



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104755567 B

(45)授权公告日 2017.04.05

(21)申请号 201380055768.2

(22)申请日 2013.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104755567 A

(43)申请公布日 2015.07.01

(30)优先权数据

12189786.2 2012.10.24 EP

61/718720 2012.10.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/070931 2013.10.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/063918 EN 2014.05.01

(73)专利权人 爱克发一格法特公司

地址 比利时莫策尔

(72)发明人 J.洛库菲尔 R.托尔夫斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王伦伟 徐厚才

(51)Int.Cl.

G09D 11/322(2014.01)

G09D 11/101(2014.01)

(56)对比文件

CN 1625573 A, 2005.06.08, 说明书第3页第
16-21行, 第12页第3-4行, 第12页第5行-第6页第
8行, 第23页第16行-第24页第1行, 第26页第20
行-第27页第5行, 第32页第6-15, 21-24行.

CN 102120387 A, 2011.07.13,

CN 101314683 A, 2008.12.03,

US 2003134926 A1, 2003.07.17, 全文.

审查员 温海旭

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

可辐射固化的喷墨墨水

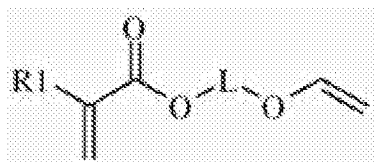
(57)摘要

可辐射固化的墨水,其含有:a)包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体;b)包含五元环酸酐的单体;和c)脂族叔胺。可辐射固化的墨水实现了在阻焊层上的稳定的喷墨印刷,在固化后表现出良好的粘附性和高耐划伤性。

1.可辐射固化的墨水,其含有:

- a)包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体;
- b)包含五元环酸酐的可通过自由基聚合固化的单体;和
- c)脂族叔胺。

2.根据权利要求1的可辐射固化的墨水,其中所述包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体是根据式(II)的单体:



式(II),

其中

R1代表氢或甲基基团;和

L代表包含至少两个碳原子的二价连接基团。

3.根据权利要求1的可辐射固化的墨水,其中所述包含五元环酸酐的可通过自由基聚合固化的单体选自衣康酸酐衍生物和马来酸酐衍生物。

4.根据权利要求3的可辐射固化的墨水,其中所述包含五元环酸酐的可通过自由基聚合固化的单体选自衣康酸酐和马来酸酐。

5.根据权利要求4的可辐射固化的墨水,其中所述可辐射固化的墨水包含着色剂。

6.根据权利要求5的可辐射固化的墨水,其中所述着色剂是折射率大于1.60的白色颜料。

7.根据权利要求1的可辐射固化的墨水,其中可辐射固化的墨水包含选自酰基膦氧化物光引发剂,芳族 α -羟基酮和二苯酮光引发剂的一种或多种光引发剂。

8.根据权利要求1的可辐射固化的墨水,其中所述包含五元环酸酐的可通过自由基聚合固化的单体的存在浓度为基于可辐射固化的墨水的总重量的0.5wt%-5.0wt%。

9.根据权利要求8的可辐射固化的墨水,其中所述具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团和至少一个乙烯基醚基团的单体的存在浓度为基于可辐射固化的墨水的总重量的20wt%-80wt%。

10.根据权利要求9的可辐射固化的墨水,其中所述脂族叔胺的存在浓度为基于可辐射固化的墨水的总重量的0.75wt%-3wt%。

11.根据权利要求1-10中任一项的可辐射固化的墨水,其中所述可辐射固化的墨水是喷墨墨水。

12.喷墨印刷方法,其包括以下步骤:

1)在基材上喷射可辐射固化的墨水,所述可辐射固化的墨水含有:

- a)包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体;
- b)包含五元环酸酐的可通过自由基聚合固化的单体;和
- c)脂族叔胺;和

2)使喷射的可辐射固化的墨水固化。

13.根据权利要求12的喷墨印刷方法,其中所述基材是阻焊层。

14.根据权利要求12的喷墨印刷方法,其中使用紫外辐射来进行固化。

可辐射固化的喷墨墨水

技术领域

[0001] 本发明涉及可辐射固化的组合物,其具有优异的粘附性能和耐划伤性并结合优异的储存稳定性,其尤其是用于在制备印刷电路板中的字符印刷。

背景技术

[0002] 字符印刷(或术语印刷)是在印刷电路板制备中在将电子部件组装到印刷电路板(PCB)上之前的最后的步骤。字符指示部件标志符,开关设置需求,测试点,和有助于组装,测试,和维修电路板的其他特征。以对照色,例如白色或黄色将其印刷到通常为绿色着色的阻焊层上。阻焊层是为印刷电路板的铜迹线提供永久保护的聚合物层且防止焊料在导体之间的桥接,由此防止短路。

[0003] 字符墨水必须满足对于粘附性和耐划伤性的极端标准,然而,完全固化的平滑阻焊层的惰性光滑表面通常被认为是难以在上面印刷的基材。在例如WO 02/46323 (PRINTAR), WO 2006/035679 (TAIYO INK)和KR 20090084057 (KOREA TAEYANG INK)中已经公开了用于字符印刷的可UV固化的墨水。

[0004] 对于任何工业喷墨应用的墨水,在储存和印刷过程中的保存寿命对于保证生产过程中的可靠性来说是至关重要的。此外,字符墨水必须经受住温度和湿度的极端条件且必须表现出对各种溶剂(例如异丙醇)的耐受性。例如,所述墨水应经受住在250-260 °C的焊料浴中浸渍。

[0005] US 2012189822 (SEIKO EPSON)公开了可辐射固化的喷墨墨水,其含有5 wt%-20 wt%的N-乙基己内酰胺和丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯。将该墨水施加到包装基材或半导体基材,使其暴露于辐射,并然后使其经受在150°C-200°C的温度下的热处理。为了保证喷出稳定性,第[0112]段公开了对墨水的加热以使其在喷出前具有优选的粘度。调整作为测量的墨水粘度的函数的喷射温度,其对于工业喷墨应用来说不是可行的、经济的解决方案。

[0006] 仍然存在对可辐射固化的字符喷墨墨水的需求,该墨水具有改进的粘附性能和耐划伤性结合优异的储存稳定性。

[0007] 发明概述

[0008] 为克服上述的问题,已经实行了本发明的优选的实施方式,其使用如权利要求1所限定的可辐射固化的喷墨墨水。

[0009] 还已经实行了本发明的优选的实施方式,其使用如下文定义的喷墨印刷方法。

[0010] 发现包含乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体和包含五元环酸酐的单体的可辐射固化的喷墨墨水表现出在完全固化的阻焊层上的优异的粘附性和耐划伤性。然而,当在潮湿和热的环境中延长印刷时,墨水的粘度增加至不再能够进行可靠喷射的水平。令人惊讶地发现通过使可辐射固化的喷墨墨水中还包含脂族叔胺,在潮湿、热的环境中获得了优异的粘附性,耐划伤性和储存稳定性。

[0011] 从下文中的描述中本发明的进一步的目标将变得明显。

[0012] 实施方式描述

[0013] 定义

[0014] 术语“烷基”表示对于烷基基团中各个数量的碳原子来说可能的全部变型,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,1-异丁基,2-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。

[0015] 除非另外指定,取代或未取代的烷基基团优选为C₁-C₆烷基基团。

[0016] 除非另外指定,取代或未取代的烯基基团优选为C₂-C₆烯基基团。

[0017] 除非另外指定,取代或未取代的炔基基团优选为C₂-C₆炔基基团。

[0018] 除非另外指定,取代或未取代的芳烷基基团优选为苯基基团或萘基基团,其包含一个、两个、三个或更多个C₁-C₆烷基基团。

[0019] 除非另外指定,取代或未取代的烷芳基基团优选为C₁-C₆烷基基团,其包含芳基基团,优选苯基基团或萘基基团。

[0020] 除非另外指定,取代或未取代的芳基基团优选为取代或未取代的苯基基团或萘基基团。

[0021] 环状基团包含至少一个环结构且其可为单环或多环基团(表示一个或多个环合并在一起)。

[0022] 杂环基团是具有至少两种不同元素的原子作为其环(一个或多个)的成员的环状基团。与杂环基团相对的是同素环基团,其环结构仅由碳组成。除非另外指定,取代或未取代的杂环基团优选为五元或六元环,其被一个、两个、三个或四个杂原子所取代,所述杂原子优选选自氧原子,氮原子,硫原子,硒原子或它们的组合。

