



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I734697 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105126140

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : C09D11/52 (2014.01)

C09D11/03 (2014.01)

H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2015/08/17 美國

62/205,843

(71)申請人：德商漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國(72)發明人：江 紅 JIANG, HONG (US)；卡崔 奇莫 KHATRI, HIMAL (NP)；夏 保 XIA, BO
(US)；謝赫 亞滋 SHAIKH, AZIZ (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201512322A

CN 101580660A

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

具有改良導電性之墨水組合物

(57)摘要

本文提供具有改良導電性之墨水組合物。該改良之導電性係由添加有機鹵素化合物至該組合物所貢獻。

Provided herein are ink compositions with improved conductivity. The improved conductivity is attributable to the addition of organohalogen compounds to the composition.



公告本

申請日:

IPC分類:

I734697

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有改良導電性之墨水組合物

【英文發明名稱】

INK COMPOSITIONS WITH IMPROVED CONDUCTIVITY

【中文】

本文提供具有改良導電性之墨水組合物。該改良之導電性係由添加有機鹵素化合物至該組合物所貢獻。

【英文】

Provided herein are ink compositions with improved conductivity. The improved conductivity is attributable to the addition of organohalogen compounds to the composition.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有改良導電性之墨水組合物

【英文發明名稱】

INK COMPOSITIONS WITH IMPROVED CONDUCTIVITY

【技術領域】

本文提供具有改良導電性之墨水組合物。該改良之導電性係由添加有機鹵素化合物至該組合物所貢獻。

【先前技術】

導電墨水組合物係已知。用於賦予導電性給彼等組合物之主要成分之一為銀。銀價最近波動極大，使得製造商難以管理其產品線。因此，涉及導電性之研究及發展調查已在後來盛行。

迄今為止，已經使用各種方法來創建導電墨水組合物及改良此等組合物之導電性。例如，已將銀錯合物引入該等組合物中且然後使該等組合物經歷高溫條件，諸如大於 150°C ，以使該銀錯合物分解。在該銀錯合物分解後，原位形成銀奈米粒子，其可增強導電率。然而，許多熱敏性應用要求加工溫度低於 150°C 。

已使用水性體系，其中離子性鹵素鹽、酸及離子性鹵素聚合物形成該導電墨水組合物之成分。已知離子性組分會造成電子裝置中之過早故障，特別是在苛刻的環境條件下。

隨著熱敏性基板在電子工業中之使用變得越來越盛行，對於在低於 150°C 之溫度下加工後具有高導電性之材料存在強烈需求。例如，隨著行動技術的進步，存在降低觸控式螢幕感測器上之帶槽框寬度及改良帶槽框線

導電率的壓縮需求。降低的帶槽框寬度增加所有其他保持相同下使螢幕尺寸最大化之機會。然而，隨著帶槽框寬度降低，帶槽框線導電率亦降低，從而導致較不敏感的觸控板。

因此，期望提供一種該需求之替代性解決方案，來提供達成導電墨水組合物中之導電率所依方式的改良。

【發明內容】

本發明提供此種溶液。

廣泛而言，本發明提供一種導電性墨水組合物，其包含銀組分，其中至少約50%之該銀組分係由具有大於約100 nm且小於約1 μm 之粒徑之銀構成；載劑；及有機鹵素化合物。

