



(10) 申请公布号 CN 114651020 A

(43) 申请公布日 2022.06.21

(21) 申请号 202080077164.8

(22) 申请日 2020.11.02

(30) 优先权数据

2019-202878 2019.11.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.05.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/041078 2020.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/090809 JA 2021.05.14

(71) 申请人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 谷邦夫 杉田修一

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 贾成功

(51) Int.Cl.

C08F 20/18 (2006.01)

C09D 11/30 (2006.01)

C09D 11/38 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

热固化性组合物及热固化性喷墨墨

(57) 摘要

本发明的课题在于提供高温下的保存稳定性和高温高湿下的固化膜表面的热固化性优异的热固化性组合物及使用了其的热固化性喷墨墨。本发明的热固化性组合物是含有封端异氰酸酯(A)的热固化性组合物,其特征在于,含有:具有可与上述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)、和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C),相对于所述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,在0.1~20质量份的范围内含有上述化合物(B),且在0.1~20质量份的范围内含有上述封端异氰酸酯(A)。

1. 一种热固化性组合物,是含有封端异氰酸酯(A)的热固化性组合物,其特征在于,含有:具有可与所述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)、和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C),相对于所述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,在0.1~20质量份的范围内含有所述化合物(B),且在0.1~20质量份的范围内含有所述封端异氰酸酯(A)。
2. 根据权利要求1所述的热固化性组合物,其特征在于,含有光聚合引发剂。
3. 根据权利要求1或2所述的热固化性组合物,其特征在于,所述化合物(B)具有的、可与所述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团为选自羟基、羧基、氨基及巯基中的至少一种。
4. 根据权利要求3所述的热固化性组合物,其特征在于,所述化合物(B)为含有(甲基)丙烯酰基的单体。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的热固化性组合物,其特征在于,相对于所述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,在1~10质量份的范围内含有所述化合物(B)。
6. 一种热固化性喷墨墨,其特征在于,含有根据权利要求1-5中任一项所述的热固化性组合物。
7. 根据权利要求6所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,含有胶凝剂,根据温度而进行溶胶-凝胶相变。
8. 根据权利要求7所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,温度25℃下的粘度为 $1\sim 1\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内,在温度40℃以上且不到100℃的范围内,进行所述溶胶-凝胶相变。
9. 根据权利要求7或8所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,所述胶凝剂为具有由下述通式(G1)或通式(G2)表示的结构的化合物,
通式(G1): $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$
通式(G2): $\text{R}_3-\text{COO}-\text{R}_4$
式中, $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ 各自独立地表示具有碳数12以上的直链部分并且可具有分支的烷基链。
10. 根据权利要求6-9中任一项所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,为用于印刷电路基板的阻焊剂图案形成用的热固化性喷墨墨。

热固化性组合物及热固化性喷墨墨

技术领域

[0001] 本发明涉及热固化性组合物及热固化性喷墨墨,更详细地,涉及高温下的保存稳定性和高温高湿下的固化膜表面的热固化性优异的热固化性组合物及使用了其的热固化性喷墨墨。

背景技术

[0002] 聚(甲基)丙烯酸酯树脂(以下也称为“丙烯酸系树脂”)具有高透明性和抗冲击性,容易热塑成型和着色,因此除了作为无机玻璃的代用品而用于建筑物、车辆的窗材等以外,也作为电气-电子设备、日用品、办公用品等中的部件,应用于各种用途。

[0003] 丙烯酸系树脂能够通过如下制造:在(甲基)丙烯酸酯中添加通过照射紫外线或电子束等活性能量射线而产生自由基的自由基产生剂,进行自由基聚合(交联反应)。另外,也能够采用在(甲基)丙烯酸酯中添加过氧化物并加热而引起的自由基聚合从而制造。

[0004] 例如,在专利文献1中,记载了通过在异氰酸酯的存在下使具有(甲基)丙烯酸酯的单体聚合而制造聚(甲基)丙烯酸酯的方法中所使用的固化性组合物。

[0005] 在专利文献2中报道了包含具有与异氰酸酯反应的官能团的丙烯酸酯的聚氨酯组合物。

[0006] 另外,已知使用这些热固化性组合物、光固化性组合物,采用光刻显影法、丝网印刷法来形成涂膜,进行印刷电路基板的抗蚀剂、阻焊剂及标记的形成。

[0007] 作为使用了喷墨打印机的印刷电路基板的制造方法,已提出对于印刷配线板用覆铜层叠板,使用喷墨打印机来描绘导体电路图案,由此形成抗蚀剂,进行蚀刻处理(例如参照专利文献3。)。就该方法而言,与需要光掩模的光刻显影法、需要丝网版的使用抗蚀剂墨、标记墨的丝网印刷法相比,能够大幅地削减工序数、工夫,同时也能够削减显影液、各种墨、清洗溶剂等消耗品,另外,也能够削减废水,因此能够期待环境的清洁化。

[0008] 对于阻焊剂,已提出使用喷墨方式,通过光和热来形成固化膜(例如参照专利文献4、5、6及7。)

[0009] 具体地,在专利文献6中,公开了光固化性热固化性组合物,其包含:含有丙烯酰基的单体、具有三嗪骨架的封端多异氰酸酯、和光聚合引发剂,在采用喷墨法的印刷中使用。

[0010] 另外,在专利文献7中公开了印刷配线板用白色固化型组合物,其包含:氧化钛、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、光聚合引发剂、具有酸值的湿润分散剂、和特定的2官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不包括具有羟基的化合物),对于铜配线及基板进行涂布。

[0011] 但是,这些热固化性组合物及热固化性喷墨墨中的、特别是高温下的保存稳定性和高温高湿下的固化膜表面的热固化性尚不充分,希望改进。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本专利第6259394号公报

[0015] 专利文献2:日本特表2010-523775号公报

- [0016] 专利文献3:日本专利第5731746号公报
[0017] 专利文献4:日本专利第4936725号公报
[0018] 专利文献5:日本专利第5969208号公报
[0019] 专利文献6:日本专利第6069300号公报
[0020] 专利文献7:日本专利第6488345号公报

发明内容

[0021] 发明要解决的课题

[0022] 本发明鉴于上述问题和状况而完成,其解决课题在于提供高温下的保存稳定性和高温高湿下的固化膜表面的热固化性优异的热固化性组合物及使用了其的热固化性喷墨墨。

[0023] 用于解决课题的手段

[0024] 本发明人为了实现上述课题,在对于上述问题的原因等研究的过程中,发现:通过在包含封端异氰酸酯(A)和聚(甲基)丙烯酸酯(C)的热固化性组合物中含有特定量的具有可与封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B),能够大幅地改进高温下的保存稳定性,且高温高湿下的固化膜表面的热固化性也能够提高,完成了本发明。

[0025] 即,本发明涉及的上述课题通过以下的手段得以解决。

[0026] 1.热固化性组合物,是含有封端异氰酸酯(A)的热固化性组合物,其特征在于,含有:具有可与上述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)、和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C),相对于上述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,在0.1~20质量份的范围内含有上述化合物(B),且在0.1~20质量份的范围内含有上述封端异氰酸酯(A)。

[0027] 2.第1项所述的热固化性组合物,其特征在于,含有光聚合引发剂。

[0028] 3.第1项或第2项所述的热固化性组合物,其特征在于,上述化合物(B)具有的、可与上述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团为选自羟基、羧基、氨基及巯基中的至少一种。

[0029] 4.第3项所述的热固化性组合物,其特征在于,上述化合物(B)为含有(甲基)丙烯酰基的单体。

[0030] 5.第1项至第4项中任一项所述的热固化性组合物,其特征在于,相对于上述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,在1~10质量份的范围内含有上述化合物(B)。

[0031] 6.热固化性喷墨墨,其特征在于,含有第1项至第5项中任一项所述的热固化性组合物。

[0032] 7.第6项所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,含有胶凝剂,根据温度而进行溶胶-凝胶相变。

[0033] 8.第7项所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,温度25℃下的粘度为 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围内,在温度40℃以上且不到100℃的范围内,进行上述溶胶-凝胶相变。

[0034] 9.第7项或第8项所述的热固化性喷墨墨,其特征在于,上述胶凝剂为具有由下述通式(G1)或通式(G2)表示的结构的化合物,

[0035] 通式(G1): $\text{R}_1\text{-CO-R}_2$

[0036] 通式(G2): $\text{R}_3\text{-COO-R}_4$

[0037] 式中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示具有碳数12以上的直链部分并且可具有分支的烷基链。

[0038] 10. 第6项至第9项中任一项所述的热固化性喷墨墨, 其特征在于, 为用于印刷电路基板的阻焊剂图案形成用的热固化性喷墨墨。

[0039] 发明的效果

[0040] 通过本发明的上述手段, 能够提供高温下的保存稳定性和高温高湿下的固化膜表面的热固化性优异的热固化性组合物及使用了其的热固化性喷墨墨。

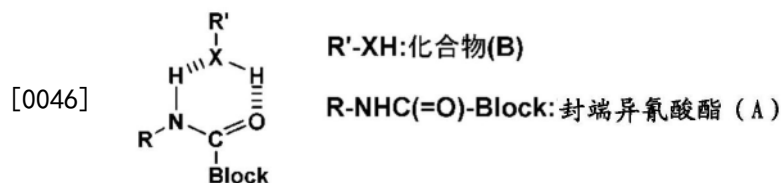
[0041] 对于本发明的效果的显现机制乃至作用机制, 尚不明确, 推测如下所述。

[0042] 用以下的结构1对封端异氰酸酯(A)的稳定性进行说明。就结构1而言, 表示末端的异氰酸酯基被封端基封端了的封端异氰酸酯(A)与具有活性氢的化合物(B)形成氢键的结构。

[0043] 在封端异氰酸酯(A)的R-NHC(=O)-Block(Block表示封端基。)的部位, 具有可与封端异氰酸酯(A)形成氢键(具有活性氢原子)的官能团的化合物(B)形成氢键, 由此如下述结构1所示, 封端异氰酸酯(A)与化合物(B)形成稳定的六元环结构, 因此推定能够改善高温下的保存稳定性。应予说明, 优选R表示封端异氰酸酯基的残基, R'表示具有活性氢的官能团(XH)的残基, X表示氧原子、硫原子或氮原子。

