



(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 I765399 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：109138340

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08G18/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/08 日本 2019-202878

(71)申請人：日商柯尼卡美能達股份有限公司 (日本) KONICA MINOLTA, INC. (JP)  
日本

(72)發明人：谷邦夫 TANI, KUNIO (JP)；杉田修一 SUGITA, SHUICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 103547639A

JP 2019-178270A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 60 頁

(54)名稱

熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料

(57)摘要

本發明之課題在於提供高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性優異之熱硬化性組成物及使用其之熱硬化性噴墨塗料。

本發明之熱硬化性組成物係含有封端異氰酸酯(A)之熱硬化性組成物，其特徵為含有：具有與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)，與不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)；相對於前述含(甲基)丙烯醯基的單體(C)100 質量份，含有 0.1 ~ 20 質量份之範圍內的前述化合物(B)，且含有 0.1 ~ 20 質量份之範圍內的前述封端異氰酸酯(A)。



I765399

**【發明摘要】****【中文發明名稱】**

熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料

**【中文】**

本發明之課題在於提供高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性優異之熱硬化性組成物及使用其之熱硬化性噴墨塗料。

本發明之熱硬化性組成物係含有封端異氰酸酯(A)之熱硬化性組成物，其特徵為含有：具有與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)，與不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯酸基的單體(C)；相對於前述含(甲基)丙烯酸基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份之範圍內的前述化合物(B)，且含有0.1~20質量份之範圍內的前述封端異氰酸酯(A)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料

## 【技術領域】

【0001】本發明關於熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料，更詳細而言，關於高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性優異之熱硬化性組成物及使用其之熱硬化性噴墨塗料。

## 【先前技術】

【0002】聚(甲基)丙烯酸酯樹脂(以下亦稱為「丙烯酸樹脂」)具有高的透明性・耐衝擊性，由於熱塑形成・著色容易，故作為無機玻璃的代用品使用於建築物或交通工具的窗材等，而且適用於作為電氣・電子機器、日用品、事務用品等中的零件之各種用途。

【0003】丙烯酸樹脂係可藉由在(甲基)丙烯酸酯中添加藉由照射紫外線或電子線等之活性能量線而產生自由基的自由基產生劑，交付自由基聚合(交聯反應)而製造。又，亦可藉由在(甲基)丙烯酸酯中添加過氧化物，藉由加熱所致的自由基聚合而製造。

【0004】例如，專利文獻1中記載於異氰酸酯之存在下，藉由使具有(甲基)丙烯酸酯的單體聚合而製造聚(甲基)丙烯酸酯之方法中所用的硬化性組成物。

專利文獻2中報告一種聚胺基甲酸酯組成物，其包含具有與異氰酸酯反應的官能基之丙烯酸酯。

【0005】又，已知使用此等熱硬化性組成物或光硬化性組成物，以微影顯像法或網版印刷法形成塗膜，進行印刷電路基板的蝕刻阻劑、阻焊劑及標記之形成。

【0006】作為使用噴墨印表機的印刷電路基板之製造方法，已經提案在印刷配線板用覆銅積層板上，藉由使用噴墨印表機來描繪導體電路圖型而形成蝕刻阻劑，進行蝕刻處理者(例如參照專利文獻3)。此方法係與需要光罩的微影顯像法或需要網版之使用阻劑塗料或標記塗料之網版印刷法相比，可大幅削減步驟數或工作量，同時亦可削減顯像液或各種塗料、洗淨溶劑等之消耗品，且也可削減廢水，因此可期待環境的潔淨化。

【0007】關於阻焊劑，亦已經提案使用噴墨方式，藉由光與熱來形成硬化膜者(例如參照專利文獻4、5、6及7)。

具體而言，專利文獻6中揭示一種使用於噴墨法的印刷之光硬化性熱硬化性組成物，其包含含丙烯醯基的單體、具有三吡啶骨架的封端異氰酸酯與光聚合起始劑。

又，專利文獻7中揭示一種對於銅配線及基板塗佈之印刷配線板用白色硬化型組成物，其包含氧化鈦、具有羥基的(甲基)丙烯酸酯、光聚合起始劑、具有酸價的濕潤分散劑與進而特定2官能(甲基)丙烯酸酯化合物(具有羥基者除外)。

【0008】然而，此等熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料中之尤其高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性，係尚未充分而希望改良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1]日本發明專利第6259394號公報

[專利文獻2]日本特表2010-523775號公報

[專利文獻3]日本發明專利第5731746號公報

[專利文獻4]日本發明專利第4936725號公報

[專利文獻5]日本發明專利第5969208號公報

[專利文獻6]日本發明專利第6069300號公報

[專利文獻7]日本發明專利第6488345號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0010】本發明係鑒於上述問題・狀況而完成者，其解決課題在於提供高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性優異之熱硬化性組成物及使用其之熱硬化性噴墨塗料。

[解決課題的手段]

【0011】本發明者為了解決上述課題，於檢討上述問題的原因等之過程中，發現於包含封端異氰酸酯(A)與聚

(甲基)丙烯酸酯(C)之熱硬化性組成物中，藉由含有特定量的具有與封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)，可大幅改良高溫下的保存安定性，且高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性亦可提高，而達成本發明。

亦即，本發明之上述課題係藉由以下之手段解決。

**【0012】** 1.一種熱硬化性組成物，其係含有封端異氰酸酯(A)之熱硬化性組成物，其特徵為含有：具有與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)，與不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)，

相對於前述含(甲基)丙烯醯基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份之範圍內的前述化合物(B)，且含有0.1~20質量份之範圍內的前述封端異氰酸酯(A)。

**【0013】** 2.如第1項記載之熱硬化性組成物，其含有光聚合起始劑。

**【0014】** 3.如第1項或第2項記載之熱硬化性組成物，其中前述化合物(B)所具有之與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基，係選自由羥基、羧基、胺基及巰基所成之群組的至少一種。

**【0015】** 4.如第3項記載之熱硬化性組成物，其中前述化合物(B)係含(甲基)丙烯醯基的單體。

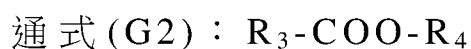
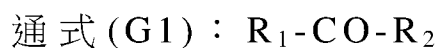
**【0016】** 5.如第1項~第4項中任一項記載之熱硬化性組成物，其中相對於前述含(甲基)丙烯醯基的單體(C)100質量份，含有1~10質量份之範圍內的前述化合物(B)。

【0017】6.一種熱硬化性噴墨塗料，其特徵在於含有如第1項～第5項中任一項之熱硬化性組成物。

【0018】7.如第6項記載之熱硬化性噴墨塗料，其含有凝膠化劑，因溫度進行溶膠-凝膠相轉移。

【0019】8.如第7項記載之熱硬化性噴墨塗料，其在25℃下的黏度為 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之範圍內，在溫度40℃以上且未達100℃之範圍內進行前述溶膠-凝膠相轉移。

【0020】9.如第7項或第8項記載之熱硬化性噴墨塗料，其中前述凝膠化劑係具有下述通式(G1)或通式(G2)所示的構造之化合物；



(式中， $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示具有碳數12以上的直鏈部分且可具有分支之烷基鏈)。

【0021】10.如第6項～第9項中任一項記載之熱硬化性噴墨塗料，其係印刷電路基板所用之阻焊劑圖型形成用的熱硬化性噴墨塗料。

[發明的效果]

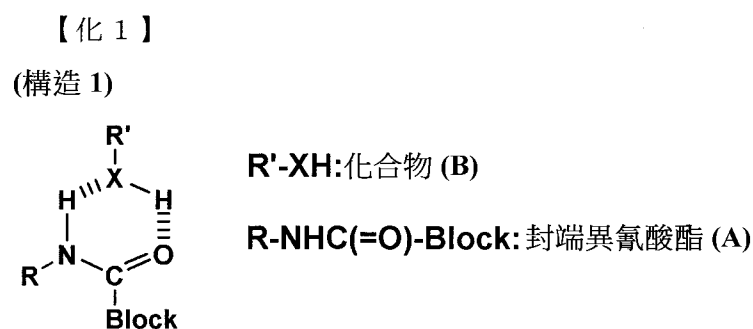
【0022】藉由本發明之上述手段，可提供高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性優異之熱硬化性組成物及使用其之熱硬化性噴墨塗料。

【0023】關於本發明之效果的展現機構或作用機構，雖然未明確，但推測如以下。

用以下之構造 1，說明封端異氰酸酯(A)之安定性。構造 1顯示：末端的異氰酸酯基經封端基所封鎖之封端異氰酸酯(A)與具有活性氫的化合物(B)氫鍵結成之構造。

【 0024 】 於封端異氰酸酯 (A) 的  $R-NHC(=O)-Block$  (Block表示封端基)之部位，具有與封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的(具有活性氫原子)官能基之化合物(B)進行氫鍵結，而如下述構造 1所示，封端異氰酸酯(A)與化合物(B)形成安定的六員環構造，故推斷能改善高溫下的保存安定性。尚且，較佳為： $R$ 表示封端異氰酸酯基的殘基， $R'$ 表示具有活性氫的官能基(XH)之殘基， $X$ 表示氧原子、硫原子或氮原子。

【 0025 】



【 0026 】 又，令人驚奇地亦提高高溫高濕下的硬化膜表面之硬化性。此推斷係因為：在熱硬化時封端異氰酸酯(A)之封端劑脫離後，異氰酸酯基與化合物(B)反應，化合物(B)之主要由烴基所構成的 $R'$ 部位係伸出分子的外側，變容易配向於硬化膜之表面，硬化膜表面的疏水性變高。

【 實施方式 】

[實施發明的形態]

【0027】本發明之熱硬化性組成物係含有封端異氰酸酯(A)之熱硬化性組成物，特徵在於含有：具有與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)及不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)，相對於前述含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份之範圍內的前述化合物(B)，且含有0.1~20質量份之範圍內的前述封端異氰酸酯(A)。該特徵係共通或對應於下述各實施態樣(形態)之技術特徵。

【0028】作為本發明之實施態樣，從提高硬化膜表面的硬化性之觀點來看，較佳為含有光聚合起始劑。

又，從能維持高的膜表面之硬化性來看，前述化合物(B)所具有之與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基較佳為選自由羥基、羧基、胺基及巰基所成之群組的至少一種。

再者，於本發明中，前述化合物(B)較佳為含(甲基)丙烯酸酯基的單體。藉此，可進一步提高熱硬化性組成物全體之聚合度，因此可提高熱硬化性。

作為本發明之實施態樣，從本發明的效果展現之觀點來看，相對於前述含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，較佳含有1~10質量份之範圍內的前述化合物(B)。