該有機鹵素化合物可用於改良該墨水組合物之導電率並維持該導電率同時減少該銀組分之負載。

在另一態樣中，本發明提供一種改良墨水組合物之導電率的方法，該方法之步驟包括

提供墨水組合物，其包含

銀組分，其中至少約50%之該銀組分係由具有大於約100 nm且小於約1 μm 之粒徑之銀構成；及

載劑；及

提供有機鹵素化合物至該銀組分及該載劑，

其中當電流通過該墨水組合物時，該有機鹵素化合物接觸該銀組分以改良導電率。

【實施方式】

如上所述，本發明提供一種導電性墨水組合物，其包含銀組分，其中

至少約50%之該銀組分係由具有大於約100 nm且小於約1 μm 之粒徑之銀構成；載劑；及有機鹵素化合物。

該有機鹵素化合物可用於改良該墨水組合物之導電率並維持該導電率同時減少該銀組分之負載。

該銀組分可以呈適宜於在手邊商業應用之任何形狀。例如，球形、長橢圓形、粉末及薄片形狀之銀可適用。該銀可以作為於適當液體媒劑中之分散體或作為以乾燥形式之固體供應並維持。

該銀可係來源於各種商業供應商，諸如Ames Goldsmith Corporation, Glenn Falls, NY、Inframat Advanced Materials, Manchester, CT或Metalor Technologies USA Corporation, North Attleboro, MA。亦可使用不同尺寸銀薄片之混合物，諸如11000-25(可購自Ames)及47MR-23S(可購自Inframat Advanced Materials, Manchester, CT)之混合物。D50及D95係具有特定指定粒徑之銀的工業公認標識。例如，D50具有約50%之銀粒子小於特定尺寸；D95具有約95%之銀粒子小於特定尺寸。

該銀組分可以佔該組合物之約40至約80重量%之範圍，諸如佔該組合物之約60至約75重量%之範圍使用。

該載劑為銀組分及有機鹵素化合物分散於其中之媒劑。該載劑可為熱塑性樹脂或熱固性樹脂。適用作載劑之熱塑性樹脂之實例包括熱塑性聚胺基甲酸酯，諸如彼等可以商標名ESTANE購自The Lubrizol Company, Cleveland, OH者，諸如ESTANE 5700系列，其之一實例為ESTANE 5703。

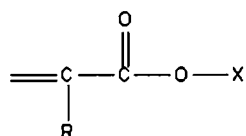
亦可使用其他熱塑性樹脂，諸如表氯醇及雙酚之熱塑性聚合物，可作為苯氧基樹脂購自InChem Corp, Rocky Hill, SC；聚酯樹脂，諸如彼等可以商標名VITEL購自Bostik, Wauwatosa, WI者，諸如VITEL 2000系列，

其之一實例為VITEL 2700B；纖維素，諸如乙基纖維素(EC)，諸如購自Ashland, Wilmington, DE之EC N7；乙酸丁酸纖維素，諸如CAB-531-1作為購自Eastman Chemicals, Kingsport, TN之一實例；丙烯酸系樹脂，可以商標名Paraloid購自Dow Chemical, Midland, MI者，諸如Paraloid A14；聚乙烯丁縮醛樹脂，購自Sekisui Chemical Co., Tokyo, Japan，諸如S-LEC B系列，例如S-LEC BL-1；及聚乙烯乙縮醛樹脂，購自Sekisui Chemical Co., Tokyo, Japan，諸如S-LEC k系列，例如S-LEC KS-1。

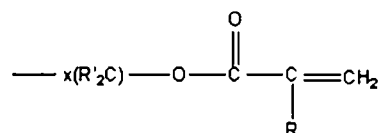
該組合物可視情況進一步包含一或多種熱固性樹脂，其選自由環氧官能化樹脂、丙烯酸酯、氰酸酯、聚矽氧、環氧丙烷、馬來醯亞胺及其混合物組成之群。

各種環氧基官能化樹脂係適宜的，包括基於雙酚A之液體類型環氧樹脂、基於雙酚A之固體類型環氧樹脂、基於雙酚F之液體類型環氧樹脂、基於酚-酚醛清漆樹脂之多官能環氧樹脂、二環戊二烯類型樹脂、萘類型環氧樹脂及其混合物。示例性環氧基官能化樹脂包括環脂族醇之二環氧化物、氫化雙酚A、六氫鄰苯二甲酸酐之二官能性環脂族縮水甘油酯及其混合物。

