



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110072950 B

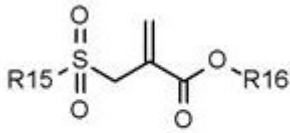
(45) 授权公告日 2022.02.11

-
- (21) 申请号 201780069878.2
(22) 申请日 2017.11.07
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110072950 A
(43) 申请公布日 2019.07.30
(30) 优先权数据
 16198093.3 2016.11.10 EP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.05.10
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2017/078406 2017.11.07
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/087059 EN 2018.05.17
(73) 专利权人 爱克发一格法特公司
 地址 比利时莫策尔
 专利权人 伊莱卓聚合物有限公司
(72) 发明人 J.洛库菲尔 R.托夫斯 M.索瓦格
- (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 代理人 徐晶 周齐宏
(51) Int.Cl.
 G09D 11/101 (2006.01)
 B41M 5/00 (2006.01)
 G09D 11/322 (2006.01)
 G09D 11/38 (2006.01)
 H05K 1/00 (2006.01)
(56) 对比文件
 US 2015159032 A1, 2015.06.11
 CN 102153906 A, 2011.08.17
 CN 104755567 A, 2015.07.01
 US 2013050369 A1, 2013.02.28
 JP 4619832 B2, 2011.01.26
 CN 1695407 A, 2005.11.09
 审查员 张迪
-
- (54) 发明名称
 用于制造印刷电路板的阻焊喷墨油墨
(57) 摘要
 本发明提供了一种在印刷电路板的制造中产生阻焊层的喷墨方法。通过使用含有至少一种光引发剂、至少一种可自由基聚合化合物和至少一种烯丙基砜化合物作为粘附促进剂的阻焊喷墨油墨,可产生在保持优异的物理性质的同时承受焊接工艺过程中的高热应力的的高质量阻焊层。
-
- 权利要求书1页 说明书19页

1. 一种制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:

- 向含有导电图案的介电基材喷射可辐射固化的阻焊喷墨油墨;和
- 固化喷射的阻焊喷墨剂;

其特征在于,所述阻焊喷墨油墨包含光引发剂、可自由基聚合化合物和根据式II的粘附促进剂,



式 II

其中

R15选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基,

R16选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中R16表示在脂族链中任选被氧或氮原子取代的取代或未取代的烷基。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中相对于所述阻焊喷墨油墨的总重量,所述粘附促进剂的量为0.5至20wt%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可自由基聚合化合物选自新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和丙烯酸2-(乙烷基乙氧基)乙酯。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可辐射固化的阻焊喷墨油墨进一步包含青色、黄色或绿色颜料。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中固化使用UV辐射进行。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固化使用UV LED辐射进行。

8. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括加热步骤。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述加热步骤在80°C和250°C之间的温度下进行。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述导电图案为铜图案。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电子装置为印刷电路板。

用于制造印刷电路板的阻焊喷墨油墨

[0001] 发明技术领域

[0002] 本发明涉及阻焊喷墨油墨和制造印刷电路板的喷墨方法。

[0003] 发明背景技术

[0004] 人们已提出喷墨印刷方法来进一步改进印刷电路板 (PCB) 的制造工艺。

[0005] 喷墨印刷方法和喷墨油墨已在例如EP-A 2725075 (Agfa) 中公开用于图例印刷及在例如EP-A 2809735 (Agfa) 和EP-A 3000853 (Agfa) 中公开用于在铜表面上施加光致抗蚀剂。

[0006] 通过降低复杂性并使浪费最小化, 这样的喷墨印刷方法使得PCB的制造更具成本效益。

[0007] 另外, 对于施加阻焊层 (solder mask), 喷墨印刷方法已在例如EP-A 1543704 (Avecia) 和EP-A 1624001 (Taiyo Ink Manufacturing) 中公开。

[0008] 阻焊层是永久性的保护层, 它在PCB的制造、组装和最终使用过程中起着诸多作用。阻焊层的主要目的之一是在组装工艺过程中保护电路使之不与焊料相互作用。然而, 阻焊层的作用并不仅仅限于焊接操作, 因为它还有助于保护层压板、孔和迹线使之不会在PCB的使用寿命期间聚集污染物和降解。阻焊层还充当PCB的元件和迹线之间具有已知介电性质的绝缘体。

[0009] 可UV固化油墨对于阻焊油墨的设计是优选的, 因为它们允许高的交联度, 从而产生优异的耐化学性和机械性能。然而, 在保持所有物理性质的同时与高温焊接工艺的相容性尤其具有挑战性。

[0010] EP-A 1513704中公开的阻焊喷墨油墨包含粘附促进剂, 其优选为含有酸的(甲基)丙烯酸酯, 例如丙烯酸2-羧乙酯。

[0011] 在EP-A 1624001中, 阻焊喷墨油墨包含具有(甲基)丙烯酰基和热固性官能团的单体, 其中所述热固性官能团选自羟基、羧基、异氰酸酯基、氨基、亚氨基、环氧基、氧杂环丁烷基、巯基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基和噁唑啉基。

[0012] 仍然需要设计能够承受PCB制造中焊接工艺过程中的高热应力的阻焊喷墨油墨。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明的一个目的在于提供一种制造PCB的方法, 其中可产生高质量的阻焊层, 特别是在保持优异的物理性质的同时承受焊接工艺过程中的高热应力的阻焊层。

[0015] 本发明的此目的通过根据权利要求1的喷墨方法实现。

[0016] 根据下文的描述, 本发明的其他目的将变得显而易见。

[0017] 发明详述

[0018] 定义

[0019] 在例如单官能可聚合化合物中的术语“单官能”是指可聚合化合物包括一个可聚合基团。

[0020] 在例如双官能可聚合化合物中的术语“双官能”是指可聚合化合物包括两个可聚合基团。

[0021] 在例如多官能可聚合化合物中的术语“多官能”是指可聚合化合物包括多于两个可聚合基团。

[0022] 术语“烷基”是指烷基中每个碳原子数可能的所有变体,即甲基;乙基;对于三个碳原子:正丙基和异丙基;对于四个碳原子:正丁基、异丁基和叔丁基;对于五个碳原子:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和2-甲基丁基等。

[0023] 除非另有说明,否则取代或未取代的烷基优选为 C_1-C_6 -烷基。

[0024] 除非另有说明,否则取代或未取代的烯基优选为 C_2-C_6 -烯基。

[0025] 除非另有说明,否则取代或未取代的炔基优选为 C_2-C_6 -炔基。

[0026] 除非另有说明,否则取代或未取代的芳烷基优选为包括一个、两个、三个或更多个 C_1-C_6 -烷基的苯基或萘基。

[0027] 除非另有说明,否则取代或未取代的烷芳基优选为包括苯基或萘基的 C_7-C_{20} -烷基。

[0028] 除非另有说明,否则取代或未取代的芳基优选为苯基或萘基。

[0029] 除非另有说明,否则取代或未取代的杂芳基优选为被一个、两个或三个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合代替的五元或六元环。

[0030] 在例如取代的烷基中,术语“取代的”是指烷基可以被除了通常存在于这种基团中的原子即碳和氢之外的其他原子取代。例如,取代的烷基可包括卤素原子或硫醇基。未取代的烷基仅包含碳和氢原子。

[0031] 除非另有说明,否则取代的烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的芳烷基、取代的烷芳基、取代的芳基和取代的杂芳基优选被一个或多个选自以下的成分取代:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、酯、酰胺、醚、硫醚、酮、醛、亚砷、砷、磺酸酯、磺酰胺、-Cl、-Br、-I、-OH、-SH、-CN和- NO_2 。

[0032] 电子装置的制造

[0033] 根据本发明的制造电子装置的方法包括以下步骤:

[0034] - 在含有导电图案的介电基材上喷射如下所述的可辐射固化的阻焊喷墨油墨;和

[0035] - 固化喷射的阻焊喷墨油墨。

[0036] 电子装置优选为印刷电路板。

[0037] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可通过将油墨暴露于光化辐射如电子束或紫外(UV)辐射来固化。

[0038] 优选地,可辐射固化的喷墨油墨通过UV辐射来固化,更优选使用UV LED固化。

[0039] 所述方法优选包括热处理。热处理优选在固化步骤之后进行。

[0040] 在一个优选的实施方案中,热处理在 $80^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 的温度下进行。温度优选不低于 $100^{\circ}C$,更优选不低于 $120^{\circ}C$ 。为了防止阻焊层的炭化,温度优选不高于 $200^{\circ}C$,更优选不高于 $160^{\circ}C$ 。

[0041] 热处理通常进行15至90分钟之间。

[0042] 热处理的目的在于进一步提高阻焊层的聚合度。

[0043] 热处理过程中这种进一步的聚合可通过向阻焊喷墨油墨中添加将促进聚合物热固化的自由基引发剂如过氧化物和偶氮化合物来加速。

[0044] 电子装置的介电基材可以是任何不导电的材料。基材通常为纸/树脂复合物或树

脂/玻璃纤维复合物、陶瓷基材、聚酯或聚酰亚胺。

[0045] 导电图案通常由传统上用于制备电子装置的任何金属或合金制成，如金、银、钯、镍/金、镍、锡、锡/铅、铝、锡/铝和铜。导电图案优选由铜制成。

[0046] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨

[0047] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨包含至少一种光引发剂、至少一种可自由基聚合化合物和至少一种如下所公开的粘附促进剂。

[0048] 阻焊喷墨油墨可通过电子束固化，但优选通过UV光固化，更优选通过来自UV LED的UV光固化。因此，阻焊喷墨油墨优选是可UV固化的喷墨油墨。

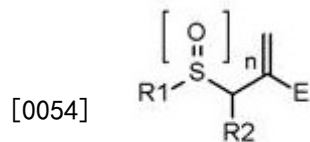
[0049] 为了可靠的工业喷墨印刷，可辐射固化喷墨油墨的粘度在45°C下优选不超过20mPa.s，更优选在45°C下为1-18mPa.s，最优选在45°C下为4-14mPa.s。

[0050] 为了良好的图像质量和粘附，可辐射固化喷墨油墨的表面张力优选在25°C下在18至70mN/m的范围内，更优选在25°C下在20至40mN/m的范围内。

[0051] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可进一步包含其他可聚合化合物、着色剂、聚合分散剂、聚合抑制剂或表面活性剂。可辐射固化的阻焊喷墨油墨还可包含阻燃剂。

[0052] 粘附促进剂

[0053] 根据本发明的粘附促进剂具有根据式I的结构，



式 I

[0055] 其中

[0056] n表示0至2的整数，

[0057] R2选自氢、取代或未取代的烷基和取代或未取代的芳基，

[0058] E选自COR10和腈，

[0059] R10选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基、取代或未取代的芳基或杂芳基、OR11和NR12R13，

[0060] R11、R12和R13独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基，

[0061] R12和R13可表示形成5至8元环的必要原子；

[0062] 如果n = 0，则

[0063] R1选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基、取代或未取代的芳基或杂芳基、R3C=O、R4C=S和R5SO₂，

[0064] R3和R4独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基、取代或未取代的芳基或杂芳基、OR6、NR7R8和SR9，

[0065] R5、R6和R9独立地选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基，

[0066] R7和R8独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基、取代或未取代的芳基或杂芳基，

[0067] R7和R8可表示形成5至8元环的必要原子；

[0068] 如果 $n = 1$ 或 2 ，则

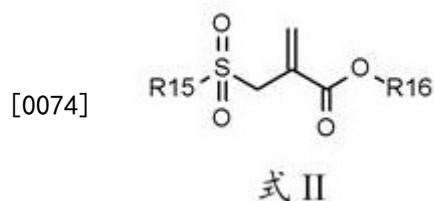
[0069] R1选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基。

[0070] 在一个优选的实施方案中，R2表示氢。

[0071] 在一个进一步优选的实施方案中，E表示COOR14，其中R14选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基、取代或未取代的芳基或杂芳基和在脂族链中任选被氧或氮原子、特别优选氧原子取代的取代或未取代的烷基。

[0072] 在一个进一步优选的实施方案中， n 表示 2 。

[0073] 在一个甚至更优选的实施方案中，粘附促进剂具有根据式II的化学结构，



[0075] 其中

[0076] R15选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基，

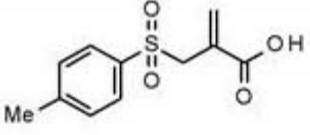
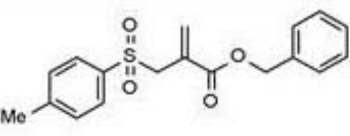
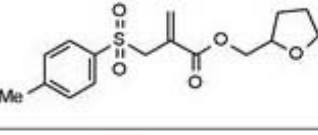
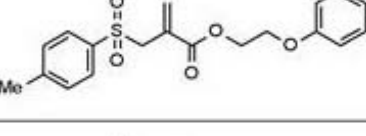
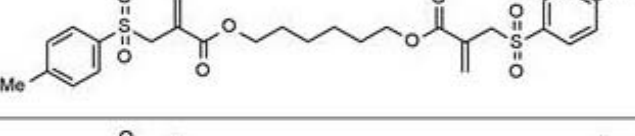
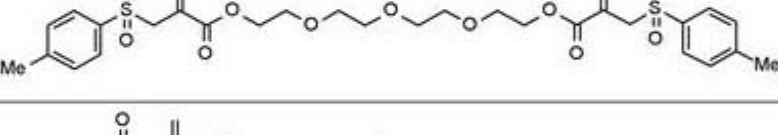
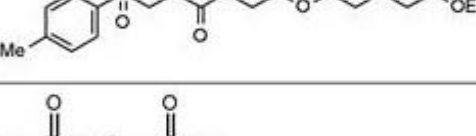
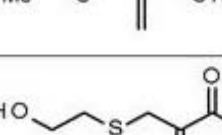
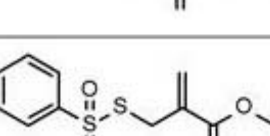
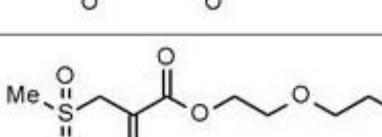

[0077] R16选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷芳基和取代或未取代的芳基或杂芳基。

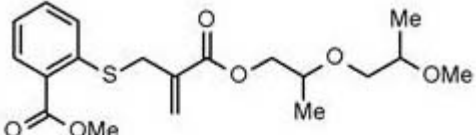
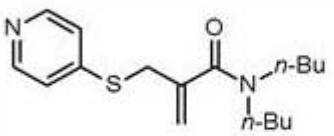
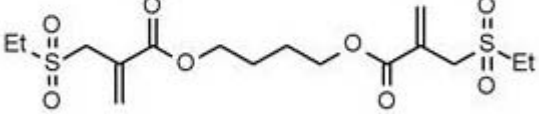
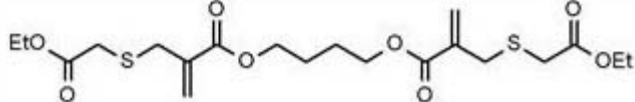
[0078] 在最优选的实施方案中，R16表示在脂族链中任选被氧或氮原子、特别优选氧原子取代的取代或未取代的烷基。

[0079] 表1中给出了根据本发明的粘附促进剂的典型实例，但不限于此。

[0080] 表1

[0081]