又，較佳為一種噴墨塗料，其含有本發明之熱硬化性組成物。

再者，於本發明中，較佳為一種熱硬化性噴墨塗料，

其含有凝膠化劑，因溫度進行溶膠-凝膠相轉移。藉此，硬化膜之疏水性提升，得到高溫高濕下的膜表面之硬化性優異的效果。

在25℃下的黏度為 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之範圍內，在溫度40℃以上且未達100℃之範圍內進行前述溶膠-凝膠相轉移者，由於能以低黏度射出噴墨塗料而較宜。

又，前述凝膠化劑為具有前述通式(G1)或通式(G2)所示的構造之化合物者，由於硬化膜的疏水性提升，得到高溫高濕下的膜表面之硬化性優異的效果而較宜。

再者，本發明之熱硬化性噴墨塗料，從能得到表面硬度高的硬化膜之觀點來看，較佳為印刷電路基板所用之阻焊劑圖型形成用的熱硬化性噴墨塗料。

**【0029】** 以下，詳細說明本發明與其構成要素及用於實施本發明之形態・態樣。再者，本案中「 $\sim$ 」係以包含其前後所記載的數值當作下限值及上限值之意義而使用。

**【0030】** 尚且，本發明中的「(甲基)丙烯醯基」意指丙烯醯基或甲基丙烯醯基，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

### **【0031】**

#### 《熱硬化性組成物之概要》

本發明之熱硬化性組成物係含有封端異氰酸酯(A)之熱硬化性組成物，其特徵在於含有：具有與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)及不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)，相

對於前述含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份之範圍內的前述化合物(B)，且含有0.1~20質量份之範圍內的前述封端異氰酸酯(A)。

【0032】本發明之熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料使用封端異氰酸酯(A)作為熱硬化劑。封端異氰酸酯(A)之封端劑係藉由高溫例如在110~180℃下加熱10~60分鐘而脫離，開始熱硬化。然而，實際上在比上述溫度更低溫度的80℃左右起，封端劑脫離而反應一點一點地進行，結果黏度上升係成為問題。藉由提高封端劑的解離溫度可改善該問題，但那樣的話熱硬化性會變不充分。

【0033】因此，於本發明中，使在上述溫度範圍內具有解離溫度的封端異氰酸酯(A)與具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)相互作用，而成功地兼顧高溫時的保存性與硬化性。

【0034】又，封端異氰酸酯的-NCO官能基數與具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)的具有活性氫之部位之數較佳為相同(同mol數)，但可知例如即使相對於3官能型的封端異氰酸酯化合物1mol，將具有活性氫的部位為1個的化合物(B)當作1mol時，也得到本發明之效果。此係推斷因為在作用R-NHC(=O)-Block時，封端異氰酸酯分子全體之電荷平衡崩潰。

【0035】另一方面，由於多含親水性之具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)，而尤其容易受到高溫高濕下之影響，有使膜表面的硬化性降低之虞，但於本發明中藉由相

對於熱硬化性組成物及熱硬化性噴墨塗料之大部分的不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)，含有0.1~20質量份的具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)，且相對於上述含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份的封端異氰酸酯(A)，而解決膜表面之硬化性降低的問題。

【0036】又，於本發明中，更佳為併用光聚合起始劑。藉由併用光聚合起始劑，可提高硬化膜之聚合度，再者高溫高濕下的硬化膜表面之硬化性亦提升。此推斷係因為：藉由含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)因光照射進行聚合時的膜中之黏度上升，相對地將低分子量的封端異氰酸酯(A)與化合物(B)擠出至硬化膜之表面，然後，如上述地在熱硬化時封端異氰酸酯(A)之封端劑脫離，異氰酸酯基與化合物(B)反應，化合物(B)之主要由烴基所構成的R'部位係伸出分子的外側，變容易配向於硬化膜之表面，硬化膜表面的疏水性變高。

【0037】又，本發明之具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)較佳為選自由烴基、羧基、胺基及巰基所成之群組的至少一種。推斷親核性高，高效率地作為封端異氰酸酯(A)的R-NHC(=O)-Block之部位，可有效果地封鎖異氰酸酯基。

【0038】另外，本發明中較佳為具有凝膠化劑。凝膠化劑之由直鏈狀或支鏈狀長鏈烴基所成的部位，由於與封端異氰酸酯的R-NHC(=O)-Block之主要由烴基所構成的R

容易親和，故推斷-NHC(=O)-Block部位變容易伸出分子之外側，本發明之化合物(B)變容易相互作用。又，由於硬化膜的疏水性升高，故推斷高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性亦優異。

### 【0039】

《熱硬化性組成物之詳細》

以下關於本發明之熱硬化性組成物，詳細說明其構成等。

### 【0040】

[封端異氰酸酯(A)]

於本發明中，使用具有經熱解離性封端劑所保護的異氰酸酯基之封端異氰酸酯(A)。藉由於熱硬化性組成物中使用如此的封端異氰酸酯(A)，可提高高溫下的保存安定性。作為具有異氰酸酯基之化合物，較佳為在分子內具有2個以上異氰酸酯基的多官能異氰酸酯。

### 【0041】

(多官能異氰酸酯)

作為多官能異氰酸酯，只要是在分子內具有2個以上異氰酸酯基的化合物，則沒有特別的限定。

【0042】具體而言，可舉出2,4-甲苯二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯(2,6-TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(2,4'-MDI)、1,4-伸苯基二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)、四甲基苯二甲基二異氰酸酯(TMXDI)、聯甲苯胺

二異氰酸酯(TODI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)等之芳香族聚異氰酸酯；六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMMDI)、離胺酸二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸甲酯(NBDI)等之脂肪族聚異氰酸酯；反式環己烷-1,4-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、H6XDI(氫化XDI)、H12MDI(氫化MDI)、H6TDI(氫化TDI)等之脂環式聚異氰酸酯；聚亞甲基聚仲苯基聚異氰酸酯等之聚異氰酸酯；此等之縮二脲體、異三聚氰酸酯體及碳二亞胺改質物等。

【0043】於本發明中，可單獨使用此等異氰酸酯之任一者，也可使用二種類以上。

【0044】

(封端劑)

可使用眾所周知之封端劑。例如可舉出乙醇、正丙醇、異丙醇、第三丁醇、異丁醇等之醇類、苯酚、氯酚、甲酚、二甲苯酚、對硝基苯酚等之酚類、對第三丁基苯酚、對第二丁基苯酚、對第二胺基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚等之烷基苯酚類、3-羥基吡啶、8-羥基喹啉、8-羥基喹哪啶等之鹼性含氮化合物、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯丙酮等之活性亞甲基化合物、乙醯胺、丙烯醯胺、乙醯苯胺等之酸醯胺類、琥珀酸醯亞胺、馬來酸醯亞胺等之酸醯亞胺類、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑類、吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑等之吡唑類、2-吡咯啶酮、 $\epsilon$ -己內醯胺等之內醯胺類、丙酮肟、甲

基乙基酮肟、環己酮肟、乙醛肟等之酮或醛之肟類、乙烯亞胺、亞硫酸鹽等。

【0045】於塗料的保存性與熱解離性之點上，前述熱解離性的封端劑較佳為選自由肟系化合物、吡啶系化合物及活性乙烯系化合物所成之群組的至少一種化合物。

作為肟系化合物，可舉出甲醯胺肟、乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、環己酮肟等。

【0046】作為吡啶系化合物，可舉出吡啶、3-甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶等。

【0047】作為活性乙烯系化合物，可舉出丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯丙酮等。

【0048】作為具有經前述封端劑所保護的異氰酸酯基之多官能異氰酸酯化合物，例如可舉出2-[(3,5-二甲基吡啶基)羰基胺基]乙基甲基丙烯酸酯、2-[(3-亞丁基)胺氧基羰基胺基]乙基甲基丙烯酸酯、2-[(3,5-二甲基吡啶基)羰基胺基]乙基丙烯酸酯、2-[(3-亞丁基)胺氧基羰基胺基]乙基丙烯酸酯。

【0049】作為封端異氰酸酯(A)之含量，相對於含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份的封端異氰酸酯(A)，更佳為以1~10質量份之範圍內含有。(A)未達0.1質量份時，熱所致的硬化不充分，多於20質量份含有時，熱硬化性組成物及熱構成噴墨塗料之高溫下的保存性降低。

【0050】上述封端劑係可單獨使用一種類，也可併用二種類以上，亦可使用經單獨或二種類以上的封端劑所封端之複數種類的封端異氰酸酯。

【0051】作為以封端異氰酸酯所市售者之製品名，例如可舉出 BI7961、BI7992(皆 Baxenden 公司製)、MF-K60X(旭化成化學公司製)、VPLS2253、BL4265SN(皆住化拜耳胺基甲酸酯公司製)等。

### 【0052】

[具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)]

本發明中所謂「與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基」，就是具有活性氫的官能基，可舉出羥基、羧基、胺基及巰基。

【0053】作為羥基，較佳為 C1～C18 的醇類、苯酚類、具有羥基的(甲基)丙烯酸酯。具體而言，可舉出苯酚、對甲酚、水楊酸乙酯、對羥基苯甲酸乙酯、丙二醇、丙二醇單甲基醚等。

【0054】作為羧基，較佳為 C1～C18 的脂肪族羧酸、芳香族羧酸。具體而言，可舉出苯甲酸等。

【0055】作為胺基，較佳為一級胺、二級胺，可舉出 C1～C18 的脂肪族胺、芳香族胺。具體而言，可舉出苯胺、乙醯苯胺等。

【0056】作為巰基，較佳為 C1～C18 的脂肪族硫醇或芳香族硫醇，具體而言可舉出 1-丁烷硫醇、硫酚。

【0057】再者，於本發明中，化合物(B)較佳為含有

(甲基)丙烯酸鹽基的單體。具有(甲基)丙烯酸鹽基的單體較佳為丙烯酸酯。

【0058】於具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯類之例中，包含(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基環己酯、(甲基)丙烯酸5-羥基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸4-羥基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸對羥基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(羥基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羥基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羥基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、 $\alpha$ -羥基甲基丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -羥基甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、鄰苯二甲酸2-甲基丙烯酸鹽氧基乙基-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯等。

【0059】於具有羥基的多官能(甲基)丙烯酸酯類之例中，包含甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯酸鹽氧基丙酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、羥基三甲基乙醛改質二羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇

