



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월04일

(11) 등록번호 10-1774452

(24) 등록일자 2017년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/101 (2014.01) C09D 11/107 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01) C09D 11/38 (2014.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/101 (2013.01)

C09D 11/107 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7007832

(22) 출원일자(국제) 2013년10월08일

심사청구일자 2015년03월27일

(85) 번역문제출일자 2015년03월27일

(65) 공개번호 10-2015-0050581

(43) 공개일자 2015년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/070931

(87) 국제공개번호 WO 2014/063918

국제공개일자 2014년05월01일

(30) 우선권주장

12189786.2 2012년10월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/718,720 2012년10월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110139234 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 복사선 경화성 잉크젯 잉크

(57) 요 약

복사선 경화성 잉크는 a) 적어도 하나의 비닐에테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머; b) 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머; 및 c) 지방족 3급 아민을 포함한다. 상기 복사선 경화성 잉크는 솔더 마스크 상에서 안정한 잉크젯 인쇄를 허용하여, 경화 이후 우수한 부착력 및 높은 내스크레치성을 보인다.

(52) CPC특허분류

C09D 11/322 (2013.01)

C09D 11/38 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004359883 A

US20120189822 A1

US20030199655 A1

US20100313782 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

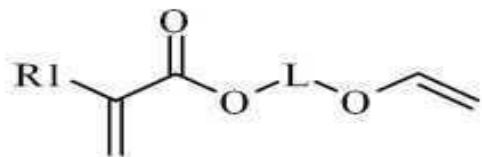
명세서

청구범위

청구항 1

- a) 적어도 하나의 비닐에테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머;
- b) 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머; 및
- c) 지방족 3급 아민;을 함유하고,

상기 적어도 하나의 비닐에테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머가 하기 화학식 (II)에 따른 모노머인, 복사선 경화성 잉크:



화학식(II)

(상기 식에서,

R1은 수소 또는 메틸기를 나타내며; 및

L은 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는 이가의 연결기를 나타낸다).

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머는 이타콘산 무수물 유도체 및 말레산 무수물 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된, 복사선 경화성 잉크.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머는 이타콘산 무수물 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된, 복사선 경화성 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 복사선 경화성 잉크는 착색제를 포함하는, 복사선 경화성 잉크.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 착색제는 1.60 초파의 굴절률을 갖는 화이트 안료인, 복사선 경화성 잉크.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 복사선 경화성 잉크는 아실 포스파인 옥사이드 광개시제, 방향족 α -히드록시케톤 광개시제 및 벤조페논 광개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 광개시제를 포함하는, 복사선 경화성 잉크.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머는 상기 복사선 경화성 잉크 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 5.0 중량%의 농도로 존재하는, 복사선 경화성 잉크.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기 및 적어도 하나의 비닐에테르기를 갖는 모노머는 상

기 복사선 경화성 잉크 총 중량을 기준으로 하여 20 중량% 내지 80 중량%의 농도로 존재하는, 복사선 경화성 잉크.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 지방족 3급 아민은 상기 복사선 경화성 잉크 총 중량을 기준으로 하여 0.75 중량% 내지 3 중량%의 농도로 존재하는, 복사선 경화성 잉크.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 복사선 경화성 잉크는 잉크젯 잉크인, 복사선 경화성 잉크.

청구항 12

1) 복사선 경화성 잉크를 기재 상에 토출시키는 단계; 및

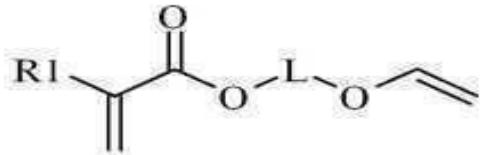
2) 상기 토출된 복사선 경화성 잉크를 경화시키는 단계;를 포함하는 잉크젯 인쇄(inkjet printing) 방법으로서, 상기 복사선 경화성 잉크는

a) 적어도 하나의 비닐에테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머;

b) 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머; 및

c) 지방족 3급 아민;을 함유하고,

상기 적어도 하나의 비닐에테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머가 하기 화학식 (II)에 따른 모노머인, 잉크젯 인쇄 방법:



화학식(II)

(상기 식에서,

R1은 수소 또는 메틸기를 나타내며; 및

L은 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는 이가의 연결기를 나타낸다).

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 기재는 솔더 마스크(solder mask)인, 잉크젯 인쇄 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 경화시키는 단계는 자외선 복사선을 이용하여 수행되는, 잉크젯 인쇄 방법.

청구항 15

솔더 마스크 상에의 레전드의 부착력 및 내스크래치성(scratch resistance)을 향상시키기 위하여 제1항, 및 제3 항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 복사선 경화성 잉크를 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 우수한 저장 안정성과 조합하여 우수한 부착력 성능 및 내스크래치성을 갖는 복사선 경화성 조성물에 관한 것이며, 특히, 인쇄 회로 기판 제조에서의 레전드 인쇄용 복사선 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 레전드 인쇄(legend printing) (또는, 명칭 인쇄(nomenclature printing))는, 인쇄 회로 기판(PCB) 상에 전자 부품을 조립하기 전, 인쇄 회로 기판 제조에서의 마지막 단계이다. 상기 레전드는 부품 지정문(component designator), 스위치 설정 요건(switch setting requirements), 테스트 포인트(test points), 및 기타 상기 회로 기판을 조립, 테스트, 및 서비스하는데 도움을 주는 다른 특징들을 표시한다. 통상 그런 컬러인 솔더 마스크 상에 화이트 또는 엘로우와 같은 대비적인 컬러로 인쇄된다. 상기 솔더 마스크는 인쇄 회로 기판의 구리 트레이스(trace)에 대한 영구적인 보호를 제공하고 솔더가 컨덕터 사이에 가교(bridging)되는 것을 방지하여, 단락을 방지하는 폴리머성 층이다.
- [0003] 완전히 경화된 광택있는 솔더 마스크의 비활성의 매끄러운 표면이 일반적으로 그 위에 인쇄되기 어려운 기재로서 인식되고 있는 상황에서, 레전드 잉크는 부착력 및 내스크래치성에 대한 극도의 기준을 충족하여야 한다. 레전드 인쇄용 UV 경화성 잉크는, 예를 들어, WO 02/46323(PRINTAR), WO 2006/035679(TAIYO INK) 및 KR 20090084057(KOREA TAEYANG INK)에 개시되어 있다.
- [0004] 임의의 산업용 잉크젯 응용 잉크에 관하여, 저장 및 인쇄시 저장수명(shelf life)은 제조시 신뢰도를 보장하는데 중요하다. 또한, 레전드 잉크는 극한 조건의 온도 및 습도를 견뎌야 하고 다양한 용매(예를 들어, 이소프로필 알코올)에 대한 내용매성을 나타내야 한다. 예를 들어, 상기 잉크는 250-260°C의 솔더 배쓰(solder bath) 내에 디핑(dipping)을 견뎌내야 한다.
- [0005] US 2012189822 (SEIKO EPSON)는 5 중량% 내지 20 중량%의 N-비닐카프로락탐 및 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트를 포함하는 복사선 경화성 잉크젯 잉크를 개시한다. 상기 잉크는 패키지 기판 또는 반도체 기판에 도포되고, 복사선에 노출되고, 이후 150°C 내지 200°C 범위의 온도에서 열처리를 겪게 된다. 토출 안정성을 확보하기 위하여, 단락 [0112]에는 상기 잉크를 열처리하여 토출 전에 바람직한 점도를 갖도록 하는 것이 개시되어 있다. 측정된 잉크 점도의 함수로 토출 온도를 조절하는 것은 산업용 잉크젯 응용을 위한 실행 가능한 경제적인 해결책이 아니다.
- [0006] 우수한 저장 안정성과 조합하여 향상된 부착력 성능 및 내스크래치성을 갖는 복사선 경화성 레전드 잉크젯 잉크가 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

- [0007] 상술한 문제들을 극복하기 위해, 본 발명의 바람직한 구현예들은 제1항에 정의된 복사선 경화성 잉크젯 잉크로 실현되었다.
- [0008] 본 발명의 바람직한 구현예들은 또한 그 아래에 정의된 잉크젯 인쇄 방법으로 실현되었다.
- [0009] 비닐에테르 (메트)아크릴레이트 모노머 및 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머를 포함하는 복사선 경화성 잉크젯 잉크는 완전히 경화된 솔더 마스크 상에서 우수한 부착력 및 내스크래치성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 습하고 더운 환경에서 오래 계속되는 인쇄시, 잉크 점도는 신뢰할만한 분출이 더 이상 가능하지 않은 수준까지 증가하였다. 놀랍게도, 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크 내에 지방족 3급 아민을 또한 포함함으로써, 습하고 더운 환경에서 우수한 부착력, 내스크래치성 및 저장 안정성이 얻어지는 것으로 밝혀졌다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 하기 설명으로부터 명확해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 정의
- [0012] "알킬"이라는 용어는 알킬기 내의 각 개수의 탄소원자들에 대하여 가능한 모든 변형물을 의미하며, 즉, 예를 들어, 메틸; 에틸; 세 개의 탄소원자의 경우, 예를 들어, n-프로필 및 이소프로필; 네 개의 탄소원자의 경우, 예를 들어, n-부틸, 1-이소부틸, 2-이소부틸 및 t-부틸; 다섯 개의 탄소원자의 경우, 예를 들어, n-펜틸, 1,1-디메틸-프로필, 2,2-디메틸프로필 및 2-메틸-부틸; 등과 같은 변형물을 의미한다.
- [0013] 달리 명시되지 않는다면 치환 또는 비치환된 알킬기는 바람직하게 C₁ 내지 C₆ 알킬기이다.
- [0014] 달리 명시되지 않는다면 치환 또는 비치환된 알케닐기는 바람직하게 C₂ 내지 C₆ 알케닐기이다.
- [0015] 달리 명시되지 않는다면 치환 또는 비치환된 알카닐기는 바람직하게 C₂ 내지 C₆ 알카닐기이다.