適宜之(甲基)丙烯酸酯包括具有如下一般結構I之化合物：



其中R為H或甲基，且X係選自具有8至24個碳原子範圍內之烷基，或(b)



其中R為H或甲基，R'獨立地選自H或甲基且x為2至6之整數。理想地，(甲基)丙烯酸酯係選自甲基丙烯酸十三烷酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二

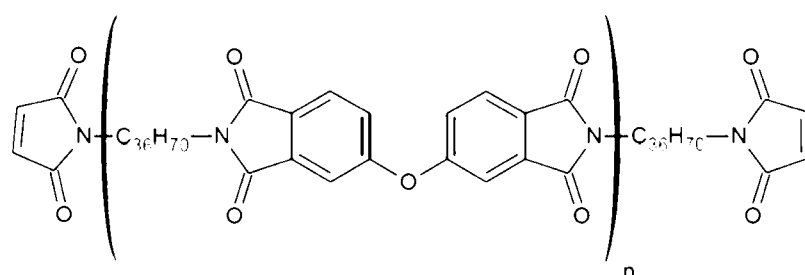
丙烯酸1,10-癸二醇酯、二甲基丙烯酸1,10-癸二醇酯、二丙烯酸1,12-十二烷二醇酯、二甲基丙烯酸1,12-十二烷二醇酯及其混合物。

適宜之氰酸酯含有兩個或多個成環氰酸酯(-O-C=N)基團，其在加熱時形成經取代之三嗪環。可以使用之氰酸酯係選自1,1-雙(4-氰醯苯基)甲烷、1,1-雙(4-氰醯苯基)乙烷、2,2-雙(4-氰醯苯基)丙烷、雙(4-氰醯苯基)-2,2-丁烷、1,3-雙2-(4-氰醯苯基)丙基苯、雙(4-氰醯苯基)醚、4,4'-二氰醯二苯基、雙(4-氰醯-3,5-二甲基苯基)甲烷、參(4-氰醯苯基)乙烷、氰酸酚醛清漆、1,3-雙4-氰醯苯基-1-(1-甲基亞乙基)苯、氰酸酚-二環戊二烯加合物及其混合物。

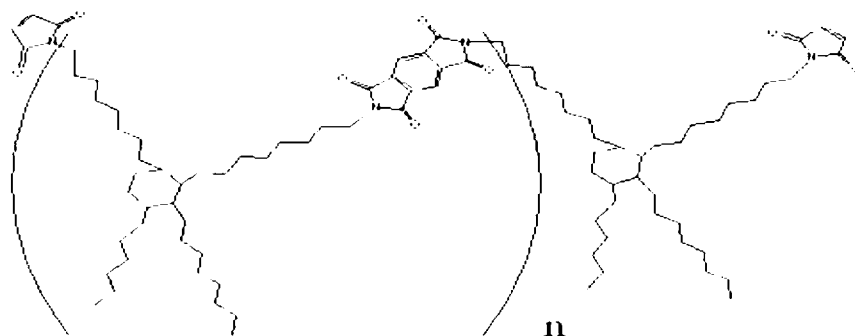
適宜之聚矽氧包括經氫化物封端之聚矽氧烷及經乙烯基封端之聚矽氧烷之實質上化學計量混合物，其中該經氫化物封端之聚矽氧烷為經氫化物封端之聚二甲基矽氧烷及該經乙烯基封端之聚矽氧烷係經二乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷。

適宜之樹脂亦包括含有環氧丙烷之單體及/或寡聚物。

適宜之馬來醯亞胺樹脂包括雙馬來醯亞胺，諸如，購自 **Designer Molecules Inc.**, San Diego, CA 之 BMI-1500 及 BMI-3000，其結構提供於下文中。