三(甲基)丙烯酸酯等。

【0060】又與封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基為羥基時，化合物(B)較佳為下述通式(1)所示的化合物或具有羥基的多官能丙烯酸酯。

【0061】

通式(1)

Z-R<sub>4</sub>-OH

(通式(1)中，Z表示CH<sub>2</sub>=CR<sub>1</sub>-COO-；R<sub>1</sub>表示氫原子或甲基；R<sub>4</sub>表示含有2~20之範圍內的碳原子之有機殘基)。

【0062】上述通式(1)中，R<sub>4</sub>所示的有機殘基較佳為碳數2~20之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、在構造中藉由醚鍵及/或酯鍵而具有氧原子之碳數2~20的伸烷基、碳數6~11之可被取代的芳香族基。於此等之中，較佳為碳數2~6之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、在構造中藉由醚鍵而具有氧原子之碳數2~9的伸烷基。

【0063】於上述通式(1)所示的化合物(B)之具體例中，包含(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基環己酯、(甲基)丙烯酸5-羥基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸4-羥基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸對羥基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(羥基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羥基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羥基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羥基-3-

苯氧基丙酯等。

作為具有羥基的多官能丙烯酸酯，包含季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯等。

【0064】於化合物(B)之更佳的具體例中，從硬化速度之觀點來看，包含丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙稀醯氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯，或季戊四醇三丙烯酸酯、六氫二鄰苯二甲酸環氧丙基二酯之丙烯酸改質體等之脂環式羧酸系環氧丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯，其中較佳為季戊四醇三丙烯酸酯。

【0065】於具有羧基的含(甲基)丙烯醯基的單體之例中，可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸等。

【0066】作為化合物(B)之含量，相對於含(甲基)丙烯醯基的單體(C)100質量份，較佳為0.1~20質量份之範圍內的封端異氰酸酯(A)，更佳為含有1~10質量份之範圍內的其。化合物(B)之含量未達0.1質量份時，高溫時的保存安定性差，多於20質量份時，熱硬化性組成物及熱構成噴墨塗料之高溫高濕下的硬化膜之硬化性降低。

#### 【0067】

[不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)]

於本發明中，不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)係在1分子中具有1個以上的(甲基)丙烯醯基。

又，含(甲基)丙烯酸醯基的單體係具有與異氰酸酯能反應的官能基之化合物。關於與異氰酸酯能反應的官能基，已經在化合物(B)中陳述。

**【0068】** 本發明所用的(甲基)丙烯酸酯，例如可舉出(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯等之單官能(甲基)丙烯酸酯，及 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯等之二官能(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等之三官能(甲基)丙烯酸酯，及雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等之四官能以上的包含(甲基)丙烯酸酯之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

上述具有(甲基)丙烯酸醯基的單體係可單獨使用一種類，也可併用 2 種類以上。

### **【0069】**

#### [凝膠化劑]

本發明之凝膠化劑較佳為以在因光及熱而硬化的硬化膜中均勻地分散之狀態被保持，藉此可防止水分向硬化膜中之滲透。

於不阻礙塗料的硬化性，在硬化膜中分散之點上，該

凝膠化劑較佳為下述通式(G1)或(G2)所示的化合物中之至少一種化合物。再者，於噴墨印字中，釘住(pinning)性良好，形成能兼顧細線與膜厚之描畫，細線再現性優異之點上較宜。

**【0070】**

通式(G1)： $R_1-CO-R_2$

通式(G2)： $R_3-COO-R_4$

(式中， $R_1 \sim R_4$ 各自獨立地表示具有碳數12以上的直鏈部分且可具有分支之烷基鏈)。

前述通式(G1)所示的酮蠟或上述通式(G2)所示的酯蠟，由於直鏈狀或支鏈狀的烴基(烷基鏈)之碳數為12以上，因此凝膠化劑的結晶性更高，耐水性提升，且在下述卡屋(card house)構造中生成更充分的空間。因此，溶劑、光聚合性化合物等之塗料介質係容易充分地被內含於上述空間內，塗料的釘住性變更高。

**【0071】**又，直鏈狀或支鏈狀的烴基(烷基鏈)之碳數較佳為26以下，若為26以下，則凝膠化劑之熔點不過度變高，因此在射出塗料時，不需要過度地加熱塗料。

**【0072】**基於上述觀點， $R_1$ 及 $R_2$ 或 $R_3$ 及 $R_4$ 特佳為碳原子數12以上23以下的直鏈狀烴基。

**【0073】**又，從提高塗料的凝膠化溫度，在著落後使塗料快速地凝膠化之觀點來看，較佳為 $R_1$ 或 $R_2$ 之任一者或 $R_3$ 或 $R_4$ 之任一者是飽和碳原子數12以上23以下的烴基。

基於上述觀點，更佳為 $R_1$ 及 $R_2$ 之兩者或 $R_3$ 及 $R_4$ 之兩者

是飽和的碳原子數11以上且未達23的烴基。

【0074】於前述通式(G1)所示的酮蠟之例中，包含二木蠟基酮(C24-C24)、二山箭基酮(C22-C22)、雙十八基酮(C18-C18)、雙二十基酮(C20-C20)、二棕櫚基酮(C16-C16)、二肉豆蔻基酮(C14-C14)、二月桂基酮(C12-C12)、月桂基肉豆蔻基酮(C12-C14)、月桂基棕櫚基酮(C12-C16)、肉豆蔻基棕櫚基酮(C14-C16)、肉豆蔻基十八基酮(C14-C18)、肉豆蔻基山箭基酮(C14-C22)、棕櫚基十八基酮(C16-C18)、棕櫚基山箭基酮(C16-C22)、十八基山箭基酮(C18-C22)。尚且，上述括弧內之碳數表示被羰基所中斷的二個烴基各自之碳數。

【0075】於通式(G1)所示的酮蠟之市售品之例中，包含 Stearone(Alfa Aeser公司製；史太隆)、18-Pentatriacontanon(Alfa Aeser公司製)、Hentriacontan-16-on(Alfa Aeser公司製)及 Kaowax T-1(花王公司製)。

【0076】於通式(G2)所示的脂肪酸或酯蠟之例中，包含山箭酸山箭酯(C21-C22)、二十酸二十酯(C19-C20)、硬脂酸十八酯(C17-C18)、硬脂酸棕櫚基(C17-C16)、硬脂酸月桂酯(C17-C12)、棕櫚酸鯨蠟酯(C15-C16)、棕櫚酸十八酯(C15-C18)、肉豆蔻酸肉豆蔻酯(C13-C14)、肉豆蔻酸鯨蠟酯(C13-C16)、肉豆蔻酸辛基十二酯(C13-C20)、油酸十八酯(C17-C18)、芥酸十八酯(C21-C18)、亞麻油酸十八酯(C17-C18)、油酸山箭酯(C18-C22)、亞麻油酸花生酯(C17-C20)。再者，上述括弧內之碳數表示被酯基所中斷的二個

烴基各自之碳數。

【0077】於通式(G2)所示的酯蠟之市售品之例中，包含 Unistar M-2222SL及 Sparm Aceti、日油公司製(「Unistar」為同公司的註冊商標)、Exceparl SS及 Exceparl MY-M、花王公司製(「Exceparl」為同公司的註冊商標)、EMALEX CC-18及EMALEX CC-10、日本乳化公司製(「EMALEX」為同公司的註冊商標)以及 Amreps PC、高級醇工業公司製(「Amreps」為同公司的註冊商標)。

【0078】此等市售品由於多為二種類以上的混合物，因此視需要可在分離・精製後使其含於塗料中。於此等凝膠化劑之中，從更提高釘住性之觀點來看，較佳為酮蠟、酯蠟、高級脂肪酸、高級醇及脂肪酸醯胺。

【0079】相對於塗料之總質量，本發明之凝膠化劑之含量較佳為0.5~5.0質量%之範圍內。由於將凝膠化劑之含量設為上述範圍內，凝膠化劑在溶劑成分中的溶解性及釘住性效果變良好，再者成為硬化膜時的耐水性變良好。又，基於上述觀點，噴墨塗料中的凝膠化劑之含量更佳為0.5~2.5質量%之範圍內。

【0080】又，基於以下之觀點，凝膠化劑較佳為在塗料之凝膠化溫度以下之溫度，於塗料中結晶化。所謂凝膠化溫度，就是指在將因加熱而溶膠化或液體化的塗料予以冷卻時，凝膠化劑從溶膠相轉移至凝膠，塗料的黏度驟變之溫度。具體而言，對於經溶膠化或液體化的塗料，以黏彈性測定裝置(例如MCR300，Physica公司製)邊測定黏度

邊冷卻時，可將黏度急劇上升之溫度當作該塗料的凝膠化溫度。

**【0081】**

[光聚合起始劑]

本發明之光聚合起始劑係當前述光聚合性化合物為自由基聚合性化合物時，較佳為使用光自由基起始劑，當前述光聚合性化合物為陽離子聚合性化合物時，較佳為使用光酸產生劑。

**【0082】** 光聚合起始劑係在本發明之塗料中可含有僅一種，也可含有二種類以上。

光聚合起始劑亦可為光自由基起始劑與光酸產生劑之兩者的組合。

**【0083】** 於光自由基起始劑中，包含裂開型自由基起始劑及氫擷取型自由基起始劑。

**【0084】** 於裂開型自由基起始劑之例中，包含苯乙酮系的起始劑、苯偶姻系的起始劑、醯基磷氧化物系的起始劑、二苯基乙二酮及甲基苯基乙醛酸酯。

**【0085】** 於苯乙酮系的起始劑之例中，包含二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、1-羥基環己基-苯基酮、2-甲基-2-嗎啉基(4-硫基甲基苯基)丙烷-1-酮及2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮。

**【0086】** 於苯偶姻系的起始劑之例中，包含苯偶姻、

苯偶姻甲基醚及苯偶姻異丙基醚。

【0087】於醯基磷氧化物系的起始劑之例中，包含2,4,6-三甲基苯偶姻二苯基磷氧化物。

【0088】於氫擷取型自由基起始劑之例中，包含二苯基酮系的起始劑、噻噸酮系的起始劑、胺基二苯基酮系的起始劑、10-丁基-2-氯吡啶酮、2-乙基蒽醌、9,10-菲醌及樟腦醌。

【0089】於二苯基酮系的起始劑之例中，包含二苯基酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲基-4-苯基二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮、羥基二苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二苯基硫醚、丙烯酸化二苯基酮、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮及3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯基酮。