- [0016] 달리 명시되지 않는다면 치환 또는 비치환된 아랄킬기는 바람직하게는 1개, 2개, 또는 3개 이상의 C₁ 내지 C₆ 알킬기를 포함하는 페닐기 또는 나프틸기이다.
- [0017] 달리 명시되지 않는다면 치환 또는 비치환된 알카릴기(alkaryl group)는 바람직하게는, 아릴기(바람직하게는, 페닐기 또는 나프틸기)를 포함하는 C₁ 내지 C₆ 알킬기이다.
- [0018] 달리 명시되지 않는다면 치환 또는 비치환된 아릴기는 바람직하게는, 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 나프틸기이다.
- [0019] 시클릭기는 적어도 하나의 고리 구조를 포함하고, 모노시클릭기이거나 또는 하나 이상의 고리가 함께 접합된 것을 의미하는 폴리시클릭기일 수 있다.
- [0020] 헤테로시클릭기는 그것의 고리(들)의 구성원자(members)로서 적어도 두 개의 상이한 원소들의 원자들을 갖는 시클릭기이다. 헤테로시클릭기와 대응관계에 있는 것은 호모시클릭기이고, 호모시클릭기의 고리 구조는 탄소만으로 이루어진다. 달리 명시되지 않는다면, 치환 또는 비치환된 헤테로시클릭기는 바람직하게는, 1개, 2개, 3개 또는 4개의 헤테로원자들에 의해 치환된 5원 또는 6원 고리이며, 이때, 헤테로원자는 바람직하게는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0021] 지방족 고리기(alicyclic group)는 고리 원자들이 탄소 원자들로 이루어진 비방향족 호모시클릭기이다.
- [0022] "헤테로아릴기"라는 용어는 고리 구조 내에 탄소 원자들 및 하나 이상의 헤테로원자들(바람직하게는, 질소, 산소, 셀레늄 및 황으로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 4개의 헤�테로원자들)을 포함하는 모노시클릭 방향족 고리 또는 폴리시클릭 방향족 고리를 의미한다. 바람직한 헤테로아릴기의 예는 피리디닐, 피리다지닐, 피리미딜, 피라질(pyrazyl), 트리아지닐, 피롤릴, 피라졸일, 이미다졸일, (1,2,3)-트리아졸일, (1,2,4)-트리아졸일, 피라지닐, 피리미디닐, 테트라졸일, 푸릴, 티에닐, 이소옥사졸일, 티아졸일, 이소옥사졸일, 및 옥사졸일을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 헤테로아릴기는 비치환되거나 또는 1개, 2개 이상의 적절한 치환기들로 치환될 수 있다. 바람직하게, 헤�테로아릴기는 모노시클릭 고리이고, 상기 고리는 1개 내지 5개의 탄소 원자들 및 1개 내지 4개의 헤�테로원자들을 포함한다.
- [0023] "치환된"이라는 용어는, 예를 들어, 치환된 알킬기에 있어서, 상기 알킬기가 그러한 기에 통상적으로 존재하는 원자들, (즉, 탄소 및 수소)이 아닌 다른 원자들에 의해 치환될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 치환된 알킬기는 할로겐 원자 또는 티올기를 포함할 수 있다. 비치환된 알킬기는 오직 탄소 원자 및 수소 원자만을 포함한다.
- [0024] 달리 명시되지 않는다면 치환된 알킬기, 치환된 알케닐기, 치환된 알키닐기, 치환된 아랄킬기, 치환된 알카릴기, 치환된 아릴기, 치환된 헤테로아릴기 및 치환된 헤�테로시클릭기는 바람직하게는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 1-이소부틸, 2-이소부틸 및 t-부틸, 에스테르, 아미드, 에테르, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 셀록시드, 셀폰, 셀포네이트 에스테르, 셀폰아미드, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN 및 -NO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환된다.
- [0025] 복사선 경화성 잉크
- [0026] 본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크는 a) 적어도 하나의 비닐에테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머; b) 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머; 및 c) 지방족 3급 아민;을 포함한다.
- [0027] 특히 바람직한 구현예에 있어서, 상기 복사선 경화성 잉크는 복사선 경화성 잉크젯 잉크이다.
- [0028] 상기 복사선 경화성 잉크는 바람직하게는, 착색제를 포함한다. 상기 착색제는 염료(dye)일 수 있으나, 바람직하게는 안료(pigment)이다. 상기 안료-함유 복사선 경화성 잉크는 바람직하게는, 상기 안료를 분산시키기 위한 분산제를 함유하며, 더욱 바람직하게는 폴리머성 분산제를 함유한다. 상기 안료-함유 복사선 경화성 잉크는 상기 잉크의 분산 품질 및 안정성을 향상시키는 분산성 상승제(dispersion synergist)를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 복사선 경화성 잉크는 하이브리드 경화성 잉크(즉, 양이온 중합 및 자유 라디칼 중합 각각을 위한 개시종(initiating species)을 생성하는 양이온 광개시제 및 자유 라디칼 광개시제 둘 다를 포함)일 수 있으나, 바람직하게는 상기 복사선 경화성 잉크는 자유 라디칼 중합만에 의해 경화 가능하다.
- [0030] 양이온 경화성 잉크젯 잉크가 UV 미광(stray light)으로 인해 토출 신뢰도의 문제를 제기한다는 것이 산업용 잉크젯 인쇄 시스템에서 발견되었다. 잉크젯 프린트 헤드의 노즐판에 닿는 UV 미광은, 상기 노즐 내에서 경화된

잉크에 의한 막힘(clogging)으로 인해, 노즐 고장을 야기한다. 라디칼 화학종이 훨씬 짧은 수명을 갖는 자유 라디칼 잉크와 달리, 상기 양이온 경화성 잉크는, 일단 산성 화학종(acid species)이 노즐에서 UV광에 의해 생성되고 나면, 계속하여 경화한다.

[0031] 바람직한 구현예에서, 자유 라디칼 복사선 경화성(잉크젯) 잉크에서 광개시제는 폴리머성 광개시제 또는 중합성(polymerizable) 광개시제이다. 이는 특히 건강 위험을 최소화하는데 유리하다.

[0032] 상기 복사선 경화성(잉크젯) 잉크의 더욱 바람직한 구현예에서, 상기 자유 라디칼 복사선 경화성 잉크 내의 광개시제는 중합성 광개시제이다.

[0033] 상기 복사선 경화성(잉크젯) 잉크는 복사선 경화성(잉크젯) 잉크 세트의 형태일 수 있다. 그러한 경화성 잉크 세트는 바람직하게는, 적어도 하나의 엘로우 경화성 잉크(Y), 적어도 하나의 시안 경화성 잉크(C) 및 적어도 하나의 마젠타 경화성 잉크(M)를 포함하며, 바람직하게는 적어도 하나의 블랙 경화성 잉크(K)를 더 포함한다. 또한, 상기 경화성 CMYK-잉크 세트는 레드, 그린, 블루, 및/또는 오렌지와 같은 추가의 잉크들로 확장되어 색 영역(colour gamut)을 추가로 확장시킬 수 있다. 또한, 상기 CMYK-잉크 세트는 전밀도(full density) (잉크젯) 잉크를 경밀도(light density) (잉크젯) 잉크와 조합함으로써 확장될 수 있다. 진한색 잉크 및 흐린색 잉크 및/또는 블랙 잉크 및 회색 잉크의 조합은 낮아진 입상성(graininess)에 의해 화상 품질을 향상시킨다.

[0034] 토출가능한 자유 라디칼 복사선 경화성 잉크의 정적 표면 장력(static surface tension)은 바람직하게 20 내지 40 mN/m, 더욱 바람직하게 22 내지 35 mN/m이다. 바람직하게는, 상기 정적 표면 장력은 습윤성(wettability)의 관점에서 바람직하게 30 mN/m보다 높지 않다.

[0035] 또한, 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크는 바람직하게 적어도 하나의 계면활성제를 포함하며, 그에 따라, 50 ms의 표면 나이(surface age) 및 25°C에서 최대 기포 압력 표면 장력계(maximum bubble pressure tensiometry)에 의해 측정된 동적 표면 장력이 30 mN/m보다 높지 않도록 한다.

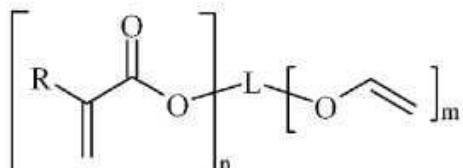
[0036] 우수한 토출 능력 및 고속 잉크젯 인쇄를 갖기 위해, 45°C의 온도에서의 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 점도는, 모두 1000s⁻¹ 전단 속도에서, 바람직하게 30 mPa.s 미만, 더욱 바람직하게 15 mPa.s 미만, 가장 바람직하게 1 mPa.s 내지 13 mPa.s이다. 바람직한 토출 온도는 10°C 내지 70°C, 더욱 바람직하게 25°C 내지 50°C, 가장 바람직하게 35°C 내지 45°C이다.

[0037] 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크는 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게 60 내지 95 중량%의 중합가능한 화합물, 더욱 바람직하게 70 내지 90 중량%의 중합가능한 화합물을 포함한다.

[0038] 비닐에테르(메트)아크릴레이트 모노머

[0039] 비닐에테르(메트)아크릴레이트 모노머는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기 및 적어도 하나의 비닐에테르기 를 갖는 모노머이다.

[0040] 상기 비닐에테르(메트)아크릴레이트 모노머는 바람직하게 화학식(I)로 표시되는 모노머이다:



화학식(I)

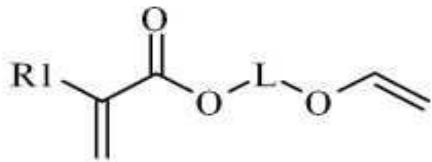
[0042] 상기 식에서,

[0043] R은 수소 또는 메틸기를 나타내며;

[0044] L은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 연결기를 나타내며; 및

[0045] n 및 m은 독립적으로 1 내지 5의 값을 나타낸다.

[0046] 바람직한 구현예에서, 상기 비닐에테르(메트)아크릴레이트 모노머는 화학식(II)에 따른 모노머이다:



[0047]

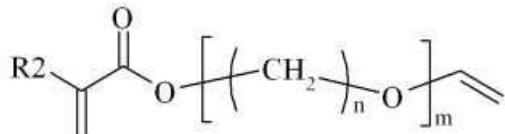
화학식(II)

[0048]

상기 식에서, R1은 수소 또는 메틸기를 나타내며; 및 L은 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는 이가의 연결기를 나타낸다.

[0049]

더욱 바람직한 구현예에서, 상기 비닐에테르 (메트)아크릴레이트 모노머는 화학식 (III)에 따른 모노머이다:



[0050]

화학식(III)

[0051]

상기 식에서, R2는 수소 또는 메틸기를 나타내며; n은 2 내지 6의 정수를 나타내며; 및 m은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0052]

보다 더욱 바람직한 구현예에서, 상기 비닐에테르 (메트)아크릴레이트 모노머는 2-비닐옥시에틸 아크릴레이트, 2-비닐옥시에틸 메타크릴레이트, 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트 및 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 상기 비닐에테르 (메트)아크릴레이트 모노머는 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트(VEEA)이다.