圖式 11
其中 n=1 至 10



其中 n=1 至 10

該載劑應以約0.5至15重量%之含量使用。

該有機鹵素化合物在室溫下應為液體。通常，該有機鹵素化合物具有低於約150℃，諸如例如低於約120℃，理想地低於約100℃，且適宜地高於約70℃之沸點。

該有機鹵素化合物理想地具有一個或多個附接至其之碘原子。理想地，僅一個碘原子附接至該有機碘化合物。

該有機鹵素化合物之有機部分可以為烷基或芳基。當該有機部分為烷基時，其應為低碳數烷基，其中該烷基部分為至多12個碳原子。

該有機鹵素化合物之代表性實例包括2-碘丙烷、1-碘丙烷、2-碘-2-甲基丙烷、2-碘丁烷、2-氟三氟甲基苯、3-氟三氟甲基苯、4-氟三氟甲基苯、氟苯、2-氟乙醇、1-氟十二烷、1-氟己烷、1-氟庚烷及三氟乙酸。當然，亦可使用任何兩種或多種此等有機鹵素化合物之混合物。

該有機鹵素化合物應以約≤5重量%之含量使用。理想地，諸如約0.05至2重量%。例如，約0.25重量%已證明係特別有效。

為了使本發明導電墨水組合物更容易可施配，經常期望將該組合物於適當溶劑中稀釋。該稀釋應為約1份該組合物對約5份溶劑。許多溶劑適合

用於本發明組合物中，溶劑選擇方面沒有具體限制，只要該等溶劑與該有機鹵素化合物相容。

該溶劑之代表性實例包括二丙二醇甲醚、乙酸卡必醇酯、己二酸二甲酯及其混合物。

該導電墨水組合物之黏度可視需要使用各種增稠劑或搖變劑進行調整。例如，在本發明墨水組合物之某些商業應用中可期望具有約10 Pa·s至約100 Pa·s範圍內之黏度，以優化其於高速印刷製程中之使用。

適宜之增稠劑或搖變劑之實例包括以各種商標名(諸如ISCATHIX ISP)之氫化蓖麻油、以各種商標名(諸如ISCATHIX SR)之有機醯胺，購自ISCA UK Lte, Wales, UK；發煙二氧化矽，包括購自Cabot Corp., Boston, MA之Cab-O-Sil TS720。此等增稠劑或搖變劑應以約0.05至2重量%之含量使用。

該導電墨水組合物之黏度亦可視需要使用各種分散劑進行調整，以恰當地分散導電填料以確保均勻的填料及使凝聚最小化。適宜之分散劑之實例包括彼等以商標名DISPERBYK購自Altana者，諸如DISPERBYK 111及DISPERBYK 168。

表面張力調節劑經常用於調配物中以改良在加工及固化後之基板潤濕及表面紋理。表面張力調節劑之實例為：氟化界面活性劑，諸如購自Dupont, Willmington, DE之Capstone系列；購自Dow Chemical, Midland, MI之非離子性辛基酚乙氧基化物Triton系列；及含有聚二甲基矽氧烷之表面添加劑，諸如購自Altana之BYK 333。

本發明導電墨水組合物可適用於其中在塑膠基板諸如PET及PC上要求高導電率的應用。

實例

表I提供可用作本發明範疇內之導電性促進劑之有機鹵素化合物之清單。具有低於約150℃之沸點之有機鹵素化合物支持在經固化導電墨水中之最小殘留。

表I	
有機鹵素名稱	沸點(℃)
2-碘丙烷	88至90
1-碘丙烷	101至102
2-碘-2-甲基丙烷	99至100
2-碘丁烷	119至120
2-氟三氟甲基苯	114至115
3-氟三氟甲基苯	101至102
4-氟三氟甲基苯	102至105
氟苯	85
2-氟乙醇	103
1-氟十二烷	106
1-氟己烷	92至93
1-氟庚烷	119
三氟乙酸	72.4