【0090】於噻噸酮系的起始劑之例中，包含2-異丙基噻噸酮、2,4-二甲硫基咕噸酮、2,4-二乙硫基咕噸酮及2,4-二氯噻噸酮。

【0091】於胺基二苯基酮系的起始劑之例中，包含米其勒酮及4,4'-二乙基胺基二苯基酮。

【0092】於光酸產生劑之例中，包含有機電子材料研究會編「成像用有機材料」、文伸出版(1993年)、187~192頁中記載之化合物。

【0093】光聚合起始劑之含量只要是能使塗料充分硬化之範圍即可，例如，相對於本發明之熱硬化性噴墨塗料(以下亦僅稱本發明之塗料)的總質量，可設為0.01~10質量%之範圍內。

【0094】於光聚合起始劑的市售品之例中，包含 Irgacure TPO(BASF公司製)、819(BASF公司製)、Irgacure 379(BASF公司製)、Genocure ITX(Rahn A.G.公司製)、Genocure EPD(Rahn A.G.公司製)等。

【0095】本發明之塗料係視需要可進一步包含光聚合起始劑助劑或聚合抑制劑等。

【0096】光聚合起始劑助劑可為三級胺化合物，較佳為芳香族三級胺化合物。

【0097】於芳香族三級胺化合物之例中，包含N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二甲基對甲苯胺、N,N-二甲基胺基對苯甲酸乙酯、N,N-二甲基胺基對苯甲酸異戊基乙酯、N,N-二羥基乙基苯胺、三乙胺及N,N-二甲基己胺等。其中，較佳為N,N-二甲基胺基對苯甲酸乙酯、N,N-二甲基胺基對苯甲酸異戊基乙酯。此等化合物係可單獨使用，也可併用2種類以上。

#### 【0098】

[著色劑]

本發明之塗料係視需要可進一步含有著色劑。

著色劑可為染料或顏料，但從對於塗料的構成成分具有良好的分散性，且耐候性優異來看，較佳為顏料。顏料係沒有特別的限定，例如可舉出顏色索引中記載的下述編號之有機顏料或無機顏料。

【0099】於紅或洋紅顏料之例中，包含由顏料紅3、5、19、22、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、顏料紫3、19、23、29、30、37、50、88、顏料橙13、16、20、36所選出的顏料或其混合物等。

【0100】於藍或青色顏料之例中，包含由顏料藍1、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17-1、22、27、28、29、36、60所選出的顏料或其混合物等。

【0101】於綠顏料之例中，包含由顏料綠7、26、36、50所選出的顏料或其混合物。

【0102】於黃顏料之例中，包含由顏料黃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所選出的顏料或其混合物等。

【0103】於黑顏料之例中，包含由顏料黑7、28、26所選出的顏料或其混合物等。

【0104】於顏料之市售品之例中，可舉出 Black Pigment(Mikuni 公司製)、Chromo Fine Yellow-2080、5900、5930、AF-1300、2700L、Chromo Fine Orange 3700L、6730、Chromo Fine Scarlet 6750、Chromo Fine Magenta 6880、6886、6891N、6790、6887、Chromo Fine Violet RE、Chromo Fine Red 6820、6830、Chromo Fine

Blue HS-3、5187、5108、5197、5085N、SR-5020、5026、5050、4920、4927、4937、4824、4933GN-EP、4940、4973、5205、5208、5214、5221、5000P、Chromo Fine Green 2GN、2GO、2G-550D、5310、5370、6830、Chromo Fine Black A-1103、Seika Fast Yellow 10GH、A-3、2035、2054、2200、2270、2300、2400(B)、2500、2600、ZAY-260、2700(B)、2770、Seika Fast Red 8040、C405(F)、CA120、LR-116、1531B、8060R、1547、ZAW-262、1537B、GY、4R-4016、3820、3891、ZA-215、Seika Fast Carmine 6B1476T-7、1483LT、3840、3870、Seika Fast Bordeaux -10B-430、Seika Light Rose R40、Seika Light Violet B800、7805、Seika Fast Maroon 460N、Seika Fast Orange 900、2900、Seika Light Blue C718、A612、Cyanine Blue-4933M、4933GN-EP、4940、4973(以上，大日精化工業公司製)；KET Yellow 401、402、403、404、405、406、416、424、KET Orange 501、KET Red 301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、336、337、338、346、KET Blue 101、102、103、104、105、106、111、118、124、KET Green 201(以上，DIC公司製)；Colortex Yellow 301、314、315、316、P-624、314、U10GN、U3GN、UNN、UA-414、U263、Finacol Yellow T-13、T-05、顏料黃1705、Colortex Orange 202、Colortex Red 101、103、115、116、D3B、P-625、102、H-1024、105C、UFN、UCN、UBN、U3BN、URN、

UGN、UG276、U456、U457、105C、USN、Colortex Maroon 601、Colortex Brown B610N、Colortex Violet 600、顏料紅122、Colortex Blue 516、517、518、519、A818、P-908、510、Colortex Green 402、403、Colortex Black 702、U905(以上，山陽色素公司製)；Lionol Yellow 1405G；Lionol Blue FG7330、FG7350、FG7400G、FG7405G、ES、ESP-S(以上，東洋油墨公司製)、Toner Magenta E02、Permanent Rubin F6B、Toner Yellow HG、Permanent Yellow GG-02、Hostapeam Blue B2G(以上，HOECHST INDUSTRY公司製)；Novoperm P-HG、Hostaperm Pink E、Hostaperm Blue B2G(以上，CLARIANT製)；碳黑 #2600、#2400、#2350、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#850、MCF88、#750、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA77、#52、#50、#47、#45、#45L、#40、#33、#32、#30、#25、#20、#10、#5、#44、CF9(以上，三菱化學製)等。

【0105】顏料之分散例如可藉由球磨機、砂磨機、磨碎機、輥磨機、攪拌器、亨舍爾混合機、膠體磨機、超音波均質機、珠磨機、濕式噴射磨機及塗料混合機等進行。

【0106】顏料之分散宜以顏料粒子的體積平均粒徑較佳成為 $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之範圍內，最大粒徑較佳成為 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 之範圍內，更佳成為 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ 之範圍內的方式進行。

【0107】顏料之分散係藉由顏料、分散劑及分散介質的選定、分散條件及過濾條件等而調整。

【0108】本發明之塗料係為了提高顏料的分散性，可進一步包含分散劑。

於分散劑之例中，包含具有羥基的羧酸酯、長鏈聚胺基醯胺與高分子量酸酯之鹽、高分子量聚羧酸之鹽、長鏈聚胺基醯胺與極性酸酯之鹽、高分子量不飽和酸酯、高分子共聚物、改質聚胺基甲酸酯、改質聚丙烯酸酯、聚醚酯型陰離子系活性劑、萘磺酸福馬林縮合物鹽、芳香族磺酸福馬林縮合物鹽、聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯壬基苯基醚及十八基胺乙酸酯等。於分散劑的市售品之例中，包含Avecia公司的Solsperse系列或味之素精密科技公司的PB系列等。

【0109】本發明之塗料係視需要可進一步包含分散助劑。分散助劑只要按照顏料來選擇即可。

相對於顏料，分散劑及分散助劑之合計量較佳為1~50質量%之範圍內。

【0110】本發明之塗料係視需要可進一步包含用於將顏料分散的分散介質。作為分散介質，可使溶劑含於塗料中，但為了抑制所形成的圖像中之溶劑的殘留，較佳為使用如前述的光聚合性化合物(尤其黏度低的單體)作為分散介質。

【0111】染料可舉出油溶性染料等。

【0112】油溶性染料可舉出以下之各種染料。於洋紅

染料之例中，包含 MS Magenta VP、MS Magenta HM-1450、MS Magenta HSo-147(以上，三井化學公司製)、AIZENSOT Red-1、AIZEN SOT Red-2、AIZEN SOT Red-3、AIZEN SOT Pink-1、SPIRON Red GEH SPECIAL(以上，保土谷化學公司製)、RESOLIN Red FB 200%、MACROLEX Red Violet R、MACROLEX ROT5B(以上，BAYER日本公司製)、KAYASET Red B、KAYASET Red 130、KAYASET Red 802(以上，日本化藥公司製)、PHLOXIN、ROSE BENGAL、ACID Red(以上，DAIWA化成公司製)、HSR-31、DIARESIN Red K(以上，三菱化成公司製)、Oil Red (BASF日本公司製)。

【0113】於青色染料之例中，包含 MS Cyan HM-1238、MS Cyan HSo-16、Cyan HSo-144、MS Cyan VPG(以上，三井化學公司製)、AIZEN SOT Blue-4(保土谷化學公司製)、RESOLIN BR. Blue BGLN 200%、MACROLEX Blue RR、CERES Blue GN、SIRIUS SUPRATURQ. Blue Z-BGL、SIRIUS SUPRA TURQ. Blue FB-LL 330%(以上，BAYER日本公司製)、KAYASET Blue FR、KAYASET Blue N、KAYASET Blue 814、Turq. Blue GL-5200、Light Blue BGL-5200(以上，日本化藥公司製)、DAIWA Blue 7000、Oleosol Fast Blue GL(以上，DAIWA化成公司製)、DIARESIN Blue P(三菱化成公司製)、SUDAN Blue 670、NEOPEN Blue 808、ZAPON Blue 806(以上，BASF日本公司製)等。

【0114】於黃色染料之例中，包含MS Yellow HSm-41、Yellow KX-7、Yellow EX-27(以上，三井化學公司製)、AIZEN SOT Yellow-1、AIZEN SOT Yellow-3、AIZEN SOT Yellow-6(以上，保土谷化學公司製)、MACROLEX Yellow 6G、MACROLEX FLUOR. Yellow 10GN(以上，BAYER日本公司製)、KAYASET Yellow SF-G、KAYASET Yellow 2G、KAYASET Yellow A-G、KAYASET Yellow E-G(以上，日本化藥公司製)、DAIWA Yellow 330HB(DAIWA化成公司製)、HSY-68(三菱化成公司製)、SUDAN Yellow 146、NEOPEN Yellow 075(以上，BASF日本公司製)等。

【0115】於黑色染料之例中，包含MS Black VPC(三井化學公司製)、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5(以上，保土谷化學公司製)、RESORIN Black GSN 200%、RESOLIN Black BS(以上，BAYER日本公司製)、KAYASET Black A-N(日本化藥公司製)、DAIWA Black MSC(DAIWA化成公司製)、HSB-202(三菱化成公司製)、NEPTUNE Black X60、NEOPEN Black X58(以上，BASF日本公司製)等。