[0053]

적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기 및 적어도 하나의 비닐에테르기를 갖는 모노머는 바람직하게 상기 복사선 경화성 잉크에 상기 복사선 경화성 잉크의 총 중량을 기준으로 하여 20 중량% 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게 30 중량% 내지 70 중량%, 가장 바람직하게 40 중량% 내지 60 중량%의 농도로 존재한다.

[0054]

5원 시클릭 무수물 모노머

[0055]

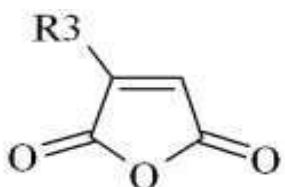
본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크는 자유 라디칼 중합에 의해 경화 가능한 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머를 함유한다.

[0056]

상기 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머는 바람직하게 이타콘산 무수물 유도체 및 말레산 무수물 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 말레산 무수물 유도체가 더욱 바람직하다.

[0057]

바람직한 구현예에서, 상기 말레산 무수물 유도체는 화학식 (IV)에 따른 구조를 갖는다:



[0058]

화학식(IV),

[0059]

상기 식에서, R3는 수소, 치환 또는 비치환된 아릴기 및 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히, 수소가 바람직하다.

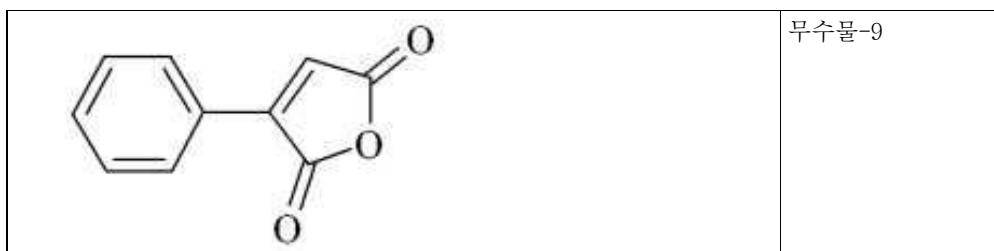
[0060]

5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머들의 적절한 예는 표 1에 제공되나, 이에 제한되지 않는다.

표 1

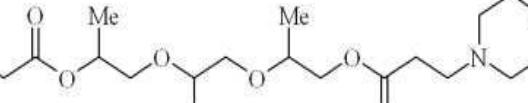
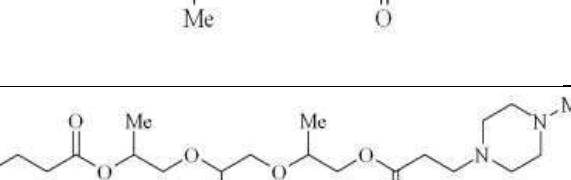
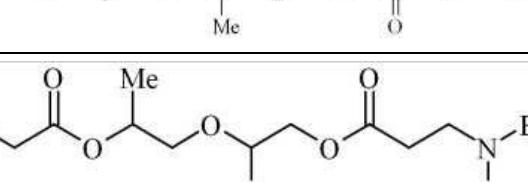
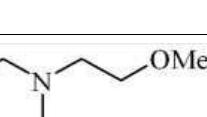
[0061]

	무수물-1
	무수물-2
	무수물-3
	무수물-4
	무수물-5
	무수물-6
	무수물-7
	무수물-8



- [0062] 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머는 바람직하게 상기 복사선 경화성 잉크에, 상기 복사선 경화성 잉크의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게 0.7 중량% 내지 3.0 중량%, 및 가장 바람직하게 1.0 중량% 내지 2.0 중량%의 농도로 존재한다.
- [0063] 기타 모노머 및 올리고머
- [0064] 상기 비닐에테르 (메트)아크릴레이트 모노머 및 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머와 더불어, 자유 라디칼 중합가능한 임의의 모노머 또는 올리고머가 사용될 수 있다.
- [0065] 또한, 모노머 및 올리고머의 조합이 사용될 수 있다. 상기 모노머 및 올리고머는 다양한 관능도(degree of functionality)를 가질 수 있으며, 모노-, 디-, 트리- 및 보다 높은 관능도를 갖는 모노머 및 올리고머의 조합을 포함하는 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 복사선 경화성 잉크의 점도는 모노머 및 올리고머 사이의 비율을 변화시켜 조절될 수 있다.
- [0066] 특히 바람직한 모노머들 및 올리고머들은 유럽공개특허공보 제1911814호(AGFA)의 [0106] 내지 [0115]에 열거된 것들이다.
- [0067] 지방족 3급 아민
- [0068] 지방족 3급 아민은 유기 치환기에 의해 대체되는 모두 세 개의 수소원자들을 갖고 질소 원자에 직접 부착되는 방향족 고리를 갖지 않는다. 방향족 아민은, 예를 들어 아닐린에서와 같이, 방향족 고리에 연결된 질소 원자를 갖는다. 또한, 상기 지방족 3급 아민은, 예를 들어 6원 고리 피페리딘과 같이, 시클릭 아민일 수 있다.
- [0069] 상기 지방족 3급 아민은 바람직하게 적어도 150 달톤의 분자량 및 더욱 바람직하게 적어도 200 달톤의 분자량을 갖는다. 상기 지방족 3급 아민이 150달톤 미만의 분자량을 갖는다면, 상기 지방족 3급 아민은 지나치게 휘발성이 된다.
- [0070] 상기 지방족 3급 아민은 바람직하게 1500 달톤 미만, 더욱 바람직하게 1000 달톤 미만 및 가장 바람직하게 750 달톤 미만의 분자량을 갖는다. 상기 지방족 3급 아민이 1500 달톤 초과의 분자량을 갖는다면, 상기 지방족 3급 아민은 상기 잉크 점도를 과도하게 증가시킨다.
- [0071] 상기 3급 지방족 아민은 대기압에서 바람직하게 적어도 150° C 및 더욱 바람직하게 적어도 200° C의 비점을 갖는다. 상기 지방족 3급 아민이 150° C 미만의 비점을 갖는다면, 상기 지방족 3급 아민은 지나치게 휘발성이 된다.
- [0072] 바람직한 구현예에서, 상기 지방족 3급 아민은 적어도 두 개의 3급 지방족 아민을 포함한다.
- [0073] 보다 더욱 바람직한 구현예에서, 상기 지방족 3급 아민은 피페리딘 유도체, 피페라진 유도체 및 모르폴린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 모르풀린 유도체가 바람직하다.
- [0074] 또한, 상기 지방족 3급 아민은 자유 라디칼 중합성 기, 광개시 모이어티 또는 추가적인 방향족 공개시제 모이어티와 같은 추가적인 작용기들을 더 함유할 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크에 유용한 적절한 지방족 3급 아민은 표 2에 제공되나, 이에 제한되지 않는다.

丑 2

9-9	
9-10	
9-11	
9-12	

본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크는 바람직하게 상기 복사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 4 중량%, 더욱 바람직하게 0.75 중량% 내지 3 중량% 및 가장 바람직하게 1 중량% 내지 2.5 중량%의 지방족 3급 아민을 함유한다.

광개시제 및 공개시제

또한, 상기 복사선 경화성 잉크는 바람직하게 중합반응을 개시하는 개시제를 함유한다. 상기 개시제는 열개시제일 수 있으나, 바람직하게 광개시제이다. 광개시제는 중합체를 형성하는 상기 모노머 및 올리고머보다 적은 활성화 에너지를 필요로 한다. 상기 경화성 잉크젯 잉크에서 광개시제는 바람직하게 노리시(Norrish) I형 개시제 또는 노리시 II형 개시제이다. 또한, 상이한 타입의 개시제의 조합, 예를 들어, 광개시제 및 열개시제의 조합이 또한 사용될 수 있다.

바람직한 구현 예에서, 상기 복사선 경화성 잉크는 2종 이상의 광개시제 및 선택적으로 1 종 이상의 공개시제를 포함하는 광개시 시스템을 포함한다.

상기 광개시 시스템은 바람직하게는 비황변성(non-yellowing) 광개시 시스템이며, 상기 복사선 경화성 잉크가 화이트 잉크인 경우에 특히 그러하다. 바람직한 구현예에서, 상기 광개시 시스템은 아실 포스파인 옥사이드 광개시제, 방향족 α -히드록시케톤 및 벤조페논 광개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 광개시제를 포함하고, 특히 아실 포스파인 옥사이드 광개시제가 바람직하다.

상기 경화성 (잉크젯) 잉크에서의 사용에 적절한 열개시제(들)은 tert-아밀페옥시벤조에이트, 4,4-아조비스(4-시아노발레르산), 1,1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일 페옥사이드, 2,2-비스(tert-부틸페옥시)부탄, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)시클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)시클로헥산, 2,5-비스(tert-부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산, 2,5-비스(tert-부틸페옥시)-2,5-디메틸-3-헥신, 비스(1-(tert-부틸페옥시)-1-메틸에틸)벤젠, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, tert-부틸 히드로페옥사이드, tert-부틸 페아세테이트, tert-부틸 페옥사이드, tert-부틸 페옥시벤조에이트, tert-부틸페옥시 이소프로필 카보네이트, 큐멘 히드로페옥사이드.

시클로헥사는 페옥사이드, 디큐밀 페옥사이드, 라우로일 페옥사이드, 2,4-펜탄디온 페옥사이드, 페아세트산 및 포타슘 페설레이트를 포함한다.

바람직한 구현예에서, 상기 광개시제는 자유 라디칼 개시제이다. 자유 라디칼 광개시제는 화학선(actinic radiation)에 노출될 때, 자유 라디칼의 형성에 의하여, 모노머 및 올리고머의 중합을 개시하는 화합물이다. 노

리시 I형 개시제는 여기(excitation) 후에 분열되어, 즉시 개시 라디칼(initiating radical)을 생성하는 개시제이다. 노리시 II형 개시제는 화학선에 의해 활성화되어, 실제의 개시 자유 라디칼이 되는 제2 화합물로부터의 수소 추출반응에 의해 자유 라디칼을 형성하는 광개시제이다. 이 제2 화합물은 중합 상승제 또는 공개시제로 지칭된다. I형 광개시제 및 II형 광개시제는 둘 다 본 발명에 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0085] 적절한 광개시제는 문헌(CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation. 2nd edition Edited by BRADLEY, G.. London,UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998. p. 287-294)에 개시되어 있다.