	ADH-01
	ADH-02
	ADH-03
	ADH-04
	ADH-05
	ADH-06
	ADH-07
	ADH-08
	ADH-09
	ADH-10
	ADH-11

		ADH-12
[0082]		ADH-13
		ADH-14
		ADH-15

[0083] 除了上述粘附促进剂之外,可辐射固化的阻焊喷墨油墨还可包含其他粘附促进剂,例如W02004/028225中公开的那些。

[0084] 相对于喷墨油墨的总重量,可辐射固化的阻焊喷墨油墨中的粘附促进剂的量优选为0.5至20wt%,更优选为1至15wt%,最优选为2.5至10wt%。

[0085] 可自由基聚合化合物

[0086] 可自由基聚合化合物可以是单体、低聚物和/或预聚物。

[0087] 这些单体、低聚物和/或预聚物可具有不同程度的官能度。可以使用包括单官能、二官能、三官能和更高官能度的单体、低聚物和/或预聚物的组合的混合物。可辐射固化喷墨油墨的粘度可以通过改变单体和低聚物之间的比率来调节。

[0088] 在一个优选的实施方案中,单体、低聚物或聚合物包含至少一个丙烯酸酯基作为可聚合基团。

[0089] 优选的单体和低聚物为EP-A 1911814的段落[0106]至[0115]中列出的那些。

[0090] 在一个优选的实施方案中,可辐射固化喷墨油墨包含含有乙烯基醚基和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基的单体。这样的单体公开在EP-A 2848659的[0099]至[0104]段中。一种含有乙烯基醚基和丙烯酸酯基的特别优选的单体为丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯。

[0091] 在一个特别优选的实施方案中,可辐射固化的阻焊喷墨油墨包含选自新戊二醇羧基新戊酸酯二丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯的可自由基聚合化合物。

[0092] 着色剂

[0093] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可以是基本上无色的喷墨油墨,但优选该喷墨油墨包含至少一种着色剂。

[0094] 阻焊喷墨油墨中的着色剂可以是颜料或染料,但优选颜料。

[0095] 有色颜料可选自HERBST,Willy等人在Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 第3版. Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769中公开的那些。

[0096] 合适的颜料公开在WO2008/074548的[0128]至[0138]段中。

[0097] 喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小以允许油墨自由流过喷墨印刷装置,特别是在喷射喷嘴处。还希望使用小颗粒来获得最大的颜色强度并减缓沉降。最优选地,平均颜料粒度不大于150nm。颜料颗粒的平均粒度优选基于动态光散射原理用Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus确定。

[0098] 在PCB中,阻焊层通常具有蓝色或绿色。蓝色颜料优选为酞菁系列之一。蓝色颜料的实例有C.I. 颜料蓝1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、24和60。

[0099] 绿色颜料通常为蓝色和黄色或橙色颜料的混合物或者可以是绿色颜料本身,如卤化酞菁,例如溴化酞菁铜或溴化酞菁镍。

[0100] 在一个优选的实施方案中,基于可辐射固化喷墨油墨的总重量,着色剂以0.2至6.0wt%、更优选0.5至2.5wt%的量存在。

[0101] 聚合分散剂

[0102] 如果可辐射固化的阻焊喷墨油墨中的着色剂为颜料,则可辐射固化喷墨剂优选包含分散剂,更优选聚合分散剂,用于分散颜料。

[0103] 合适的聚合分散剂是两种单体的共聚物,但它们可包含三种、四种、五种或甚至更多种单体。聚合分散剂的性质取决于单体的性质和它们在聚合物中的分布。共聚分散剂优选具有以下聚合物组成:

[0104] ·统计学上聚合的单体(例如单体A和B聚合成ABBAABAB);

[0105] ·交替聚合的单体(例如单体A和B聚合成ABABABAB);

[0106] ·梯度(锥形)聚合的单体(例如单体A和B聚合成AAABAABBABBB);

[0107] ·嵌段共聚物(例如单体A和B聚合成AAAAABBBBB),其中每个嵌段的嵌段长度(2、3、4、5或甚至更多)对于聚合分散剂的分散能力是重要的;

[0108] ·接枝共聚物(接枝共聚物由聚合物主链和附接在主链上的聚合物侧链组成);和

[0109] ·这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0110] 合适的聚合分散剂列于EP-A 1911814的“分散剂”章节,更具体地[0064]至[0070]和[0074]至[0077]。

[0111] 聚合分散剂的商品实例如下:

[0112] ·DISPERBYK™分散剂,可从BYK CHEMIE GMBH获得;

[0113] ·SOLSPERSE™分散剂,可从NOVEON获得;

[0114] ·来自EVONIK的TEGO™ DISPERS™分散剂;

[0115] ·来自MÜNZING CHEMIE的EDAPLAN™分散剂;

[0116] ·来自LYONDELL的ETHACRYL™分散剂;

[0117] ·来自ISP的GANEX™分散剂;

[0118] ·来自CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC的DISPEX™和EFKA™分散剂;

[0119] ·来自DEUCHEM的DISPONER™分散剂;和

[0120] ·来自JOHNSON POLYMER的JONCRYL™分散剂。

[0121] 光引发剂和光引发系统

[0122] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨优选包含至少一种光引发剂,但可包含含有多种光引发剂和/或共引发剂的光引发体系。

[0123] 可辐射固化喷墨剂中的光引发剂优选为自由基引发剂,更具体地为Norrish I型引发剂或Norrish II型引发剂。自由基光引发剂是这样的化合物,当暴露于光化辐射时通过形成自由基引发单体和低聚物的聚合。Norrish I型引发剂是在激发后裂解的引发剂,立即产生引发自由基。Norrish II型引发剂是这样的光引发剂,其通过光化辐射活化并通过从第二化合物夺取氢来形成自由基,第二化合物变为实际引发自由基。该第二化合物称为聚合增效剂或共引发剂。I型和II型光引发剂均可单独或组合用于本发明。

[0124] 合适的光引发剂公开于CRIVELLO, J.V.等人的Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization,第2版,由BRADLEY, G.编辑,伦敦,英国:John Wiley and Sons Ltd,1998,287-294页。

[0125] 光引发剂的具体实例可包括但不限于以下化合物或其组合:二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮诸如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮、苄基二甲基缩酮、双(2,6-二甲苯基甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、2,4,6-三甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0126] 合适的商品光引发剂包括IrgacureTM 184、IrgacureTM 500、IrgacureTM 369、IrgacureTM 1700、IrgacureTM 651、IrgacureTM 819、IrgacureTM 1000、IrgacureTM 1300、IrgacureTM 1870、DarocurTM 1173、DarocurTM 2959、DarocurTM 4265和DarocurTM ITX,得自CIBA SPECIALTY CHEMICALS;LucerinTM TPO,得自BASF AG;EsacureTM KT046、EsacureTM KIP150、EsacureTM KT37和EsacureTM EDB,得自LAMBERTI;H-NuTM 470和H-NUTM 470X,得自SPECTRA GROUP Ltd.。

[0127] 光引发剂可以是所谓的扩散受阻光引发剂。扩散受阻光引发剂是这样的光引发剂,其在固化油墨层中表现出比单官能光引发剂诸如二苯甲酮低得多的迁移率。可以使用几种方法来降低光引发剂的迁移率。一种方法是增加光引发剂的分子量,以便降低扩散速度,例如聚合光引发剂。另一种方法是增加其反应性,以便将其构建到聚合网络中,例如多官能光引发剂(具有2、3或更多个光引发基团)和可聚合的光引发剂。

[0128] 用于可辐射固化喷墨剂的扩散受阻光引发剂优选选自非聚合多官能光引发剂、低聚或聚合光引发剂和可聚合光引发剂。最优选地,扩散受阻光引发剂是可聚合引发剂或聚合光引发剂。