【0116】著色劑係在本發明之塗料中包含一種或二種類以上，可調色至所欲之色。

著色劑的含量係相對於塗料全量，較佳為0.1~20質量%之範圍內，更佳為0.4~10質量%之範圍內。

【0117】

[其他成分]

本發明之塗料係在得到本發明的效果之範圍內，可進一步包含含有聚合抑制劑及界面活性劑之其他成分。此等成分係在本發明之塗料中可包含僅一種，也可包含二種類以上。

**【0118】**

(聚合抑制劑)

於聚合抑制劑之例中，包含(烷基)苯酚、氫醌、兒茶酚、間苯二酚、對甲氧基苯酚、第三丁基兒茶酚、第三丁基氫醌、焦棓酚、1,1-三硝基苯肼、啡噻吡、對苯醌、亞硝基苯、2,5-二第三丁基對苯醌、二硫苯甲醯基二硫醚、苦味酸、鋼鐵靈、鋁N-亞硝基苯基羥基胺、三對硝基苯基甲基、N-(3-氧基苯胺基-1,3-二甲基亞丁基)苯胺氧化物、二丁基甲酚、環己酮肟甲酚、癒創木酚、鄰異丙基苯酚、丁醛肟、甲基乙基酮肟及環己酮肟。

**【0119】** 於聚合抑制劑的市售品之例中，包含Irgastab UV10(BASF公司製)、Genorad 18(Rahn A.G.公司製)等。

**【0120】** 聚合抑制劑之量係在得到本發明的效果之範圍內，可任意地設定。相對於塗料之總質量，聚合抑制劑之量例如可設為0.001質量%以上且未達1.0質量%。

**【0121】**

(界面活性劑)

於界面活性劑之例中，包含二烷基磺基琥珀酸鹽類、烷基萘磺酸鹽類及脂肪酸鹽類等之陰離子性界面活性劑、聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯烷基烯丙基醚類、炔屬二醇

類及聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類等之非離子性界面活性劑、烷基胺鹽類，及第四級銨鹽類等之陽離子性界面活性劑，以及聚矽氧系或氟系的界面活性劑。

【0122】於聚矽氧系的界面活性劑之例中，包含聚醚改質聚矽氧烷化合物，具體而言，包含Tego rad 2250、Evonik公司製、KF-351A、KF-352A、KF-642及X-22-4272、信越化學工業公司製、BYK307、BYK345、BYK347及BYK348、BYK化學公司製(「BYK」為同公司的註冊商標)、以及TSF4452、Momentive Performance Materials公司製。

【0123】氟系的界面活性劑係意指代替通常的界面活性劑之疏水性基的碳所鍵結的氫，以氟取代其一部分或全部者。

於氟系的界面活性劑之例中，包含Megafac F、DIC公司製(「Megafac」為同公司的註冊商標)、Surflon、AGC SEMI化學公司製(「Surflon」為同公司的註冊商標)、Fluorad FC、3M公司製(「Fluorad」為同公司的註冊商標)、Monflor、IMPERIAL化學工業公司製、Zonyls、E.I. du Pont de Nemours and Co.公司製、Licowet VPF、Rubevelke Hoechst公司製，及FTERGENT、NEOS公司製(「FTERGENT」為同公司的註冊商標)。

【0124】界面活性劑之量係在得到本發明的效果之範圍內，可任意地設定。相對於塗料之總質量，界面活性劑之量例如可設為0.001質量%以上且未達1.0質量%。

**【0125】**

(硬化促進劑)

於本發明中，視需要可包含硬化促進劑。作為硬化促進劑，只要是促進樹脂成分的熱硬化者，則可無特別限制地使用。

作為硬化促進劑，例如可舉出咪唑類、二氰二胺衍生物、二羧酸二醯肼、三苯基磷、四苯基磷四苯基硼酸酯、2-乙基-4-甲基咪唑-四苯基硼酸酯、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7-四苯基硼酸酯等。

**【0126】**

(偶合劑)

於本發明中，視需要可包含各種偶合劑。藉由包含偶合劑，可提高與銅箔之密著性。

作為各種偶合劑，例如可舉出矽烷系、鈦系、鋁系偶合劑。

**【0127】**

(離子捕捉劑)

於本發明中，視需要可包含離子捕捉劑。藉由包含離子捕捉劑，有吸附離子性雜質，在硬化膜吸濕的條件下絕緣性升高等之有利點。

**【0128】** 作為離子捕捉劑，例如可舉出三吡啶硫醇化合物、雙酚系還原劑、鋳化合物、銻銻系鎂鋁化合物等之無機離子吸附劑等。

**【0129】**

(溶劑)

於本發明之熱硬化性組成物及本發明之塗料中，從硬化性之觀點來看，本來較佳為無溶劑，但為了調整塗料黏度，亦可添加。

**【0130】**

[物性]

本發明之塗料較佳含有凝膠化劑。此時，本發明之塗料在25℃下的黏度為 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之範圍內者，係於著落而降溫至常溫時使塗料充分地凝膠化，釘住性變良好之點上較宜。

**【0131】**又，從更提高從噴墨頭的吐出性之觀點來看，本發明之塗料在80℃下的黏度較佳為 $3 \sim 20 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 之範圍內，更佳為 $7 \sim 9 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 之範圍內。

**【0132】**另外，本發明之塗料較佳為具有40℃以上且未達100℃之範圍內的相轉移點。若相轉移點為40℃以上，則在著落於記錄媒體後，塗料係快速地凝膠化，因此釘住性變更高，若相轉移點未達100℃，則塗料操作性變良好，射出安定性變高。

**【0133】**從在更低溫下可吐出塗料，減低對於圖像形成裝置的負荷之觀點來看，本發明之塗料的相轉移點更佳為40～60℃之範圍內。

**【0134】**本發明之塗料在80℃下的黏度、25℃下的黏度及相轉移點，係可藉由流變計測定塗料的動態黏彈性之溫度變化而求出。

【0135】於本發明中，此等之黏度及相轉移點係藉由以下之方法而得的值。

【0136】將本發明之塗料加熱至 $100^{\circ}\text{C}$ ，一邊藉由Physica MCR301(Anton Paar)、剪切速率 $1000(1/\text{s})$ 測定黏度，一邊於剪切速度 $11.7(1/\text{s})$ 、降溫速度 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 之條件下將塗料冷卻到 $20^{\circ}\text{C}$ 為止，得到黏度之溫度變化曲線。

【0137】在 $80^{\circ}\text{C}$ 下的黏度及 $25^{\circ}\text{C}$ 下的黏度係可在黏度之溫度變化曲線中，藉由分別讀取在 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ 下的黏度而求出。相轉移點係可在黏度之溫度變化曲線中，當作黏度成為 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之溫度求出。

【0138】從更提高從噴墨頭的吐出性之觀點來看，本發明之顏料粒子的平均分散粒徑較佳為 $50\sim 150\text{nm}$ 之範圍內，最大粒徑較佳為 $300\sim 1000\text{nm}$ 之範圍內。更佳的平均分散粒徑為 $80\sim 130\text{nm}$ 之範圍內。

【0139】本發明中的顏料粒子之平均分散粒徑係意指使用Zetasizer Nano ZSP(Malvern公司製)，藉由動態光散射法所求出的值。再者，含有著色劑的塗料係濃度高，由於在該測定機器中光不透過，故以200倍稀釋塗料後進行測定。測定溫度設為常溫( $25^{\circ}\text{C}$ )。

#### 【0140】

[阻焊劑膜之形成方法]

本發明之熱硬化性噴墨塗料較佳為印刷電路基板所用之阻焊劑圖型形成用之塗料。使用本發明之熱硬化性噴墨塗料來形成阻焊劑圖型(阻焊劑膜)時，可防止水分向阻焊劑

膜之滲透，結果印刷電路基板中的銅箔與阻焊劑膜界面之密著性變良好，且可防止銅之遷移而抑制絕緣性的降低。

【0141】使用本發明之熱硬化性噴墨塗料的阻焊劑膜之形成方法，較佳為包含：(1)從噴墨頭的噴嘴吐出本發明之塗料，使其著落於經電路形成的印刷電路基板上之步驟，與(3)加熱塗料而進行正式硬化之步驟。

【0142】於本發明之塗料中含有具有光聚合性官能基的化合物與光聚合起始劑時，在上述(1)與(3)之步驟之間，較佳為包含對於經著落的塗料，照射活性光線而進行使塗料初步硬化之步驟((2)之步驟)。

#### 【0143】

##### <(1)之步驟>

於(1)之步驟中，將本發明之塗料的液滴從噴墨頭吐出，著落於記錄媒體之印刷電路基板上的應形成的阻劑膜之位置，進行圖型化。

【0144】從噴墨頭的吐出方式可為按需求方式與連續方式之任一者。

【0145】按需求方式的噴墨頭可為單腔型、雙腔型、彎曲型、活塞型、分享模式型及共用壁型等之電-機械轉換方式，以及熱噴墨型及氣泡噴射(註冊商標)(氣泡噴射為CANON公司的註冊商標)型等之電-熱轉換方式等之任一者。

【0146】由於將塗料之液滴以加熱後的狀態從噴墨頭吐出，可提高吐出安定性。吐出時的塗料之溫度較佳為40~100℃之範圍內，為了更提高吐出安定性，更佳為40~

90℃之範圍內。特別地，較佳為以塗料之黏度成為7~15mPa·s之範圍內，更佳成為8~13mPa·s之範圍內的方式之塗料溫度，進行射出。

【0147】溶膠-凝膠相轉移型之塗料係為了提高從噴墨頭的塗料之吐出性，填充於噴墨頭時的塗料之溫度較佳設定為該塗料之(凝膠化溫度+10)℃~(凝膠化溫度+30)℃。若噴墨頭內的塗料之溫度未達(凝膠化溫度+10)℃，則在噴墨頭內或噴嘴表面上塗料係凝膠化，塗料的吐出性容易降低。另一方面，若噴墨頭內的塗料之溫度超過(凝膠化溫度+30)℃，則塗料變過高溫，塗料成分會劣化。

【0148】塗料之加熱方法係沒有特別的限制。例如，可藉由電熱板、電熱帶或保溫水等來將構成頭托架(head carriage)的塗料槽、供給管及頭跟前的前室塗料槽等之塗料供給系統、附過濾器的配管以及壓電頭等之至少任一者加熱。