表II提供具有及不具有有機鹵素導電性促進劑的導電墨水組合物。該等樣品係藉由添加各成分至容器中並在室溫下使混合物均質化約1小時之

時間而製備。

表II

組分		樣品(Amt/wt%)			
類型	身份	對照組	A	B	C
樹脂	PKHB	2.5	2.5	2.5	2.5
	ESTANE 5703 [†]	1.7	1.7	1.7	1.7
溶劑	二丙二醇甲醚	19.6	19.7	19.6	20.1
	DBE-9	6.8	6.8	6.8	6.8
銀	D50:200 nm；D95:600 nm	69.1	68.9	68.9	68.3
有機鹵素	2-碘丙烷	0	0.1	0.2	0.3
分散劑	DISPERBYK 111 [@]	0.3	0.3	0.3	0.3

[†] 聚酯類型熱塑性聚胺基甲酸酯，可購自The Lubrizol Company, Cleveland, OH

[@] 含溶劑及不含溶劑塗料及印刷墨水之無溶劑潤濕劑分數添加劑以使無機顏料，特別是二氧化鈦穩定，可購自BYK-Chemie GmbH, Wesel, Germany

相比於對照樣品，容積電阻率減少的效應在0.2重量%及0.3重量%負載之2-碘丙烷下非常顯著，如參考樣品B及C，在將其在120℃之溫度下固化30分鐘之時間後可見到。彼等樣品顯示比對照組分別好10至20倍的導電性。更具體言之，容積電阻率(以Ω·cm測量)針對對照組測量為2.9 X 10⁻⁴，

而針對樣品A、B及C分別測量為 2.1×10^{-4} 、 2.5×10^{-5} 及 1.4×10^{-5} 。

容積電阻率係以如下方式進行測量：

- 1.取三片清潔的載玻片
- 2.將一片3M Scotch Magic膠帶置於每片載玻片使得已覆蓋整個長度及約40%之寬度
- 3.將第二片3M Scotch Magic膠帶平行於第一片膠帶放置，使得該膠帶之邊緣隔開約3 mm。
- 4.將第二層3M scotch Magic膠帶放置於該第一層之頂部，確保膠帶之間以及膠帶與玻璃之間未截留任何異物或空氣。
5. 以3 mm渠溝施加材料。使用另一片載波片以藉由跨該膠帶移動該載玻片來刮掉過量材料。
- 6.移除膠帶且在指定時間及溫度下固化材料
- 7.在測試前允許載玻片冷卻至室溫
- 8.將萬用表之探針放置於離材料條帶中心間隔5.0 cm處，測量電阻率，以 Ω 計
- 9.利用顯微鏡或測徑器測量線寬度
- 10.藉由測徑器測量厚度
- 11.計算 $VR(\Omega\text{-cm}) = R(\Omega) \times \text{寬度}(\text{cm}) \times \text{厚度}(\text{cm})/5(\text{cm})$

在表III中，示出導電墨水之各種固化條件對容積電阻率之影響。

表III

固化條件 (°C/min)	VR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	樣品C	對照組
80/30	2.90×10^{-5}	1.70×10^{-4}
100/5	2.80×10^{-5}	4.10×10^{-4}
100/15	3.10×10^{-5}	7.60×10^{-4}
100/30	2.70×10^{-5}	1.90×10^{-4}
110/30	1.70×10^{-5}	2.60×10^{-4}
120/30	1.40×10^{-5}	2.90×10^{-4}

固化條件對容積電阻率之影響係示於表III中，其中2-碘丙烷能夠在80°C至120°C範圍之溫度下固化後降低容積電阻率一個數量級。當在100°C下固化時間自5至30分鐘變化時亦觀察到該導電率增強。在低固化溫度及短固化時間下之高導電率係熱敏性塑膠基板，諸如PET及PC所高度期望的。