[0086] 광개시제의 구체적인 예는 이에 한정되는 것은 아니지만, 하기 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다: 벤조페논 및 치환된 벤조페논류, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 이소프로필티오크산톤과 같은 티오크산톤류, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 벤질 디메틸케탈, 비스(2,6-디메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸티오) 페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 또는 5,7-디아이오도-3-부톡시-6-플루오론.

[0087] 적절한 상업적 광개시제는 CIBA SPECIALTY CHEMICALS사로부터 입수 가능한 IrgacureTM 184, IrgacureTM 500, IrgacureTM 907, IrgacureTM 369, IrgacureTM 1700, IrgacureTM 651, IrgacureTM 819, IrgacureTM 1000, IrgacureTM 1300, IrgacureTM 1870, DarocurTM 1173, DarocurTM 2959, DarocurTM 4265 및 DarocurTM ITX, BASF AG사로부터 입수 가능한 LucerinTM TPO, LAMBERTI사로부터 입수 가능한 EsacureTM KT046, EsacureTM KIP150, EsacureTM KT37 및 EsacureTM EDB, SPECTRA GROUP Ltd.사로부터 입수 가능한 H-NuTM 470 및 H-NuTM 470X를 포함한다.

[0088] 안전상의 이유로, 상기 광개시제는 바람직하게 소위 확산 억제(diffusion hindered) 광개시제이다. 확산 억제 광개시제는 벤조페논과 같은 단관능성 광개시제보다 상기 복사선 경화성 잉크의 경화층에서 훨씬 낮은 이동도를 나타내는 광개시제이다. 몇몇 방법들이 상기 광개시제의 이동도를 낮추기 위해 사용될 수 있다. 한 가지 방법은 광개시제의 분자량을 증가시켜 확산속도를 감소시키는 것이며, 예를 들어 폴리머성 광개시제를 사용할 수 있다. 다른 방법은 광개시제의 반응성을 증가시켜 중합 네트워크(polymerizing network)에 끼워 넣는 것이며, 예를 들어 (2, 3, 또는 그 이상의 광개시기를 갖는) 다관능성 광개시제 및 중합성 광개시제를 사용할 수 있다. 상기 확산 억제 광개시제는 바람직하게 비폴리머성(non-polymeric) 다관능성 광개시제, 올리고머성 또는 폴리머성 광개시제 및 중합성(polymerizable) 광개시제로 이루어진 군으로부터 선택된다. 비폴리머성(non-polymeric) 이관능성 또는 다관능성 광개시제는 300 내지 900 달톤의 분자량을 갖는 것으로 여겨진다. 상기 범위의 분자량을 갖는 비중합성(non-polymerizable) 단관능성 광개시제는 확산 억제 광개시제가 아니다. 가장 바람직하게 상기 확산 억제 광개시제는 중합성(polymerizable) 개시제이다.

[0089] 적절한 확산 억제 광개시제는 벤조인에테르류, 벤질 케탈류, α , α -디알콕시아세토페논류, α -히드록시알킬페논류, α -아미노알킬페논류, 아실포스핀 옥사이드류, 아실포스핀 살파이드류, α -할로케톤류, α -할로설폰류 및 페닐글리وك살레이트류로 이루어진 군으로부터 선택된 노리시 I형 광개시제로부터 유도된 하나 이상의 광개시 작용기를 함유할 수 있다.

[0090] 적절한 확산 억제 광개시제는 벤조페논류, 티오크산톤류, 1,2-디케톤류 및 안트라퀴논류로 이루어진 군으로부터 선택된 노리시 II형 개시제로부터 유도된 하나 이상의 광개시 작용기를 함유할 수 있다.

[0091] 또한, 적절한 확산 억제 광개시제는 유럽공개특허공보 제2065362A호(AGFA)에 개시되어 있으며, 이관능성 광개시제 및 다관능성 광개시제는 단락 [0074] 및 [0075]에 개시되어 있고, 폴리머성 광개시제는 단락 [0077] 내지 [0080]에 개시되어 있으며, 중합성 광개시제는 단락 [0081] 내지 [0083]에 개시되어 있다.

[0092] 다른 바람직한 중합가능한 광개시제는 유럽공개특허공보 제2065362A호(AGFA) 및 EP2161264A(AGFA)에 개시된 것들이다.

[0093] 광개시제의 바람직한 양은 상기 경화성 안료 분산물 또는 잉크의 총 중량의 0-50 중량%이고, 더욱 바람직하게 0.1-20 중량%이고, 가장 바람직하게 0.3-15 중량%이다.

[0094] 감광성을 추가로 증가시키기 위해, 상기 복사선 경화성 잉크는 공개시제를 추가적으로 함유할 수 있다. 상기 바

람직한 공개시제는 방향족 아민류, 더욱 바람직하게 아미노벤조에이트류이다.

[0095] 하나 이상의 공개시제가 상기 복사선 경화성 잉크 내에 포함될 때, 이러한 공개시제는 안전상 이유로 확산 억제 성인 것이 바람직하다.

[0096] 확산 억제 공개시제는 바람직하게 비폴리머성 이관능성 공개시제, 비폴리머성 다관능성 공개시제, 올리고머성 공개시제, 폴리머성 공개시제 및 중합성 공개시제로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게 상기 확산 억제 공개시제는 폴리머성 공개시제 및 중합성 공개시제로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게 상기 확산 억제 공개시제는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 갖는, 더욱 바람직하게 적어도 하나의 아크릴레이트기를 갖는 중합성 공개시제이다.

[0097] 바람직한 확산 억제 공개시제는 유럽공개특허공보 제2053101A호(AGFA GRAPHICS)의 단락 [0088] 및 [0097]에 개시된 중합성 공개시제이다.

[0098] 바람직한 확산 억제 공개시제는 수지상(dendritic) 폴리머성 구조, 더욱 바람직하게 초고도분지형(hyperbranched) 폴리머 구조를 갖는 폴리머성 공개시제를 포함한다. 바람직한 초고도분지형 폴리머성 공개시제는 미국공개특허공보 제2006014848호(AGFA)에 개시된 것들이다.

[0099] 상기 복사선 경화성 잉크는 상기 (확산 억제) 공개시제를 바람직하게 상기 복사선 경화성 잉크의 총 중량의 0.1 내지 50 중량%의 양, 더욱 바람직하게 0.5 내지 25 중량%의 양, 가장 바람직하게 1 내지 10 중량%의 양으로 포함한다.

중합 억제제

[0101] 상기 복사선 경화성 (잉크젯) 잉크는 중합 억제제를 함유할 수 있다. 적절한 중합 억제제는 폐놀형 산화방지제, 입체장애 아민(hindered amine) 광안정제, 인광체형(phosphor type) 산화방지제, (메트)아크릴레이트 모노머에 보통 사용되는 히드로퀴논 모노메틸 에테르를 포함할 수 있으며, 히드로퀴논, t-부틸카테콜, 피로갈룰(pyrogallol)이 또한 사용될 수 있다.

[0102] 적절한 상업적 억제제는, 예를 들어, Sumitomo Chemical Co. Ltd.사에 의해 제조된 SumilizerTM GA-80, SumilizerTM GM 및 SumilizerTM GS; Rahn AG사로부터의 GenoradTM 16, GenoradTM 18 및 GenoradTM 20; Ciba Specialty Chemicals사로부터의 IrgastabTM UV10 및 IrgastabTM UV22, TinuvinTM 460 및 CGS20; Kromachem Ltd사로부터의 FloorstabTM UV 계열 (UV-1, UV-2, UV-5 및 UV-8), Cytec Surface Specialties사로부터의 AdditolTM S 계열 (S100, S110, S120 및 S130)이다.

[0103] 이러한 중합 억제제의 과도한 첨가는 경화에 대한 잉크의 민감도를 낮추기 때문에, 블렌딩 되기 전에 중합을 억제할 수 있는 양이 결정되는 것이 바람직하다. 중합 억제제의 양은 바람직하게 상기 복사선 경화성 (잉크젯) 잉크의 총 중량의 2중량% 미만이다.

착색제

[0105] 상기 복사선 경화성 잉크는 무색 잉크일 수 있으나, 바람직하게 상기 복사선 경화성 잉크는 착색제를 포함한다. 상기 복사선 경화성 (잉크젯) 잉크에서 착색제는 염료(dye)일 수 있으나 바람직하게 안료이다.

[0106] 상기 안료는 블랙, 화이트, 시안(cyan), 마젠타(magenta), 엘로우, 레드, 오렌지, 바이올렛, 블루, 그린, 브라운, 및 이들의 혼합물 등일 수 있다. 컬러 안료는 문현(HERBST, Willy, et al. Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 3rd edition. Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769)에 의해 개시된 것들로부터 선택될 수 있다.

[0107] 바람직한 안료는 국제공개특허공보 제2008/074548호(AGFA)의 단락 [0128] 내지 [0138]에 개시되어 있다.

[0108] 구체적으로 언급하자면, 안료는, 레드 또는 마젠타 안료로서, 피그먼트 레드 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, 피그먼트 바이올렛 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88, 피그먼트 오렌지 13, 16, 20, 36, 블루 또는 시아노겐(cyanogens) 안료로서, 피그먼트 블루 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60, 그린 안료로서, 피그먼트 그린 7, 26, 36, 50, 엘로우 안료로서, 피그먼트 엘로우 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, 블랙 안료로서, 피그먼트 블랙 7, 28, 26, 화이트 안료로서, 피그먼트 화이트 6, 18 및 21을 포함한다.

[0109] 또한 혼정(mixed crystals)이 사용될 수 있다. 또한, 혼정은 고용체로도 지칭된다. 예를 들어, 특정 조건 하에 상이한 퀴나크리돈(quinacridones)이 서로 혼합되어 고용체를 형성하며, 상기 고용체는 상기 화합물의 물리적인 혼합물 및 상기 화합물 자체 둘 다와 매우 상이하다. 고용체에서, 성분들의 분자들은 동일한 결정 격자 내로 들어가는데, 항상 그런 것은 아니지만 대개는, 상기 성분들 중 하나의 결정 격자 내로 들어간다. 상기 결과로 얻어진 결정성 고체(crystalline solid)의 X선 회절패턴은 상기 고체에 특정적인 것이며 동일한 비율로 동일한 성분들이 혼합된 물리적 혼합물의 패턴과는 명확히 구별될 수 있다. 그러한 물리적 혼합물에서, 상기 각각의 성분들의 X선 패턴은 구별될 수 있고, 많은 이러한 선들의 소멸은 상기 고용체 형성의 판단기준들 중 하나이다. 상업적으로 입수 가능한 예는 Ciba Specialty Chemicals사의 CinquasiaTM Magenta RT-355-D이다.