【0149】從記錄速度及畫質之面來看，吐出時的塗料之液滴量較佳為2~20pL之範圍內。

【0150】印刷電路基板係沒有特別的限制，但例如較佳為使用酚醛紙、環氧樹脂紙、玻璃布環氧樹脂、玻璃聚醯亞胺、玻璃布/不織布環氧樹脂、玻璃布/紙環氧樹脂、合成纖維環氧樹脂、採用氟·聚乙烯·PPO·氰酸酯等的高頻電路用覆銅積層版等之材質者全部的等級(FR-4等)之覆銅積層版、其他聚醯亞胺薄膜、PET薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板、不銹鋼板等。

**【 0151】**

## &lt; (2)之步驟 &gt;

於(2)之步驟中，對於(1)之步驟中經著落的塗料，照射活性光線，將該塗料初步硬化。

活性光線例如可從電子線、紫外線、 $\alpha$ 線、 $\gamma$ 線及X射線等中選擇，較佳為紫外線。

**【 0152】** 紫外線之照射係例如可使用Phoseon Technology公司製的水冷LED，於波長395nm之條件下進行。由於以LED為光源，可抑制因光源的輻射熱而塗料熔化所造成的塗料之硬化不良。

**【 0153】** 紫外線之照射，係以具有370~410nm之範圍內的波長之紫外線的阻劑膜表面之尖峰照度較佳成為 $0.5\sim 10\text{W}/\text{cm}^2$ 之範圍內，更佳成為 $1\sim 5\text{W}/\text{cm}^2$ 之範圍內而進行。從抑制將輻射熱照射至塗料之觀點來看，照射至阻劑膜的光量較佳為未達 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

**【 0154】** 活性光線之照射係在塗料著落後，較佳為於0.001~300秒之間進行，為了形成高精細的阻劑膜，更佳為於0.001~60秒之間進行。

**【 0155】**

## &lt; (3)之步驟 &gt;

於(3)之步驟中，在(2)之初步硬化後，進一步加熱塗料而進行正式硬化。

加熱方法例如較佳為在經設定於 $110\sim 180^\circ\text{C}$ 之範圍內的烘箱中，投入10~60分鐘。

【0156】尚且，本發明之熱硬化性噴墨塗料係除了作為前述阻焊劑圖型形成用之塗料使用之外，還可作為電子零件用的接著劑或密封劑、電路保護劑等使用。

[實施例]

【0157】以下，舉出實施例來具體地說明本發明，惟本發明不受此等所限定。尚且，實施例中使用「份」或「%」之表示，但只要沒有預先指明，則表示「質量份」或「質量%」。

【0158】

《實施例1》

[熱硬化性組成物1-1~1-44之調製]

以表I~III所示之比例，摻合具有與封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)及不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)之各成分，在溶解器中攪拌它而得到熱硬化性組成物1-1~1-44。

【0159】

[熱硬化性組成物1-45~1-58之調製]

合併具有與封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)及不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)之各成分，成為熱硬化性組成物全體之96質量%。其添加量比係顯示於表III中。再者，分別摻合下述量的光聚合起始劑與光聚合起始劑助劑，在溶解器中攪拌它而得到熱硬化性組成物1-45~1-58。

光聚合起始劑 Irgacure TPO(BASF公司製)：1.0質量%

光聚合起始劑 Genocure ITX(Rahn A.G.公司製)：3.0質量%

### 【0160】

[硬化膜 1-1～1-58之形成]

使用此熱硬化性組成物 1～58，將厚度 30 $\mu$ m 的膜，使用塗佈器(ERICHSEN公司製)，在 BT 基板上製膜，熱硬化性組成物 1-1～1-44 係在 160 $^{\circ}$ C 下硬化 30 分鐘而形成硬化膜 1-1～1-44。

又，對於熱硬化性組成物 1-45～1-58，以成為 500 mJ/cm<sup>2</sup> 之方式照射 Phoseon Technology 公司製 LED 燈(395nm、8W/cm<sup>2</sup>、水冷單元)而使膜硬化後，在 160 度下硬化 30 分鐘而形成硬化膜 1-45～1-58。

【0161】顯示以下之表中所示的化合物。

<封端異氰酸酯(A)>

A-1：Trixene BI 7961(LANXESS公司製，縮二脲型，封端劑：DMP(二甲基吡啶))

A-2：Trixene BI 7982(LANXESS公司製，封端劑：DMP)

A-3：Trixene BI 7992(LANXESS公司製，封端劑：DMP/DEM(丙二酸二乙酯)活性乙烯系化合物)

A-4：BL4265SN(住化拜耳胺基甲酸酯公司製，封端劑：MEKO(甲基乙基酮肟)肟系化合物)

A-5：Trixene BI 7991(LANXESS公司製，縮二脲型，封端劑：DMP/DEM)

A-6 : Desmodur BL 1100/1(住化拜耳胺基甲酸酯公司製，封端劑：ε-己內醯胺)

**【0162】**

< 具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)>

B-1 : 水楊酸乙酯

B-2 : 對羥基苯甲酸乙酯

B-3 : 對甲酚

B-4 : 苯甲酸

B-5 : 苯胺

B-6 : 乙醯苯胺

B-7 : 硫酚

B-8 : 丙烯酸2-羥基丁酯(Light Ester HOB-A : 共榮公司化學公司製)

B-9 : 脂環式羧酸系環氧丙烯酸酯(DA-722 : Nagase Chemtex公司製)

B-10 : 二季戊四醇五丙烯酸酯(Miramer M500 : MIWON公司製)

B-11 : 甲基丙烯酸

B-12 : 丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯(Light Acrylate M-600A : 共榮公司化學公司製)

B-13 : 甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯(Light Ester G-201P : 共榮公司化學公司製)

**【0163】**

< 不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯

醯基的單體(C) >

C-1：二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA：M222 Miwon公司製)

C-2：TMP(EO)9TA(三羥甲基丙烷EO改質三丙烯酸酯)(EM2382 長興化學公司製)

C-3：苯基環氧丙基醚丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯胺基甲酸酯預聚物(胺基甲酸酯丙烯酸酯AH-600：共榮公司化學公司製)

### 【0164】

《評價》

評價高溫時的保存安定性與硬化膜的鉛筆硬度。

[高溫時的保存安定性]

對於前述調製的熱硬化性組成物 1-1 ~ 1-58，在 25℃ 下測定黏度後，於密閉的容器中在 85℃ 下保存 500 小時後，放置冷卻直到 25℃ 為止，測定高溫處理後的黏度，算出增黏率(%)，用以下之基準進行評價。

尚且，黏度之測定係以 Physica MCR301(Anton Paar 公司製)、剪切速率 1000(1/s) 進行。

增黏率(%)=(500小時後的黏度－初期黏度)/初期黏度×100。

### 【0165】

◎：增黏率未達 5%

○：增黏率為 5% 以上且未達 10

△：增黏率為10%以上且未達20

×：增黏率為20%以上或固化

### 【0166】

[鉛筆硬度]

對於前述熱硬化或熱硬化加上光硬化而形成的硬化膜1-1～1-58各自，依照JIS K 5400，使用三菱鉛筆製Hi-uni來測定鉛筆硬度試驗。

【0167】具體而言，削除鉛筆之木質部，芯成為5～6mm之長度。使用以研磨紙平滑地研磨芯前端而得到圓形剖面後之鉛筆。將此鉛筆相對於樣品表面以45度的角度保持，施予樣品表面的加重為1kg，以45度之角度刮劃塗膜。評價塗膜到達基板為止的鉛筆之最大硬度。

### 【0168】

[高溫高濕下的鉛筆硬度]

對於前述熱硬化或熱硬化加上光硬化而形成的硬化膜1-1～1-58各自，在85℃、相對濕度85%之條件下放置500小時。然後，同樣地進行前述鉛筆硬度之評價，觀察硬化膜之剝離狀態。

表I～III中顯示以上之結果。尚且，於以下之表中，具有與封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)及不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)，分別係記載為具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)與含(甲基)丙烯醯基的單體(C)。

### 【0169】

表 I

熱硬化性組成物 No.	硬化膜 No.	封端異氰酸酯(A)		具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)		含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C) (全部100質量份)			有無光聚合起始劑	評價			備註
		種類	[質量份]	種類	[質量份]	C-1 [質量份]	C-2 [質量份]	C-3 [質量份]		高溫保存安定性	鉛筆硬度 (常溫)	鉛筆硬度 (高溫高濕處理後)	
1-1	1-1	A-2	100.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	3H	比較例	
1-2	1-2	A-2	15.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	無	3H	H	比較例	
1-3	1-3	A-6	15.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	無	F以下	F以下	比較例	
1-4	1-4	-	0.0	B-8	15.0	80.0	20.0	0.0	無	F以下	F以下	比較例	
1-5	1-5	A-3	15.0	B-8	40.0	80.0	20.0	0.0	無	3H	F以下	比較例	
1-6	1-6	A-2	25.0	B-8	16.7	80.0	20.0	0.0	無	4H	H	比較例	
1-7	1-7	-	0.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	F以下	F以下	比較例	
1-8	1-8	A-1	5.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	無	3H	H	比較例	
1-9	1-9	A-1	22.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	4H	H	比較例	
1-10	1-10	A-1	5.0	B-1	22.0	80.0	20.0	0.0	無	2H	F以下	比較例	
1-11	1-11	A-1	22.0	B-1	22.0	80.0	20.0	0.0	無	3H	F以下	比較例	
1-12	1-12	A-1	0.1	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	3H	3H	本發明	
1-13	1-13	A-1	5.0	B-1	0.1	80.0	20.0	0.0	無	3H	3H	本發明	
1-14	1-14	A-1	1.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	3H	3H	本發明	
1-15	1-15	A-1	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	4H	4H	本發明	
1-16	1-16	A-1	5.0	B-1	5.0	50.0	50.0	0.0	無	5H	4H	本發明	
1-17	1-17	A-1	5.0	B-1	5.0	100.0	0.0	0.0	無	4H	4H	本發明	
1-18	1-18	A-1	5.0	B-1	5.0	0.0	100.0	0.0	無	5H	4H	本發明	
1-19	1-19	A-1	10.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	5H	本發明	
1-20	1-20	A-1	11.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	4H	本發明	