在表IV中示出Ag體積%對容積電阻率之影響。

表IV

樣品編號	Ag體積% 固化後	VR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
		在120°C/30min下固 化	2-碘丙烷 (Amt/wt%)
1	69.5	2.71E-05	0
2	63.2	4.04E-05	0
3	60.2	6.81E-04	0
4	48.7	開放(∞)	0
5	48.7	1.67E-05	0.25
6	44.0	2.73E-05	0.25

有機鹵素在導電墨水組合物中之使用顯著改良導電率，甚至在低銀負載下。通常，在導電墨水組合物中，銀將以約55至約75體積%範圍存在。樣品編號1係具有基於(v/w)之69.5之銀含量的代表性導電墨水組合物。(樣品編號1至6之其餘成分為樹脂、溶劑及分散劑。)樣品編號1至4顯示，在無有機鹵素諸如2-碘丙烷下，隨著銀體積百分比從69.5%降低至48.7%，容積電阻率增加。在48.7%時，容積電阻率是高到使得該材料不再記錄為導電的。但是當將0.25重量%之碘丙烷添加至樣品編號4(變成樣品編號5)時，樣品編號5變得非常導電，其容積電阻率測量值為 1.67×10^{-5} ohm.cm。該值比樣品編號1更導電，而樣品編號1具有多20體積%以上之銀負載水平(69.5體積百分比)。在樣品編號6中，銀體積百分比進一步降低至44%，其中添加0.25重量%之碘丙烷。樣品編號6達成如由樣品編號1所示之相同容積電阻率，而樣品編號1具有多25體積%以上之銀負載水平(69.5體積百分比)。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種導電性墨水組合物，其包含：

銀組分，其中至少約50%之該銀組分係由具有大於約100 nm且小於約1 μm 之粒徑之銀構成；

載劑；及

有機鹵素化合物，其係選自由2-碘丙烷、1-碘丙烷、2-碘-2-甲基丙烷、2-碘丁烷、2-氟三氟甲基苯、3-氟三氟甲基苯、4-氟三氟甲基苯、氟苯、2-氟乙醇、1-氟十二烷、1-氟己烷、1-氟庚烷及其混合物組成之群。

【第2項】

如請求項1之墨水組合物，其中該有機鹵素化合物在室溫下為液體。

【第3項】

如請求項1之墨水組合物，其中該鹵素為碘。

【第4項】

如請求項1之墨水組合物，其中該有機鹵素化合物為低碳數烷烴鹵化物。

【第5項】

如請求項1之墨水組合物，其中該有機鹵素化合物係由具有至多12個碳原子之鹵化化合物所表示。

【第6項】

如請求項1之墨水組合物，其中該有機鹵素化合物具有低於約150°C之沸點。

【第7項】

如請求項1之墨水組合物，其中該有機鹵素化合物接觸該銀組分以改良導電率。

【第8項】

如請求項1之墨水組合物，其中該載劑為熱塑性樹脂。

【第9項】

如請求項1之墨水組合物，其中該載劑為熱固性樹脂。

【第10項】

如請求項1之墨水組合物，其進一步包含溶劑。

【第11項】

一種改良墨水組合物之導電率的方法，其包括如下步驟：

提供墨水組合物之步驟，該組合物包含

銀組分，其中至少約50%之該銀組分係由具有大於約100 nm且小於約1 μm 之粒徑之銀構成；及

載劑；及

提供有機鹵素化合物至該銀組分及該載劑之步驟，

其中當電流通過該墨水組合物時，該有機鹵素化合物接觸該銀組分以改良導電率，及

其中該有機鹵素化合物係選自由2-碘丙烷、1-碘丙烷、2-碘-2-甲基丙烷、2-碘丁烷、2-氟三氟甲基苯、3-氟三氟甲基苯、4-氟三氟甲基苯、氟苯、2-氟乙醇、1-氟十二烷、1-氟己烷、1-氟庚烷及其混合物組成之群。

【第12項】

一種基板，其上配置如請求項1之墨水組合物。