[0110] 또한 안료들의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크는 블랙 안료; 및 블루 안료, 시안 안료, 마젠타 안료 및 레드 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 안료;를 포함할 수 있다. 그러한 블랙 잉크젯 잉크는 최근 등장한 화이트 솔더 마스크 상에 보다 우수한 가독성 페인트를 초래한다는 것이 발견되었다.

[0111] 잉크젯 잉크 내의 안료 입자들은 상기 잉크젯 인쇄 장치를 통과하는, 특히 토출 노즐에서의, 잉크의 자유 흐름(free flow)을 허용할 정도로 충분히 작아야 한다. 또한, 최대 색상 강도(colour strength)를 위해서 그리고 침전(sedimentation)을 늦추기 위해 작은 입자들을 사용하는 것이 바람직하다.

[0112] 수(numeric)평균 안료 입자 크기는 바람직하게 0.050 내지 1 μm 이고, 더욱 바람직하게 0.070 내지 0.300 μm 이고, 특히 바람직하게 0.080 내지 0.200 μm 이다. 가장 바람직하게, 상기 수평균 안료 입자 크기는 0.200 μm 보다 크지 않다. 0.050 μm 보다 작은 평균 입자 크기는 감소된 정착성(fastness) 때문에 덜 바람직하며, 또한, 주된 이유로서, 매우 작은 안료 입자들 또는 이들 개개의 안료 분자들이 식품 포장 적용물 내로 들어갈 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 상기 안료 입자들의 평균 입자 크기는 동적 광 산란의 원리에 기초한 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus로 결정된다. 상기 잉크는 에틸 아세테이트로 0.002중량%의 안료 농도까지 희석된다. 상기 BI90plus의 측정 설정은 23° C에서 5회 작동, 90° 의 각도, 635nm의 파장 및 그래픽스 = 보정 함수(correction function)이다.

[0113] 그러나 화이트 안료 잉크젯 잉크의 경우, 상기 화이트 안료의 수평균 입경은 바람직하게 50 내지 500 nm, 더욱 바람직하게 150 내지 400 nm, 가장 바람직하게 200 내지 350 nm이다. 충분한 은폐력(hiding power)은 상기 평균 직경이 50nm 미만일 경우 얻어질 수 없으며, 상기 잉크의 저장 능력 및 토출 적합성(jet-out suitability)은 상기 평균 직경이 500nm를 초과할 경우 저하되는 경향이 있다. 상기 수평균 입경의 측정은 안료-함유 잉크젯 잉크의 희석된 샘플에 대해 4mW HeNe 레이저로 633 nm의 파장에서의 광자 상관 분광법(photon correlation spectroscopy)에 의해 가장 잘 수행된다. 사용된 적절한 입도 분석기는 Goffin-Meyvis사로부터 입수 가능한 MalvernTM nano-S이었다. 예를 들어, 샘플은 잉크 한 방울을 1.5mL 에틸아세테이트를 포함하는 큐벳(cuvette)에 첨가하고 균질한 샘플이 얻어질 때까지 혼합하여 제조될 수 있다. 상기 측정된 입자크기는 20초 6회 실행으로 구성된 3회의 연속적인 측정들의 평균값이다.

[0114] 특히 바람직한 구현예에서, 상기 복사선 경화성 (잉크젯) 잉크 내의 착색제는 화이트 안료이고, 바람직하게 티타늄 디옥사이드다. 다른 특히 바람직한 구현예에서, 상기 복사선 경화성 (잉크젯) 잉크 내의 착색제는 엘로우 안료, 바람직하게 C.I. Pigment Yellow 150이다. 그런 솔더 마스크 상에서, 화이트 또는 엘로우 컬러는 우수한 대비 및 그에 따른 우수한 가독성을 갖는 페인트를 야기한다.

[0115] 적절한 화이트 안료는 국제공개특허공보 제2008/074548호(AGFA)의 [0116]의 표 2에 의해 제공된다. 상기 화이트 안료는 바람직하게 1.60보다 큰 굴절률을 갖는 안료이다. 상기 화이트 안료는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 바람직하게 티타늄 디옥사이드는 1.60보다 큰 굴절률을 갖는 안료로서 사용된다. 바람직한 티타늄 디옥사이드 안료는 국제공개특허공보 제2008/074548호(AGFA)의 [0117] 및 [0118]에 개시된 것들이다.

[0116] 상기 안료는, 상기 복사선 경화성 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게 0.01 내지 15 중량%의 범위에서, 더욱 바람직하게 0.05 내지 10중량%의 범위 및 가장 바람직하게 0.1 내지 8 중량%의 범위로 존재한다. 상기 화이트 안료는 바람직하게 상기 안료 분산액의 3 중량% 내지 40 중량% 및 더욱 바람직하게 5 중량% 내지 35 중량%의 양으로 존재한다. 3 중량% 미만의 양은 충분한 피복력을 얻을 수 없으며 일반적으로 매우

열악한 저장 안정성 및 토출 특성을 나타낸다.

[0117] 바람직한 구현예에서, 상기 화이트 잉크젯 잉크는 1.60보다 큰 굴절률을 갖고 평균 입자 크기가 200nm보다 큰 화이트 안료, 및 평균 입자 크기가 40nm 내지 90nm인 제2 무기 안료를 포함한다. 더욱 바람직한 구현예에서, 1.60보다 큰 굴절률을 갖고 평균 입자 크기가 200nm보다 큰 화이트 안료, 및 평균 입자 크기가 40nm 내지 90nm인 제2 무기 안료는 둘 다 티타늄 디옥사이드이다.

폴리머성 분산제

[0119] 상기 안료-함유 복사선 경화성 잉크는 상기 안료를 분산시키기 위해 바람직하게 분산제, 더욱 바람직하게 폴리머성 분산제를 포함한다. 상기 안료-함유 복사선 경화성 잉크는 상기 잉크의 분산 품질 및 안정성을 향상시키는 분산 상승제(synergist)를 포함할 수 있다.

[0120] 적절한 폴리머성 분산제는 2종의 모노머들의 코폴리머이지만, 이들은 세 개, 네 개, 다섯 개, 또는 십지어 그 이상의 모노머들을 포함할 수 있다. 폴리머성 분산제의 특성은 상기 모노머의 성질 및 상기 중합체에서 상기 모노머의 분포 둘 다에 의존한다. 코폴리머성 분산제는 바람직하게 하기 폴리머 조성물을 갖는다:

- 통계적으로 중합된 모노머들(예를 들어, ABBAABAB형태로 중합된 모노머 A 및 B);

- 교호적으로 중합된 모노머들(예를 들어, ABABABAB형태로 중합된 모노머 A 및 B);

[0123]

- 그레이언트(gradient) 또는 테이퍼드(tapered) 중합된 모노머들(예를 들어, AAABAABBABBB형태로 중합된 모노머 A 및 B);

[0124]

- 블록 코폴리머(예를 들어, AAAAABB BBBB형태로 중합된 모노머 A 및 B), 여기서 블록들(2, 3, 4, 5 또는 심지어 그 이상) 각각의 블록 길이는 상기 폴리머성 분산제의 분산 능력에 있어서 중요하다;

[0125]

- 그래프트 코폴리머(그래프트 코폴리머는 폴리머성 백본으로서, 상기 백본에 부착된 폴리머성 측쇄를 갖는 폴리머성 백본으로 구성됨); 및

- 이러한 폴리머들의 혼합 형태, 예를 들어, 블록성 그레이언트 코폴리머.

[0127] 적절한 폴리머성 분산제는 유럽공개특허공보 제1911814A호(AGFA)의 "분산제"에 관한 부분, 보다 구체적으로 [0064] 내지 [0070] 및 [0074] 내지 [0077]에 열거되어 있다.

[0128] 상기 폴리머성 분산제는 바람직하게 500 내지 30000, 더욱 바람직하게 1500 내지 10000의 수평균 분자량(Mn)을 갖는다.

[0129] 상기 폴리머성 분산제는 바람직하게 100,000 미만, 더욱 바람직하게 50,000 미만, 및 가장 바람직하게 30,000 미만의 중량평균분자량(Mw)을 갖는다.

[0130] 상기 폴리머성 분산제는 바람직하게 2 미만, 더욱 바람직하게 1.75 미만, 가장 바람직하게 1.5 미만의 다분산성(polydispersity)(PD)을 갖는다.

[0131] 폴리머성 분산제의 상업적 예들은 하기와 같다:

- BYK CHEMIE GMBH사로부터 입수 가능한 DISPERBYKTM 분산제;

- NOVEON사로부터 입수 가능한 SOLSPERSETM 분산제;

- EVONIK사의 TEGOTM DISPERSTM 분산제;

- MUNZING CHEMIE사의 EDAPLANTM 분산제;

- LYONDELL사의 ETHACRYLTM 분산제;

- ISP 사의 GANEXTM 분산제;

- CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 사의 DISPEXTM 및 EFKATM 분산제;

- DEUCHEM 사의 DISPONERTM 분산제; 및

[0140] · JOHNSON POLYMER사의 JONCRYL™ 분산제.

[0141] 특히 바람직한 폴리머성 분산제는 NOVEON사의 Solsperser™ 분산제, CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC사의 EFka™ 분산제 및 BYK CHEMIE GMBH사의 Disperbyk™ 분산제를 포함한다. 특히 바람직한 분산제는 NOVEON사의 Solsperser™ 32000, 35000 및 39000 분산제이다. 상기 폴리머성 분산제는 상기 안료의 중량을 기준으로 하여 바람직하게 2 내지 600 중량%, 더욱 바람직하게 5 내지 200 중량%, 가장 바람직하게 50 내지 90 중량%의 양으로 사용된다.

계면활성제

[0143] 상기 자유 라디칼 복사선 경화성 잉크는 적어도 하나의 계면활성제를 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성, 또는 쌍이온(zwitter-ionic)성일 수 있고, 일반적으로 상기 잉크의 총 중량을 기준으로 하여 3 중량% 미만의 총량으로 첨가되고, 특히 상기 자유 라디칼 경화성 (잉크젯) 잉크의 총 중량을 기준으로 하여 1 중량% 미만의 총량으로 첨가된다.