【 0170 】

表 II

熱硬化性組成物 No.	硬化膜 No.	封端異氰酸酯(A)		具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)		含(甲基)丙烯酸酯的單體(C) (全部100質量份)			有無光聚合起始劑	評價			備註
		種類	[質量份]	種類	[質量份]	C-1 [質量份]	C-2 [質量份]	C-3 [質量份]		高溫保存安定性	鉛筆硬度 (常溫)	鉛筆硬度 (高溫高濕處理後)	
1-21	1-21	A-1	15.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	○	5H	4H	本發明	
1-22	1-22	A-1	5.0	B-1	1.0	80.0	20.0	0.0	◎	3H	3H	本發明	
1-23	1-23	A-1	5.0	B-1	10.0	80.0	20.0	0.0	◎	3H	3H	本發明	
1-24	1-24	A-1	5.0	B-1	11.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	3H	本發明	
1-25	1-25	A-1	5.0	B-1	15.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	3H	本發明	
1-26	1-26	A-1	20.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	○	5H	4H	本發明	
1-27	1-27	A-1	5.0	B-1	20.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	4H	本發明	
1-28	1-28	A-2	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	3H	本發明	
1-29	1-29	A-3	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	3H	本發明	
1-30	1-30	A-4	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	3H	本發明	
1-31	1-31	A-5	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	○	4H	3H	本發明	
1-32	1-32	A-1	5.0	B-2	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	4H	4H	本發明	
1-33	1-33	A-1	5.0	B-3	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	4H	4H	本發明	
1-34	1-34	A-1	5.0	B-4	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	4H	4H	本發明	
1-35	1-35	A-1	5.0	B-5	5.0	80.0	20.0	5.0	◎	4H	4H	本發明	
1-36	1-36	A-1	5.0	B-6	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	4H	4H	本發明	
1-37	1-37	A-1	5.0	B-7	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	4H	4H	本發明	
1-38	1-38	A-1	5.0	—	0.0	80.0	15.0	0.0	×	2H	F以下	比較例	
1-39	1-39	A-1	5.0	B-8	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	5H	5H	本發明	
1-40	1-40	A-1	5.0	B-9	5.0	80.0	20.0	0.0	◎	5H	5H	本發明	

【0171】

表 III

熱硬化性 組成份 No.	硬化膜 No.	封端異氰酸酯(A)		具有能氫鍵結 的官能基之 化合物(B)		含(甲基)丙烯酸鹽基 的單體(C) (全部100質量份)			有無 光聚合 起始劑	評價			備註
		種類	[質量份]	種類	[質量份]	C-1 [質量份]	C-2 [質量份]	C-3 [質量份]		高溫 保存 安定性	鉛筆硬度 (常溫)	鉛筆硬度 (高溫高濕 處理後)	
1-41	1-41	A-1	5.0	B-10	5.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	5H	◎	本發明
1-42	1-42	A-1	5.0	B-11	5.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	5H	◎	本發明
1-43	1-43	A-1	5.0	B-12	5.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	5H	◎	本發明
1-44	1-44	A-1	5.0	B-13	5.0	80.0	20.0	0.0	無	5H	5H	◎	本發明
1-45	1-45	A-6	15.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	有	H	F以下	○	比較例
1-46	1-46	-	0.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	H	F以下	○	比較例
1-47	1-47	A-1	5.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	有	4H	H	×	比較例
1-48	1-48	A-1	22.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	5H	H	×	比較例
1-49	1-49	A-1	5.0	B-1	22.0	80.0	20.0	0.0	有	3H	F以下	×	比較例
1-50	1-50	A-1	1.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	4H	4H	◎	本發明
1-51	1-51	A-1	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	5H	5H	◎	本發明
1-52	1-52	A-1	10.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	6H	6H	◎	本發明
1-53	1-53	A-1	5.0	B-1	1.0	80.0	20.0	0.0	有	4H	4H	◎	本發明
1-54	1-54	A-1	5.0	B-1	10.0	80.0	20.0	0.0	有	4H	4H	◎	本發明
1-55	1-55	A-1	5.0	B-1	11.0	80.0	20.0	0.0	有	5H	5H	○	本發明
1-56	1-56	A-1	5.0	B-8	5.0	80.0	20.0	0.0	有	6H	6H	◎	本發明
1-57	1-57	A-1	5.0	B-10	5.0	80.0	20.0	0.0	有	6H	6H	◎	本發明
1-58	1-58	A-1	5.0	B-12	5.0	80.0	20.0	0.0	有	6H	6H	◎	本發明

【0172】如由表I~III所示之結果可明知，本發明之範圍內的化合物係高溫保存時的保存性、熱硬化性及高溫高濕下的熱硬化性優異之材料。又，可知相對於含(甲基)丙烯酸基的單體(C)100質量份，具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)1~10質量份或封端異氰酸酯(A)1~10質量份之熱硬化性組成物係塗料保存性更優異。

【0173】又，當具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)為含(甲基)丙烯酸基的單體時，可知塗料保存性及鉛筆硬度優異。

再者，使用光聚合起始劑而光照射後的熱硬化性組成物，可知鉛筆硬度優異。

#### 【0174】

##### 《實施例2》

##### [噴墨塗料之調製]

##### <黃色顏料分散體之調製>

將下述分散劑1及分散劑2與分散介質置入不銹鋼燒杯內，在65℃的熱板上邊加熱邊加熱攪拌溶解1小時，冷卻到室溫為止後，於其中添加下述顏料，與直徑0.5mm的氧化鋯珠200g一起置入玻璃瓶內及密栓。將其在塗料搖晃機中分散處理到成為所欲的粒徑為止後，去除氧化鋯珠。

#### 【0175】

分散劑1：EFKA 7701(BASF公司製)	5.6質量份
分散劑2：Solsperse 22000(日本LUBRIZOL公司製)	0.4質量份
分散介質：二丙二醇二丙烯酸酯(含有0.2%UV-10)	80.6質量份

顏料：PY185(BASF公司製，Paliotol Yellow D1155) 13.4質量份

**【0176】**

<青色顏料分散體之調製>

除了於前述黃色顏料分散體之調製中，將分散劑、分散介質及顏料變更為如下述所示以外，同樣地調製。

**【0177】**

分散劑：EFKA 7701(BASF公司製) 7質量份

分散介質：二丙二醇二丙烯酸酯(含有0.2%UV-10) 70質量份

顏料：PB15：4(大日精化製，Chromo Fine Blue 6332JC) 23質量份

**【0178】**

<凝膠化劑>

作為凝膠化劑，使用下述所示者。

D-1：雙十八基酮

D-2：山萸酸山萸酯

**【0179】**

<光聚合起始劑>

使用實施例1中記載的TPO與ITX。

**【0180】**

<封端異氰酸酯(A)>

使用實施例1中記載的A-1～A-6。

<具有與封端異氰酸酯能氫鍵結的官能基之化合物(B)>

使用實施例1中記載的B-1～B-13。

**【0181】**

<不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯

醯基的單體(C) >

使用前述 C-1 ~ C-3。

**【0182】**

[熱硬化性噴墨塗料之調製]

依照以下所示組成，分別摻合熱硬化性噴墨塗料，在溶解器中攪拌它而調製，以ADVATEC公司製鐵氟龍(註冊商標)3 $\mu$ m薄膜過濾器進行過濾，調製熱硬化性噴墨塗料2-1 ~ 2-68。

**【0183】**

《熱硬化性噴墨塗料2-1 ~ 2-41之調製》

合併封端異氰酸酯(A)、具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)、不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)，成為組成物全體之93.0質量份。表IV及V中顯示其添加量比。使其進一步含有下述成分。

- 黃色顏料分散體：1.0質量%
- 青色顏料分散體：2.0質量%
- 光聚合起始劑：TPO：1.0質量%
- 光聚合起始劑：ITX：3.0質量%

**【0184】**

《熱硬化性噴墨塗料2-42 ~ 2-56之調製》

合併封端異氰酸酯(A)、具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)、不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯醯基的單體(C)，成為組成物全體之90.0質量份。表V及VI中顯示其添加量比。使其進一步含有下述成分。

- 黃色顏料分散體：1.0質量%
- 青色顏料分散體：2.0質量%
- 凝膠化劑D-1：2.0質量%
- 凝膠化劑D-2：1.0質量%
- 光聚合起始劑：TPO：1.0質量%
- 光聚合起始劑：ITX：3.0質量%

**【0185】****《熱硬化性噴墨塗料2-57～2-62之調製》**

合併封端異氰酸酯(A)、具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)、不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯酸基的單體(C)，成為組成物全體之97.0質量份。表VI中顯示其添加量比。使其進一步含有下述成分。

- 黃色顏料分散體：1.0質量%
- 青色顏料分散體：2.0質量%

**【0186】****《熱硬化性噴墨塗料2-63～2-68之調製》**

合併封端異氰酸酯(A)、具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)、不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯酸基的單體(C)，成為組成物全體之94.0質量份。表VI中顯示其添加量比。使其進一步含有下述成分。

- 黃色顏料分散體：1.0質量%
- 青色顏料分散體：2.0質量%
- 凝膠化劑D-1：2.0質量%
- 凝膠化劑D-2：1.0質量%

**【0187】**

(黏度及凝膠相轉移溫度之測定)

對於所調製的熱硬化性噴墨塗料各自，以 Physica MCR301(Anton Paar公司製)、剪切速率1000(1/s)，測定各塗料之80℃黏度及凝膠相轉移溫度。

**【0188】**此處，凝膠相轉移溫度係在以降溫速度0.1℃/s、應變5%、角頻率10radian/s、降溫速度0.1℃/s使其溫度變化而得的黏彈性曲線中，表示複數黏性係數成為1Pa·s以上之溫度。

**【0189】**本發明之加有凝膠化劑的塗料在25℃下之黏度皆為1~1×10<sup>4</sup>Pa·s，相對於其，未加凝膠化劑的塗料皆未達1Pa·s。

又，本發明之加有凝膠化劑的塗料之凝膠相轉移溫度皆為40~100℃之溫度，但未加凝膠化劑的塗料係看不到凝膠相轉移現象。

**【0190】**

<藉由熱硬化性噴墨塗料的圖型形成>

將所調製的各熱硬化性噴墨塗料裝填於具有具備壓電型噴墨噴嘴的噴墨記錄頭之噴墨記錄裝置。使用該裝置，在印刷配線板用覆銅積層板上(FR-4 厚度1.6mm、大小150mm×95mm)上進行圖型形成。

**【0191】**塗料供給系統包含塗料槽、塗料流路、噴墨記錄頭跟前的副墨槽、附金屬過濾器的配管、壓電頭。從塗料槽到頭部分為止將塗料加溫至90℃。於壓電頭中亦內

建加熱器，將記錄頭內的塗料溫度加熱至90℃。壓電頭係噴嘴直徑22μm，交錯地配置噴嘴解析度360dpi之頭，形成720dpi的噴嘴列。

【0192】使用該噴墨裝置，以液滴量成為6.0p1的點(dot)之方式施加電壓，在基板上印刷20mm×50mm的實心圖型與線&間隔為100μm的梳型圖型，使各自厚度成為20μm後，照射500mJ/cm<sup>2</sup>的Phoseon Technology公司製LED燈(395nm、8W/cm<sup>2</sup>、水冷單元)而將塗料層予以初步硬化。然後，投入經設定在150℃的烘箱中60分鐘而進行正式硬化，得到印字樣品。