[0129] 一种优选的扩散受阻光引发剂含有衍生自Norrish I型光引发剂的一种或多种光引发官能团,所述Norrish I型光引发剂选自安息香醚、苯偶姻缩酮、 α,α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基氧化膦、酰基硫化膦、 α -卤代酮、 α -卤代砜和苯基乙醛酸酯。

[0130] 一种优选的扩散受阻光引发剂含有衍生自选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和葱醌的Norrish II型引发剂的一种或多种光引发官能团。

[0131] 合适的扩散受阻光引发剂还有公开在EP-A 2065362关于双官能和多官能的光引发剂的[0074]和[0075]段、关于聚合光引发剂的[0077]至[0080]段以及关于可聚合光引发剂的[0081]至[0083]段中的那些。

[0132] 光引发剂的优选量为可辐射固化喷墨油墨总重量的0.1至20wt%、更优选2至

15wt%、最优选3至10wt%。

[0133] 为了进一步增加光敏性,可辐射固化喷墨剂可另外含有共引发剂。共引发剂的合适实例可分成三组:1) 脂族叔胺,诸如甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺和N-甲基吗啉;2) 芳族胺,诸如对二甲氨基苯甲酸戊酯、4-(二甲氨基)苯甲酸2-正丁氧基乙酯、苯甲酸2-(二甲氨基)乙酯、4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯和4-(二甲氨基)苯甲酸2-乙基己酯;和3) (甲基)丙烯酸酯化胺,诸如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯(例如,丙烯酸二乙基氨基乙酯)或(甲基)丙烯酸N-吗啉代烷基酯(例如,丙烯酸N-吗啉代乙基酯)。优选的共引发剂为氨基苯甲酸酯。

[0134] 当在可辐射固化喷墨油墨中包含一种或多种共引发剂时,出于安全原因,优选这些共引发剂是扩散受阻的。

[0135] 扩散受阻的共引发剂优选选自非聚合二-或多官能共引发剂、低聚或聚合共引发剂和可聚合共引发剂。更优选扩散受阻共引发剂选自聚合共引发剂和可聚合共引发剂。最优选扩散受阻共引发剂为具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基、更优选具有至少一个丙烯酸酯基的可聚合共引发剂。

[0136] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨优选包含可聚合或聚合叔胺共引发剂。

[0137] 优选的扩散受阻共引发剂为在EP-A 2053101的[0088]和[0097]段中公开的可聚合共引发剂。

[0138] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨优选包含可辐射固化喷墨油墨总重量的0.1至20wt%、更优选0.5至15wt%、最优选1至10wt%的量的(扩散受阻)共引发剂。

[0139] 聚合抑制剂

[0140] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可包含至少一种抑制剂,用于改进油墨的热稳定性。

[0141] 合适的聚合抑制剂包括通常用于(甲基)丙烯酸酯单体中的酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、荧光体型抗氧化剂、氢醌单甲基醚,并且也可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、连苯三酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(=BHT)。

[0142] 合适的市售抑制剂例如为Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM和Sumilizer™ GS,由Sumitomo Chemical Co. Ltd.生产;Genorad™ 16、Genorad™ 18和Genorad™ 20,得自Rahn AG;Irgastab™ UV10和Irgastab™ UV22、Tinuvin™ 460和CGS20,得自Ciba Specialty Chemicals;Floorstab™ UV系列(UV-1、UV-2、UV-5和UV-8),得自Kromachem Ltd;Additol™ S系列(S100、S110、S120和S130),得自Cytec Surface Specialties。

[0143] 抑制剂优选是可聚合的抑制剂。

[0144] 由于过量加入这些聚合抑制剂可能降低固化速度,因此优选在共混之前确定能够防止聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于全部可辐射固化喷墨油墨的5wt%、更优选低于3wt%。

[0145] 表面活性剂

[0146] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可包含至少一种表面活性剂,但优选不存在表面活性剂。如果不存在表面活性剂,则可辐射固化喷墨油墨铺展不充分,这产生细导电线。

[0147] 表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的且通常以基于可辐射固化喷墨油墨的总重量小于1重量%的总量加入。

[0148] 合适的表面活性剂包括氟化表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸

盐、磺基丁二酸酯盐和高级醇的磷酸酯盐(例如,十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基丁二酸钠)、高级醇的氧乙烯加成物、烷基酚的氧乙烯加成物、多元醇脂肪酸酯的氧乙烯加成物和乙炔二醇及其氧乙烯加成物(例如,聚氧乙烯壬基苯基醚和得自AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.的SURFYNOL™ 104、104H、440、465和TG)。

[0149] 优选的表面活性剂选自含氟表面活性剂(诸如氟代烃)和有机硅表面活性剂。有机硅表面活性剂优选为硅氧烷且可为烷氧基化的、聚醚改性的、聚醚改性的羟基官能的、胺改性的、环氧改性的及其他的改性物或其组合。优选的硅氧烷为聚合硅氧烷,例如,聚二甲基硅氧烷。

[0150] 优选的市售有机硅表面活性剂包括得自BYK Chemie的BYK™ 333和BYK™ UV3510。

[0151] 在一个优选的实施方案中,表面活性剂为可聚合的化合物。

[0152] 优选的可聚合有机硅表面活性剂包括(甲基)丙烯酸酯化有机硅表面活性剂。最优选(甲基)丙烯酸酯化有机硅表面活性剂为丙烯酸酯化有机硅表面活性剂,因为与甲基丙烯酸酯相比,丙烯酸酯更具反应性。

[0153] 在一个优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯化有机硅表面活性剂为聚醚改性的(甲基)丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷或聚酯改性的(甲基)丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷。

[0154] 优选地,基于可辐射固化喷墨油墨总重量,表面活性剂以0至3wt%的量存在于可辐射固化喷墨油墨中。

[0155] 阻燃剂

[0156] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可进一步包含阻燃剂。原则上,可使用所有已知的阻燃剂。然而,阻燃剂优选不为含卤素的化合物。

[0157] 优选的阻燃剂有无机阻燃剂,如氧化铝三水合物和勃姆石;和有机磷化合物,如有机磷酸酯(例如磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)、双酚A二苯基磷酸酯(BADP)和磷酸三甲苯酯(TCP))、有机磷酸酯(例如甲基磷酸二甲酯(DMMP))和有机亚磷酸盐(例如二乙基次磷酸铝)。

[0158] 其他优选的有机磷化合物公开在US8273805中。

[0159] 喷墨油墨的制备

[0160] 有颜料的可辐射固化喷墨油墨的制备是本领域技术人员公知的。优选的制备方法公开在W02011/069943的[0076]至[0085]段中。

[0161] 喷墨印刷装置

[0162] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可通过以控制方式经喷嘴喷射小液滴到基材上的一个或多个印刷头喷射,所述基材相对于所述一个或多个印刷头移动。

[0163] 喷墨印刷系统的优选的印刷头为压电头。压电喷墨印刷基于施加电压时压电陶瓷转换器的移动。施加电压改变印刷头中压电陶瓷转换器的形状,产生空隙,随后该空隙被油墨填充。当再次除去电压时,陶瓷膨胀到其原始形状,从印刷头喷射出一滴油墨。然而,根据本发明的喷墨印刷方法不局限于压电喷墨印刷。可使用其他喷墨印刷头,并且包括各种类型,诸如连续型。

[0164] 喷墨印刷头通常跨移动的受墨体表面横向来回扫描。喷墨印刷头通常在返回的路上不印刷。为了获得高面积生产率(areaal throughput),优选双向印刷。另一优选的印刷方法为“单程印刷法”,其可通过使用页宽喷墨印刷头或覆盖受墨体表面的整个宽度的多个交

错喷墨印刷头来进行。在单程印刷过程中,喷墨印刷头通常保持固定而受墨体表面在喷墨印刷头下传送。

[0165] 固化装置

[0166] 可辐射固化的阻焊喷墨油墨可通过将它们暴露于光化辐射诸如电子束或紫外辐射来固化。优选可辐射固化喷墨油墨通过紫外辐射、更优选使用UV LED固化来固化。