[0023] 脂环基团是非芳族的同素环基团,其中环的原子由碳原子组成。

[0024] 术语“杂芳基基团”表示单环或多环的芳族环,其在环结构中包含碳原子和一个或多个杂原子,优选1-4个杂原子,其独立地选自氮,氧,硫和硒。杂芳基基团的优选的例子包括但不限于:吡啶基,哒嗪基,嘧啶基,吡唑基(pyrazyl),三嗪基,吡咯基,吡唑基,咪唑基,(1,2,3)-和(1,2,4)-三唑基,吡嗪基,嘧啶基,四唑基,呋喃基,噻吩基,异噻唑基,噻唑基,异噻唑基,以及噻唑基。杂芳基基团可为未取代的或被一个、两个或更多个合适的取代基取代。优选地,杂芳基基团是单环的环,其中所述环包含1-5个碳原子和1-4个杂原子。

[0025] 术语“取代”在例如取代的烷基基团中表示烷基基团可被除通常存在于此种基团中的原子(即碳和氢)以外的其他原子取代。例如,取代的烷基基团可包含卤素原子或硫羧(thiol)基团。未取代的烷基基团仅含有碳和氢原子。

[0026] 除非另外指定,取代的烷基基团,取代的烯基基团,取代的炔基基团,取代的芳烷基基团,取代的烷芳基基团,取代的芳基,取代的杂芳基和取代的杂环基团优选被一个或多个选自甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,1-异丁基,2-异丁基和叔丁基,酯,酰胺,醚,硫醚,酮,醛,亚砷,砷,磺酸酯,氨磺酰,-Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN和-NO₂的取代基取代。

[0027] 可辐射固化的墨水

[0028] 根据本发明的可辐射固化的墨水含有:a)包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体;b)包含五元环酸酐的可通过自由基聚合固化的单体;和c)脂族叔胺。

[0029] 在一种特别优选的实施方式中,可辐射固化的墨水是可辐射固化的喷墨墨水。

[0030] 可辐射固化的墨水优选包含着色剂。着色剂可为染料,但优选为颜料。颜料着色的可辐射固化的墨水优选含有用于分散颜料的分散剂,更优选聚合物分散剂。颜料着色的可辐射固化的墨水可含有分散协合剂以改进墨水的分散品质和稳定性。

[0031] 本发明的可辐射固化的墨水可为混杂的可固化的墨水,即其含有阳离子光引发剂和自由基光引发剂两者以产生分别用于阳离子和自由基聚合的起始物质,但优选可辐射固化的墨水仅通过自由基聚合就可固化。

[0032] 发现在工业喷墨印刷系统中,由于UV杂散光,可阳离子固化的喷墨墨水产生了喷射可靠性的问题。UV杂散光击中喷墨印刷头的喷嘴板导致由在喷嘴中的固化的墨水堵塞造成的喷嘴失效。与其中自由基物质具有短得多的寿命的自由基墨水不同,在喷嘴中一旦通过UV光已经产生了酸物质,可阳离子固化的墨水就持续固化。

[0033] 在一种优选的实施方式中,可自由基辐射固化的(喷墨)墨水中的光引发剂是聚合物的或可聚合的光引发剂。这对最小化健康风险来说是尤其有利的。

[0034] 在上面的可辐射固化的(喷墨)墨水的更优选的实施方式中,可自由基辐射固化的墨水中的光引发剂是可聚合的光引发剂。

[0035] 可辐射固化的(喷墨)墨水可具有可辐射固化的(喷墨)墨水组。此种可固化的墨水组优选包含至少一种黄色的可固化的墨水(Y),至少一种青色的可固化的墨水(C)和至少一种品红色的可固化的墨水(M)和优选地还有至少一种黑色的可固化的墨水(K)。还可将可固化的CMYK-墨水组的范围扩大到另外的墨水例如红色,绿色,蓝色,和/或橙色以进一步扩大呈色范围。还可通过将全密度(喷墨)墨水与低密度(喷墨)墨水组合来扩大CMYK墨水组的范围。通过降低的颗粒性,深色和浅色墨水和/或黑色和灰色墨水的组合改进了图像品质。

[0036] 可喷射的可自由基辐射固化的墨水的静态表面张力优选为20-40 mN/m,更优选22-35 mN/m。从可湿性角度来看其优选不大于30 mN/m。

[0037] 可辐射固化的喷墨墨水优选还含有至少一种表面活性剂,使得动态表面张力不大于30 mN/m,通过最大气泡压力张力测量法在50 ms的表面寿命下且在25℃下测量所述动态表面张力。

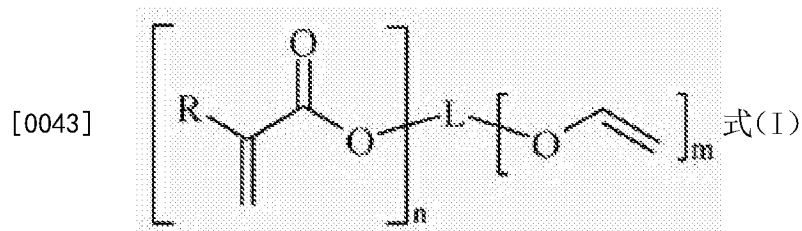
[0038] 为了拥有良好的喷出能力和快速的喷墨印刷,可辐射固化的喷墨墨水在45℃的温度下的粘度优选小于30 mPa.s,更优选小于15 mPa.s,且最优选为1-13 mPa.s,其全部在1000 s⁻¹的剪切速率下。优选的喷射温度为10-70℃,更优选25-50℃,且最优选35-45℃。

[0039] 可辐射固化的喷墨墨水优选包含基于可辐射固化的喷墨墨水的总重量的 60-95 wt%的可聚合的化合物,更优选 70- 90 wt%的可聚合的化合物。

[0040] 乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体

[0041] 乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体是具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团和至少一个乙烯基醚基团的单体。

[0042] 乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体优选为通过下式(I)来表示的单体:



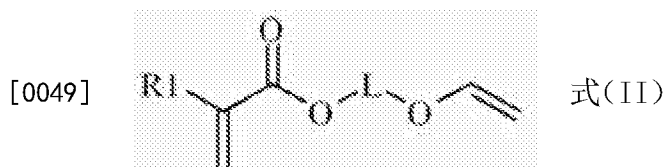
[0044] 其中，

[0045] R代表氢或甲基基团；

[0046] L代表包含至少一个碳原子的连接基团；且

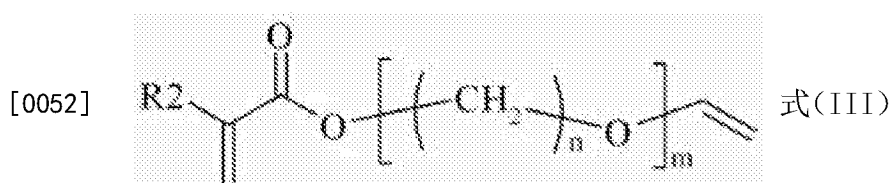
[0047] n和m独立地代表1-5的值。

[0048] 在一种优选的实施方式中，乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体是根据式(II)的单体：



[0050] 其中R1代表氢或甲基基团；且L代表包含至少两个碳原子的二价连接基团。

[0051] 在进一步优选的实施方式中，乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体是根据式(III)的单体：