[0044] [化1]

[0045] (结构1)



[0047] 另外, 令人惊奇地是, 高温高湿下的固化膜表面的固化性也提高。推测这是因为: 热固化时使封端异氰酸酯(A)的封端剂脱离后, 异氰酸酯基与化合物(B)反应, 化合物(B)的主要由烃基构成的R'部位向分子的外侧伸出, 变得容易在固化膜的表面取向, 由此固化膜表面的疏水性提高。

具体实施方式

[0048] 本发明的热固化性组合物是含有封端异氰酸酯(A)的热固化性组合物, 其特征在于, 含有: 具有可与上述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)、和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C), 相对于上述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份, 在0.1~20质量份的范围内含有上述化合物(B), 且在0.1~20质量份的范围内含有上述封端异氰酸酯(A)。该特征是下述各实施方式(形态)共同或对应的技术特征。

[0049] 作为本发明的实施方式, 从提高固化膜表面的固化性的观点考虑, 优选含有光聚合引发剂。

[0050] 另外, 从能够将膜表面的固化性维持得高考虑, 优选上述化合物(B)具有的、可与上述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团为选自羟基、羧基、氨基及巯基中的至少一种。

[0051] 进而, 在本发明中, 优选上述化合物(B)为含有(甲基)丙烯酰基的单体。由此, 能够

进一步提高热固化性组合物整体的聚合度,因此能够提高热固化性。

[0052] 作为本发明的实施方式,从本发明的效果显现的观点考虑,相对于上述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,优选在1~10质量份的范围内含有上述化合物(B)。

[0053] 另外,优选为含有本发明的热固化性组合物的喷墨墨。

[0054] 进而,在本发明中,优选为含有胶凝剂、根据温度而进行溶胶-凝胶相变的热固化性喷墨墨。由此,得到固化膜的疏水性提高、高温高湿下的膜表面的固化性优异的效果。

[0055] 从能够在低粘度下将喷墨墨射出考虑,优选温度25℃下的粘度为 $1\sim 1\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内,在温度40℃以上且不到100℃的范围内进行上述溶胶-凝胶相变。

[0056] 另外,从固化膜的疏水性提高、高温高湿下的膜表面的固化性优异考虑,优选上述胶凝剂为具有由上述通式(G1)或通式(G2)表示的结构化合物。

[0057] 进而,就本发明的热固化性喷墨墨而言,从能够得到表面硬度高的固化膜的观点考虑,优选为用于印刷电路基板的阻焊剂图案形成用的热固化性喷墨墨。

[0058] 以下,对于本发明及其构成要素以及用于实施本发明的形态和方式进行详细的说明。应予说明,本申请中,“~”以包含在其前后记载的数值作为下限值及上限值的含义使用。

[0059] 应予说明,在本发明中,“(甲基)丙烯酰基”意指丙烯酰基或甲基丙烯酰基,“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0060] 《热固化性组合物的概要》

[0061] 本发明的热固化性组合物是含有封端异氰酸酯(A)的热固化性组合物,其特征在于,含有:具有可与上述封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)、和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C),相对于上述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,在0.1~20质量份的范围内含有上述化合物(B),且在0.1~20质量份的范围内含有上述封端异氰酸酯(A)。

[0062] 本发明的热固化性组合物及热固化性喷墨墨使用封端异氰酸酯(A)作为热固化剂。就封端异氰酸酯(A)的封端剂而言,在高温例如110~180℃下加热10~60分钟而移除,由此引发热固化。但是,实际上在比上述温度低的温度的80℃左右起,封端剂移除,反应一点点地进行,结果,粘度上升成为了问题。通过提高封端剂的解离温度,改善该问题,但如果这样,热固化性变得不充分。

[0063] 因此,在本发明中,通过使具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B)与在上述温度范围内具有解离温度的封端异氰酸酯(A)相互作用,成功地兼具高温时的保存性和固化性。

[0064] 另外,优选封端异氰酸酯的-NCO官能团数与具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B)的具有活性氢的部位数相同(同mol数),得知:例如相对于3官能型的封端异氰酸酯化合物1mol,即使在使具有活性氢的部位为1个的化合物(B)为1mol的情况下,也得到本发明的效果。推测这是因为,作用于R-NHC(=O)-Block时封端异氰酸酯分子整体的电荷平衡破坏。

[0065] 另一方面,由于大量地包含亲水性的具有可形成氢键的官能团的化合物(B),特别是容易受到高温高湿下的影响,有可能使膜表面的固化性降低,但在本发明中,相对于作为热固化性组合物及热固化性喷墨墨的大部分的不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的

含有(甲基)丙烯酰基的单体(C),含有0.1~20质量份的具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B),且相对于上述含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,含有0.1~20质量份的封端异氰酸酯(A),由此解决了膜表面的固化性降低的问题。

[0066] 另外,在本发明中,优选进一步将光聚合引发剂并用。通过将光聚合引发剂并用,可提高固化膜的聚合度,进而,高温高湿下的固化膜表面的固化性也能够提高。推测这是因为,由于含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)通过光照射而进行聚合时的膜中的粘度上升,相对地将低分子量的封端异氰酸酯(A)和化合物(B)挤出至固化膜的表面,然后,如上所述在热固化时封端异氰酸酯(A)的封端剂脱离,异氰酸酯基与化合物(B)反应,化合物(B)的主要由烃基构成的R'部位向分子的外侧伸出,变得容易在固化膜的表面取向,由此固化膜表面的疏水性进一步提高。

[0067] 另外,优选本发明的具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B)为选自羟基、羧基、氨基及巯基中的至少一种。推测亲核性高,高效率地作用于封端异氰酸酯(A)的R-NHC(=O)-Block的部位,能够有效地将异氰酸酯基封端。

[0068] 另外,在本发明中,优选具有胶凝剂。推定是由于:胶凝剂的由直链状、或分支状的长链烃基构成的部位容易与封端异氰酸酯的R-NHC(=O)-Block的主要由烃基构成的R亲和,由此-NHC(=O)-Block部位变得容易向分子的外侧伸出,本发明涉及的化合物(B)变得容易相互作用。另外,推测:由于固化膜的疏水性提高,因此高温高湿下的固化膜表面的热固化性也优异。

[0069] 《热固化性组合物的详细情况》

[0070] 以下,对于本发明的热固化性组合物,对其构成等详细地说明。

[0071] [封端异氰酸酯(A)]

[0072] 在本发明中,使用具有用热解离性封端剂而保护了的异氰酸酯基的封端异氰酸酯(A)。通过在热固化性组合物中使用这样的封端异氰酸酯(A),能够提高高温下的保存稳定性。作为具有异氰酸酯基的化合物,优选在分子内具有2个以上异氰酸酯基的多官能异氰酸酯。

[0073] (多官能异氰酸酯)

[0074] 作为多官能异氰酸酯,只要是在分子内具有2个以上异氰酸酯基的化合物,则并无特别限定。

[0075] 具体地,能够列举出2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、1,4-苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)、二甲基联苯二异氰酸酯(TODI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHI)、赖氨酸二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸甲酯(NBDI)等脂肪族多异氰酸酯;反式环己烷-1,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、H6XDI(氢化XDI)、H12MDI(氢化MDI)、H6TDI(氢化TDI)等脂环式多异氰酸酯;多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯等多异氰酸酯;这些的缩二脲体、异氰脲酸酯体及碳二亚胺改性物等。

[0076] 在本发明中,可单独使用这些异氰酸酯中的任一者,也可使用二种以上。

[0077] (封端剂)

[0078] 能够使用公知的封端剂。例如,可列举出乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、异丁醇等醇类、苯酚、氯苯酚、甲酚、二甲苯酚、对硝基苯酚等酚类、对叔丁基苯酚、对仲-丁基苯酚、对仲-氨基苯酚、对辛基苯酚、对壬基苯酚等烷基酚类、3-羟基吡啶、8-羟基喹啉、8-羟基等含有碱性氮的化合物、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等活性亚甲基化合物、乙酰胺、丙烯酰胺、N-乙酰苯胺等酰胺类、琥珀酰亚胺、马来酰亚胺等酰亚胺类、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类、吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑等吡唑类、2-吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺等内酰胺类、丙酮肟、甲乙酮肟、环己酮肟、乙醛肟等酮或醛的肟类、吡丙啶、亚硫酸氢盐等。

[0079] 在墨保存性和热解离性的方面,优选上述热解离性的封端剂为选自脲系化合物、吡唑系化合物及活性亚乙基系化合物中的至少一种的化合物。

[0080] 作为脲系化合物,可列举出甲酰胺脲、乙醛脲、丙酮脲、甲乙酮脲、环己酮脲等。

[0081] 作为吡唑系化合物,可列举出吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑等。

[0082] 作为活性亚乙基系化合物,可列举出丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等。

[0083] 作为具有用上述封端剂而保护的异氰酸酯基的多官能异氰酸酯化合物,例如,可列举出甲基丙烯酸2-[(3,5-二甲基吡唑基)羰基氨基]乙酯、甲基丙烯酸2-[(3-亚丁基)氨氧基羰基氨基]乙酯、丙烯酸2-[(3,5-二甲基吡唑基)羰基氨基]乙酯、丙烯酸2-[(3-亚丁基)氨氧基羰基氨基]乙酯。

[0084] 作为封端异氰酸酯(A)的含量,相对于含有(甲基)丙烯酸酯基的单体(C)100质量份,优选以0.1~20质量份含有封端异氰酸酯(A),更优选在1~10质量份的范围内含有。在(A)不到0.1质量份的情况下,通过热的固化不充分,在比20质量份多地含有的情况下,热固化性组合物及热构成喷墨墨的高温下的保存性降低。

[0085] 上述封端剂可单独地使用一种,也可将二种以上并用,可使用单独或二种以上的封端剂封端了的多种的封端异氰酸酯。

[0086] 作为封端异氰酸酯的已市售的制品名,例如,可列举出BI7961、BI7992(均为Baxenden公司制造)、MF-K60X(旭化成ケミカルズ公司制造)、VPLS2253、BL4265SN(均为住化バイエルウレタン公司制造)等。

[0087] [具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B)]