[0167] 在喷墨印刷中,可布置固化设备以及喷墨印刷机的印刷头,固化设备随着印刷头行进,使得可固化液体在喷射之后不久暴露于固化辐射。

[0168] 在这种布置中,除了UV LED之外,可能难以提供连接到印刷头并随印刷头行进的足够小的辐射源。因此,可采用静态固定辐射源,例如固化UV光源,通过柔性辐射传导装置(诸如光导纤维束或内反射柔性管)与辐射源连接。

[0169] 或者,光化辐射可通过包括辐射头上的镜子的镜套件自固定源供应到辐射头。

[0170] 辐射源也可为跨待固化基材横向延伸的细长辐射源。其可与印刷头的横向路径相邻,以便由印刷头形成的图像的后续行逐步或连续地在该辐射源下通过。

[0171] 任何紫外光源(只要部分发射光可被光引发剂或光引发剂体系所吸收)都可用作辐射源,诸如高或低压汞灯、冷阴极管、黑光、紫外LED、紫外激光器和闪光灯。在这些中,优选的光源为表现出主波长为300至400nm的相对长波长UV贡献的光源。具体地讲,UV-A光源由于其降低的光散射引起更有效的内部固化而被优选。

[0172] 紫外辐射通常如下分类为UV-A、UV-B和UV-C:

[0173] • UV-A:400nm至320nm

[0174] • UV-B:320nm至290nm

[0175] • UV-C:290nm至100nm。

[0176] 在一个优选的实施方案中,可辐射固化喷墨油墨通过UV LED固化。喷墨印刷装置优选含有一个或多个具有大于360nm的波长的UV LED、优选一个或多个具有大于380nm的波长的UV LED且最优选具有约395nm的波长的UV LED。

[0177] 此外,可以序贯或同时使用不同波长或亮度的两种光源来固化油墨图像。例如,第一UV源可以选择为富含UV-C,特别是在260nm至200nm范围内。第二UV源则可富含UV-A,例如掺杂镓的灯,或UV-A和UV-B两者均强的不同灯。已经发现使用两种UV源的优势,例如快固化速度和高固化程度。

[0178] 为了促进固化,喷墨印刷装置常包括一个或多个贫氧单元。这些贫氧单元配置氮气或其他相对惰性的气体(例如CO₂)的覆盖层,其具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,以降低在固化环境中的氧浓度。残留氧含量通常维持低至200 ppm,但通常在200 ppm至1200 ppm范围内。

实施例

[0179] 材料

[0180] 除非另有说明,否则在以下实施例中使用的所有材料容易地得自标准来源,诸如ALDRICH CHEMICAL Co.(比利时)和ACROS(比利时)。使用的水为去离子水。

[0181] SR606A为以Sartomer™ SR606A得自ARKEMA的新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯。

[0182] ACMO为得自RAHN的丙烯酰吗啉。

[0183] ITX为Speedcure™ ITX,一种得自LAMBSON SPECIALTY CHEMICALS的异丙基噻吨酮异构体混合物。

[0184] TPO为RAHN AG供应的2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

[0185] EPD为以商品名Genocure™ EPD得自RAHN AG的4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯。

[0186] BAPO为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦光引发剂,可以Irgacure™ 819得自BASF。

[0187] CN146为得自ARKEMA的邻苯二甲酸(2-丙烯酰氧基乙基酯)。

[0188] INHIB为具有根据表2的组成的形成聚合抑制剂的混合物:

[0189] 表2

组分	wt%
DPGDA	82.4
对甲氧基苯酚	4.0
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	10.0
Cupferron™ AL	3.6

[0191] Cupferron™ AL为得自WAKO CHEMICALS LTD的N-亚硝基苯基羟胺铝。

[0192] Ebecryl 1360 AK为得自ALLNEX的聚硅氧烷六丙烯酸酯滑爽剂。

[0193] IBOA为以Sartomer™ 506D得自SARTOMER的丙烯酸异冰片酯。

[0194] DPGDA为以Sartomer SR508得自SARTOMER的二丙二醇二丙烯酸酯。

[0195] TMPTA为以Sartomer™ SR351得自SARTOMER的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0196] FST426R为得自CLARIANT的双官能氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯。

[0197] VEEA为可得自日本NIPPON SHOKUBAI的丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯。

[0198] Cyan为SUN FAST BLUE 15:4,一种可得自SUN CHEMICALS的青色颜料。

[0199] Yellow为CROMOPHTAL YELLOW D 1085J,一种得自BASF的黄色颜料。

[0200] Disperbyk 162为一种分散剂并已从可得自BYK (ALTANA)的溶液中沉淀出。

[0201] 方法

[0202] 阻焊喷墨油墨的涂层/印刷物

[0203] 为了评价阻焊喷墨油墨的粘附和阻焊性,将油墨以20 μ m的涂层厚度涂覆在拉丝铜箔(35 μ m)上并使用H-灯泡固化(以20m/min通过1程)。另外,涂层在150°C下热固化30分钟。

[0204] 评价阻焊性

[0205] 使用可得自L&M PRODUCTS的SPL600240数字式动态焊锡炉评价阻焊喷墨油墨的阻焊性,该焊锡炉填充有可得自SOLDER CONNECTION的“K”级63:37锡/铅焊料。焊料的温度设定在290°C。

[0206] 使用Q-尖端在样品的表面(即,铜表面上的阻焊喷墨油墨涂层)上施加来自SOLDER CONNECTION的焊剂SC7560A以清洁该表面。通过将样品放置在焊锡炉上方10分钟来干燥焊剂。

[0207] 将样品放入焊锡炉中后,产生10秒钟的焊料波峰,其后将样品冷却至少10分钟。

[0208] 然后,用胶带试验对冷却样品评价阻焊喷墨油墨在铜表面上的粘附。将来自德国TESA AG的黑色胶带Tesa 4104/04粘贴到涂层上,其后立即用手移除胶带。

[0209] 以0 (粘附非常好)至5 (粘附非常差)给出粘附质量的视觉评价结果。

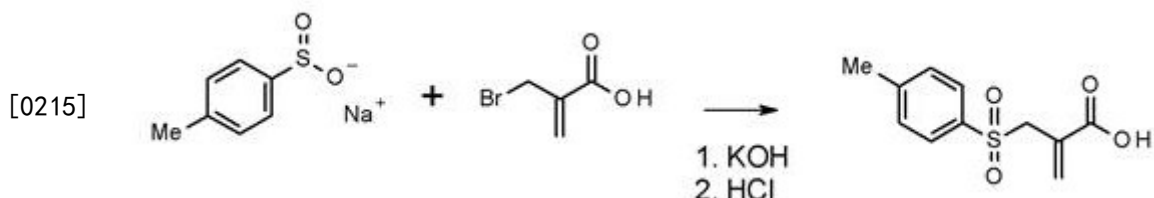
[0210] 粘度

[0211] 油墨的粘度在45°C和1000s⁻¹的剪切速率下使用得自CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS的“Robotic Viscometer Type VISCObot”进行测定。

[0212] 对于工业喷墨印刷,在45°C和1000s⁻¹的剪切速率下的粘度优选在3和20mPa.s之间。更优选地,在45°C和1000s⁻¹的剪切速率下的粘度小于15mPa.s。