[0053] 其中R2代表氢或甲基基团；n代表2-6的整数；且m代表1-4的整数。

[0054] 在一种甚至更优选的实施方式中，乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体选自丙烯酸2-乙烯氧基乙基酯，甲基丙烯酸2-乙烯氧基乙基酯，丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯和甲基丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯。最优选地，乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体为丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯(VEEA)。

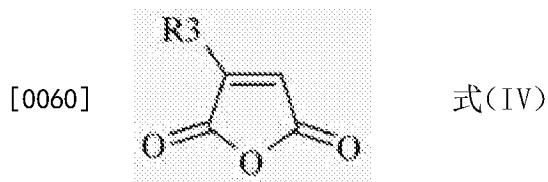
[0055] 具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团和至少一个乙烯基醚基团的单体在可辐射固化的墨水中的存在浓度基于可辐射固化的墨水的总重量优选为 20 wt%-80 wt%，更优选30 wt%-70 wt%，最优选 40 wt%-60 wt%。

[0056] 五元环酸酐单体

[0057] 根据本发明的可辐射固化的墨水含有可通过自由基聚合固化的包含五元环酸酐的单体。

[0058] 包含五元环酸酐的单体优选选自衣康酸酐衍生物和马来酸酐衍生物，马来酸酐衍生物是更优选的。

[0059] 在优选的实施方式中，马来酸酐衍生物具有根据式(IV)的结构：

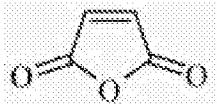
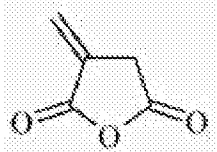
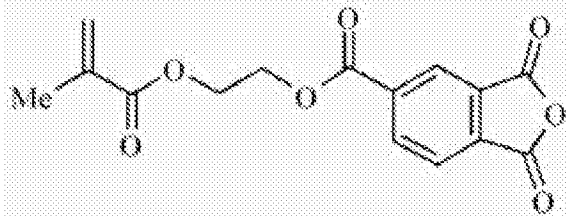
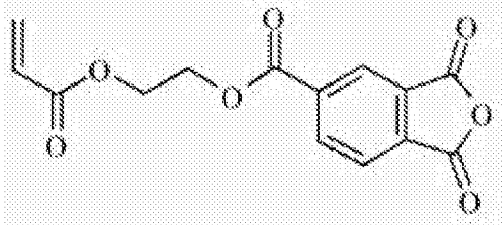
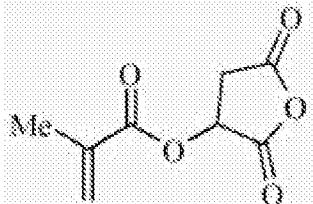
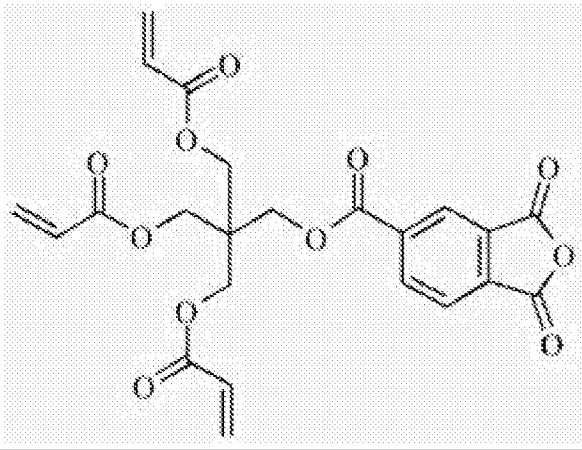
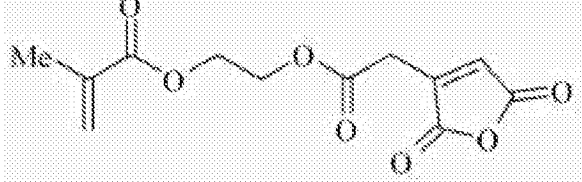


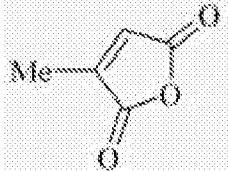
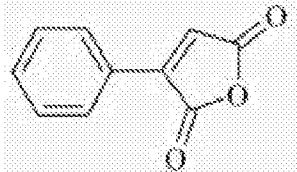
[0061] 其中R3选自氢，取代或未取代的芳基基团和取代或未取代的烷基基团，氢是特别优选的。

[0062] 表1中给出了包含五元环酸酐的单体的合适的例子，不限于其中。

[0063] 表1

[0064]

	酸酐-1
	酸酐-2
	酸酐-3
	酸酐-4
	酸酐-5
	酸酐-6
	酸酐-7

	酸酐-8
	酸酐-9

[0065] 包含五元环酸酐的单体在可辐射固化的墨水中的存在浓度基于可辐射固化的墨水的总重量优选为0.5 wt% -5.0 wt%，更优选 0.7 wt%-3.0 wt%，且最优选 1.0 wt%-2.0 wt%。

[0066] 其他单体和低聚物

[0067] 除了乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体和包含五元环酸酐的单体之外，还可使用能够自由基聚合物的任何单体或低聚物。

[0068] 还可使用单体和低聚物的组合。单体和低聚物可拥有不同程度的官能度，且可使用包含单-，二-，三-和更高官能度的单体的组合与低聚物的混合物。可通过改变单体和低聚物之间的比率来调整可辐射固化的墨水的粘度。

[0069] 特别优选的单体和低聚物为在 EP 1911814 A (AGFA)的[0106]- [0115]中列出的那些。

[0070] 脂族叔胺

[0071] 脂族叔胺的全部三个氢原子被有机取代基所替代且其不具有直接与氮原子相连的芳族环。芳族胺具有连接到芳族环的氮原子，例如为苯胺。脂族叔胺还可为环胺，例如为六元环哌啶。

[0072] 脂族叔胺的分子量优选为至少150道尔顿，更优选分子量为至少200道尔顿。如果脂族叔胺的分子量小于150道尔顿，那么其将变得过于易挥发。

[0073] 脂族叔胺的分子量优选为小于1500道尔顿，更优选小于1000道尔顿，且最优选小于750道尔顿。如果脂族叔胺的分子量大于1500道尔顿，那么其过多地增加了墨水粘度。

[0074] 叔脂族胺的沸点在大气压力下优选为至少150℃，且更优选至少200℃。如果脂族叔胺的沸点小于150℃，那么其将变得过于易挥发。

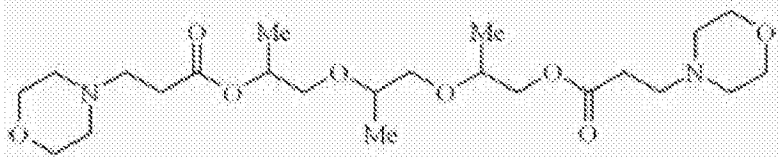
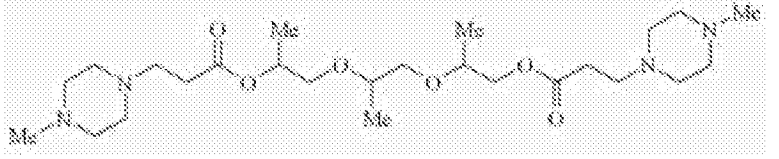
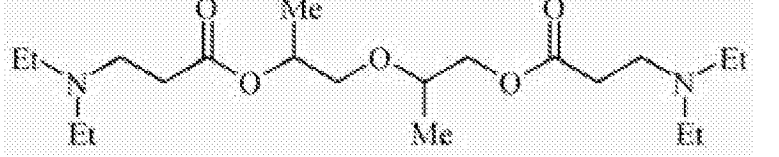
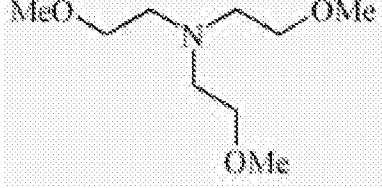
[0075] 在一种优选的实施方式中，脂族叔胺包含至少两种叔脂族胺。