[0088] 所谓本发明中的“可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团”,为具有活性氢的官能团,可列举出羟基、羧基、氨基及巯基。

[0089] 作为羟基,优选C1~C18的醇类、酚类、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯。具体地,可列举出苯酚、对甲酚、水杨酸乙酯、对羟基苯甲酸乙酯、丙二醇、丙二醇单甲基醚等。

[0090] 作为羧基,优选C1~C18的脂肪族羧酸、芳香族羧酸。具体地,可列举出苯甲酸等。

[0091] 作为氨基,优选伯胺、仲胺,可列举出C1~C18的脂肪族胺、芳香族胺。具体地,可列举出苯胺、乙酰苯胺等。

[0092] 作为巯基,优选C1~C18的脂肪族硫醇、芳香族硫醇,具体地,可列举出1-丁硫醇、苯硫酚。

[0093] 进而,在本发明中,优选化合物(B)为含有(甲基)丙烯酸酯基的单体。具有(甲基)丙烯酸酯基的单体优选为丙烯酸酯。

[0094] 在具有羟基的单官能的(甲基)丙烯酸酯类的例子中,包含(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸对羟基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、 α -羟基甲基丙烯酸甲酯、 α -羟基甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等。

[0095] 在具有羟基的多官能的(甲基)丙烯酸酯类的例子中,包含甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟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、羟基新戊醛改性二羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、山梨醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

[0096] 另外,在可与封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团为羟基的情况下,化合物(B)优选为由下述通式(1)表示的化合物或具有羟基的多官能丙烯酸酯。

[0097] 通式(1) $Z-R_4-OH$

[0098] (通式(1)中, Z 表示 $CH_2=CR_1-COO-$ 。 R_1 表示氢原子或甲基。 R_4 表示在2~20的范围内含有碳原子的有机残基。)

[0099] 在上述通式(1)中,由 R_4 表示的有机残基优选为碳数2~20的直链状、分支状或环状的亚烷基、在结构中通过醚键和/或酯键而具有氧原子的碳数2~20的亚烷基、碳数6~11的可被取代的芳香族基团。这些中,优选为碳数2~6的直链状、分支状或环状的亚烷基、在结构中通过醚键而具有氧原子的碳数2~9的亚烷基。

[0100] 在由上述通式(1)表示的化合物(B)的具体例中,包含(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸对羟基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等。

[0101] 作为具有羟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。

[0102] 在化合物(B)的更优选的具体例中,从固化速度的观点考虑,包含丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基丁酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯或季戊四醇三丙烯酸酯、六氢二邻苯二甲酸缩水甘油二酯的丙烯酸系改性体等脂环式羧酸系环氧丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯,其中优选季戊四醇三丙烯酸酯。

[0103] 在具有羧基的含有(甲基)丙烯酰基的单体的例子中,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0104] 作为化合物(B)的含量,相对于含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,优选在0.1~20质量份的范围内含有封端异氰酸酯(A),更优选在1~10质量份的范围内含有。在化合物(B)的含量不到0.1质量份的情况下,高温时的保存稳定性差,在比20质量份多地含有的情况下,热固化性组合物及热构成喷墨墨的高温高湿下的固化膜的固化性降低。

[0105] [不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)]

[0106] 在本发明中,不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)在1分子中具有1个以上的(甲基)丙烯酰基。

[0107] 另外,含有(甲基)丙烯酰基的单体为不具有可与异氰酸酯反应的官能团的化合物。对于可与异氰酸酯反应的官能团,在化合物(B)中已记述。

[0108] 本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯等单官能(甲基)丙烯酸酯、以及包含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、二甘醇二(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、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯等二官能(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三官能(甲基)丙烯酸酯、及二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等四官能以上的(甲基)丙烯酸酯的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0109] 上述具有(甲基)丙烯酰基的单体可单独使用一种,也可将2种以上并用。

[0110] [胶凝剂]

[0111] 本发明涉及的胶凝剂优选在通过光和热而固化了的固化膜中均匀地分散的状态下保持,由此能够防止水分向固化膜中的浸透。

[0112] 就这样的胶凝剂而言,在不妨碍墨的固化性地使其在固化膜中分散的方面,优选为由下述通式(G1)或(G2)表示的化合物中的至少一种的化合物。进而,在喷墨打印中,在稳定性良好、能够进行兼顾细线和膜厚的描绘、细线再现性优异的方面,优选。

[0113] 通式(G1): R_1-CO-R_2

[0114] 通式(G2): $R_3-COO-R_4$

[0115] (式中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示具有碳数12以上的直链部分、并且可具有分支的烷基链。)

[0116] 由上述通式(G1)表示的酮蜡或由上述通式(G2)表示的酯蜡由于直链状或分支状的烃基(烷基链)的碳数为12以上,因此胶凝剂的结晶性进一步提高,耐水性提高,并且在下述卡房结构中产生更充分的空间。因此,容易将溶剂、光聚合性化合物等墨介质在上述空间内充分地内包,墨的固定性进一步提高。

[0117] 另外,直链状或分支状的烃基(烷基链)的碳数优选为26以下,如果为26以下,由于胶凝剂的熔点没有过度地升高,因此射出墨时不必将墨过度地加热。

[0118] 从上述观点考虑,特别优选 R_1 及 R_2 、或 R_3 及 R_4 为碳原子数12以上且23以下的直链状的烃基。

[0119] 另外,从提高墨的胶凝温度、弹落后更急速地使墨胶凝的观点考虑,优选 R_1 或 R_2 的任一者、或 R_3 或 R_4 的任一者为饱和的碳原子数12以上且23以下的烃基。

[0120] 从上述观点考虑,更优选 R_1 及 R_2 这两者、或 R_3 及 R_4 这两者为饱和的碳原子数11以上且不到23的烃基。

[0121] 在由上述通式(G1)表示的酮蜡的例子中,包含二(二十四烷基)酮(C24-C24)、二山嵛基酮(C22-C22)、二硬脂基酮(C18-C18)、二(二十烷基)酮(C20-C20)、二棕榈基酮(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)、月桂基棕榈基酮(C12-C16)、肉豆蔻基棕榈基酮(C14-C16)、肉豆蔻基硬脂基酮(C14-C18)、肉豆蔻基山嵛基酮(C14-C22)、棕榈基硬脂基酮(C16-C18)、棕榈基山嵛基酮(C16-C22)、硬脂基山嵛基酮(C18-C22)。予以说明,上述括弧内的碳数表示用羰基断开的二个烃基各自的碳数。

[0122] 在由通式(G1)表示的酮蜡的市售品的例子中,包含Stearonne(Alfa Aeser公司制造;ステアロン)、18-Pentatriacontanon(Alfa Aeser公司制造)、Hentriacontan-16-on(Alfa Aeser公司制造)及花王蜡T-1(花王公司制造)。

[0123] 在由通式(G2)表示的脂肪酸或酯蜡的例子中,包含山嵛酸山嵛酯(C21-C22)、二十烷酸二十烷基酯(C19-C20)、硬脂酸硬脂酯(C17-C18)、硬脂酸棕榈酯(C17-C16)、硬脂酸月桂酯(C17-C12)、棕榈酸鲸蜡酯(C15-C16)、棕榈酸硬脂酯(C15-C18)、肉豆蔻酸肉豆蔻酯(C13-C14)、肉豆蔻酸鲸蜡酯(C13-C16)、肉豆蔻酸辛基十二烷基酯(C13-C20)、油酸硬脂酯(C17-C18)、芥酸硬脂酯(C21-C18)、亚油酸硬脂酯(C17-C18)、油酸山嵛酯(C18-C22)、亚油酸二十烷基酯(C17-C20)。应予说明,上述括弧内的碳数表示被酯基断开的二个烃基各自的碳数。

[0124] 在由通式(G2)表示的酯蜡的市售品的例子中,包含ユニスターM-2222SL及スパームアセチ、日油公司制造(“ユニスター”为该公司的注册商标)、エキセパールSS及エキセパールMY-M、花王公司制造(“エキセパール”为该公司的注册商标)、EMALEX CC-18及EMALEX CC-10、日本エマルジョン公司制造(“EMALEX”为该公司的注册商标)以及アムレプスPC、高级アルコール工业公司制造(“アムレプス”为该公司的注册商标)。

[0125] 这些市售品多为2种以上的混合物,因此可根据需要进行分离・精制以使墨中含有。在这些胶凝剂中,从进一步提高固定性的观点考虑,优选酮蜡、酯蜡、高级脂肪酸、高级醇及脂肪酸酰胺。

[0126] 就本发明涉及的胶凝剂的含量而言,相对于墨的总质量,优选为0.5~5.0质量%的范围内。通过使胶凝剂的含量为上述范围内,胶凝剂的对于溶剂成分的溶解性和固定性效果变得良好,进而制成固化膜时的耐水性变得良好。另外,从上述观点考虑,喷墨墨中的胶凝剂的含量更优选为0.5~2.5质量%的范围内。

[0127] 另外,从以下的观点考虑,优选胶凝剂在墨的凝胶温度以下的温度下在墨中进行结晶化。所谓胶凝温度,是指将通过加热而溶胶化或液体化的墨冷却时胶凝剂从溶胶向凝胶相变、墨的粘度急剧变化的温度。具体地,对于溶胶化或液体化的墨,能够采用粘弹性测定装置(例如MCR300、Physica公司制造)一边测定粘度一边冷却时,将粘度急剧地上升的温度设为该墨的胶凝温度。

[0128] [光聚合引发剂]

[0129] 就本发明涉及的光聚合引发剂而言,在上述光聚合性化合物为自由基聚合性化合物时,优选使用光自由基引发剂,在上述光聚合性化合物为阳离子聚合性化合物时,优选使

用光致产酸剂。

[0130] 光聚合引发剂在本发明的热固化性喷墨墨中可只含有一种,也可含有二种以上。

[0131] 光聚合引发剂可以是光自由基引发剂与光致产酸剂这两者的组合。

[0132] 在光自由基引发剂中,包含开裂型自由基引发剂及夺氢型自由基引发剂。

[0133] 在开裂型自由基引发剂的例子中,包含苯乙酮系的引发剂、苯偶姻系的引发剂、酰基氧化膦系的引发剂、苯偶酰及甲基苯基乙醛酸酯。

[0134] 在苯乙酮系的引发剂的例子中,包含二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基-苯基酮、2-甲基-2-吗啉代(4-甲硫基苯基)丙烷-1-酮及2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮。

