率を求めた。ここで、付着残留率は、上記切れ込みを入れて作成したマス目の数に対する、テープ剥がし後に硬化膜が残留しているマス目の数の割合のことをいう。付着残留率を基に、以下の評価基準に沿って密着性の評価を行った。

- ◎ 付着残留率が100%である
- 付着残留率が80%以上100%未満である
- △ 付着残留率が60%以上80%未満である
- × 付着残留率が60%未満である

[0155] (イオンマイグレーション)

得られた細線パターンの硬化物に対して、温度85℃、相対湿度85%の環境下で、絶縁抵抗測定器 (ECM-100、J-RAS株式会社製) を用

いて直流電圧 50 V の電圧を印加し、500 時間放置した。その後、上記絶縁抵抗測定器の値を読み取り、硬化物の電気抵抗値 (Ω) を測定した。測定された電気抵抗値に基づき、以下の基準に沿って、イオンマイグレーションの評価を行った。

- ◎◎ 電気抵抗値が $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 以上である
- ◎ 電気抵抗値が $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 未満である
- 電気抵抗値が $1.0 \times 10^{10} \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 未満である
- △ 電気抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{10} \Omega$ 未満である
- × 電気抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega$ 未満である

[0156] (塩化物イオン含有量)

各インクジェットインクを燃焼フラスコに投入して、インク試料を燃焼させた。発生したガスを過酸化水素水に吸収させ、この吸収液についてイオンクロマトグラフィを用いて分析し、塩化物イオン含有量 [ppm] を求めた。

[0157] (絶縁性)

得られたベタパターンの硬化物について、JISC 5012:1993 の電氣的性能試験に準じた方法で、電気抵抗値 R を測定した。

[0158] 評価結果を表 1、2 にまとめた。

[0159]

[表1]

インク No.		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
活性線重合性化合物	カルボキシル基含有	カルボキシエチルアクリレート								
		A-1								
		A-2								
		A-3								
	水酸基含有アクリレート	10.0								
		10.0								
	アミン変性オリゴマー	5.0								
		1								
	その他	5.0								
		2								
ゲル化剤	重合開始剤	DPGDA								
		30.0								
		30.0								
	重合禁止剤	TMP (PO) 3TA								
		3.0								
		3.0								
	顔料	開始剤 1								
		開始剤 2								
		開始剤 3								
	硬化方法	重 合 禁 止 剤								
イエロー顔料										
シアン顔料										
評価方法	合計									
	100.0									
	100.0									
硬化方法	UV									
	UV+加熱									
	密着性									
評価方法	イオンマイグレーション									
	塩化物イオン量 [ppm]									
	電気抵抗値 R[Ω]									

[0160]

[表2]

インク No.		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
		10	11	12	13	14
活性線重合性化合物	カルボキシシル基含有		10.0			
	カルボキシエチルアクリレート					
	A-1					
	A-2					
	A-3					
	水酸基含有アクリレート	10.0		10.0	0.0	10.0
	アミン変性オリゴマー					
	1					
	2	5.0				
	アミン変性モノマー				5.0	
重合開始剤	その他	45.7	50.7	49.7	43.7	43.7
	DPGDA					
	TMP (PO) 3TA	30.0	30.0	31.0	32.0	32.0
	アミン化合物(重合性基なし)					5.0
	ゲル化剤					
	開始剤 1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	開始剤 2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	開始剤 3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	イエロー顔料	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
顔料	シアン顔料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	合計	100.0	90.0	100.0	100.0	100.0
	硬化方法					
	UV	○	○	○	○	○
	UV+加熱					
	密着性	△	○	◎	◎	◎
	イオンマイグレーション	△	×	×	×	×
	塩化物イオン量 [ppm]	<5	<5	<5	<5	<5
	電気抵抗値 R[Ω]	R ≥ 1.0 × 10 ⁸	R ≥ 1.0 × 10 ⁸	R ≥ 1.0 × 10 ⁸	R ≥ 1.0 × 10 ⁸	R ≥ 1.0 × 10 ⁸

[0161] 実施例 1 ～ 9 の結果から、カルボキシシル基を有する活性線重合性化合物と、アミン変性オリゴマーを含むインク組成物は、銅基板との密着性が高まり、イオンマイグレーションによる絶縁性の低下が抑制された。

[0162] また、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物が、一般式（１）で表される化合物であることで、銅基板との密着性がより高まった。

[0163] また、インク組成物がゲル化剤を含むとき、イオンマイグレーションによる絶縁性の低下がより抑制された。

[0164] 本出願は、２０２３年５月９日出願の特願２０２３－０７７１６１に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、全て本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0165] 本発明の活性線硬化型インクジェットインク組成物によれば、金属との密着性を十分に高め、高温環境下における絶縁性の低下を抑制できる絶縁膜を形成できる。そのため本発明は、電子部材（例えば、回路基板など）に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 活性線重合性化合物を含む活性線硬化型インクジェットインク組成物であって、