[0076] 在一种甚至更优选的实施方式中，所述脂族叔胺选自哌啶衍生物，哌嗪衍生物和吗啉衍生物，吗啉衍生物是特别优选的。

[0077] 脂族叔胺可进一步含有另外的官能团例如可自由基聚合的基团，光引发基团或另外的芳族共引发剂基团。

[0078] 在表2中给出了在根据本发明的可辐射固化的墨水中有用的合适的脂族叔胺，不限于其中。

[0079] 表2

	胺-9
	胺-10
	胺-11
	胺-12

[0081] 根据本发明的可辐射固化的墨水基于可辐射固化的组合物的总重量优选含有0.5 wt%-4 wt%,更优选 0.75 wt%-3 wt%,且最优选1 wt%-2.5 wt%的脂族叔胺。

[0082] 光引发剂和共引发剂

[0083] 可辐射固化的墨水优选还含有用于引发聚合反应的引发剂。所述引发剂可为热引发剂,但优选为光引发剂。光引发剂需要较少的能量来激活单体和低聚物以形成聚合物。在可辐射固化的喷墨墨水中的光引发剂优选为Norrish I型引发剂或Norrish II型引发剂。还可使用不同类型的引发剂(例如光引发剂和热引发剂)的组合。

[0084] 在一种优选的实施方式中,可辐射固化的墨水包含光引发体系,其包含两种或更多种光引发剂和任选地一种或多种共引发剂。

[0085] 光引发剂体系优选为非变黄的光引发体系,尤其在可辐射固化的墨水是白色墨水时。在一种优选的实施方式中,光引发体系包含一种或多种光引发剂,其选自酰基膦氧化物光引发剂,芳族 α -羟基酮和二苯酮光引发剂,酰基膦氧化物光引发剂是特别优选的。

[0086] 适合在可固化的(喷墨)墨水中使用的热引发剂(一种或多种)包括过氧化苯甲酸叔戊酯,4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸),1,1'-偶氮双(环己烷腈),2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN),过氧化苯甲酰,2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷,1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷,1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷,2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己烷,2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基-3-己炔,双(1-(叔丁基过氧化)-1-甲基乙基)苯,1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷,叔丁基氢过氧化物,过乙酸叔丁基酯,叔丁基过氧化物,过氧化苯甲酸叔丁基酯,叔丁基过氧化异丙基碳酸酯,氢过氧化枯烯,环己酮过氧化物,二枯基过氧化物,月桂酰过氧化物,2,4-戊二酮过氧化物,过乙酸和过硫酸钾。

[0087] 在一种优选的实施方式中,光引发剂是自由基引发剂。自由基光引发剂是当暴露于光化学辐射时通过形成自由基引发单体和低聚物的聚合的化学化合物。Norrish I型引发剂是在激发之后裂解,立即产生起始自由基的引发剂。Norrish II型引发剂是通过光化

学辐射被激活并通过从第二化合物提取氢来形成变为真正的起始自由基的自由基的光引发剂。该第二化合物被称作聚合协合剂或共引发剂。单独的或以组合的方式, I型和II型光引发剂两者均可在本发明中使用。

[0088] 在CRIVELLO, J.V., 等 VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation. 第二版. 编辑BRADLEY, G.. London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998. p.287-294中公开了合适的光引发剂。

[0089] 光引发剂的具体例子可包括但不限于以下化合物或它们的组合: 二苯酮和取代的二苯酮, 1-羟基环己基苯基酮, 噻吨酮类例如异丙基噻吨酮, 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮, 2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮, 苯偶酰二甲基缩酮, 双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物, 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物, 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮, 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或5,7-二碘代-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0090] 合适的商用光引发剂包括: 可获自CIBA SPECIALTY CHEMICALS的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和DarocurTM ITX, 可获自BASF AG的LucerinTM TPO, 可获自LAMBERTI的EsacureTM KT046, EsacureTM KIP150, EsacureTM KT37和EsacureTM EDB, 可获自SPECTRA GROUP Ltd.的H-NuTM 470和H-NuTM 470X。

[0091] 由于安全原因, 光引发剂优选为所谓的扩散受阻光引发剂。扩散受阻光引发剂是在可辐射固化的墨水的经固化层中表现出比单官能的光引发剂(例如二苯酮)低得多的迁移性的光引发剂。可使用若干方法来降低光引发剂的迁移性。一种方法是增加光引发剂的分子量使得扩散速度降低, 例如聚合物光引发剂。另一种方法是增加其反应性使得其被构建在聚合网络中, 例如多官能的光引发剂(具有2、3或更多个光引发基团)和可聚合的光引发剂。扩散受阻光引发剂优选选自非聚合物的多官能的光引发剂, 低聚物或聚合物的光引发剂和可聚合的光引发剂。非聚合物的双或多官能的光引发剂被认为具有300-900道尔顿的分子量。分子量在该范围内的非可聚合的单官能光引发剂不是扩散受阻光引发剂。最优选的扩散受阻光引发剂是可聚合的引发剂。

[0092] 合适的扩散受阻光引发剂可含有源自Norrish I型光引发剂的一个或多个光引发官能团, 所述Norrish I型光引发剂选自苯偶姻醚(benzoinethers), 苯偶酰缩酮, α, α -二烷氧基苯乙酮, α -羟基烷基苯酮, α -氨基烷基苯酮, 酰基膦氧化物, 酰基膦硫化物, α -卤代酮, α -卤代砜和苯甲酰甲酸酯(phenylglyoxalate)。

[0093] 合适的扩散受阻光引发剂可含有源自Norrish II型引发剂的一个或多个光引发官能团, 所述Norrish II型引发剂选自二苯酮, 噻吨酮, 1,2-二酮和蒽醌。

[0094] 合适的扩散受阻光引发剂也为在EP 2065362 A (AGFA)中在第[0074]和[0075]段中对于双官能和多官能光引发剂, 在第[0077]至[0080]段中对于聚合物光引发剂和在第[0081]至[0083]段中对于可聚合的光引发剂所公开的那些。

[0095] 其他优选的可聚合的光引发剂为在EP 2065362 A (AGFA)和EP 2161264 A (AGFA)中所公开的那些。

[0096] 光引发剂的优选的量为可固化的颜料分散体或墨水的总重量的0 - 50 wt%, 更优

选 0.1 - 20 wt%,且最优选0.3-15 wt%。

[0097] 为进一步增加光敏性,可辐射固化的墨水可另外含有共引发剂。优选的共引发剂为芳族胺,更优选为氨基苯甲酸酯。

[0098] 当将一种或多种共引发剂引入到可辐射固化的墨水中时,由于安全原因优选这些共引发剂是扩散受阻的。

[0099] 扩散受阻的共引发剂优选选自非聚合物的双或多官能共引发剂,低聚物或聚合物的共引发剂以及可聚合的共引发剂。更优选扩散受阻的共引发剂选自聚合物共引发剂和可聚合的共引发剂。最优选扩散受阻的共引发剂为可聚合的共引发剂,其具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团,更优选具有至少一个丙烯酸酯基团。

[0100] 优选的扩散受阻的共引发剂为在EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS)中第[0088]和[0097]段中公开的可聚合的共引发剂。

[0101] 优选的扩散受阻的共引发剂包括具有树枝状聚合物构造,更优选超支化聚合物构造的聚合物共引发剂。优选的超支化聚合物共引发剂为在 US 2006014848 (AGFA)中公开的那些。

[0102] 可辐射固化的墨水优选以可辐射固化的墨水的总重量的 0.1-50 wt%的量,更优选以0.5-25 wt%的量,最优选以1-10 wt%的量来包含(扩散受阻的)共引发剂。