[0135] 在苯偶姻系的引发剂的例子中,包含苯偶姻、苯偶姻甲基醚及苯偶姻异丙基醚。

[0136] 在酰基氧化膦系的引发剂的例子中,包含2,4,6-三甲基苯偶姻二苯基氧化膦。

[0137] 在夺氢型自由基引发剂的例子中,包含二苯甲酮系的引发剂、噻吨酮系的引发剂、氨基二苯甲酮系的引发剂、10-丁基-2-氯吡啶酮、2-乙基蒽醌、9,10-菲醌及樟脑醌。

[0138] 在二苯甲酮系的引发剂的例子中,包含二苯甲酮、邻-苯甲酰基苯甲酸甲酯-4-苯基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、羟基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚、丙烯酸化二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮及3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮。

[0139] 在噻吨酮系的引发剂的例子中,包含2-异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮及2,4-二氯噻吨酮。

[0140] 在氨基二苯甲酮系的引发剂的例子中,包含米蚩酮及4,4'-二乙基氨基二苯甲酮。

[0141] 在光致产酸剂的例子中,包含有机电子学材料研究会编、《成像用有机材料》、文信出版(1993年)、第187~192页记载的化合物。

[0142] 就光聚合引发剂的含量而言,只要为墨能够充分地固化的范围即可,例如,相对于本发明的热固化性喷墨墨(以下也简称为本发明的墨。)的总质量,能够设为0.01~10质量%的范围内。

[0143] 在光聚合引发剂的市售品的例子中,包含Irgacure TPO (BASF公司制造)、819 (BASF公司制造)、Irgacure 379 (BASF公司制造)、Genocure ITX (Rahn A.G.公司制造) Genocure EPD (Rahn A.G.公司制造)等。

[0144] 本发明的墨根据需要可进一步包含光聚合引发剂助剂、阻聚剂等。

[0145] 光聚合引发剂助剂可为叔胺化合物,优选芳香族叔胺化合物。

[0146] 在芳香族叔胺化合物的例子中,包含N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二甲基氨基-对苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基-对苯甲酸异戊基乙酯、N,N-二羟基乙基苯胺、三乙胺及N,N-二甲基己胺等。其中,优选N,N-二甲基氨基-对苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基-对苯甲酸异戊基乙酯。这些化合物可单独地使用,也可将二种以上并用。

[0147] [着色剂]

[0148] 本发明的墨根据需要可进一步含有着色剂。

[0149] 着色剂可为染料或颜料,从对于墨的构成成分具有良好的分散性、并且耐候性优

异考虑,优选颜料。对颜料并无特别限定,例如可列举出色指数中记载的下述序号的有机颜料或无机颜料。

[0150] 在红色或品红色颜料的例子中,包含选自颜料红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、颜料紫3、19、23、29、30、37、50、88、颜料橙13、16、20、36中的颜料或其混合物等。

[0151] 在蓝色或青色颜料的例子中,包含选自颜料蓝1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17-1、22、27、28、29、36、60中的颜料或其混合物等。

[0152] 在绿色颜料的例子中,包含选自颜料绿7、26、36、50中的颜料或其混合物。

[0153] 在黄色颜料的例子中,包含选自颜料黄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中的颜料或其混合物等。

[0154] 在黑色颜料的例子中,包含选自颜料黑7、28、26中的颜料或其混合物等。

[0155] 在颜料的市售品的例子中,包含Black Pigment (Mikuni公司制造)、CHROMOFINE YELLOW 2080、5900、5930、AF-1300、2700L、CHROMOFINE ORANGE 3700L、6730、CHROMOFINE SCARLET 6750、CHROMOFINE MAGENTA 6880、6886、6891N、6790、6887、CHROMOFINE VIOLET RE、CHROMOFINE RED 6820、6830、CHROMOFINE BLUE HS-3、5187、5108、5197、5085N、SR-5020、5026、5050、4920、4927、4937、4824、4933GN-EP、4940、4973、5205、5208、5214、5221、5000P、CHROMOFINE GREEN 2GN、2G0、2G-550D、5310、5370、6830、CHROMOFINE BLACK A-1103、SEIKAFAST YELLOW 10GH、A-3、2035、2054、2200、2270、2300、2400 (B)、2500、2600、ZAY-260、2700 (B)、2770、SEIKAFAST RED 8040、C405 (F)、CA120、LR-116、1531B、8060R、1547、ZAW-262、1537B、GY、4R-4016、3820、3891、ZA-215、SEIKAFAST CARMINE 6B1476T-7、1483LT、3840、3870、SEIKAFAST BORDEAUX 10B-430、SEIKA LIGHT ROSE R40、SEIKA LIGHT VIOLET B800、7805、SEIKAFAST MAROON 460N、SEIKAFAST ORANGE 900、2900、SEIKA LIGHT BLUE C718、A612、CYANINE BLUE 4933M、4933GN-EP、4940、4973 (以上为大日精化工业公司制造);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 (以上为DIC公司制造);Colortex Yellow 301、314、315、316、P-624、314、U10GN、U3GN、UNN、UA-414、U263、Finacol Yellow T-13、T-05、颜料黄1705、Colortex Orange 202、Colortex Red101、103、115、116、D3B、P-625、102、H-1024、105C、UFN、UCN、UBN、U3BN、URN、UGN、UG276、U456、U457、105C、USN、Colortex Maroon601、Colortex BrownB610N、Colortex Violet600、颜料红122、ColortexBlue516、517、518、519、A818、P-908、510、Colortex Green402、403、Colortex Black 702、U905 (以上为山阳色素公司制造);Lionol Yellow1405G、Lionol Blue FG7330、FG7350、FG7400G、FG7405G、ES、ESP-S (以上为东洋インキ公司制造)、Toner Magenta E02、Permanent RubinF6B、Toner Yellow HG、Permanent Yellow GG-02、Hostapeam BlueB2G (以上为Hoechst Industry公司制造);Novoperm P-HG、Hostaperm Pink E、Hostaperm Blue B2G (以上为科莱恩制造);炭黑#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 (以上为三菱化学制造) 等。

[0156] 颜料的分散能够采用例如球磨机、砂磨机、磨碎机、辊磨机、搅拌机、亨舍尔混合机、胶体磨、超声波均化器、珠磨机、湿式喷射磨、及油漆振动器等进行。

[0157] 就颜料的分散而言, 优选进行以使得颜料粒子的体积平均粒径优选成为 $0.08\sim 0.5\mu\text{m}$ 的范围内, 最大粒径优选成为 $0.3\sim 10\mu\text{m}$ 的范围内, 更优选成为 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 的范围内。

[0158] 就颜料的分散而言, 通过颜料、分散剂及分散介质的选择、分散条件及过滤条件等来调整。

[0159] 为了提高颜料的分散性, 本发明的墨可进一步包含分散剂。

[0160] 在分散剂的例子中, 包含具有羟基的羧酸酯、长链聚氨基酰胺与高分子量酸酯的盐、高分子量聚羧酸的盐、长链聚氨基酰胺与极性酸酯的盐、高分子量不饱和酸酯、高分子共聚物、改性聚氨酯、改性聚丙烯酸酯、聚醚酯型阴离子系活性剂、萘磺酸福尔马林缩合物盐、芳香族磺酸福尔马林缩合物盐、聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯壬基苯基醚、及硬脂胺乙酸盐等。在分散剂的市售品的例子中, 包含Avecia公司的Solsperse系列、味之素フアインテクノ公司的PB系列等。

[0161] 本发明的墨根据需要, 可进一步包含分散助剂。分散助剂可根据颜料而选择。

[0162] 就分散剂及分散助剂的合计量而言, 相对于颜料, 优选为 $1\sim 50$ 质量%的范围内。

[0163] 本发明的墨根据需要, 可进一步包含用于使颜料分散的分散介质。作为分散介质, 可使墨中含有溶剂, 为了抑制所形成的图像中的溶剂的残留, 优选将上述的光聚合性化合物(特别是粘度低的单体)用作分散介质。

[0164] 染料可列举出油溶性染料等。

[0165] 油溶性染料可列举出以下的各种染料。在品红色染料的例子中, 包含MS Magenta VP、MS Magenta HM-1450、MS Magenta HSo-147 (以上为三井化学公司制造)、AIZENSOT Red-1、AIZEN SOT Red-2、AIZEN SOTRed-3、AIZEN SOT Pink-1、SPIRON Red GEH SPECIAL (以上为保土谷化学公司制造)、RESOLIN Red FB 200%、MACROLEX Red Violet R、MACROLEX ROT5B (以上为拜耳日本公司制造)、KAYASET Red B、KAYASET Red 130、KAYASET Red 802 (以上为日本化药公司制造)、PHLOXIN、ROSE BENGAL、ACID Red (以上为ダイワ化成公司制造)、HSR-31、DIARESIN Red K (以上为三菱化成公司制造)、Oil Red (BASF日本公司制造)。

[0166] 在青色染料的例子中, 包含MS Cyan HM-1238、MS Cyan HSo-16、Cyan HSo-144、MS Cyan VPG (以上为三井化学公司制造)、AIZEN SOT Blue-4 (保土谷化学公司制造)、RESOLIN BR.Blue BGLN 200%、MACROLEX Blue RR、CERES Blue GN、SIRIUS SUPRATURQ.Blue Z-BGL、SIRIUS SUPRA TURQ.Blue FB-LL 330% (以上为拜耳日本公司制造)、KAYASET Blue FR、KAYASET Blue N、KAYASET Blue 814、Turq.Blue GL-5 200、Light Blue BGL-5200 (以上为日本化药公司制造)、DAIWA Blue 7000、OleosolFast Blue GL (以上为ダイワ化成公司制造)、DIARESIN Blue P (三菱化成公司制造)、SUDAN Blue 670、NEOPEN Blue 808、ZAPON Blue 806 (以上为BASF日本公司制造) 等。