[0213] 粘附促进剂的制备

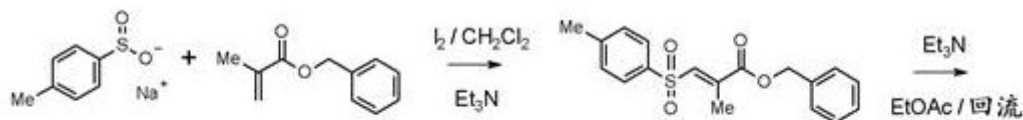
[0214] ADH-1的合成



[0216] 将2.3g (14mmol) 2-(溴甲基)-2-丙烯酸溶解在30ml甲醇中。加入0.8g (14mmol) 氢氧化钾后,将混合物搅拌15分钟。然后,向混合物中加入2.5g (14mmol) 甲苯基亚磺酸钠盐并让反应在室温下继续16小时。减压除去溶剂后,将残余物溶解在200ml 2N氢氧化钠溶液中。用100ml甲基叔丁基醚萃取混合物。分离含水级分并冷却至0°C。加入6N盐酸溶液后,ADH-1从介质中沉淀出来。然后通过过滤分离ADH-1,用100ml水洗涤并干燥。

[0217] 获得2.4g (产率= 71%) ADH-1。使用¹H-NMR光谱法分析ADH-1 (DMSO-d₆, 2.4ppm (3H); 4.28ppm (2H); 5.73ppm (1H), 6.28ppm (1H); 7.42ppm (2H); 7.67ppm (2H))。

[0218] ADH-2的合成



[0219] 

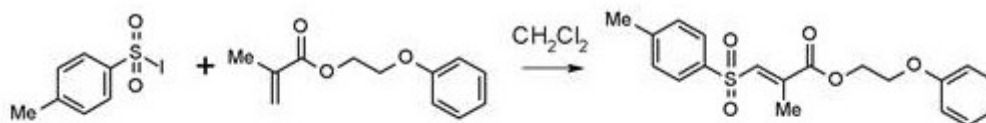
[0220] 将52.8g (0.3mol) 甲基丙烯酸苄酯溶解在400ml二氯甲烷中。然后,加入53.4g (0.3mol) 甲苯基亚磺酸钠盐,然后加入76.1g (0.3mol) 碘。让反应在室温下继续24小时。用500ml 3wt%的硫代硫酸钠溶液萃取混合物三次后,分离有机级分,经MgSO₄干燥并减压蒸发。将残余物溶解在150ml二氯甲烷中后,逐滴加入112ml (80.64g, 0.8mol) 三乙胺。让反应继续16小时,然后减压除去溶剂。残余物用250ml甲醇处理,中间产物从介质中沉淀出来。通过过滤分离该中间产物并干燥。分离出25.4g中间产物,不经进一步纯化即用于下一步中。

[0221] 将25g (76mmol) 中间产物加到100ml乙酸乙酯中,然后加入11ml (7.92g, 78mmol) 三乙胺。然后使反应混合物回流5小时,之后将其冷却至室温。静置后ADH-2从介质中结晶并通过过滤分离。

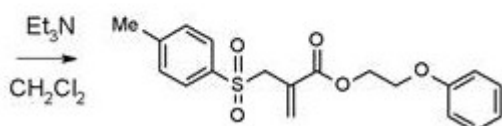
[0222] 获得14g (总产率= 14%) ADH-2。使用¹H-NMR光谱法分析ADH-2 (DMSO-d₆,

2.4ppm, s (3H); 4.36ppm, m (2H); 5.04ppm, s (2H); 5.83, m (1H); 6.4ppm, m (1H); 7.38ppm, m (7H); 7.66ppm, m (2H))。

[0223] ADH-4的合成



[0224]

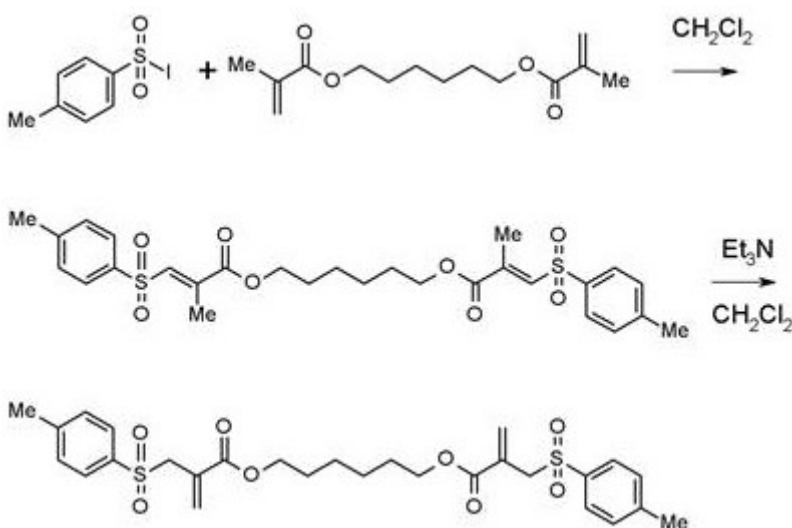


[0225] 将7.1g (25mmol) 对甲苯磺酰碘溶解在70ml二氯甲烷中。加入5.1g (25mmol) 甲基丙烯酸苯酯在10ml二氯甲烷中的溶液后,将反应混合物暴露于250W红外灯,该灯由Philips提供,距离反应容器10cm。在连续暴露下让反应于室温下继续两小时。反应完成后,混合物用50ml 5wt%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液萃取两次,并用100ml水萃取三次。有机级分经 MgSO_4 干燥并减压蒸发。将残余物溶解在70ml二氯甲烷中并冷却至 0°C 。加入7.6g (75mmol) 三乙胺在10ml二氯甲烷中的溶液并让反应在室温下继续24小时。反应混合物用50ml 1N盐酸溶液萃取两次并用50ml水萃取两次。分离有机级分,经 MgSO_4 干燥并减压蒸发。通过制备柱色谱在Prochrom LC80柱上纯化该粗ADH-4,使用Kromasil Si 60A 10μ 作为固定相并使用二氯甲烷/乙酸乙酯98/2作为洗脱剂。

[0226] 分离出4.75g (产率= 52%) ADH-4 (在Merck提供的TLC硅胶60F254上进行TLC分析,二氯甲烷/乙酸乙酯98/2, R_f : 0.31)。

[0227] 使用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱法分析ADH-4 (DMSO- d_6 , 2.35 (3H); 4.15 (2H); 4.27 (2H); 4.33ppm (2H); 5.83ppm (1H); 6.34ppm (1H); 6.93ppm (3H); 7.3ppm (2H); 7.4ppm (2H); 7.66ppm (2H))。

[0228] ADH-5的合成

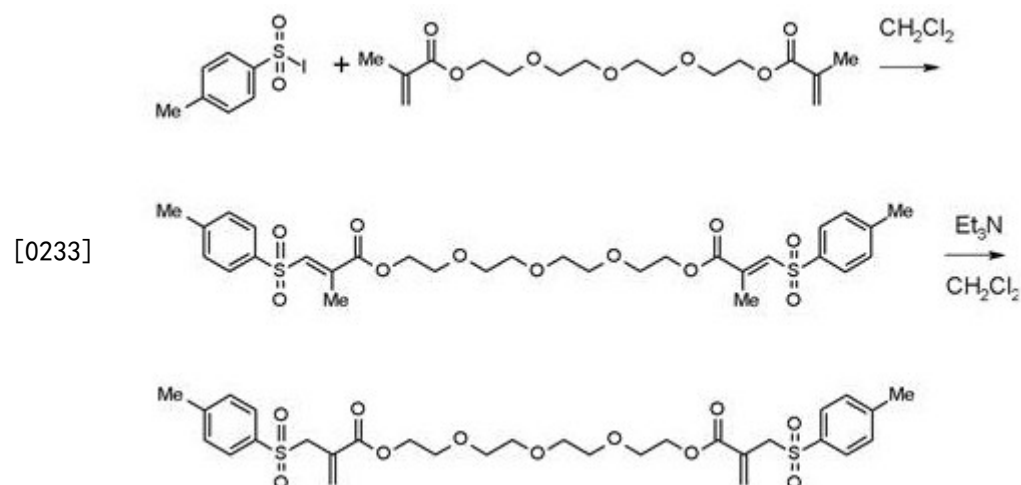


[0230] 将6.2g (22mmol) 对甲苯磺酰碘溶解在30ml二氯甲烷中。加入2.5g (10mmol) 己二醇二甲基丙烯酸酯在30ml二氯甲烷中的溶液。让反应在室温下继续90分钟。反应混合物用