[0103] 聚合抑制剂

[0104] 可辐射固化的(喷墨)墨水可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括酚类型抗氧化剂,受阻胺光稳定剂,磷类型抗氧化剂,对苯二酚一甲醚,其通常在(甲基)丙烯酸单体中使用,且还可使用对苯二酚,叔丁基儿茶酚,连苯三酚。

[0105] 合适的商用抑制剂例如:由Sumitomo Chemical Co. Ltd.生产的Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM和Sumilizer™ GS; 来自Rahn AG的Genorad™ 16, Genorad™ 18和Genorad™ 20; 来自Ciba Specialty Chemicals的Irgastab™ UV10和Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460和CGS20; 来自Kromachem Ltd的Floorstab™ UV系列(UV-1, UV-2, UV-5和UV-8), 来自Cytec Surface Specialties的Additol™ S 系列(S100, S110, S120和S130)。

[0106] 由于对这些聚合抑制剂的过量添加将降低墨水对固化的敏感性,优选在共混之前确定能够阻止聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于可辐射固化的(喷墨)墨水的总重量的2wt%。

[0107] 着色剂

[0108] 可辐射固化的墨水可为无色墨水,但优选为包含着色剂的可辐射固化的墨水。在可辐射固化的(喷墨)墨水中的着色剂可为染料但优选为颜料。

[0109] 颜料可为黑色,白色,青色,品红色,黄色,红色,橙色,紫色,蓝色,绿色,棕色,它们的混合等。颜色颜料可选自HERBST, Willy,等,Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 第三版. Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769公开的那些。

[0110] 在 WO 2008/074548 (AGFA)的第[0128]至[0138]段中公开了优选的颜料。

[0111] 特别提到的颜料包括:作为红色或品红色颜料,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, 作为蓝色或青色颜料, 颜料蓝1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60, 作为绿色颜料, 颜料绿7, 26, 36, 50, 作为黄色颜料, 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, 作为黑色颜料, 颜料黑7, 28, 26, 作为白色颜料, 颜料白6, 18和21。

[0112] 还可使用混晶。混晶还被称作固溶体。例如, 在一定条件下不同的喹吖啶酮彼此混合以形成固溶体, 其与化合物的物理混合物以及化合物本身两者均相当地不同。在固溶体中, 各组分的分子进入到相同的晶格(其通常是但不总是组分之一的晶格)中。获得的结晶固体的X射线衍射图谱是对该固体的表征, 且可清楚地与相同组分的以相同比例的物理混合物的图谱相区分。在此类物理混合物中, 可辨别出每个组分的X射线图谱, 且这些线中的许多消失是固溶体形成的判据之一。市售的例子是来自Ciba Specialty Chemicals的CinquasiaTM Magenta RT-355-D。

[0113] 还可使用颜料的混合物。例如, 可辐射固化的喷墨墨水可包含黑色颜料和选自蓝色颜料, 青色颜料, 品红色颜料和红色颜料的至少一种颜料。发现此种黑色喷墨墨水产生在新近形成的白色阻焊层上的更具易读性的字符。

[0114] 在喷墨墨水中的颜料颗粒应当足够小以使墨水能够穿过喷墨印刷装置自由流动, 尤其是在喷射喷嘴。还需求使用小颗粒以达到最大颜色强度且以减慢沉降。

[0115] 数均颜料粒度优选为0.050-1 μm , 更优选0.070-0.300 μm , 且特别优选0.080-0.200 μm 。最优选地, 数均颜料粒度不大于0.200 μm 。小于0.050 μm 的平均粒度是较不理想的, 这是因为牢度降低, 但还主要是由于非常小的颜料颗粒或其个体颜料分子还可迁移到食品包装应用物(application)中。用Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus基于动态光散射原理来测定颜料颗粒的平均粒度。用乙酸乙酯将墨水稀释至0.002wt%的颜料浓度。BI90plus的测量设置为: 在23 $^{\circ}\text{C}$, 90 $^{\circ}$ 角度, 635 nm波长和图形(graphics)=校正功能下运行5次。

[0116] 然而对于白色颜料喷墨墨水来说, 白色颜料的数均颗粒直径优选为50-500 nm, 更优选150-400 nm, 且最优选200-350 nm。当平均直径小于50 nm时, 不能获得足够的遮盖力, 而当平均直径超过500 nm时, 墨水的储存能力和喷射适应性(jet-out suitability)趋向退化。最好通过光子相关光谱法在633 nm的波长下使用4mW的HeNe激光在颜料着色的喷墨墨水的稀释样品上进行数均颗粒直径的测定。使用的合适的粒度分析仪为可获自Goffin-Meyvis的MalvernTM nano-S。例如, 可通过将一滴墨水添加到含有1.5ml的乙酸乙酯的试管并混合直到获得均匀的样品来制备样品。测量的粒度是由20秒的6次运行组成的3次连续测量的平均值。

[0117] 在一种特别优选的实施方式中, 在可辐射固化的(喷墨)墨水中的着色剂是白色颜料, 优选二氧化钛。在另一种特别优选的实施方式中, 在可辐射固化的(喷墨)墨水中的着色剂是黄色颜料, 优选C.I. 颜料黄150。在绿色的阻焊层上, 白色或黄色颜色产生了优异的对比, 且因此产生了良好的易读性的字符。

[0118] 在WO 2008/074548 (AGFA)的[0116]中由表2给出了合适的白色颜料。白色颜料优选为折射率大于1.60的颜料。可单独或以组合形式使用白色颜料。优选地使用二氧化钛作为折射率大于1.60的颜料。优选的二氧化钛颜料为在WO 2008/074548 (AGFA) 的[0117]中和[0118]中公开的那些。

[0119] 颜料以重量计优选以0.01-15 wt%的范围,更优选0.05-10 wt%的范围,且最优选0.1 to 8 wt%的范围(各自基于可辐射固化的墨水的总重量)存在。白色颜料的存在量以重量计优选为颜料分散体的重量的3 wt%-40 wt%,且更优选 5 wt%-35 wt%。以重量计小于3wt%的量不能够实现足够的遮盖力且通常表现出非常差的储存稳定性和喷出特性。

[0120] 在一种优选的实施方式中,白色喷墨墨水包含折射率大于1.60、平均粒度大于200 nm的白色颜料,和平均粒度为40 nm-90 nm的第二无机颜料。在一种更优选的实施方式中,折射率大于1.60、平均粒度大于200 nm的白色颜料,和平均粒度为40 nm-90 nm的第二无机颜料两者均为二氧化钛。

[0121] 聚合物分散剂

[0122] 颜料着色的可辐射固化的墨水优选含有分散剂,更优选聚合物分散剂,以用于分散颜料。颜料着色的可辐射固化的墨水可含有分散协合剂以改进墨水的分散品质和稳定性。

[0123] 合适的聚合物分散剂为两种单体的共聚物,但它们可含有三种、四种、五种或甚至更多种单体。聚合物分散剂的特性取决于单体的性质和它们在聚合物中的分布两者。共聚物分散剂优选具有以下聚合物组成:

[0124] • 无规嵌段聚合的单体(例如单体A和B聚合成ABBAABAB);

[0125] • 交替聚合的单体(例如单体A和B聚合成 ABABABAB);

[0126] • 梯度(递变)聚合的单体(例如单体A和B聚合成AAABAABBABBB);

[0127] • 嵌段共聚物(例如单体A和B聚合成AAAAABBBBBB),其中每个嵌段的嵌段长度(2, 3, 4, 5或甚至更多)对于聚合物分散剂的分散能力来说是重要的;

[0128] • 接枝共聚物(接枝共聚物由聚合物骨架与连接到骨架的聚合物侧链组成);和

[0129] • 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0130] 合适的聚合物分散剂在EP 1911814 A (AGFA)中的“分散剂”部分,更为具体地[0064]至[0070]和[0074]至[0077]中列出。

