



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월03일
(11) 등록번호 10-2749355
(24) 등록일자 2024년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/38 (2014.01) C09D 11/101 (2014.01)
H05K 3/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/38 (2013.01)
C09D 11/101 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7029764
(22) 출원일자(국제) 2019년03월26일
심사청구일자 2022년02월22일
(85) 번역문제출일자 2020년10월16일
(65) 공개번호 10-2020-0139704
(43) 공개일자 2020년12월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/012857
(87) 국제공개번호 WO 2019/189185
국제공개일자 2019년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-069133 2018년03월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008545859 A*
JP2017215569 A*
KR1020160076524 A
JP2018100353 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이요 홀딩스 가부시키키가이샤
일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 오후라
388반지
(72) 발명자
이토, 히데유키
일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가
이샤 내
시무라, 마사유키
일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가
이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이세형, 이석재

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 권오은

(54) 발명의 명칭 잉크젯용 경화성 조성물, 그의 경화물, 및 그 경화물을 갖는 전자 부품

(57) 요약

[과제] 표면 경화성 및 심부 경화성이 우수한 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 제공하는 것.

[해결 수단] (A) 옥시메스테르계 광중합 개시제와, (B) 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯용 경화성 조성물.

(52) CPC특허분류

H05K 3/28 (2013.01)

(72) 발명자

마츠모토, 히로시

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

웨이, 샤오주

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

요시카와, 리나

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 옥심에스테르계 광중합 개시제와,
 - (B) 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물과,
 - (C) 수산기 함유 (메타)아크릴레이트와,
 - (D) 블록 이소시아네이트 화합물
- 을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯용 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 아미노아세토페논계 광중합 개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯용 경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 잉크젯용 경화성 조성물을 경화한 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 4

제3항에 기재된 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 잉크젯용 경화성 조성물에 관한 것이며, 특히 표면 경화성 및 심부 경화성이 우수한 잉크젯용 경화성 조성물, 그의 경화물, 및 그 경화물을 갖는 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 프린트 배선판의 에칭 레지스트, 솔더 레지스트 및 마킹의 형성에는 사진 현상법 및 스크린 인쇄법이 사용되어 왔지만, 패터닝을 간략화할 목적으로 근년에는 잉크젯법도 이용되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는 잉크젯 인쇄에 사용되는 광경화성 열경화성 조성물이 기재되어 있다. 이 조성물은 (메타)아크릴로일기 함유 모노머와 블록 이소시아네이트와 광중합 개시제를 포함하고 있고, 이 조성으로 함으로써 잉크젯법에 적합한 비교적 낮은 점도를 갖고, 또한 경화 후의 밀착성이나 내열성 등을 향상시키는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2013/146706호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래의 잉크젯용 경화성 조성물은 잉크젯 프린터로부터 토출 가능하게 하기 위해 저점도가 되도록 조제된 경화성 조성물(잉크)이기 때문에, 공기 중의 산소가 경화성 조성물에 용해되고, 확산되기 쉽다는 문제가 있다. 또한, 잉크젯 인쇄법에서는 경화성 조성물을 미소한 액적으로서 토출하기 때문에, 액적으로서 토출된 경화성 조성

물의 전체로서의 비표면적은 넓어져, 보다 많은 산소가 용해되기 쉽다는 사정이 있다.

- [0006] 이러한 원인으로부터, 잉크젯 인쇄 후의 UV 경화 시에 조성물이 공기 중의 산소에 의해 경화가 저해되는, 소위 산소 저해를 받기 쉽고, 따라서 경화막은 표면 경화성이 저하되기 쉽고, 번짐이 발생하기 쉬웠다. 또한, 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물에는 표면 경화성뿐만 아니라, 심부 경화성의 한층더한 향상도 종래부터 계속 요구되고 있다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 표면 경화성 및 심부 경화성이 우수한 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0008] 또한, 본 발명의 목적은 그 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 경화한 경화물, 및 그 경화물을 갖는 전자 부품을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적은 (A) 옥시메스테르계 광중합 개시제와, (B) 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯용 경화성 조성물에 의해 달성된다.
- [0010] 종래에, 옥시메스테르계 광중합 개시제는 산소 저해(구체적으로는 번짐의 발생, 점착성의 저하)를 야기하여 표면 경화성이 저하될 수 있는 점에서 사용되고 있지 않았지만, 본 발명에서는 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물과 조합함으로써 표면 경화성이 우수하고, 옥시메스테르계 광중합 개시제를 사용함으로써 심부 경화성 및 뱀납 내열성을 향상시킬 수 있는 것이 본 발명자들에 의해 발견되었다.
- [0011] 또한, 본 발명의 잉크젯용 경화성 조성물은 아미노아세토페논계 광중합 개시제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 목적은 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 경화한 경화물, 및 그 경화물을 갖는 전자 부품에 의해 달성된다.