[0167] 在黄色染料的例子中, 包含MS Yellow HSm-41、Yellow KX-7、Yellow EX-27 (以上为三井化学公司制造)、AIZEN SOT Yellow-1、AIZEN SOT Yellow-3、AIZEN SOT Yellow-6 (以上为保土谷化学公司制造)、MACROLEX Yellow 6G、MACROLEX FLUOR.Yellow 10GN (以上

为拜耳日本公司制造)、KAYASET Yellow SF-G、KAYASET Yellow2G、KAYASET Yellow A-G、KAYASET Yellow E-G(以上为日本化药公司制造)、DAIWA Yellow 330HB(ダイワ化成公司制造)、HSY-68(三菱化成公司制造)、SUDAN Yellow 146、NEOPEN Yellow 075(以上为BASF日本公司制造)等。

[0168] 在黑色染料的例子中,包含MS Black VPC(三井化学公司制造)、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5(以上为保土谷化学公司制造)、RESORIN Black GSN 200%、RESOLIN BlackBS(以上为拜耳日本公司制造)、KAYASET Black A-N(日本化药公司制造)、DAIWA Black MSC(ダイワ化成公司制造)、HSB-202(三菱化成公司制造)、NEPTUNE Black X60、NEOPEN Black X58(以上为BASF日本公司制造)等。

[0169] 着色剂在本发明的墨中包含1种或2种以上,可调色为期望的颜色。

[0170] 就着色剂的含量而言,相对于墨总量,优选为0.1~20质量%的范围内,更优选为0.4~10质量%的范围内。

[0171] [其他成分]

[0172] 本发明的墨在得到本发明的效果的范围,可进一步包含包括阻聚剂及表面活性剂的其他成分。这些成分在本发明的墨中可只包含1种,也可包含2种以上。

[0173] (阻聚剂)

[0174] 在阻聚剂的例子中,包含(烷基)酚、氢醌、儿茶酚、间苯二酚、对甲氧基苯酚、叔丁基儿茶酚、叔丁基氢醌、邻苯三酚、1,1-苦基肼、吩噻嗪、对苯醌、亚硝基苯、2,5-二-叔丁基-对苯醌、二硫代苯甲酰基二硫化物、苦味酸、铜铁灵、N-亚硝基苯基羟基胺铝、三-对硝基苯基甲基、N-(3-氧苯胺基-1,3-二甲基亚丁基)苯胺氧化物、二丁基甲酚、环己酮肟甲酚、愈创木酚、邻-异丙基苯酚、丁醛肟、甲乙酮肟及环己酮肟。

[0175] 在阻聚剂的市售品的例子中,包含Irgastab UV10(BASF公司制造)、Genorad 18(Rahn A.G.公司制造)等。

[0176] 就阻聚剂的量而言,在得到本发明的效果的范围,能够任意地设定。就阻聚剂的量而言,相对于墨的总质量,例如能够设为0.001质量%以上且不到1.0质量%。

[0177] (表面活性剂)

[0178] 在表面活性剂的例子中,包含二烷基磺基琥珀酸盐类、烷基萘磺酸盐类及脂肪酸盐类等阴离子性表面活性剂、聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基烯丙基醚类、炔属二醇类及聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类等非离子性表面活性剂、烷基胺盐类、及季铵盐类等阳离子性表面活性剂、以及有机硅系、氟系的表面活性剂。

[0179] 在有机硅系的表面活性剂的例子中,包含聚醚改性聚硅氧烷化合物,具体地,Tegorad 2250、Evonik公司制造、KF-351A、KF-352A、KF-642及X-22-4272、信越化学工业公司制造、BYK307、BYK345、BYK347及BYK348、毕克化学公司制造(“BYK”为该公司的注册商标)、以及TSF4452、迈图高新材料公司制造。

[0180] 就氟系的表面活性剂而言,意指代替通常的表面活性剂的疏水性基团的与碳结合的氢而用氟将其一部分或全部取代的产物。

[0181] 在氟系的表面活性剂的例子中,包含Megafac F、DIC公司制(“Megafac”为该公司的注册商标)、Surflon、AGC Semichemical公司制(“Surflon”为该公司的注册商标)、Fluorad FC、3M公司制(“Fluorad”为该公司的注册商标)、Monflor、帝国化学工业公司制、

Zonyls、イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー製造、Licowet VPF、ルベベルケ・ヘキスト公司制、及FTERGENT、NEOS公司制（“FTERGENT”为该公司的注册商标）。

[0182] 就表面活性剂的量而言，能够在得到本发明的效果的范围内任意地设定。就表面活性剂的量而言，相对于墨的总质量，例如能够设为0.001质量%以上且不到1.0质量%。

[0183] （固化促进剂）

[0184] 在本发明中，根据需要可包含固化促进剂。作为固化促进剂，只要促进树脂成分的热固化，则能够无特别限制地使用。

[0185] 作为固化促进剂，例如，可列举出咪唑类、双氰胺衍生物、二羧酸二酰肼、三苯基磷、四苯基磷四苯基硼酸盐、2-乙基-4-甲基咪唑-四苯基硼酸盐、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7-四苯基硼酸盐等。

[0186] （偶联剂）

[0187] 在本发明中，根据需要可包含各种偶联剂。通过包含偶联剂，能够提高与铜箔的密合性。

[0188] 作为各种偶联剂，例如，可列举出硅烷系、钛系、铝系偶联剂。

[0189] （离子捕捉剂）

[0190] 在本发明中，根据需要可包含离子捕捉剂。通过含有离子捕捉剂，具有吸附离子性杂质、固化膜吸湿的条件下的绝缘性提高等优点。

[0191] 作为离子捕捉剂，例如，可列举出三嗪硫醇化合物、双酚系还原剂、锆化合物、铈铋系镁铝化合物等无机离子吸附剂等。

[0192] （溶剂）

[0193] 在本发明的热固化性组合物及本发明的墨中，从固化性的观点考虑，原本优选无溶剂，但为了调整墨粘度，也能够添加。

[0194] [物性]

[0195] 本发明的墨优选含有胶凝剂。这种情况下，在弹落、降温至常温时使墨充分地胶凝、固定性变得良好的方面，优选本发明的墨的25℃下的粘度为 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围内。

[0196] 另外，从进一步提高从喷墨头的排出性的观点考虑，本发明的墨的80℃下的粘度优选为 $3 \sim 20 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 的范围内，更优选为 $7 \sim 9 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 的范围内。

[0197] 另外，在本发明的墨含有胶凝剂的情况下，优选在40℃以上且不到100℃的范围内具有相变点。如果相变点为40℃以上，则弹落于记录介质后，墨迅速地胶凝，因此固定性进一步提高。另外，如果相变点不到100℃，则墨处理性变得良好，射出稳定性提高。

[0198] 从可在更低的温度下使墨排出、减轻对图像形成装置的负荷的观点考虑，本发明的墨的相变点更优选为40~60℃的范围内。

[0199] 就本发明的墨的80℃下的粘度、25℃下的粘度及相变点而言，能够通过流变仪测定墨的动态粘弹性的温度变化而由此求出。

[0200] 在本发明中，这些粘度及相变点为通过以下的方法而得到的值。

[0201] 将本发明的墨加热到100℃，一边通过Physica MCR301 (Anton Paar公司制造)、剪切速率1000 (1/s) 测定粘度，一边在剪切速度11.7 (1/s)、降温速度0.1℃/s的条件下将墨冷却到20℃，得到粘度的温度变化曲线。

[0202] 就80℃下的粘度及25℃下的粘度而言，能够通过粘度的温度变化曲线中分别读

取80℃、25℃下的粘度而求出。相变点能够在粘度的温度变化曲线中作为粘度成为200mPa·s的温度而求出。

[0203] 从进一步提高从喷墨头的排出性的观点考虑,优选本发明涉及的颜料粒子的平均分散粒径为50~150nm的范围内,最大粒径为300~1000nm的范围内。更优选的平均分散粒径为80~130nm的范围内。

[0204] 所谓本发明中的颜料粒子的平均分散粒径,意指使用データサイザーナノZSP、Malvern公司制,通过动态光散射法而求出的值。予以说明,包含着着色剂的墨的浓度高,在该测定设备中光无法透过,因此将墨稀释200倍后测定。测定温度设为常温(25℃)。

[0205] [阻焊膜的形成方法]

[0206] 本发明的热固化性喷墨墨优选为用于印刷电路基板的阻焊剂图案形成用的墨。使用本发明的热固化性喷墨墨形成了阻焊剂图案(阻焊膜)时,能够防止向水分阻焊膜的浸透,其结果,印刷电路板中的铜箔与阻焊膜界面的密合性变得良好,另外,防止铜的迁移,能够抑制绝缘性的降低。

[0207] 使用了本发明的热固化性喷墨墨的阻焊膜的形成方法优选包含:(1)将本发明的墨从喷墨头的喷嘴排出、在形成了电路的印刷电路基板上弹落的工序;(3)加热墨而进行主固化的工序。

[0208] 在本发明的墨中含有具有光聚合性官能团的化合物和光聚合引发剂的情况下,优选在上述(1)与(3)的工序之间包含对弹落的墨照射活性光线而使墨临时固化的工序((2)的工序)。

[0209] <(1)的工序>

[0210] 在(1)的工序中,将本发明的墨的液滴从喷墨头排出,在作为记录介质的印刷电路板上的、与应形成的抗蚀剂膜相符的位置弹落,进行图案化。

[0211] 就从喷墨头的排出方式而言,按需方式和连续方式均可。

[0212] 就按需方式的喷墨头而言,单腔型、双腔型、弯管型、活塞型、共享模式型和共用壁型等电气-机械转换方式、以及热喷墨型及Bubble Jet(注册商标)(Bubble Jet为佳能公司的注册商标)型等电气-热转换方式等均可。

[0213] 通过将墨的液滴在加热的状态下从喷墨头排出,能够提高排出稳定性。排出时的墨的温度优选为40~100℃的范围内,为了进一步提高排出稳定性,更优选为40~90℃的范围内。特别地,优选在墨的粘度成为7~15mPa·s的范围内、更优选8~13mPa·s的范围内的墨温度下进行射出。