[0144] 적절한 계면활성제는 불화 계면활성제, 지방산염, 고급 알코올의 에스테르염, 알킬벤젠 설포네이트염, 설포숙시네이트 에스테르염 및 고급 알코올의 포스페이트 에스테르염(예를 들어, 소듐 도데실벤젠설포네이트 및 소듐 디옥틸설포숙시네이트), 고급 알코올의 에틸렌 옥사이드 부가물, 알킬페놀의 에틸렌 옥사이드 부가물, 다가 알코올 지방산 에스테르의 에틸렌 옥사이드 부가물, 및 아세틸렌 글리콜 및 그의 에틸렌 옥사이드 부가물(예를 들어, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 및 AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. 사에서 입수 가능한 SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 및 TG)을 포함한다.

[0145] 바람직한 계면활성제는 플루오로 계면활성제(예를 들어, 불화 탄화수소) 및 실리콘 계면활성제로부터 선택된다. 상기 실리콘 계면활성제는 바람직하게 실록산류이며, 알콕실화, 폴리에테르 변성, 폴리에테르 변성 히드록시 관능성, 아민 변성, 에폭시 변성 및 다른 변성, 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직한 실록산류는 폴리머성이며, 예를 들어 폴리디메틸실록산류이다.

[0146] 바람직한 상업적 실리콘 계면활성제는 BYK Chemie사로부터의 BYK™ 333 및 BYK™ UV3510을 포함한다.

[0147] 바람직한 일 구현예에서, 상기 계면활성제는 중합성 화합물이다.

[0148] 바람직한 중합성 실리콘 계면활성제는 (메트)아크릴레이티드 실리콘 계면활성제를 포함한다. 가장 바람직하게 상기 (메트)아크릴레이티드 실리콘 계면활성제는 아크릴레이트류가 메타크릴레이트류보다 더욱 반응성이기 때문에, 아크릴레이티드 실리콘 계면활성제이다.

[0149] 바람직한 일 구현예에서, 상기 (메트)아크릴레이티드 실리콘 계면활성제는 폴리에테르 변성 (메트)아크릴레이티드 폴리디메틸실록산 또는 폴리에스테르 변성 (메트)아크릴레이티드 폴리디메틸실록산이다.

[0150] 바람직한 상업적으로 입수 가능한 (메트)아크릴레이티드 실리콘 계면활성제는 하기를 포함한다: Cytec사로부터의 실리콘 디아크릴레이트인 Ebecryl™ 350; 모두 BYK Chemie사에 의해 제조된 폴리에테르 변성 아크릴레이티드 폴리디메틸실록산 BYK™ UV3500 및 BYK™ UV3530, 폴리에스테르 변성 아크릴레이티드 폴리디메틸실록산 BYK™ UV3570; EVONIK사로부터의 Tego™ Rad 2100, Tego™ Rad 2200N, Tego™ Rad 2250N, Tego™ Rad 2300, Tego™ Rad 2500, Tego™ Rad 2600, 및 Tego™ Rad 2700, Tego™ RC711; 모두 Chisso Corporation사에 의해 제조된 Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701, Silaplane™ TM0701T; 및 모두 Gelest, Inc사에 의해 제조된 DMS-R05, DMS-R11, DMS-R18, DMS-R22, DMS-R31, DMS-U21, DBE-U22, SIB1400, RMS-044, RMS-033, RMS-083, UMS-182, UMS-992, UCS-052, RTT-1011 및 UTT-1012를 포함한다.

잉크젯 잉크의 제조

[0152] 상기 안료-함유 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 제조는 당업자에게 공지되어 있다. 바람직한 제조방법은 국제공개 특허공보 WO2011/069943(AGFA)의 단락 [0076] 내지 [0085]에 개시되어 있다.

잉크젯 인쇄 방법

[0154] 상술한 복사선 경화성 잉크는 바람직하게 잉크젯 인쇄 방법에 사용된다. 본 발명의 바람직한 구현예에서 잉크젯

인쇄 방법은, 1) a) 적어도 하나의 비닐에 테르기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 모노머; b) 5원 시클릭 무수물을 포함하는 모노머; 및 c) 지방족 3급 아민;을 포함하는 복사선 경화성 잉크를 기재 상에 토출시키는 단계; 및 2) 상기 토출된 복사선 경화성 잉크를 경화시키는 단계;를 포함한다.

[0155] 상기 잉크젯 인쇄 방법의 바람직한 구현예에서, 상기 복사선 경화성 잉크를 토출하기 위한 기재는 솔더 마스크이다.

[0156] 상기 잉크젯 인쇄 방법의 바람직한 구현예에서, 상기 경화시키는 단계는 자외선 복사선을 이용하여 수행된다.

잉크젯 인쇄 장치

[0158] 상기 복사선 경화성 잉크는, 작은 잉크 액적들을 노즐을 통해 조절된 방식으로 토출시키는 하나 이상의 프린트 헤드들에 의해, 프린트 헤드(들)에 대하여 상대적으로 이동하는 기재 상으로, 토출될 수 있다.

[0159] 상기 잉크젯 인쇄 시스템용으로 바람직한 프린트 헤드는 압전식 헤드(piezoelectric head)이다. 압전식 잉크젯 인쇄는 거기에 전압이 인가되었을 때 압전 세라믹 변환기의 운동에 기초한다. 전압의 인가는 상기 프린트 헤드 내의 압전 세라믹 변환기의 형상을 변화시켜 빈 공간(void)을 만들고, 이 빈 공간은 잉크로 채워진다. 전압이 다시 제거되면, 상기 세라믹이 본래 형상으로 팽창하여 상기 프린트 헤드로부터 잉크 액적을 토출한다. 그러나, 본 발명에 따른 잉크젯 인쇄 방법은 압전식 잉크젯 인쇄에 제한되지 않는다. 그 밖의 다른 잉크젯 프린트 헤드가 사용될 수 있고, 연속식 유형과 같은 다양한 유형을 포함할 수 있다.

[0160] 상기 잉크젯 프린트 헤드는 보통, 이동하는 잉크 수용체 표면을 가로질러 횡방향으로 왕복하며 스캔한다. 흔히 상기 잉크젯 프린트 헤드는 되돌아가는 중에 인쇄하지 않는다. 양방향 인쇄(bi-directional printing)는 고면적 처리량을 얻는데 바람직하다. 다른 바람직한 인쇄 방법은 "단일 경로 인쇄 공정"이고, 페이지 폭(page wide)의 잉크젯 프린트 헤드 또는 잉크 수용체 표면의 전체 폭을 커버하는 복수의 엇갈린 잉크젯 프린트 헤드(multiple staggered inkjet printing heads)를 사용하여 수행될 수 있다. 단일 경로 인쇄 공정에서, 상기 잉크젯 프린트 헤드는 일반적으로 정지상태로 유지되며 상기 기재 표면이 상기 잉크젯 프린트 헤드(들) 아래에서 이동한다.

[0161] 솔더 마스크 및 PCB를 위해, 바람직하게 상기 잉크젯 인쇄는 단일 경로 인쇄 공정에 의해 수행된다.

경화 장치

[0163] 상기 복사선 경화성 잉크는 이를 화학선(actinic radiation)에 노출시킴으로써, 바람직하게는 자외선 복사선에 의해, 경화될 수 있다.

[0164] 잉크젯 인쇄에서, 상기 경화수단은 잉크젯 인쇄기의 프린트 헤드와 조합되어 배열될 수 있으며, 상기 경화성 액체가 토출된 후 매우 신속하게 경화 복사선에 노출될 수 있도록 함께 이동한다.

[0165] 그러한 배열에서, 상기 프린트 헤드에 연결되어 함께 이동하는, LED와 같은 소형의 충분한 복사선원을 제공하는 것이 곤란할 수 있다. 따라서, 정적 고정 복사선원(static fixed radiation source)(예를 들어, 광섬유 다발 또는 내부 반사 플렉시블 투브(internally reflective flexible tube)와 같은 플렉시블 복사선 전도성 수단에 의해 복사선원에 연결된 경화 UV광원)이 사용될 수 있다.

[0166] 대안적으로, 복사선 헤드 상의 미러(mirror)를 포함하는 미러 배열에 의해 고정된 공급원으로부터 상기 복사선 헤드로 상기 화학선이 공급될 수 있다.

[0167] 또한, 상기 복사선원은 경화될 기재를 가로질러 횡으로 연장하는 길쭉한 복사선원일 수 있다. 상기 복사선원은, 상기 프린트 헤드에 의해 형성된 다음 행의 이미지가, 단계적으로 또는 연속적으로, 상기 복사선원 아래로 통과되도록, 상기 프린트 헤드의 횡단 경로에 인접할 수 있다.

[0168] 방출된 광의 일부가 광개시제 또는 광개시제 시스템에 의해 흡수될 수 있는 한, 예를 들어, 고압 또는 저압 수은등, 냉음극관(cold cathode tube), 블랙 라이트(black light), 자외선 LED, 자외선 레이저, 및 플래쉬 라이트(flash light)와 같은 임의의 자외선원이 복사선원으로서 사용될 수 있다. 이들 중, 바람직한 복사선원은 300-400nm의 주 파장을 갖는 상대적으로 장파장인 UV-기여(UV-contribution)를 나타내는 것이다. 구체적으로, UV-A 광원은 광 산란을 감소시켜 더욱 효과적인 내부 경화를 냉기 때문에 바람직하다.