[0131] 聚合物分散剂的数均分子量 M_n 优选为500 -30000,更优选1500-10000。

[0132] 聚合物分散剂的重均分子量 M_w 优选小于100,000,更优选小于50,000且最优选小于30,000。

[0133] 聚合物分散剂的多分散性PD优选小于2,更优选小于1.75且最优选小于1.5。

[0134] 以下为聚合物分散剂的商用例子:

[0135] • 可获自BYK CHEMIE GMBH的DISPERBYK™分散剂;

[0136] • 可获自NOVEON的SOLSPERSE™分散剂;

[0137] • 来自EVONIK的TEGO™ DISPERS™分散剂;

[0138] • 来自MÜNZING CHEMIE的EDAPLAN™分散剂;

[0139] • 来自LYONDELL的ETHACRYL™分散剂;

[0140] • 来自ISP的GANEX™分散剂;

[0141] • 来自CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC的DISPEX™ 和EFKA™分散剂;

[0142] • 来自DEUCHEM的DISPONER™分散剂; 和

[0143] • 来自JOHNSON POLYMER的JONCRYL™分散剂。

[0144] 特别优选的聚合物分散剂包括来自NOVEON的Solspense™分散剂, 来自CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC的Efka™ 分散剂和来自BYK CHEMIE GMBH的Disperbyk™分散剂。特别优选的分散剂为来自NOVEON的Solspense™32000, 35000和39000分散剂。聚合物分散剂的使用量基于颜料的重量优选为2-600wt%, 更优选5-200wt%, 最优选50-90wt%。

[0145] 表面活性剂

[0146] 可自由基固化的墨水可含有至少一种表面活性剂。表面活性剂可为阴离子型, 阳离子型, 非离子型, 或两性离子型且通常以基于墨水总重量的小于3wt%的总量, 且特别地以基于可自由基固化的(喷墨)墨水的总重量的小于1wt%的总量添加。

[0147] 合适的表面活性剂包括氟化的表面活性剂, 脂肪酸盐, 高级醇的酯盐, 烷基苯磺酸盐, 高级醇的磺基琥珀酸酯盐和磷酸酯盐(例如, 十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基琥珀酸钠), 高级醇的氧化乙烯加成物, 烷基酚的氧化乙烯加成物, 多羟基醇脂肪酸酯的氧化乙烯加成物, 和乙炔二醇和其氧化乙烯加成物(例如, 聚氧乙烯壬基苯基醚, 和可获自AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.的SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465和TG)。

[0148] 优选的表面活性剂选自含氟表面活性剂(例如氟化烃)和硅酮表面活性剂。硅酮表面活性剂优选为硅氧烷, 且其可为烷氧基化的, 聚醚改性的, 聚醚改性的羟基官能的, 胺改性的, 环氧改性的以及其他改性或它们的组合。优选的硅氧烷是聚合的, 例如聚二甲基硅氧烷。

[0149] 优选的商用硅酮表面活性剂包括来自BYK Chemie的 BYK™ 333和BYK™ UV3510。

[0150] 在一种优选的实施方式中, 表面活性剂是可聚合的化合物。

[0151] 优选的可聚合的硅酮表面活性剂包括(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂。最优选所述(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂为丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂, 因为丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯更活泼。

[0152] 在一种优选的实施方式中, (甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂是聚醚改性的(甲基)丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷或聚酯改性的(甲基)丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷。

[0153] 优选的市售(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂包括:Ebecryl™ 350, 来自Cytec的硅酮二丙烯酸酯; 聚醚改性的丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷BYK™ UV3500和BYK™ UV3530, 聚酯改性的丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷BYK™ UV3570, 全部由BYK Chemie制造; 来自EVONIK的Tego™ Rad 2100, Tego™ Rad 2200N, Tego™ Rad 2250N, Tego™ Rad 2300, Tego™ Rad 2500, Tego™ Rad 2600, 和Tego™ Rad 2700, Tego™ RC711; Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701, Silaplane™ TM0701T, 其全部由Chisso Corporation制造; 和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和UTT-1012, 其全部由Gelest, Inc.制造。

[0154] 喷墨墨水的制备

[0155] 颜料着色的可辐射固化的喷墨墨水的制备是本领域技术人员熟知的。优选的制备

方法在WO 2011/069943 (AGFA)的第[0076]至[0085]段中公开。

[0156] 喷墨印刷方法

[0157] 在喷墨印刷方法中优选使用上述的可辐射固化的墨水。在本发明的一种优选的实施方式中喷墨印刷方法包括以下步骤:1)在基材上喷射可辐射固化的墨水,其含有:a)包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体;b)包含五元环酸酐的单体;和c)脂族叔胺;以及2)使经喷射的可辐射固化的墨水固化。

[0158] 在喷墨印刷方法的一种优选的实施方式中,用于在其上喷射可辐射固化的墨水的基材是阻焊层。

[0159] 在喷墨印刷方法的一种优选的实施方式中,使用紫外辐射来进行固化。

[0160] 喷墨印刷装置

[0161] 可通过喷出小液滴的一个或多个印刷头以受控的方式来将可辐射固化的墨水穿过喷嘴喷射到基材上,所述基材相对于印刷头(一个或多个)移动。

[0162] 用于喷墨印刷系统的优选的印刷头是压电头。压电喷墨印刷是基于当将电压施加到压电陶瓷变换器上时压电陶瓷变换器的移动。电压的施加改变了在印刷头中压电陶瓷变换器的形状以产生空隙,然后所述空隙被墨水填充。当再次除去电压时,陶瓷膨胀至其原始形状,从印刷头中喷出墨水滴。然而根据本发明的喷墨印刷方法不限于压电喷墨印刷。可使用其他喷墨印刷头,且其包括各种类型,例如连续型。

[0163] 喷墨印刷头通常跨过移动的墨水接收表面在横向方向来回扫描。喷墨印刷头通常不在回来的途中进行印刷。为获得高面积产量(areal throughput)优选双向印刷。另一种优选的印刷方法是通过“单次通过印刷过程”,其可通过使用覆盖墨水接收物表面的整个宽度的页宽喷墨印刷头或多重交错(multiple staggered)喷墨印刷头来进行。在单次通过印刷过程中通常使喷墨印刷头保持固定,且在喷墨印刷头下传输基材表面。

[0164] 对于阻焊层和PCB的阻焊层来说,优选经由单次通过印刷过程来进行喷墨印刷。

[0165] 固化装置

[0166] 可辐射固化的墨水可通过将它们暴露于光化学辐射,优选通过紫外辐射来固化。

[0167] 在喷墨印刷中,可布置固化器件使其与喷墨印刷机的印刷头组合,同所述印刷头一起行进使得可固化的液体在喷射后非常快地暴露于固化辐射。

[0168] 在这种布置下,提供足够小的与印刷头连接并与其一起行进的辐射源(例如LED)可能是困难的。因此,可采用静态固定的辐射源,例如固化UV光源,其依靠柔性辐射传导器件例如光导纤维束或内部反射柔性管(internally reflective flexible tub)与辐射源连接。

[0169] 可选地,可通过布置镜面来将光化学辐射从固定源供给至辐射头,所述镜面包括辐射头上的镜面。

[0170] 辐射源还可为跨过待固化的基材横向延伸的伸长的辐射源。其可邻近印刷头的横向路径使得之后由印刷头形成的图像行逐步或连续地从辐射源下通过。

[0171] 可使用任何的紫外光源作为辐射源,其例如为高或低压汞灯,冷阴极管,不可见光,紫外LED,紫外激光,以及闪光灯,只要部分的发射光可被光引发剂或光引发剂体系吸收。其中,优选的源是表现出具有300-400 nm主波长的相对长波长UV贡献的源。具体地,优选UV-A光源,这是因为其光散射减少随之产生更有效率的内部固化。

[0172] 通常将UV辐射分类为如下的UV-A, UV-B, 和UV-C:

[0173] · UV-A: 400 nm至320 nm

[0174] · UV-B: 320 nm至290 nm

[0175] · UV-C: 290 nm至100 nm。

[0176] 在一种优选的实施方式中, 喷墨印刷装置含有波长大于360 nm的一个或多个UV LED, 优选波长大于380 nm的一个或多个UV LED, 且最优选波长为约395 nm的UV LED。

[0177] 更进一步地, 可连续地或同时地使用不同波长或照度的两种光源来固化图像。例如, 可选择使第一UV源富UV-C, 特别是在260 nm-200 nm的范围内。然后可选择使第二UV源富UV-A, 例如镓掺杂的灯, 或富UV-A和UV-B两者的不同的灯。已经发现使用两种UV源具有优点, 例如快速的固化速度和高固化程度。

[0178] 为了促进固化, 喷墨印刷装置通常包含一个或多个氧贫化单元。氧贫化单元放置具有可调整的位置和可调整的惰性气体浓度的氮气或其他相对惰性的气体(例如CO₂)的覆盖层, 以降低在固化环境中的氧浓度。一般保持残留的氧的水平低至200 ppm, 但通常在200 ppm-1200 ppm的范围内。

实施例

[0179] 材料

[0180] 除非另外指定, 在以下实施例中所使用的全部材料均可容易地从正规来源例如Aldrich Chemical Co. (Belgium)和Acros (Belgium)得到。

[0181] TR52是TIOXIDE TR 52TM, 来自HUNTSMAN CHEMICAL GROUP的表面改性的二氧化钛。

[0182] RM300是HombitechTM RM300, 可获自ROCKWOOD SPECIALTIES GROUP的公司SACHTLEBEN CHEMIE GmbH的具有70 m²/g的比表面积的二氧化钛。

[0183] DB162是用于聚合物分散剂DisperbykTM 162的缩写, 其可获自BYK CHEMIE GMBH, 其中将乙酸2-甲氧基-1-甲基乙基酯, 二甲苯和乙酸正丁酯的溶剂混合物去除。

[0184] SR355是由Sartomer以SartomerTM SR355供应的四丙烯酸二(三羟甲基丙烷)酯。

[0185] TMPTA是由Rahn AG以MiramerTM M300供应的三丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

[0186] VEEA是由Nippon Shokubai供应的丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯。

[0187] PEA是来自SARTOMER的可以SartomerTM SR339C获得的丙烯酸2-苯氧基乙基酯。

[0188] 胺-1, 胺-6 (pentrol)和胺-7 由TCI供应。

[0189] 胺-5是P-115, 由Hunan Xinyu供应。

[0190] 胺-8至胺-11通过如下步骤制备: 在50℃下添加2 mol的相应的仲胺至相应的二丙烯酸酯持续20个小时。在冷却至室温之后, 可在不进一步纯化的情况下使用胺。

[0191] Eb1360是由Cytec以 EbecrylTM 1360供应的聚硅氧烷六丙烯酸酯。

[0192] KT046是由Lamberti以EsacureTM KT046供应的光引发剂共混物(三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物(CASRN 75980-60-8), 三甲基二苯酮(CASRN954-16-5), 甲基二苯酮(CASRN 134-84-9), 聚合的 α -羟基酮(CASRN115055-18-0), 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮(CASRN7473-98-5))。

[0193] TPO是由IGM以OmniradTM TPO供应的三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物。

[0194] VEEA是由Nippon Shokubai供应的丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯。

[0195] INHIB是具有根据表3的组成的聚合抑制剂的混合物:

[0196] 表3

[0197]

组分	wt%
DPGDA	82.4
对-甲氧基酚	4.0
2,6-二-叔丁基-4-甲基酚	10.0
Cupferron™ AL	3.6

[0198] Cupferron™ AL是来自 WAKO CHEMICALS LTD的N-亚硝基苯基羟基胺铝。

[0199] MA是由CALDIC供应的马来酸酐。

[0200] IA是由ACROS供应的衣康酸酐。

[0201] 测量方法

[0202] 1. 固化敏感性

[0203] 使用具有10 μm的有线刮条的刮条涂布机将可辐射固化的墨水涂布在PET100基材上,并使用装备有 Fusion VPS/1600灯 (D-bulb)的Fusion DRSE-120传输机使其固化。使用20 m/min的带速来固化样品。使用灯的最大输出的百分数来作为对固化速度的量度。数字越低,固化速度越高。在当用Q-tip划擦时表面不再被损坏的时刻,视作样品被完全固化。对于良好的固化速度来说,固化敏感性应小于灯的最大输出的50%。

[0204] 2. 平均PPH

[0205] 通过在一组四个的PCB上进行铅笔硬度测试来评估耐划伤性,所述PCB涂布有完全固化的下面给出的阻焊层:

[0206] • 阻焊层 1 : Coates XV501T CC Green HF;

[0207] • 阻焊层 2 : Taiyo PRS4000 GP01EU;

[0208] • 阻焊层 3 : Taiyo PRS4000 SP19A; 和

[0209] • 阻焊层 4 : Taiyo PRS4000 G24K。

[0210] 使用具有10 μm的有线刮条的刮条涂布机将可辐射固化的墨水涂布在四个阻焊层上。使用装备有 Fusion VPS/1600灯 (D-bulb)的Fusion DRSE-120传输机来固化经涂布的样品。使用20 m/min的带速和灯的最大输出的60%的输出来固化样品。在150℃下进一步热固化经涂布和经固化的样品另外一小时。

[0211] 根据ASTM D3363测试方法来测定每个样品的铅笔硬度。对各个可辐射固化的组合物的铅笔硬度进行平均。例如,如果在四个阻焊层上的铅笔硬度是7H, 8H, 8H和9H,那么将平均铅笔硬度PPH平均为8H。

[0212] 良好的耐划伤性需求至少6H,优选7H或更大的平均铅笔硬度PPH。

[0213] 3. 粘附性

[0214] 在与上面的铅笔硬度测试中使用的相同的一组四个的涂布有完全固化的阻焊层的PCB上评估粘附性。

[0215] 使用具有10 μm的有线刮条的刮条涂布机将可辐射固化的墨水涂布在四个阻焊层上。使用装备有 Fusion VPS/1600灯 (D-bulb)的Fusion DRSE-120传输机来固化经涂布的样品。使用20 m/min的带速和灯的最大输出的60%的输出来固化样品。在150℃下进一步热

固化经涂布和经固化的样品另外一小时。

[0216] 根据ISO2409使用交叉割痕测试(cross hatch test)来评估每个样品的粘附性。根据表4为每个个体样品给出0-5的分数：

[0217] 表4

[0218]

分数	观测
0	切割的边缘完全光滑。格子的方块没有一个被分离。
1	在切割的交集处的涂层的薄片分离。不显著地大于5%的交叉切割区域受到影响。
2	涂层已经沿着边缘和/或在切割的交集处剥落。显著大于5%，但不显著地大于15%的交叉切割区域受到影响。
3	涂层已经沿着切割的边缘部分或全部地以大的带状物的形式剥落，和/或其已经部分或全部地在方块的不同部分上剥落。显著大于15%，但不显著地大于35%的交叉切割区域受到影响。
4	涂层已经沿着切割的边缘以大的带状物的形式剥落，和/或一些方块已经部分或全部地分离。显著大于35%，但不显著地大于65%的交叉切割区域受到影响。
5	甚至不能通过分数4来分类的任何程度的剥落。

[0219] 对可辐射固化的墨水的在不同阻焊层上的粘附性能的分数求和。该累计粘附性分数越小，可辐射固化的墨水在一系列阻焊层上的粘附性就越好。

[0220] 4. 粘度增加

[0221] 使用在高相对湿度下储存来作为对墨水在印刷机中的稳定性的加速测试。根据下面描述的方法进行实验。

[0222] 使用Brookfield DV-II+Pro粘度计在12 rpm和45℃下测量墨水粘度。

[0223] 在开放容器中以30℃和相对湿度85%下储存7.5 ml的可辐射固化的墨水70小时之后，使用Brookfield DV-II+Pro粘度计在12 rpm和45℃下再次测量墨水粘度。