[0214] 就溶胶-凝胶相变型的墨而言,为了提高墨从喷墨头的排出性,优选将填充于喷墨头时的墨的温度设定为该墨的(胶凝温度+10)℃~(胶凝温度+30)℃。如果喷墨头内的墨的温度为(胶凝温度+10)℃以上,则不会在喷墨头内或喷嘴表面墨进行胶凝而墨的排出性降低。另一方面,如果喷墨头内的墨的温度为(胶凝温度+30)℃以内,则不会墨过度成为高温而使墨成分劣化。

[0215] 对墨的加热方法并无特别限制。例如,能够采用板式加热器、带式加热器或保温水等将构成头架的墨罐、供给管及头跟前的前室墨罐等墨供给系统、带有过滤器的配管以及压电头等中的至少任一者加热。

[0216] 就排出时的墨的液滴量而言,从记录速度及画质的方面考虑,优选为2~20pL的范

围内。

[0217] 对印刷电路板并无特别限定,例如优选为酚醛纸(紙フェノール)、环氧纸(紙エポキシ)、环氧玻璃布(ガラス布エポキシ)、玻璃聚酰亚胺、玻璃布/环氧无纺布、玻璃布/环氧纸、环氧合成纤维、使用了采用氟-聚乙烯-PP0-氰酸酯等的高频电路用覆铜层叠版等材质的产物中全部等级(FR-4等)的覆铜层叠版、以及聚酰亚胺膜、PET膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶片板、不锈钢板等。

[0218] <(2)的工序>

[0219] 在(2)的工序中,对于(1)的工序中弹落的墨照射活性光线,使该墨临时固化。

[0220] 活性光线能够从例如电子束、紫外线、 α 射线、 γ 射线及X射线等中选择,优选为紫外线。

[0221] 紫外线的照射能够使用例如Phoseon Technology公司制造的水冷LED,在波长395nm的条件下进行。通过以LED作为光源,能够抑制利用光源的辐射热使墨溶解引起的墨的固化不良。

[0222] 进行紫外线的照射,以使得具有370~410nm的范围内的波长的紫外线的抗蚀剂膜表面处的峰值照度优选成为 $0.5\sim 10\text{W}/\text{cm}^2$ 的范围内,更优选成为 $1\sim 5\text{W}/\text{cm}^2$ 的范围内。从抑制将辐射热照射于墨的观点考虑,照射于抗蚀剂膜的光量优选为不到 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0223] 优选将活性光线在墨弹落后照射0.001~300秒的时段,为了形成高精度的抗蚀剂膜,更优选照射0.001~60秒的时段。

[0224] <(3)的工序>

[0225] 在(3)的工序中,(2)的临时固化后,进一步将墨加热而进行主固化。

[0226] 就加热方法而言,例如,优选投入到设定在 $110\sim 180^\circ\text{C}$ 的范围内的烘箱中10~60分钟。

[0227] 予以说明,就本发明的热固化性喷墨墨而言,除了用作上述的阻焊剂图案形成用的墨以外,也能够用作电子部件用的粘接剂、密封剂、电路保护剂等。

[0228] 实施例

[0229] 以下,列举实施例,对本发明具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。予以说明,在实施例中,使用“份”或“%”的表示,只要无特别说明,表示“质量份”或“质量%”。

[0230] 《实施例1》

[0231] [热固化性组合物1-1~1-44的制备]

[0232] 以表I~III中所示的比例配合具有可与封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)的各成分,将其采用溶解器来进行搅拌,得到热固化性组合物1-1~1-44。

[0233] [热固化性组合物1-45~1-58的制备]

[0234] 将具有可与封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)的各成分合计为热固化性组合物整体的96质量%。对于其添加量比,示于表III中。进而,分别配合下述量的光聚合引发剂和光聚合引发剂助剂,将其采用溶解器来进行搅拌,得到热固化性组合物1-45~1-58。

[0235] 光聚合引发剂Irgacure TPO(BASF公司制造):1.0质量%

[0236] 光聚合引发剂Genocure ITX(Rahn A.G.公司制造):3.0质量%

- [0237] [固化膜1-1~1-58的形成]
- [0238] 使用该热固化性组合物1~58,使用涂抹器(ERICHSEN公司制造)在BT基板上制造厚30 μm 的膜,将热固化性组合物1-1~1-44在160 $^{\circ}\text{C}$ 下固化30分钟,形成固化膜1-1~1-44。
- [0239] 另外,对于热固化性组合物1-45~1-58,照射Phoseon Technology公司制LED灯(395nm、8W/cm²、水冷单元)以使得成为500mJ/cm²,使膜固化后,在160度下固化30分钟,形成固化膜1-45~1-58。
- [0240] 示出在以下的表中所示的化合物。
- [0241] <封端异氰酸酯(A)>
- [0242] A-1:TrixeneBI7961(LANXESS公司制、缩二脲型、封端剂:DMP(二甲基吡唑))
- [0243] A-2:TrixeneBI7982(LANXESS公司制、封端剂:DMP)
- [0244] A-3:TrixeneBI7992(LANXESS公司制、封端剂:DMP/DEM(丙二酸二乙酯)活性亚乙基系化合物)
- [0245] A-4:BL4265SN(住化バイエルウレタン公司制、封端剂:MEKO(甲乙酮肟)肟系化合物)
- [0246] A-5:TrixeneBI7991(LANXESS公司制、缩二脲型、封端剂:DMP/DEM)
- [0247] A-6:デスモジュールBL 1100/1(住化バイエルウレタン公司制、封端剂: ϵ -己内酰胺)
- [0248] <具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B)>
- [0249] B-1:水杨酸乙酯
- [0250] B-2:对羟基苯甲酸乙酯
- [0251] B-3:对甲酚
- [0252] B-4:苯甲酸
- [0253] B-5:苯胺
- [0254] B-6:N-乙酰苯胺
- [0255] B-7:苯硫酚
- [0256] B-8:丙烯酸2-羟基丁酯(ライトエステルHOB-A:共荣社化学公司制)
- [0257] B-9:脂环式羧酸系环氧丙烯酸酯(DA-722:ナガセケムテックス公司制)
- [0258] B-10:二季戊四醇五丙烯酸酯(Miramer M500:MIWON公司制)
- [0259] B-11:甲基丙烯酸
- [0260] B-12:丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯(LIGHT ACRYLATE M-600A:共荣社化学公司制)
- [0261] B-13:甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯(ライトエステルG-201P:共荣社化学公司制)
- [0262] <不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)>
- [0263] C-1:二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA:M222 Miwon公司制)
- [0264] C-2:TMP(E0)9TA(三羟甲基丙烷E0改性三丙烯酸酯)(EM2382长兴化学公司制)
- [0265] C-3:苯基缩水甘油基醚丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物(氨基甲酸酯丙烯酸酯AH-600:共荣社化学公司制)
- [0266] 《评价》

- [0267] 评价高温时的保存稳定性和固化膜的铅笔硬度。
- [0268] [高温时的保存稳定性]
- [0269] 对于上述制备的热固化性组合物1-1~1-58,在25℃下测定粘度后,在密闭的容器中85℃下保存500小时后,自然冷却直至成为25℃,测定高温处理后的粘度,算出增粘率(%),采用以下的基准来评价。
- [0270] 予以说明,就粘度的测定而言,采用Physica MCR301 (Anton Paar公司制)、在剪切速率1000 (1/s) 下进行。
- [0271] 增粘率(%) = (500小时后的粘度-初期粘度) / 初期粘度 × 100。
- [0272] ◎: 增粘率不到5%
- [0273] ○: 增粘率为5%以上且不到10%
- [0274] △: 增粘率为10%以上且不到20%
- [0275] ×: 增粘率为20%以上或固化
- [0276] [铅笔硬度]
- [0277] 对于上述热固化或除了热固化以外还光固化而形成的固化膜1-1~1-58的各个,按照JIS K 5400,使用三菱铅笔制Hi-uni,测定铅笔硬度试验。
- [0278] 具体地,削取铅笔的木头部分,使芯为5~6mm的长度。使用将芯顶端用研磨纸平滑地研磨而得到圆形的截面的铅笔。将该铅笔相对于样品表面,以45度的角度保持,使对样品表面施加的载荷为1kg,以45度的角度刮擦涂膜。评价涂膜没有到达基板的铅笔的最大的硬度。
- [0279] [高温高湿下的铅笔硬度]
- [0280] 对于上述热固化或除了热固化以外还光固化而形成的固化膜1-1~1-58的各个,在85℃、相对湿度85%的条件下放置500小时。然后,同样地进行上述的铅笔硬度的评价,观察固化膜的剥离状态。
- [0281] 将以上的结果示于表I~III。予以说明,在以下的表中,将具有可与封端异氰酸酯(A)形成氢键的官能团的化合物(B)和不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)分别表示为具有可形成氢键的官能团的化合物(B)和含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)。

[0282]

[表 1]

表 1

热固化膜 组合物 No.	固化膜 No.	封端异氰酸酯(A)		具有可形成氢键的 官能团的 化合物(B)		含有(甲基)丙烯酸酯基 的单体(C) (全部 100 质量份)			光聚合 引发剂 的有无	评价			备注
		种类	[质量份]	种类	[质量份]	C-1 [质量份]	C-2 [质量份]	C-3 [质量份]		高温保存 稳定性	铅笔硬度 (常温)	铅笔硬度 (高温高湿 处理后)	
1-1	1-1	A-2	100.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	无	×	5H	3H	比较例
1-2	1-2	A-2	15.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	无	×	3H	H	比较例
1-3	1-3	A-6	15.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	无	○	F以下	F以下	比较例
1-4	1-4	-	0.0	B-8	15.0	80.0	20.0	0.0	无	○	F以下	F以下	比较例
1-5	1-5	A-3	15.0	B-8	40.0	80.0	20.0	0.0	无	×	3H	F以下	比较例
1-6	1-6	A-2	25.0	B-8	16.7	80.0	20.0	0.0	无	×	4H	H	比较例
1-7	1-7	-	0.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	F以下	F以下	比较例
1-8	1-8	A-1	5.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	无	×	3H	H	比较例
1-9	1-9	A-1	22.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	×	4H	H	比较例
1-10	1-10	A-1	5.0	B-1	22.0	80.0	20.0	0.0	无	×	2H	F以下	比较例
1-11	1-11	A-1	22.0	B-1	22.0	80.0	20.0	0.0	无	×	3H	F以下	比较例
1-12	1-12	A-1	0.1	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	3H	3H	本发明
1-13	1-13	A-1	5.0	B-1	0.1	80.0	20.0	0.0	无	○	3H	3H	本发明
1-14	1-14	A-1	1.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	3H	3H	本发明
1-15	1-15	A-1	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-16	1-16	A-1	5.0	B-1	5.0	50.0	50.0	0.0	无	◎	5H	4H	本发明
1-17	1-17	A-1	5.0	B-1	5.0	100.0	0.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-18	1-18	A-1	5.0	B-1	5.0	0.0	100.0	0.0	无	◎	5H	4H	本发明
1-19	1-19	A-1	10.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明
1-20	1-20	A-1	11.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	5H	4H	本发明