[0169] UV 복사선은 일반적으로 하기와 같이 UV-A, UV-B, 및 UV-C로 분류된다:

[0170] · UV-A: 400nm 내지 320nm

- [0171] · UV-B: 320nm 내지 290nm
- [0172] · UV-C: 290nm 내지 100nm
- [0173] 바람직한 구현예에서, 상기 잉크젯 인쇄 장치는 360nm 초파의 파장을 갖는 하나 이상의 UV LED, 바람직하게 380nm초파의 파장을 갖는 하나 이상의 UV LED, 및 가장 바람직하게 약 395nm의 파장을 갖는 UV LED를 포함한다.
- [0174] 또한, 연속하여 또는 동시에, 서로 다른 파장 또는 조도를 갖는 두 개의 광원을 사용하여 이미지를 경화하는 것이 가능하다. 예를 들어, 제1 UV-원은 UV-C, 특히 260nm-200nm의 범위가 풍부하도록 선택될 수 있다. 이후 제2 UV-원은 UV-A가 풍부한 것, 예를 들어 갈륨-도핑 램프, 또는 UV-A 및 UV-B에서 모두 강한 상이한 램프일 수 있다. 두 개의 UV-원의 사용은, 예를 들어 빠른 경화 속도 및 높은 경화 수준과 같은 이점을 갖는다는 것이 발견되었다.
- [0175] 경화를 촉진하기 위해, 상기 잉크젯 인쇄 장치는 흔히 하나 이상의 산소 결핍 단위(oxygen depletion unit)를 포함한다. 상기 산소 결핍 단위는, 경화 환경에서 산소 농도를 줄이기 위하여, 질소 또는 상대적으로 비활성인 다른 기체 (예를 들어, CO₂)의 층(blanket)을, 조절 가능한 위치로 및 조절 가능한 비활성 기체 농도로, 배치한다. 산소 잔류 수준(residual oxygen level)은 통상적으로 200ppm 정도로 낮게 유지되나, 일반적으로 200ppm 내지 1200ppm의 범위이다.
- [0176] 실시예
- [0177] 재료
- [0178] 하기 실시예에 사용된 모든 재료는, 달리 명시되지 않는 한, Aldrich Chemical Co. (Belgium) 및 Acros (Belgium)과 같은 일반적인 출처로부터 용이하게 입수 가능하였다.
- [0179] TR52는 HUNTSMAN CHEMICAL GROUP으로부터 입수 가능한 표면이 개질된 (surface modified) 티타늄 디옥사이드인 TIOXIDE TR 52TM이다.
- [0180] RM300은 SACHTLEBEN CHEMIE GmbH(ROCKWOOD SPECIALTIES GROUP의 계열사)로부터 입수 가능한 비표면적이 70 m²/g인 티타늄 디옥사이드, HombitechTM RM300이다.
- [0181] DB162는 BYK CHEMIE GMBH사로부터 입수 가능하고 2-메톡시-1-메틸에틸아세테이트, 자일렌 및 n-부틸아세테이트의 용매 혼합물이 제거된 폴리머성 분산제 DisperbykTM 162에 사용되는 약자이다.
- [0182] SR355는 Sartomer에 의해 SartomerTM SR355로서 공급되는 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트이다.
- [0183] TMPTA는 Rahn AG에 의해 MiramerTM M300으로서 공급되는 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트이다.
- [0184] VEEA는 Nippon Shokubai사에 의해 공급되는 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트이다.
- [0185] PEA는 SARTOMER로부터 SartomerTM SR339C로서 입수 가능한 2-페녹시에틸 아크릴레이트이다.
- [0186] 아민-1, 아민-6(웬트롤) 및 아민-7은 TCI에 의해 공급된다.
- [0187] 아민-5는 Hunan Xinyu에 의해 공급되는 P-115이다.
- [0188] 아민-8 내지 아민-11은 2몰의 상기 해당하는 2급 아민을 상기 해당하는 디아크릴레이트에 50° C에서 20시간 동안 첨가하여 제조하였다. 상기 아민들을 실온까지 식힌 후에, 상기 아민들을 추가적인 정제 없이 사용할 수 있었다.
- [0189] Eb1360은 Cytec에 의해 EbecrylTM 1360으로서 공급되는 폴리실록산 헥사아크릴레이트이다.
- [0190] KT046은 Lambert i에 의해 EsacureTM KT046으로서 공급되는 광개시제 블렌드(트리메틸벤조일 디페닐포스파인 옥사이드(CASRN 75980-60-8), 트리메틸 벤조페논(CASRN954-16-5), 메틸 벤조페논(CASRN 134-84-9), 폴리머성 α-히드록시 케톤(CASRN115055-18-0), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로파논(CASRN7473-98-5))이다.
- [0191] TPO는 IGM으로부터 OmnidradTM TPO로서 공급되는 트리메틸벤조일 디페닐포스파인 옥사이드이다.

[0192] VEEA는 Nippon Shokubai에 의해 공급되는 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트이다.

[0193] INHIB는 표 3에 따른 조성물을 갖는 중합 억제제의 혼합물이다:

표 3

성분	중량%
DPGDA	82.4
p-메톡시페놀	4.0
2,6-디-tert- 부틸-4-메틸페놀	10.0
Cupferron TM AL	3.6

[0195] CupferronTM AL은 WAKO CHEMICALS LTD로부터의 알루미늄 N-나트로소페닐하드록시아민이다.

[0196] MA는 CALDIC에 의해 공급되는 말레산 무수물이다.

[0197] IA는 ACROS에 의해 공급되는 이타콘산 무수물이다.

측정방법

1. 경화감도(Curing sensitivity)

[0200] 복사선 경화성 잉크를 10 μm 와이어드 바(wired bar)를 갖는 바코터(bar coater)를 이용하여 PET100 기판 상에 코팅하였고 Fusion VPS/1600 램프 (D-전구)가 장착된 Fusion DRSE-120 컨베이어를 이용하여 경화시켰다. 상기 샘플들을 20 m/분의 벨트 속도를 이용하여 경화시켰다. 상기 램프의 최대 출력의 백분율은 경화 속도의 척도로 이용되었다. 수치가 낮을수록 경화 속도가 높다. 샘플은 Q-팁으로 긁었을 때 표면에 더 이상 손상이 없으면 완전히 경화된 것으로 간주하였다. 우수한 경화 속도를 위해, 상기 경화감도는 상기 램프의 최대 출력의 50%미만이어야 한다.

2. 평균 PPH

[0202] 내스크래치성을 하기 제공된 완전히 경화된 솔더 마스크로 코팅된 4개 PCB의 한 세트 상에 연필경도 시험으로 평가하였다:

[0203] · 솔더 마스크 1: Coates XV501T CC Green HF;

[0204] · 솔더 마스크 2: Taiyo PRS4000 GP01EU;

[0205] · 솔더 마스크 3: Taiyo PRS4000 SP19A; 및

[0206] · 솔더 마스크 4: Taiyo PRS4000 G24K.

[0207] 복사선 경화성 잉크를 10 μm 와이어드 바를 갖는 바코터를 이용하여 4개의 솔더 마스크들 상에 코팅하였다. 상기 코팅된 샘플들을 Fusion VPS/1600 램프 (D-전구)가 장착된 Fusion DRSE-120 컨베이어를 이용하여 경화시켰다. 상기 샘플들을 20 m/분의 벨트 속도 및 상기 램프의 최대 출력의 60% 출력을 이용하여 경화시켰다. 상기 코팅되고 경화된 샘플들을 150° C에서 추가로 한 시간 동안 추가로 열적으로 경화시켰다.

[0208] 각 샘플의 연필경도를 ASTM D3363 시험방법에 따라 결정하였다. 상기 연필경도는 상기 각각의 복사선 경화성 조성물에 대해 평균으로 계산하였다. 예를 들어, 상기 네 개의 솔더 마스크들 상에 연필경도가 7H, 8H, 8H 및 9H 이었다면, 이후 상기 평균 연필경도 PPH는 평균 8H이었다.

[0209] 우수한 내스크래치성은 평균 연필경도 PPH가 적어도 6H, 바람직하게 7H 이상을 요한다.

3. 부착력

[0211] 상기 연필경도 시험에 사용된 것과 동일한 완전히 경화된 솔더 마스크들로 코팅된 4개의 PCB의 세트 상에서 부착력을 평가하였다.

[0212] 복사선 경화성 잉크를 10 μm 와이어드 바(wired bar)를 갖는 바코터를 이용하여 4개의 솔더 마스크들 상에 코팅하였다. 상기 코팅된 샘플들을 Fusion VPS/1600 램프 (D-전구)가 장착된 Fusion DRSE-120 컨베이어를 이용하여 경화시켰다. 상기 샘플들을 20 m/분의 벨트 속도 및 상기 램프의 최대 출력의 60% 출력을 이용하여 경화시켰다.

상기 코팅되고 경화된 샘플들을 150° C에서 추가로 한 시간 동안 추가로 열적으로 경화시켰다.

[0213] 각 샘플들 상에서의 부착력을 ISO2409에 따라 크로스해치 시험(cross hatch test)을 이용하여 평가하였다. 각각 개별적인 샘플에 대해 표 4에 따라 0 내지 5의 점수를 주었다:

표 4

점수	관찰
0	컷들의 모서리들이 완전히 매끄럽다. 격자의 정사각형들은 어느 것도 떼어지지 않았다.
1	컷들의 교차지점들에서 코팅 박편들의 떼어짐. 5%보다 상당히 크지 않은 크로스 컷 영역에 영향을 미친다.
2	코팅이 모서리들 및/또는 컷들의 교차지점들에서 조각났다. 5%보다 상당히 크나, 15%보다 상당히 크지 않은 크로스 컷 영역에 영향을 미친다.
3	코팅이 큰 리본들에서 컷들의 모서리들을 따라 일부 또는 전부 조각났고, 및/또는 정사각형들의 다른 부분들에서 일부 또는 전부 조각났다. 15%보다 상당히 크나, 35%보다 상당히 크지 않은 크로스 컷 영역에 영향을 미친다.
4	코팅이 큰 리본들에서 컷들의 모서리들을 따라 조각났고, 및/또는 일부 정사각형들이 일부 또는 전부 떼어졌다. 35%보다 상당히 크나, 65%보다 상당히 크지 않은 크로스 컷 영역에 영향을 미친다.
5	4점에 의해서도 분류될 수 없는 임의의 박편 정도(degree of flaking)

[0215] 상기 상이한 솔더 마스크들 상의 부착력 성능에서의 점수들에 대한 합계를 상기 복사선 경화성 잉크에 대해 계산하였다. 이러한 누적 부착력 점수가 작을수록, 일련의 솔더 마스크들 상에서의 복사선 경화성 잉크의 부착력이 우수하다.

[0216] 4. 점도 증가분

[0217] 높은 상대습도에서의 저장을, 인쇄기에서의 잉크의 안정성에 대한 가속 시험으로서 사용하였다. 실험을 하기 기재된 방법에 따라 수행하였다.

[0218] 잉크 점도를 브룩필드 DV-II+Pro 점도계를 사용하여 12 rpm 및 45° C에서 측정하였다.

[0219] 7.5ml의 복사선 경화성 잉크를 개방용기 내에서, 30° C 및 상대습도 85%에서, 70시간 동안 저장한 후에, 상기 잉크 점도를 브룩필드 DV-II+Pro 점도계를 사용하여 12 rpm 및 45° C에서 재측정하였다.

[0220] 점도 증가분%는 하기와 같이 계산하였다:

$$\text{점도 증가분\%} = \frac{(\text{저장 후}) \text{ 점도} - (\text{저장 전}) \text{ 점도}}{(\text{저장 전}) \text{ 점도}} \times 100\%$$

$$(\text{저장 전}) \text{ 점도}$$

[0223] 높은 상대습도에서의 우수한 저장을 위해, 점도 증가분%는 7%보다 많지 않아야 하고, 바람직하게 5% 미만이어야 한다.