[0224] %粘度增加如下计算：

$$[0225] \quad \% \text{粘度增加} = \frac{\text{粘度 (储存后)} - \text{粘度 (储存前)}}{\text{粘度 (储存前)}} \times 100\%$$

[0226] 对于在高相对湿度下良好的储存，%粘度增加应当不大于7%，优选小于5%。

[0227] 实施例1

[0228] 该实施例阐明了依照本发明的白色可辐射固化的喷墨墨水在一系列的阻焊层上在粘附性和耐划伤性方面的改进。

[0229] 白色颜料分散体Disp-1的制备

[0230] 制备具有根据表5的组成的浓缩的白色颜料分散体Disp-1。

[0231] 表5

[0232]

组分的wt%：	Disp-1
TR52	50.0
DB162	10.0
INHIB	1.0
VEEA	39.0

[0233] 浓缩的颜料分散体Disp-1通过如下步骤制成：在装备有DISPERLUX™分散器(来自DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg)的60 L容器中混合 3.1 kg的VEEA, 28.5 kg的白色颜料TR52, 0.380 kg的抑制剂INHIB和19.0 kg的聚合物分散剂DB162在VEEA中的30%溶液30分钟。随后在来自WAB Willy A. Bachofen (Switzerland) 公司的DYNO™-MILL KD 6中使

用0.65 mm的钇稳定的锆氧化物珠来研磨该混合物。珠磨机的52%被磨珠填充,且通过使用14.7 m/s的尖端速度(tip speed)以循环模式运行1小时。在运行期间对研磨室进行水冷。

[0234] 颜料分散体Disp-2的制备

[0235] 制备具有根据表6的组成的浓缩的颜料分散体Disp-2。

[0236] 表6

[0237]

组分的wt%:	Disp-2
RM300	30.0
DB162	10.0
INHIB	1.0
VEEA	59.0

[0238] 浓缩的颜料分散体Disp-2通过如下步骤制成:在15 L的容器中使用DISPERLUX™分散器(来自DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg)混合3.6 kg的VEEA,3.0 kg 的颜料RM300, 67 g 的抑制剂INHIB和3,333 g的聚合物分散剂DB162 在VEEA中的30%溶液。然后将容器连接至Bachofen DYN0™-MILL ECM Pilot研磨机,其具有被0.4 mm的钇稳定的氧化锆珠(来自TOSOH Co.的“高耐磨损性氧化锆磨碎介质”)填充了42%的1.5 L的内部容积。在约1.5 L/min的流量下和在研磨机中约13 m/s的尖端速度下在研磨机上循环该混合物4小时35分钟。

[0239] 颜料分散体Disp-3的制备

[0240] 对于缺少乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体的可辐射固化的墨水,基于丙烯酸苯氧基乙基酯(PEA)制备具有根据表7的组成的浓缩的颜料分散体Disp-3。

[0241] 表7

[0242]

组分的wt%:	Disp-1
TR52	30
DB162	10
INHIB	2
PEA	58

[0243] 浓缩的颜料分散体Disp-3通过如下步骤制成:在270 L的容器中混合130.5 kg的PEA,67.5kg 的白色颜料TR52,4.5 kg 的抑制剂INHIB和22.5 kg 的聚合物分散剂DB162在PEA中的30%溶液 30分钟。随后在来自 Willy A. Bachofen (Switzerland) 公司的DYN0™-MILL KD6中使用 0.40 mm的钇稳定的锆氧化物珠来研磨该混合物。珠磨机的52%被磨珠填充,且通过使用12 m/s的尖端速度在1.5 l/min的流量下以循环模式运行7.5小时。在运行过程中对研磨室进行水冷。

[0244] 可辐射固化的喷墨墨水的制备

[0245] 根据表8制备对比的可辐射固化的喷墨墨水 COMP-1至COMP-5和本发明的可辐射固化的喷墨墨水INV-1。重量%(wt%)是基于可辐射固化的喷墨墨水的总重量。

[0246] 表8

[0247]

组分的wt%	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
KT046	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	—	—	—
胺-1	—	—	—	—	—	1.40
INHIB	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69

[0248] 评估和结果

[0249] 对对比的可辐射固化的喷墨墨水COMP-1至COMP-5和本发明的可辐射固化的喷墨墨水INV-1的固化敏感性,铅笔硬度,粘附性和储存稳定性进行评估。结果在表9中显示。

[0250] 表9

[0251]

喷墨墨水	固化敏感性	平均PPH	累计粘附性	%粘度增加
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%

[0252] 从表9中应当清楚全部的喷墨墨水具有相当的固化敏感性,而只有含有乙烯基醚丙烯酸酯单体和马来酸酐或衣康酸酐的喷墨墨水表现出良好的耐划伤性和粘附性。只有还含有脂族叔胺的本发明的喷墨墨水INV-1在高相对湿度下表现出良好的储存稳定性。

[0253] 实施例2

[0254] 该实施例阐明了脂族叔胺在控制依照本发明的可辐射固化的墨水当在高相对湿度下储存时的粘度增加方面的效力。

[0255] 可辐射固化的喷墨墨水的制备

[0256] 根据表10使用相同的乙烯基醚丙烯酸酯单体、含有实施例1的颜料分散体Disp-1和Disp-2制备对比可辐射固化的喷墨墨水COMP-6和本发明的可辐射固化的喷墨墨水INV-2至INV-6。重量%(wt%)是基于可辐射固化的喷墨墨水的总重量。

[0257] 表10

[0258]

组分的w%	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
胺-1	—	0.75	1.00	1.85	2.8	3.7
Eb1360	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KT046	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

[0259] 评估和结果

[0260] 对对比的可辐射固化的喷墨墨水COMP-6和本发明的可辐射固化的喷墨墨水INV-2至INV-6的固化敏感性,铅笔硬度,粘附性和储存稳定性进行评估。结果在表11中显示。

[0261] 表11

[0262]

喷墨墨水	固化敏感性	平均PPH	累计粘附性	%粘度增加
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%

[0263] 表11显示了较高浓度的脂族叔胺不仅改进了在高相对湿度下的储存稳定性,且看起来还进一步改进了耐划伤性和粘附性。

[0264] 实施例3

[0265] 该实施例阐明了可使用宽范围的脂族叔胺以保证根据本发明的可辐射固化的墨水的保存寿命。

[0266] 可辐射固化的喷墨墨水的制备

[0267] 根据表12使用相同的乙烯基醚丙烯酸酯单体、含有实施例1的颜料分散体Disp-1和Disp-2制备本发明的可辐射固化的喷墨墨水INV-7至INV-13。重量%(wt%)基于可辐射固化的喷墨墨水的总重量。以等摩尔的量添加全部的脂族叔胺。

[0268] 表12

[0269]

组分的wt%	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
胺-5	3.00	—	—	—	—	—	—
胺-6	—	2.30	—	—	—	—	—
胺-7	—	—	1.20	—	—	—	—
胺-8	—	—	—	2.70	—	—	—
胺-9	—	—	—	—	2.70	—	—
胺-10	—	—	—	—	—	2.90	—
胺-11	—	—	—	—	—	—	2.20
Eb1360	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
KT046	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

[0270] 评估和结果

[0271] 对本发明的可辐射固化的喷墨墨水INV-7至INV-13的固化敏感性,铅笔硬度,粘附性和储存稳定性进行评估。结果在表13中显示。

[0272] 表13

[0273]

喷墨墨水	固化敏感性	平均PPH	累计粘附性	%粘度增加
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%

[0274] 从表13中,明显的是一系列宽范围的脂族叔胺能够控制根据本发明的可辐射固化的墨水的粘度增加,而不会对固化速度,铅笔硬度或粘附性能造成负面影响。