[0283]

[表 2]

表 II

热固化性 组合物 No.	固化膜 No.	封端异氰酸酯(A)		具有可形成氢键的 官能团的 化合物(B)		含有(甲基)丙烯酸酯基 的单体(C) (全部100质量份)			光聚合 引发剂 的有无	评价			备注
		种类	[质量份]	种类	[质量份]	C-1 [质量份]	C-2 [质量份]	C-3 [质量份]		高温保存 稳定性	铅笔硬度 (常温)	铅笔硬度 (高温高湿 处理后)	
1-21	1-21	A-1	15.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	5H	4H	本发明
1-22	1-22	A-1	5.0	B-1	1.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	3H	3H	本发明
1-23	1-23	A-1	5.0	B-1	10.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	3H	3H	本发明
1-24	1-24	A-1	5.0	B-1	11.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	3H	本发明
1-25	1-25	A-1	5.0	B-1	15.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	3H	本发明
1-26	1-26	A-1	20.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	5H	4H	本发明
1-27	1-27	A-1	5.0	B-1	20.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	4H	本发明
1-28	1-28	A-2	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	3H	本发明
1-29	1-29	A-3	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	3H	本发明
1-30	1-30	A-4	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	3H	本发明
1-31	1-31	A-5	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	无	○	4H	3H	本发明
1-32	1-32	A-1	5.0	B-2	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-33	1-33	A-1	5.0	B-3	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-34	1-34	A-1	5.0	B-4	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-35	1-35	A-1	5.0	B-5	5.0	80.0	20.0	5.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-36	1-36	A-1	5.0	B-6	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-37	1-37	A-1	5.0	B-7	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	4H	4H	本发明
1-38	1-38	A-1	5.0	—	0.0	80.0	15.0	0.0	无	×	2H	F以下	比较例
1-39	1-39	A-1	5.0	B-8	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明
1-40	1-40	A-1	5.0	B-9	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明

[0284]

[表 3]

表 III

热 固 化 性 组 合 物 No.	热 固 化 膜 No.	封 端 异 氰 酸 酯 (A)		具 有 可 形 成 氢 键 的 官 能 团 的 化 合 物 (B)		含 有 (甲 基) 丙 烯 酰 基 的 单 体 (C) (全 部 100 质 量 份)			光 聚 合 引 发 剂 的 有 无	评 价			备 注
		种 类	[质 量 份]	种 类	[质 量 份]	C-1 [质 量 份]	C-2 [质 量 份]	C-3 [质 量 份]		高 温 保 存 稳 定 性	铅 笔 硬 度 (常 温)	铅 笔 硬 度 (高 温 高 湿 处 理 后)	
1-41	1-41	A-1	5.0	B-10	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明
1-42	1-42	A-1	5.0	B-11	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明
1-43	1-43	A-1	5.0	B-12	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明
1-44	1-44	A-1	5.0	B-13	5.0	80.0	20.0	0.0	无	◎	5H	5H	本发明
1-45	1-45	A-6	15.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	有	○	H	F以下	比较例
1-46	1-46	-	0.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	○	H	F以下	比较例
1-47	1-47	A-1	5.0	-	0.0	80.0	20.0	0.0	有	×	4H	H	比较例
1-48	1-48	A-1	22.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	×	5H	H	比较例
1-49	1-49	A-1	5.0	B-1	22.0	80.0	20.0	0.0	有	×	3H	F以下	比较例
1-50	1-50	A-1	1.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	4H	4H	本发明
1-51	1-51	A-1	5.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	5H	5H	本发明
1-52	1-52	A-1	10.0	B-1	5.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	6H	6H	本发明
1-53	1-53	A-1	5.0	B-1	1.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	4H	4H	本发明
1-54	1-54	A-1	5.0	B-1	10.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	4H	4H	本发明
1-55	1-55	A-1	5.0	B-1	11.0	80.0	20.0	0.0	有	○	5H	5H	本发明
1-56	1-56	A-1	5.0	B-8	5.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	6H	6H	本发明
1-57	1-57	A-1	5.0	B-10	5.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	6H	6H	本发明
1-58	1-58	A-1	5.0	B-12	5.0	80.0	20.0	0.0	有	◎	6H	6H	本发明

[0285] 由表I~III中所示的结果可知,本发明的范围内的化合物是高温保存时的保存性、热固化性、及高温高湿下的热固化性优异的材料。另外可知,相对于含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)100质量份,使具有可形成氢键的官能团的化合物(B)为1~10质量份、或使封端异氰酸酯(A)为1~10质量份的热固化性组合物的墨保存性更为优异。

[0286] 另外可知,在具有可形成氢键的官能团的化合物(B)为含有(甲基)丙烯酰基的单体(的情况下,墨保存性及铅笔硬度优异。

[0287] 进而可知,使用光聚合引发剂并且光照射的热固化性组合物的铅笔硬度优异。

- [0288] 《实施例2》
- [0289] [喷墨墨的制备]
- [0290] <黄色颜料分散体的制备>
- [0291] 将下述分散剂1及分散剂2与分散介质放入不锈钢烧杯中,在65℃的热板上一边加热一边加热搅拌溶解1小时,冷却到室温后,向其中加入下述颜料,与直径0.5mm的氧化锆珠200g一起放入玻璃瓶中塞上塞子。将其用油漆振动器进行分散处理直至成为所期望的粒径后,将氧化锆珠除去。
- [0292] 分散剂1:EFKA7701 (BASF公司制造) 5.6质量份
- [0293] 分散剂2:Solsperser22000 (日本ルーブリゾール公司制造)
- [0294] 0.4质量份
- [0295] 分散介质:二丙二醇二丙烯酸酯(含有0.2%UV-10)
- [0296] 80.6质量份
- [0297] 颜料:PY185 (BASF公司制造、パリオトールイエローD1155)
- [0298] 13.4质量份
- [0299] <青色颜料分散体的制备>
- [0300] 在上述黄色颜料分散体的制备中,如下述所示改变分散剂、分散介质及颜料,除此以外同样地制备。
- [0301] 分散剂:EFKA7701 (BASF公司制造) 7质量份
- [0302] 分散介质:二丙二醇二丙烯酸酯(含有0.2%UV-10) 70质量份
- [0303] 颜料:PB15:4 (大日精化制造、クロモファインブルー6332JC)
- [0304] 23质量份
- [0305] <胶凝剂>
- [0306] 作为胶凝剂,使用下述所示的胶凝剂。
- [0307] D-1:二硬脂基酮
- [0308] D-2:山嵛酸山嵛酯
- [0309] <光聚合引发剂>
- [0310] 使用实施例1中记载的TPO和ITX。
- [0311] <封端异氰酸酯(A)>
- [0312] 使用实施例1中记载的A-1~A-6。
- [0313] <具有可与封端异氰酸酯形成氢键的官能团的化合物(B)>
- [0314] 使用实施例1中记载的B-1~B-13。
- [0315] <不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)>
- [0316] 使用上述的C-1~C-3。
- [0317] [热固化性喷墨墨的制备]
- [0318] 按照以下所示的组成,分别将热固化性喷墨墨配合,将其用溶解器来进行搅拌而制备,采用ADVATEC公司制特氟隆(注册商标)3μm膜滤器进行过滤,制备热固化性喷墨墨2-1~2-68。
- [0319] 《热固化性喷墨墨2-1~2-41的制备》
- [0320] 使封端异氰酸酯(A)、具有可形成氢键的官能团的化合物(B)、不具有可与封端异

氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)合计为组合物整体的93.0质量份。对于其添加量比,示于表IV及V。进一步含有下述成分。

[0321] • 黄色颜料分散体:1.0质量%

[0322] • 青色颜料分散体:2.0质量%

[0323] • 光聚合引发剂:TPO:1.0质量%

[0324] • 光聚合引发剂:ITX:3.0质量%

[0325] 《热固化性喷墨墨2-42~2-56的制备》

[0326] 使封端异氰酸酯(A)、具有可形成氢键的官能团的化合物(B)、不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)合计为组合物整体的90.0质量份。对于其添加量比,示于表V及VI。进一步含有下述成分。

[0327] • 黄色颜料分散体:1.0质量%

[0328] • 青色颜料分散体:2.0质量%

[0329] • 胶凝剂D-1:2.0质量%

[0330] • 胶凝剂D-2:1.0质量%

[0331] • 光聚合引发剂:TPO:1.0质量%

[0332] • 光聚合引发剂:ITX:3.0质量%

[0333] 《热固化性喷墨墨2-57~2-62的制备》

[0334] 使封端异氰酸酯(A)、具有可形成氢键的官能团的化合物(B)、不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)合计为组合物整体的97.0质量份。对于其添加量比,示于表VI。进一步含有下述成分。

[0335] • 黄色颜料分散体:1.0质量%

[0336] • 青色颜料分散体:2.0质量%

[0337] 《热固化性喷墨墨2-63~2-68的制备》

[0338] 使封端异氰酸酯(A)、具有可形成氢键的官能团的化合物(B)、不具有可与封端异氰酸酯反应的官能团的含有(甲基)丙烯酰基的单体(C)合计为组合物整体的94.0质量份。对于其添加量比,示于表VI。进一步含有下述成分。

[0339] • 黄色颜料分散体:1.0质量%

[0340] • 青色颜料分散体:2.0质量%

[0341] • 胶凝剂D-1:2.0质量%

[0342] • 胶凝剂D-2:1.0质量%

[0343] (粘度及凝胶相变温度的测定)