50ml 5wt%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液萃取两次并用100ml水萃取三次。有机级分经 MgSO_4 干燥。通过过滤除去 MgSO_4 并将滤液冷却至 0°C 。加入3g (30mmol) 三乙胺在30ml二氯甲烷中的溶液并让反应在室温下继续24小时。加入另外3g (30mmol) 三乙胺并让反应在室温下继续72小时。反应混合物用100ml 1N盐酸溶液萃取两次并用100ml水萃取三次。有机级分经 MgSO_4 干燥并减压蒸发。通过制备柱色谱在GraceResolve柱上纯化该粗ADH-5,使用二氯甲烷到二氯甲烷/乙酸乙酯95/5进行梯度洗脱(在Merck提供的TLC硅胶60F254上进行TLC分析,二氯甲烷/乙酸乙酯94/6, R_f : 0.25)。

[0231] 获得2.4g (产率= 42%) ADH-5。使用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱法分析ADH-5 (DMSO- d_6 , 1.22ppm (4H); 1.49ppm (4H); 2.32ppm (6H); 3.91ppm (4H); 4.26ppm (4H); 5.74ppm (2H); 6.28ppm (2H); 7.37ppm (4H); 7.60ppm (2H))。

[0232] ADH-6的合成

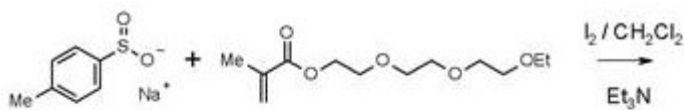


[0234] 将6.2g (22mmol) 对甲苯磺酰碘溶解在30ml二氯甲烷中。加入3.3g (10mmol) 四乙二醇二甲基丙烯酸酯的溶液并将反应混合物暴露于250W红外灯,该灯由Philips提供,距离反应容器10cm。在连续暴露下让反应于室温下继续四小时。反应完成后,混合物用50ml 5wt%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液萃取两次。含水级分用20ml二氯甲烷萃取,合并二氯甲烷级分,用50ml 5wt%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液萃取并用100ml水萃取两次。有机级分经 MgSO_4 干燥。通过过滤除去 MgSO_4 并向滤液中加入在30ml二氯甲烷中的3g (30mmol) 三乙胺。让反应在室温下继续16小时,然后额外加入3g (30mmol) 三乙胺。让反应在室温下继续另外24小时。向混合物中加入100ml 1N盐酸溶液。分离有机级分,用100ml 1N盐酸溶液萃取并用100ml水萃取两次。有机级分经 MgSO_4 干燥并减压蒸发。使用制备柱色谱在Prochrom LC80柱上纯化该粗ADH-6,使用Kromasil Si 60A 10μ 作为固定相并使用二氯甲烷到二氯甲烷/乙酸乙酯65/35作为洗脱剂进行梯度洗脱。

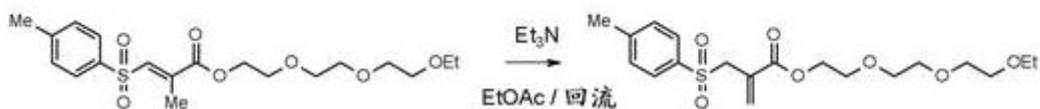
[0235] 分离出2.5g (产率= 39%) ADH-6 (在Merck提供的TLC硅胶60F254上进行TLC分析,二氯甲烷/甲醇97/3, R_f : 0.25)。

[0236] 使用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱法分析ADH-6 (DMSO- d_6 , 2.4ppm (6H); 3.57 ppm (12 H); 4.07ppm (4H); 4.3ppm (4H); 5.81ppm (2H); 6.34ppm (2H); 7.43ppm (4H), 7.68ppm (4H))。

[0237] ADH-7的合成



[0238]

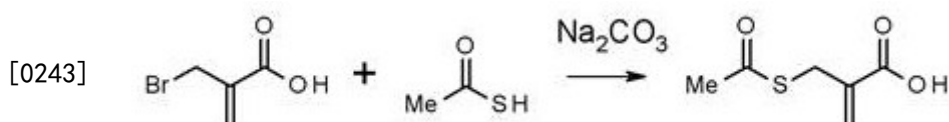


[0239] 向200ml二氯甲烷中加入35.6g (0.2mol) 甲苯基亚磺酸钠盐。加入86.1g (0.35mol) 甲基丙烯酸乙氧基-乙氧基-乙氧基-乙酯,然后加入76g (0.3mol) 碘。让反应在室温下继续24小时。混合物用250ml 6wt%的硫代硫酸钠溶液萃取两次。分离有机级分并经 $MgSO_4$ 干燥。通过过滤除去 $MgSO_4$ 并向滤液中加入60.6g (0.6mol) 三乙胺。让反应在室温下继续16小时。减压除去溶剂并将残余物再溶解于300ml丙酮中。向溶液中加入一升1/1的己烷和乙酸异丙酯混合物并通过过滤除去沉淀的盐。减压蒸发溶剂并将残余物再溶解于300ml乙酸乙酯中。在室温下加入56.56g三乙胺,30分钟加完。使反应混合物回流6小时。让混合物冷却至室温并用100ml 2N盐酸萃取三次。分离有机级分,经 $MgSO_4$ 干燥并减压蒸发。通过制备柱色谱在Prochrom LC80柱上纯化该粗ADH-7,使用Kromasil Si 60A 10μ 作为固定相并使用乙酸乙酯/己烷70/30作为洗脱剂。

[0240] 分离出30g (产率= 37.5%) ADH-7。(在Merck提供的TLC硅胶60F254上进行TLC分析,乙酸乙酯/己烷70/30, R_f : 0.6)。

[0241] 使用 1H -NMR光谱法分析ADH-7 ($CDCl_3$, 1.12ppm (3H); 2.43ppm (3H); 3.57ppm (2H); 3.61ppm (2H); 3.68ppm (8H); 4.18ppm (4H); 5.92 ppm (1H); 6.53ppm (1H); 7.38ppm (2H); 7.75ppm (2H))。

[0242] ADH-8的合成



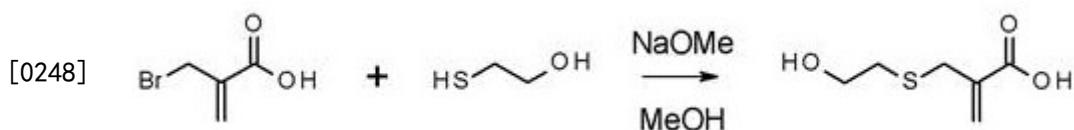
[0243]

[0244] 将10g (60.6mmol) 2-(溴甲基)-2-丙烯酸悬浮在200ml水中。向该悬浮体中加入在40ml水中的10.9g (103mmol) 碳酸钠,然后加入5.07g (66.7mmol) 硫代乙酸。让反应在室温下继续25分钟,其后使用5N HCl将反应混合物酸化至pH = 1。混合物然后用200ml乙酸乙酯萃取。减压除去溶剂,分离出ADH-8,呈白色固体。

[0245] 使用HP1100 Esquire HCT Ultra光谱仪结合Alltech Alltima C18柱(150 × 3, 5 μ m)使用LCMS分析ADH-8。在40 $^{\circ}C$ 下使用0.5ml/min的流速。使用10mmol甲酸水溶液等度洗脱五分钟,然后使用10mmol甲酸水溶液到10mmol甲酸乙腈溶液梯度洗脱25分钟。