[0224] 실시예 1

[0225] 이 실시예는, 일련의 솔더 마스크들 상에서, 본 발명에 따른 화이트 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 부착력 및 내스크래치성이 향상됨을 실증한다.

화이트 안료 분산물 Disp-1의 제조

[0227] 표 5에 따른 조성을 갖는 농축 화이트 안료 분산물 Disp-1을 제조하였다.

표 5

의 중량%:	Disp-1
TR52	50.0
DB162	10.0
INHIB	1.0
VEEA	39.0

[0229] 상기 농축 안료 분산물 Disp-1을 3.1 kg의 VEEA, 28.5 kg의 화이트 안료 TR52, 0.380 kg의 억제제 INHIB 및

19.0kg의 "VEEA 중의 폴리머성 분산제 DB162의 30%용액"을 (DISPERLUX S.A.R.L., (Luxembourg)사로부터 입수 가능한) DISPERLUX™ 분산기가 장착된 60L 용기 내에서 30분 동안 혼합하여 제조하였다. 이후에 이 혼합물을 WAB Willy A. Bachofen (스위스)사로부터 입수 가능한 DYNO™-MILL KD 6에서 0.65mm의 이트륨 안정화 지르코늄 옥사이드 비드를 사용하여 밀링하였다. 상기 비드밀을 그라인딩 비드로 52% 채웠고 14.7 m/s의 선단속도(tip speed)를 이용하여 1시간 동안 재순환(recirculation) 모드로 작동하였다. 상기 밀링 챔버는 작동 중에 수냉식(water-cooled)으로 냉각되었다.

[0230] 안료 분산물 Disp-2의 제조

[0231] 표 6에 따른 조성을 갖는 농축 안료 분산물 Disp-2를 제조하였다.

표 6

의 중량%:	Disp-2
RM300	30.0
DB162	10.0
INHIB	1.0
VEEA	59.0

[0233] 상기 농축 안료 분산물 Disp-2를 3.6 kg의 VEEA, 3.0 kg의 안료 RM300, 67g의 억제제 INHIB 및 3,333g의 "VEEA 중의 폴리머성 분산제 DB162의 30%용액"을 (DISPERLUX S.A.R.L., (Luxembourg)사로부터 입수 가능한) DISPERLUX™ 분산기를 사용하여 15L 용기 내에서 혼합하여 제조하였다. 이후 상기 용기를, 0.4 mm 이트륨 안정화 지르코니아 비드(TOSOH Co.사로부터 입수 가능한 "고 내마모 지르코니아 그라인딩 매체")로 42% 채워진 1.5 L의 내부 부피를 갖는 Bachofen DYNO™-MILL ECM Pilot mill에 연결하였다. 상기 혼합물을 분당 약 1.5 L의 유속 및 약 13m/s의 밀 내에서의 선단속도에서 4시간 35분 동안 상기 밀에서 순환시켰다.

[0234] 안료 분산물 Disp-3의 제조

[0235] 비닐에테르 (메트)아크릴레이트 모노머가 없는 복사선 경화성 잉크에 대하여, 표 7에 따른 조성을 갖는 농축 안료 분산물 Disp-3을 폐녹시에틸 아크릴레이트(PEA)를 기초로 제조하였다.

표 7

의 중량%:	Disp-3
TR52	30
DB162	10
INHIB	2
PEA	58

[0237] 상기 농축 안료 분산물 Disp-3을, 130.5 kg의 PEA, 67.5 kg의 화이트 안료 TR52, 4.5kg의 억제제 INHIB 및 22.5kg의 "PEA 중의 폴리머성 분산제 DB162의 30%용액"을 270L 용기 내에서 30분 동안 혼합하여 제조하였다. 이후 이 혼합물을 0.40 mm 이트륨 안정화 지르코늄 옥사이드 비드를 사용하여 Willy A. Bachofen(스위스)사로부터 입수 가능한 DYNO™-MILL KD6내에서 밀링을 하였다. 상기 비드밀을 그라인딩 비드로 52% 채웠고 12 m/s의 선단속도를 이용하여 7.5시간 동안 1.5L/m의 유속에서 재순환(recirculation) 모드로 작동하였다. 상기 밀링 챔버는 작동 중에 수냉식(water-cooled)으로 냉각되었다.

[0238] 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 제조

[0239] 비교 복사선 경화성 잉크젯 잉크 COMP-1 내지 COMP-5 및 본 발명 복사선 경화성 잉크젯 잉크 INV-1을 표 8에 따라 제조하였다. 중량%(wt%)는 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 총 중량을 기준으로 하였다.

표 8

의 중량%	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5	INV-1
Disp-1	26.00	-	-	26.00	26.00	26.00

Disp-2	4.80	-	-	4.80	4.80	4.80
Disp-3	-	43.30	43.30	-	-	-
SR355	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
TMPTA	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50
MA	-	-	1.50	1.50	-	1.50
IA	-	-	-	-	1.50	-
Eb1360	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
KTO46	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
TPO	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95
VEEA	32.76	-	-	31.26	31.26	29.86
PEA	-	20.26	18.76	-	-	-
아민-1	-	-	-	-	-	1.40
INHIB	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69

평가 및 결과

[0242] 상기 비교 복사선 경화성 잉크젯 잉크 COMP-1 내지 COMP-5 및 본 발명 복사선 경화성 잉크젯 잉크 INV-1을 경화감도, 연필경도, 부착력 및 저장 안정성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

잉크젯 잉크	경화감도	평균 PPH	누적 부착력	점도 증가분%
COMP-1	50	6H	5	0%
COMP-2	50	1H	20	2%
COMP-3	50	2H	17	2%
COMP-4	45	7H	2	8%
COMP-5	50	7H	2	11%
INV-1	45	7H	2	3%

[0244] 표 9로부터 명백하게 알 수 있는 바와 같이, 모든 잉크젯 잉크는 경화감도를 가졌으나, 비닐에테르 아크릴레이트 모노머 및 말레산 무수물 또는 이타콘산 무수물을 포함하는 잉크젯 잉크만이 우수한 내스크래치성 및 부착력을 나타내었다. 지방족 3급 아민을 또한 포함하는 본 발명 잉크젯 잉크 INV-1만이 높은 상대습도에서 우수한 저장 안정성을 나타내었다.

실시예 2

[0246] 이 실시예는 높은 상대습도에서 저장할 때 본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크의 점도 증가분을 조절하는데 있어서 지방족 3급 아민의 효율성을 설명한다.

복사선 경화성 잉크젯 잉크의 제조

[0248] 비교 복사선 경화성 잉크젯 잉크 COMP-6 및 본 발명 복사선 경화성 잉크젯 잉크 INV-2 내지 INV-6을 실시예 1의 동일한 비닐에테르 아크릴레이트 모노머-함유 안료 분산물 Disp-1 및 Disp-2를 사용하여 표 10에 따라 제조하였다. 중량%(wt%)는 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 총 중량을 기준으로 하였다.

표 10

의 중량%	COMP-6	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6
Disp-1	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00
Disp-2	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
SR355	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
TMPTA	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
MA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
아민-1	-	0.75	1.00	1.85	2.8	3.7
Eb1360	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KTO46	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
TPO	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95
VEEA	31.26	30.51	30.26	29.41	28.46	27.56

INHIB	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69
-------	------	------	------	------	------	------

[0250]

평가 및 결과

[0251]

상기 비교 복사선 경화성 잉크젯 잉크 COMP-6 및 본 발명 복사선 경화성 잉크젯 잉크 INV-2 내지 INV-6을 경화감도, 연필경도, 부착력 및 저장 안정성에 대해 평가하였다. 그 결과를 표 11에 나타낸다.

표 11

[0252]

잉크젯 잉크	경화감도	평균 PPH	누적 부착력	점도 증가분%
COMP-6	50	7H	2	56%
INV-2	45	7H	0	7%
INV-3	45	8H	0	0%
INV-4	40	8H	3	0%
INV-5	40	8H	0	0%
INV-6	40	8H	0	0%

[0253]

표 11은 지방족 3급 아민의 농도가 높을수록 높은 상대습도에서 저장 안정성이 향상될 뿐만 아니라, 내스크래치 성 및 부착력이 더욱 향상되어 보임을 나타낸다.

[0254]

실시예 3

[0255]

이 실시예는 광범위한 범위의 지방족 3급 아민이 본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크의 저장수명을 보장하는데 사용될 수 있음을 설명한다.

[0256]

복사선 경화성 잉크젯 잉크의 제조

[0257]

본 발명 복사선 경화성 잉크젯 잉크 INV-7 내지 INV-13을 실시예 1의 동일한 비닐에테르 아크릴레이트 모노머-함유 안료 분산물 Disp-1 및 Disp-2를 사용하여 표 12에 따라 제조하였다. 중량%(wt%)는 상기 복사선 경화성 잉크젯 잉크의 총 중량을 기준으로 하였다. 모든 지방족 3급 아민을 동일한 몰 농도(equimolar)의 양으로 첨가하였다.

표 12

[0258]

의 중량%	INV-7	INV-8	INV-9	INV-10	INV-11	INV-12	INV-13
Disp-1	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00
Disp-2	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
SR355	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
TMPTA	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50
MA	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
아민-5	3.00	-	-	-	-	-	-
아민-6	-	2.30	-	-	-	-	-
아민-7	-	-	1.20	-	-	-	-
아민-8	-	-	-	2.70	-	-	-
아민-9	-	-	-	-	2.70	-	-
아민-10	-	-	-	-	-	2.90	-
아민-11	-	-	-	-	-	-	2.20
Eb1360	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
KTO46	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
TPO	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95
VEEA	28.26	28.96	30.06	28.56	28.56	28.36	29.06
INHIB	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69

[0259]

평가 및 결과

[0260]

본 발명 복사선 경화성 잉크젯 잉크 INV-7 내지 INV-13을 경화감도, 연필경도, 부착력 및 저장 안정성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표 13에 나타낸다.

표 13

[0261]

잉크젯 잉크	경화감도	평균 PPH	누적 부착력	점도 증가분%
INV-7	45	7H	1	3%
INV-8	40	7H	2	0%
INV-9	40	6H	6	0%
INV-10	45	7H	1	0%
INV-11	45	6H	7	0%
INV-12	45	6H	5	0%
INV-13	45	7H	0	0%

[0262]

표 13으로부터, 경화속도, 연필경도 또는 부착력 성능에 부정적인 영향 없이, 광범위한 세트의 지방족 3급 아민이 본 발명에 따른 복사선 경화성 잉크의 점도 증가를 조절할 수 있음이 명백해진다.