[0344] 对于制备的热固化性喷墨墨的各个,采用Physica MCR301(Anton Paar公司制造)在剪切速率1000(1/s)下测定各墨的80℃粘度及凝胶相变温度。

[0345] 其中,凝胶相变温度表示在以降温速度0.1℃/s、应变5%、角频率10弧度/s、降温速度0.1℃/s使温度变化而得到的粘弹性曲线中复数粘度系数(複素粘性率)成为1Pa·s以上的温度。

[0346] 本发明的加入胶凝剂的墨的25℃下的粘度均为 $1\sim 1\times 10^4$ Pa·s,相对于此,没有加入胶凝剂的墨均不到1Pa·s。

[0347] 另外,本发明的加入胶凝剂的墨的凝胶相变温度均为40~100℃的温度,但就没有

加入胶凝剂的墨而言,没有发现凝胶相变现象。

[0348] <利用热固化性喷墨墨的图案形成>

[0349] 将制备的各热固化性喷墨墨装填到具有具备压电型喷墨喷嘴的喷墨记录头的喷墨记录装置。使用该装置,在印刷配线板用覆铜层叠板上(FR-4厚1.6mm、大小150mm×95mm)进行图案形成。

[0350] 墨供给系统由墨罐、墨流路、喷墨记录头跟前的子墨罐、带有金属过滤器的配管、压电头组成。从墨罐到头部分,将墨加热到90℃。在压电头中也内置加热器,将记录头内的墨温度加热到90℃。就压电头而言,以喷嘴直径22μm将喷嘴分辨率360dpi的头交错配置,形成720dpi的喷嘴列。

[0351] 使用该喷墨装置,施加电压以使得成为液滴量为6.0p1的点,在基板上打印20mm×50mm的实心图案与线&间隙为100μm的梳型图案,以使得各自的厚度成为20μm后,用Phoseon Technology公司制LED灯(395nm、8W/cm²、水冷单元)照射以使得成为500mJ/cm²,使墨层临时固化。然后,投入到设定为150℃的烘箱中60分钟,进行主固化,得到打印样品。

[0352] 《评价》

[0353] 对于上述制作的喷墨墨和形成的涂膜,分别与实施例1中所示的评价方法同样地评价喷墨墨的保存性和形成的涂膜的铅笔硬度。

[0354] 将以上的结果示于表IV~VI中。

[0355]

[表 4]

表 IV

热固化性 喷墨墨 No.	图案 No.	封端异氰酸酯 (A)		具有可形成氢键 的官能团的化合 物(B)		含有(甲基)丙烯酸基 的单体(C) (全部 100 质量份)			光聚合 引发剂 的有无	脱模剂 的有无	评价			备注
		种类	[质量份]	种类	[质量份]	C-1 [质量份]	C-2 [质量份]	C-3 [质量份]			高温 保存 稳定性	铅笔 硬度 (常温)	铅笔硬度 (高温高湿 处理后)	
2-1	2-1	A-2	100.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	5H	3H	比较例
2-2	2-2	A-2	15.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	3H	H	比较例
2-3	2-3	A-6	15.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	F以下	F以下	比较例
2-4	2-4	-	0.0	B-8	15.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	F以下	F以下	比较例
2-5	2-5	A-3	15.0	B-8	40.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	3H	F以下	比较例
2-6	2-6	A-2	25.0	B-8	16.7	70.0	30.0	0.0	有	无	x	4H	H	比较例
2-7	2-7	-	0.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	F以下	F以下	比较例
2-8	2-8	A-1	5.0	-	0.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	3H	H	比较例
2-9	2-9	A-1	22.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	4H	H	比较例
2-10	2-10	A-1	5.0	B-1	22.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	2H	F以下	比较例
2-11	2-11	A-1	22.0	B-1	22.0	70.0	30.0	0.0	有	无	x	3H	F以下	比较例
2-12	2-12	A-1	0.1	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	3H	3H	本发明
2-13	2-13	A-1	5.0	B-1	0.1	70.0	30.0	0.0	有	无	○	3H	3H	本发明
2-14	2-14	A-1	1.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	3H	3H	本发明
2-15	2-15	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-16	2-16	A-1	10.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-17	2-17	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	5H	4H	本发明
2-18	2-18	A-1	15.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	5H	4H	本发明
2-19	2-19	A-1	5.0	B-1	1.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	3H	3H	本发明
2-20	2-20	A-1	5.0	B-1	10.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	3H	3H	本发明
2-21	2-21	A-1	5.0	B-1	11.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	3H	本发明
2-22	2-22	A-1	5.0	B-1	15.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	3H	本发明
2-23	2-23	A-1	20.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	5H	4H	本发明
2-24	2-24	A-1	5.0	B-1	20.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	4H	本发明
2-25	2-25	A-2	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	3H	本发明

[0356]

[表 5]

表 V

热 固化性 喷墨墨 No.	图 案 No.	封端异氰酸酯 (A)		具有可形成氢键 的官能团的化合 物(B)		含有(甲基)丙烯酸基 的单体(C) (全部 100 质量份)			光聚合 引发剂 的有无	脱溶剂 的有无	评价			备 注
		种类	[质量份]	种类	[质量份]	C-1 [质量份]	C-2 [质量份]	C-3 [质量份]			高温 保存 稳定性	铅笔 硬度 (常温)	铅笔 硬度 (高温高湿 处理后)	
2-26	2-26	A-3	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	3H	本发明
2-27	2-27	A-4	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	3H	本发明
2-28	2-28	A-5	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	○	4H	3H	本发明
2-29	2-29	A-1	5.0	B-2	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-30	2-30	A-1	5.0	B-3	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-31	2-31	A-1	5.0	B-4	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-32	2-32	A-1	5.0	B-5	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-33	2-33	A-1	5.0	B-6	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-34	2-34	A-1	5.0	B-7	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	4H	4H	本发明
2-35	2-35	A-1	5.0	—	0.0	70.0	25.0	5.0	有	无	×	2H	F以下	比较例
2-36	2-36	A-1	5.0	B-8	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-37	2-37	A-1	5.0	B-9	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-38	2-38	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-39	2-39	A-1	5.0	B-11	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-40	2-40	A-1	5.0	B-12	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-41	2-41	A-1	5.0	B-13	5.0	70.0	30.0	0.0	有	无	◎	5H	5H	本发明
2-42	2-42	A-6	15.0	—	0.0	70.0	30.0	0.0	有	有	○	H	F以下	比较例
2-43	2-43	—	0.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	○	H	F以下	比较例
2-44	2-44	A-1	5.0	—	0.0	70.0	30.0	0.0	有	有	×	4H	H	比较例
2-45	2-45	A-1	22.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	×	5H	H	比较例
2-46	2-46	A-1	5.0	B-1	22.0	70.0	30.0	0.0	有	有	×	3H	F以下	比较例
2-47	2-47	A-1	1.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	4H	4H	本发明
2-48	2-48	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	5H	5H	本发明
2-49	2-49	A-1	10.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本发明
2-50	2-50	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	5H	本发明

[0357]

[表 6]

表 VI

热 固化性 喷墨墨 No.	图 案 No.	封端异氰酸酯 (A)		具有可形成氢键 的官能团的化合 物(B)		含有(甲基)丙烯酸基 的单体(C) (全部 100 质量份)			光聚合 引发剂 的有无	胶凝剂 的有无	评价			备注
		种类	[质量份]	种类	[质量份]	C-1 [质量份]	C-2 [质量份]	C-3 [质量份]			高温 保存 稳定性	铅笔 硬度 (常温)	铅笔硬度 (高温高湿 处理后)	
2-51	2-51	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	5H	本发明
2-52	2-52	A-1	5.0	B-1	1.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	4H	4H	本发明
2-53	2-53	A-1	5.0	B-1	10.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	4H	4H	本发明
2-54	2-54	A-1	5.0	B-8	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本发明
2-55	2-55	A-1	5.0	B-9	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本发明
2-56	2-56	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	有	有	◎	6H	6H	本发明
2-57	2-57	A-1	5.0	—	0.0	70.0	30.0	0.0	无	无	×	2H	F以下	比较例
2-58	2-58	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	无	无	◎	3H	3H	本发明
2-59	2-59	A-1	5.0	B-8	5.0	70.0	30.0	0.0	无	无	◎	4H	4H	本发明
2-60	2-60	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	无	无	◎	4H	4H	本发明
2-61	2-61	A-1	5.0	B-12	5.0	70.0	30.0	0.0	无	无	◎	4H	4H	本发明
2-62	2-62	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	无	无	○	4H	3H	本发明
2-63	2-63	A-1	5.0	—	0.0	70.0	30.0	0.0	无	有	×	2H	H	比较例
2-64	2-64	A-1	5.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	无	有	◎	4H	4H	本发明
2-65	2-65	A-1	5.0	B-9	5.0	70.0	30.0	0.0	无	有	◎	5H	5H	本发明
2-66	2-66	A-1	5.0	B-10	5.0	70.0	30.0	0.0	无	有	◎	5H	5H	本发明
2-67	2-67	A-1	5.0	B-13	5.0	70.0	30.0	0.0	无	有	◎	5H	5H	本发明
2-68	2-68	A-1	11.0	B-1	5.0	70.0	30.0	0.0	无	有	◎	5H	4H	本发明

[0358] 由表IV~VI中所示的结果可知,本发明的热固化性喷墨墨是保存稳定性和热及光固化性优异的材料。另外可知,相对于含有(甲基)丙烯酸基的单体(C) 100质量份,使具有可形成氢键的官能团的化合物(B)为1~10质量份、或使封端异氰酸酯(A)为1~10质量份的组合物的墨保存性更优异。

[0359] 另外可知,在具有可形成氢键的官能团的化合物(B)为特定的官能团的情况下,墨保存性更优异。推测这是由于,是在封端异氰酸酯的封端部位容易形成氢键的结构。

[0360] 另外可知,通过在本发明的热及光固化性组合合物中添加胶凝剂,墨保存性及热固

化性进一步改善。

[0361] 产业上的可利用性

[0362] 本发明的热固化性组合物的高温下的保存稳定性和高温高湿下的固化膜表面的热固化性优异,能够优选应用于热固化性喷墨墨。