#### 【0193】

##### 《評價》

對於上述製作的噴墨塗料與所形成的塗膜各自，與實施例1所示的評價方法同樣地，評價噴墨塗料的保存性與所形成的塗膜之鉛筆硬度。

以表IV～VI中顯示以上之結果。

#### 【0194】

表 IV

熱硬化性噴墨塗料 No.	圖型 No.	封端異氰酸酯(A)		具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)		含(甲基)丙烯酸酯的單體(C) (全部100質量份)			有無光聚合起始劑	有無凝膠化劑	評價			備註
		種類	[質量份]	種類	[質量份]	C-1 [質量份]	C-2 [質量份]	C-3 [質量份]			高溫保存安定性	鉛筆硬度(常溫)	鉛筆硬度(高溫高濕處理後)	
2-1	2-1	A-2	100.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	5H	3H	比較例
2-2	2-2	A-2	15.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	3H	H	比較例
2-3	2-3	A-6	15.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	F以下	F以下	比較例
2-4	2-4	-	0.0	B-8	15.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	F以下	F以下	比較例
2-5	2-5	A-3	15.0	B-8	40.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	3H	F以下	比較例
2-6	2-6	A-2	25.0	B-8	16.7	70.0	30.0	0.0	有	無	x	4H	H	比較例
2-7	2-7	-	0.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	F以下	F以下	比較例
2-8	2-8	A-1	5.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	3H	H	比較例
2-9	2-9	A-1	22.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	4H	H	比較例
2-10	2-10	A-1	5.0	B-1	22.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	2H	F以下	比較例
2-11	2-11	A-1	22.0	B-1	22.0	70.0	30.0	0.0	有	無	x	3H	F以下	比較例
2-12	2-12	A-1	0.1	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	3H	3H	本發明
2-13	2-13	A-1	5.0	B-1	0.1	70.0	30.0	0.0	有	無	o	3H	3H	本發明
2-14	2-14	A-1	1.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	3H	3H	本發明
2-15	2-15	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	4H	4H	本發明
2-16	2-16	A-1	10.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	5H	5H	本發明
2-17	2-17	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	5H	4H	本發明
2-18	2-18	A-1	15.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	5H	4H	本發明
2-19	2-19	A-1	5.0	B-1	1.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	3H	3H	本發明
2-20	2-20	A-1	5.0	B-1	10.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	3H	3H	本發明
2-21	2-21	A-1	5.0	B-1	11.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	4H	3H	本發明
2-22	2-22	A-1	5.0	B-1	15.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	4H	3H	本發明
2-23	2-23	A-1	20.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	5H	4H	本發明
2-24	2-24	A-1	5.0	B-1	20.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	4H	4H	本發明
2-25	2-25	A-2	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	o	4H	3H	本發明

【 0195 】

表 V

熱硬化性噴墨塗料 No.	圖型 No.	封端異氰酸酯(A)		具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)		含(甲基)丙烯酸酯的單體(C) (全部100質量份)			有無光聚合起始劑	有無凝膠化劑	評價			備註
		種類	[質量份]	種類	[質量份]	C-1 [質量份]	C-2 [質量份]	C-3 [質量份]			高溫保存安定性	鉛筆硬度(常溫)	鉛筆硬度(高溫高濕處理後)	
2-26	2-26	A-3	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	○	4H	3H	本發明
2-27	2-27	A-4	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	○	4H	3H	本發明
2-28	2-28	A-5	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	○	4H	3H	本發明
2-29	2-29	A-1	5.0	B-2	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	4H	4H	本發明
2-30	2-30	A-1	5.0	B-3	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	4H	4H	本發明
2-31	2-31	A-1	5.0	B-4	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	4H	4H	本發明
2-32	2-32	A-1	5.0	B-5	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	4H	4H	本發明
2-33	2-33	A-1	5.0	B-6	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	4H	4H	本發明
2-34	2-34	A-1	5.0	B-7	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	4H	4H	本發明
2-35	2-35	A-1	5.0	-	0.0	70.0	25.0	5.0	有	無	×	2H	F以下	比較例
2-36	2-36	A-1	5.0	B-8	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	5H	5H	本發明
2-37	2-37	A-1	5.0	B-9	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	5H	5H	本發明
2-38	2-38	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	5H	5H	本發明
2-39	2-39	A-1	5.0	B-11	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	5H	5H	本發明
2-40	2-40	A-1	5.0	B-12	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	5H	5H	本發明
2-41	2-41	A-1	5.0	B-13	5.0	70.0	30.0	0.0	有	無	◎	5H	5H	本發明
2-42	2-42	A-6	15.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	有	○	H	F以下	比較例
2-43	2-43	-	0.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	○	H	F以下	比較例
2-44	2-44	A-1	5.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	有	×	4H	H	比較例
2-45	2-45	A-1	22.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	×	5H	H	比較例
2-46	2-46	A-1	5.0	B-1	22.0	70.0	30.0	0.0	有	有	×	3H	F以下	比較例
2-47	2-47	A-1	1.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	4H	4H	本發明
2-48	2-48	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	5H	5H	本發明
2-49	2-49	A-1	10.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本發明
2-50	2-50	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	5H	本發明

【 0196 】

表 VI

熱硬化性噴墨塗料 No.	圖型 No.	封端異氰酸酯(A)		具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)		含(甲基)丙烯酸基的單體(C) (全部100質量份)			有無光聚合起始劑	有無凝膠化劑	評價			備註
		種類	[質量份]	種類	[質量份]	C-1 [質量份]	C-2 [質量份]	C-3 [質量份]			高溫保存安定性	鉛筆硬度(常溫)	鉛筆硬度(高溫高濕處理後)	
2-51	2-51	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	5H	本發明
2-52	2-52	A-1	5.0	B-1	1.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	4H	4H	本發明
2-53	2-53	A-1	5.0	B-1	10.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	4H	4H	本發明
2-54	2-54	A-1	5.0	B-8	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本發明
2-55	2-55	A-1	5.0	B-9	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本發明
2-56	2-56	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本發明
2-57	2-57	A-1	5.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	無	無	×	2H	F 以下	比較例
2-58	2-58	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	無	無	◎	3H	3H	本發明
2-59	2-59	A-1	5.0	B-8	5.0	70.0	30.0	0.0	無	無	◎	4H	4H	本發明
2-60	2-60	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	無	無	◎	4H	4H	本發明
2-61	2-61	A-1	5.0	B-12	5.0	70.0	30.0	0.0	無	無	◎	4H	4H	本發明
2-62	2-62	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	無	無	○	4H	3H	本發明
2-63	2-63	A-1	5.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	無	有	×	2H	H	比較例
2-64	2-64	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	無	有	◎	4H	4H	本發明
2-65	2-65	A-1	5.0	B-9	5.0	70.0	30.0	0.0	無	有	◎	5H	5H	本發明
2-66	2-66	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	無	有	◎	5H	5H	本發明
2-67	2-67	A-1	5.0	B-13	5.0	70.0	30.0	0.0	無	有	◎	5H	5H	本發明
2-68	2-68	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	無	有	◎	5H	4H	本發明

【0197】如由表IV～VI所示的結果可明知，本發明之熱硬化性噴墨塗料係保存安定性及熱及光硬化性優異的材料。又，可知相對於含(甲基)丙烯酸基的單體(C)100質量份，具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)1～10質量份或封端異氰酸酯(A)1～10質量份之組成物係塗料保存性更優異。

【0198】又，當具有能氫鍵結的官能基之化合物(B)為特定的官能基時，可知塗料保存性更優異。推斷此係因為是向封端異氰酸酯的封端部位容易氫鍵結之構造。

【0199】又，藉由在本發明之熱及光硬化性組成物中添加凝膠化劑，可知塗料保存性及熱硬化性更優化。

[產業上的利用可能性]

【0200】本發明之熱硬化性組成物係高溫下的保存安定性與高溫高濕下的硬化膜表面之熱硬化性優異，可適用於熱硬化性噴墨塗料。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種熱硬化性組成物，其係含有封端異氰酸酯(A)之熱硬化性組成物，其特徵為含有：具有與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基之化合物(B)，與不具有與封端異氰酸酯能反應的官能基之含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)，

相對於前述含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，含有0.1~20質量份之範圍內的前述化合物(B)，且含有0.1~10質量份之範圍內的前述封端異氰酸酯(A)。

【請求項 2】如請求項 1 之熱硬化性組成物，其含有光聚合起始劑。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中前述化合物(B)所具有之與前述封端異氰酸酯(A)能氫鍵結的官能基，係選自由羥基、羧基、胺基及巰基所成之群組的至少一種。

【請求項 4】如請求項 3 之熱硬化性組成物，其中前述化合物(B)係含(甲基)丙烯酸酯基的單體。

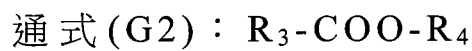
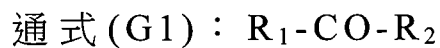
【請求項 5】如請求項 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中相對於前述含(甲基)丙烯酸酯基的單體(C)100質量份，含有1~10質量份之範圍內的前述化合物(B)。

【請求項 6】一種熱硬化性噴墨塗料，其特徵在於含有如請求項 1~5 中任一項之熱硬化性組成物。

【請求項 7】如請求項 6 之熱硬化性噴墨塗料，其含有凝膠化劑，因溫度進行溶膠-凝膠相轉移。

【請求項 8】如請求項 7 之熱硬化性噴墨塗料，其在 25℃ 下的黏度為  $1 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$  之範圍內，在溫度 40℃ 以上且未達 100℃ 之範圍內進行前述溶膠-凝膠相轉移。

【請求項 9】如請求項 7 或 8 之熱硬化性噴墨塗料，其中前述凝膠化劑係具有下述通式 (G1) 或通式 (G2) 所示的構造之化合物；



(式中， $R_1 \sim R_4$  各自獨立地表示具有碳數 12 以上的直鏈部分且可具有分支之烷基鏈)。

【請求項 10】如請求項 6～8 中任一項之熱硬化性噴墨塗料，其係印刷電路基板所用之阻焊劑圖型形成用的熱硬化性噴墨塗料。