[0246] 制备3mg ADH-8在20ml 1/1的水/乙腈中的样品。注入5 μ l该溶液。基于面积百分数,ADH-8具有99.4%的纯度。

[0247] ADH-9的合成



[0249] 将17.3g (0.105mol) 2-(溴甲基)-2-丙烯酸溶解在50ml甲醇中。将混合物冷却至10°C并加入38.9ml 30wt%的甲醇钠甲醇溶液,同时保持温度低于15°C。加入7.8g (0.1mol) 2-巯基-乙醇在50ml甲醇中的溶液,同时保持温度低于20°C。让反应在室温下继续一小时。通过过滤除去沉淀的盐并减压除去溶剂。将残余物再溶解于100ml水中并用50ml 5N盐酸溶液酸化。混合物用200ml乙酸乙酯萃取两次。合并乙酸乙酯级分并用200ml水洗涤两次。合并所有含水级分并用200ml乙酸乙酯萃取两次。合并乙酸乙酯级分,经MgSO₄干燥并减压蒸发。使用制备柱色谱在Prochrom LC80柱上纯化该粗ADH-9,使用Kromasil Si 60A 10μ作为固定相并使用二氯甲烷/乙醇93/7作为洗脱剂。

[0250] 分离出2.0g (产率= 12%) ADH-9 (在POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄上进行TLC分析,二氯甲烷/乙醇93/7, R_f: 0.33)。

[0251] 使用¹H-NMR光谱法分析ADH-9 (DMSO-d₆, 2.47ppm (2H); 3.33 ppm (2H); 3.53ppm (2H); 5.63ppm (1H), 6.03ppm (1H))。

[0252] 青色和黄色颜料分散体CPD和YPD的制备

[0253] 制备浓缩的青色和黄色颜料分散体,分别为CPD和YPD,其具有根据表3的组成。

[0254] 表3

wt%	CPD	YPD
Cyan	15	-
Yellow	-	15
Disperbyk 162	15	=
INHIB	1	=
VEEA	69	=

[0255] CPD和YPD如下制备:使用DISPERLUX™分配器混合138g丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯,2g在二丙二醇二丙烯酸酯中含有4wt% 4-甲氧基苯酚、10wt% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和3.6wt% N-亚硝基苯基羟胺铝的溶液,200g 30wt%的Disperbyk 162在丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯中的溶液,和60g Cyan (对于CPD)或60g Yellow (对于YPD)。继续搅拌30分钟。将容器连接到填充有900g 0.4mm钇稳定氧化锆珠(来自TOSOH Co.的“高耐磨氧化锆研磨介质”)的NETZSCH MiniZeta研磨机。使混合物在研磨机上循环120分钟(停留时间45分钟)并且在研磨机中的旋转速度为约10.4m/s。在完全研磨程序过程中,冷却研磨机中的内容物以保持温度低于60°C。研磨后,将分散体排入到容器中。

[0257] 如用Malvern™ nano-S测得,所得浓缩颜料分散体CPD和YPD的平均粒度分别为80nm和131nm,并且在25°C和10s⁻¹的剪切速率下的粘度分别为51mPa.s和114mPa.s。

[0258] 实施例1

[0259] 本实施例示意包含根据本发明的粘附促进剂的可UV固化喷墨油墨优异的阻焊性。

[0260] 比较性油墨COMP-1和本发明油墨INV-1至INV-7的制备

[0261] 比较性可辐射固化喷墨油墨COMP-1和本发明可辐射固化喷墨油墨INV-1至INK-7

根据表4制备。重量百分数 (wt%) 均基于可辐射固化喷墨油墨的总重量。

[0262] 表4

[0263]

组分的 wt%	COMP-1	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6	INV-7
CPD	6.65	=	=	=	=	=	=	=
YPD	6.65	=	=	=	=	=	=	=
IBOA	25.00	20.00	=	=	=	=	=	=
DPGDA	22.75	=	=	=	=	=	=	=
TMPTA	20.00	=	=	=	=	=	=	=
FST426R	5.00	=	=	=	=	=	=	=
ITX	4.00	=	=	=	=	=	=	=
TPO	2.95	=	=	=	=	=	=	=
EPD	4.00	=	=	=	=	=	=	=
BAPO	2.00	=	=	=	=	=	=	=
ADH-01	-	5.00	-	-	-	-	-	-
ADH-02	-	-	5.00	-	-	-	-	-
ADH-04	-	-	-	5.00	-	-	-	-
ADH-06	-	-	-	-	5.00	-	-	-
ADH-07	-	-	-	-	-	5.00	-	-
ADH-08	-	-	-	-	-	-	5.00	-
ADH-09	-	-	-	-	-	-	-	5.00
Ebecryl 1360 AK	0.10	=	=	=	=	=	=	=
INHIB	0.90	=	=	=	=	=	=	=

[0264] 如上所述测试比较性油墨COMP-01和本发明油墨INV-1至INV-7的阻焊性。结果示于表5中。

[0265] 表5

[0266]

可 UV 固化喷墨油墨	阻焊性
COMP-1	5
INV-1	0
INV-2	0
INV-3	1
INV-4	0
INV-5	1
INV-6	0
INV-7	1

[0267] 从表5的结果可以清楚地看出,含有根据本发明的粘附促进剂的本发明阻焊喷墨油墨与没有这样的粘附促进剂的阻焊喷墨油墨相比均具有优异的阻焊性。

[0268] 实施例2

[0269] 本实施例示意包含根据本发明的粘附促进剂的可UV固化喷墨油墨优异的阻焊性。

[0270] 比较性油墨COMP-2和本发明油墨INV-8至INV-14的制备

[0271] 比较性可辐射固化喷墨油墨COMP-2和本发明可辐射固化喷墨油墨INV-8至INK-14

根据表6制备。重量百分数 (wt%) 均基于可辐射固化喷墨油墨的总重量。

[0272] 表6

组分的 wt%	COMP-2	INV-8	INV-9	INV-10	INV-11	INV-12	INV-13	INV-14
CPD	6.65	=	=	=	=	=	=	=
YPD	6.65	=	=	=	=	=	=	=
TMPTA	5.00	=	=	=	=	=	=	=
SR606 A	33.00	=	=	=	=	=	=	=
VEEA	36.45	31.45	=	=	=	=	=	=
ITX	4.00	=	=	=	=	=	=	=
TPO	2.95	=	=	=	=	=	=	=
EPD	4.00	=	=	=	=	=	=	=
ADH-01	-	5.00	-	-	-	-	-	-
ADH-04	-	-	5.00	-	-	-	-	-
ADH-05	-	-	-	5.00	-	-	-	-
ADH-06	-	-	-	-	5.00	-	-	-
ADH-07	-	-	-	-	-	5.00	-	-
ADH-08	-	-	-	-	-	-	5.00	-
ADH-09	-	-	-	-	-	-	-	5.00
Ebecryl 1360 AK	0.10	=	=	=	=	=	=	=
INHIB	0.90	=	=	=	=	=	=	=

[0273]

[0274] 如上所述测试比较性油墨COMP-02和本发明油墨INV-8至INV-14的阻焊性。结果示于表7中。

[0275] 表7

可 UV 固化喷墨油墨	阻焊性
COMP-2	5
INV-8	1
INV-9	0
INV-10	1
INV-11	0
INV-12	0
INV-13	0
INV-14	0

[0276]

[0277] 从表7的结果可以清楚地看出,含有根据本发明的粘附促进剂的本发明阻焊喷墨油墨与没有这样的粘附促进剂的阻焊喷墨油墨相比均具有优异的阻焊性。