前記活性線重合性化合物は、カルボキシル基を有する活性線重合性化合物と、カルボキシル基を有さないアミン変性オリゴマーとを含み、

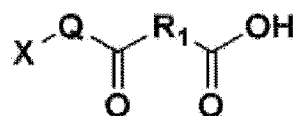
電子部材に絶縁膜を形成するために用いられる、
活性線硬化型インクジェットインク組成物。

[請求項2] ゲル化剤をさらに含む、請求項1に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

[請求項3] 前記カルボキシル基を有する重合性化合物は、一般式(1)で表される化合物である、請求項1に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

[化1]

一般式(1)



(一般式(1)において、 R_1 は、炭素数1以上6以下の未置換のアルキレン基を表し、 Q は、酸素原子または NR_2 を表し、 R_2 は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基を表し、 X は、末端に(メタ)アクリロイル基、アリール基、およびビニル基からなる群から選択される少なくとも一つの重合性基を含む、アルコールまたはアミン由来の構造を表す。)

[請求項4] 前記一般式(1)において、 X は、末端に、(メタ)アクリロイル基を含む、請求項3に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。

- [請求項5] 前記一般式（１）において、Qは酸素原子を表す、請求項３に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。
- [請求項6] 前記一般式（１）において、R₁は、炭素数１または２の無置換のアルキレン基を表す、請求項３に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物。
- [請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物を、電子部材の金属表面に付与する工程と、
前記付与された前記インクジェットインク組成物に活性線を照射して、前記インクジェットインク組成物を硬化させる工程と、
を有する、
絶縁膜形成方法。
- [請求項8] 前記活性線を照射された前記インクジェットインク組成物を加熱する工程をさらに有する、請求項７に記載の絶縁膜形成方法。
- [請求項9] 請求項１～６のいずれか一項に記載の活性線硬化型インクジェットインク組成物に活性線を照射し、任意に活性線の照射後に加熱して形成された絶縁膜。
- [請求項10] 請求項９に記載の絶縁膜を有するプリント配線基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09D 11/36</i> (2014.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/101</i> (2014.01)i; <i>H05K 3/28</i> (2006.01)i FI: C09D11/36; B41M5/00 120; B41M5/00 116; B41M5/00 100; B41J2/01 501; H05K3/28 D; C09D11/101; B41J2/01 129; B41J2/01 125 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) C09D11/36; B41J2/01; B41M5/00; C09D11/101; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2019-61105 A (TAMURA CORPORATION) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, paragraphs [0002], [0022], [0027], [0046], [0048], [0064]	1, 7-10
Y	same as above	2-6
Y	JP 2020-37645 A (KONICA MINOLTA, INC.) 12 March 2020 (2020-03-12) claims, paragraphs [0036]-[0037]	2-6
A	JP 2018-188581 A (KONICA MINOLTA, INC.) 29 November 2018 (2018-11-29) claims	1-10
A	JP 2003-327873 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 19 November 2003 (2003-11-19) claims	1-10
A	JP 2010-6933 A (CHISSO CORPORATION) 14 January 2010 (2010-01-14) claims	1-10
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 27 March 2024		Date of mailing of the international search report 09 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001986

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-133417 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 22 May 1990 (1990-05-22) claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/001986

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-61105	A	18 April 2019	(Family: none)	
JP	2020-37645	A	12 March 2020	(Family: none)	
JP	2018-188581	A	29 November 2018	(Family: none)	
JP	2003-327873	A	19 November 2003	(Family: none)	
JP	2010-6933	A	14 January 2010	(Family: none)	
JP	2-133417	A	22 May 1990	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09D 11/36(2014.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i;
H05K 3/28(2006.01)i
FI: C09D11/36; B41M5/00 120; B41M5/00 116; B41M5/00 100; B41J2/01 501; H05K3/28 D; C09D11/101;
B41J2/01 129; B41J2/01 125

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））

C09D11/36; B41J2/01; B41M5/00; C09D11/101; 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1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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 2019-61105 A（株式会社タムラ製作所）18.04.2019（2019-04-18） 特許請求の範囲, 段落0002, 段落0022, 段落0027, 段落0046, 段落0048, 段落0064	1, 7-10
Y	同上	2-6
Y	JP 2020-37645 A（コニカミノルタ株式会社）12.03.2020（2020-03-12） 特許請求の範囲, 段落0036-段落0037	2-6
A	JP 2018-188581 A（コニカミノルタ株式会社）29.11.2018（2018-11-29） 特許請求の範囲	1-10
A	JP 2003-327873 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）19.11.2003（2003-11-19） 特許請求の範囲	1-10
A	JP 2010-6933 A（チッソ株式会社）14.01.2010（2010-01-14） 特許請求の範囲	1-10

☒ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

27.03.2024

国際調査報告の発送日

09.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

齊藤光子 4Z 3030

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 2-133417 A (東亜合成株式会社) 22.05.1990 (1990 - 05 - 22) 特許請求の範囲	1-10

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/001986

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-61105	A	18.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2020-37645	A	12.03.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-188581	A	29.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2003-327873	A	19.11.2003	(ファミリーなし)	
JP	2010-6933	A	14.01.2010	(ファミリーなし)	
JP	2-133417	A	22.05.1990	(ファミリーなし)	