발명의 효과

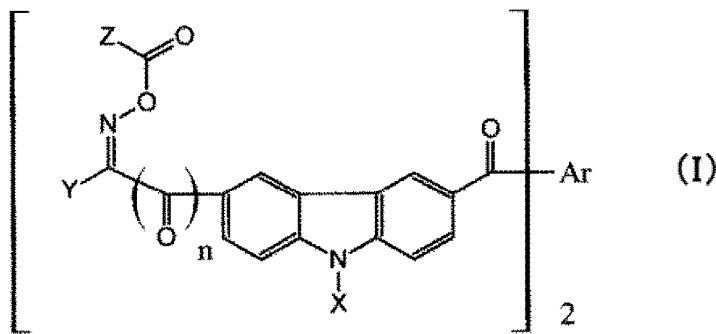
- [0013] 본 발명에 따르면, 표면 경화성 및 심부 경화성이 우수한 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물은 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 및 옥시메스테르계 광중합 개시제를 포함한다. 또한, 본 명세서 및 특허 청구 범위에 있어서 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 그들의 혼합물을 총칭하는 용어로, 다른 유사한 표현에 대해서도 마찬가지이다.
- [0015] <(A) 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트>
- [0016] 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트는 적어도 하나의 아미노기와, 적어도 하나의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 화합물이다. 아미노기는 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 제3급 아미노기 중 어느 것이어도 된다. 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트의 구체예로서는, 아미노메틸(메타)아크릴레이트, 아미노에틸(메타)아크릴레이트, 아미노프로필(메타)아크릴레이트, 아미노부틸(메타)아크릴레이트, 아민 변성 폴리에스테르아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 사용할 수 있는 시판되고 있는 제품으로서, DOUBLE BOND CHEMICAL사제 DM-281(아민 변성 다관능 폴리에스테르아크릴레이트)이나 아르케마사제 CN371NS(2관능 아미노아크릴레이트)를 들 수 있다.
- [0017] 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트의 함유량은, 본 발명의 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기 함유 모노머 전체를 기준으로 하여, 예를 들어 1 내지 100질량%, 바람직하게는 1 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10질량%, 특히 바람직하게는 2 내지 8질량%, 가장 바람직하게는 3 내지 7질량%이다.
- [0018] 여기서 「(메타)아크릴로일기 함유 모노머」란, 본 발명의 잉크젯용 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기를 포함하는 화합물을 말하고, 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 외에도, 후술하는 수산기 함유 (메타)아크릴레이트, 단관능 (메타)아크릴레이트, 2관능 (메타)아크릴레이트 등을 포함하는 개념이다.
- [0019] <(B) 옥시메스테르계 광중합 개시제>

[0020] 옥심에스테르계 광중합 분자 내에 적어도 하나의 옥심에스테르기를 갖는 화합물이다. 옥심에스테르계 광중합 개시제의 예로서는, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-펜탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헥산디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헵탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(메틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(에틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(부틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에타논, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-메틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에타논, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-프로필-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에타논, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에타논, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-부틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에타논, 2-(벤조일옥시이미노)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1-옥타논, 2-(아세톡시이미노)-4-(4-클로로페닐티오)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-부타논이 사용 가능하고, BASF 재팬 가부시키가이샤제의 CGI-325, 이르가큐어(등록 상표) OXE01, 이르가큐어 OXE02, ADEKA사제 N-1919 등을 들 수 있다.

[0021] 또한, 분자 내에 2개의 옥심에스테르기를 갖는 광중합 개시제도 적절하게 사용할 수 있고, 구체적으로는 하기 일반식 (I)로 표시되는 카르바졸 구조를 갖는 옥심에스테르 화합물을 들 수 있다.



[0022] (식 중, X는 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 페닐기, 페닐기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환기를 갖고 있어도 된다), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환기를 갖고 있어도 된다)를 나타내고,

[0024] Y, Z는 각각, 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 할로젠기, 페닐기, 페닐기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환기를 갖고 있어도 된다), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환기를 갖고 있어도 된다), 안트릴기, 피리딜기, 벤조푸릴기, 벤조티에닐기를 나타내고,

[0025] Ar은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌, 비닐렌, 페닐렌, 비페닐렌, 피리딜렌, 나프틸렌, 티오펜, 안트릴렌, 티에닐렌, 푸릴렌, 2,5-피롤-디일, 4,4'-스틸벤-디일, 4,2'-스티렌-디일을 나타내고,

[0026] n은 0 또는 1의 정수이다).

[0027] 특히 상기 식 중, X, Y가 각각 메틸기 또는 에틸기이며, Z가 메틸 또는 페닐이며, n이 0이며, Ar이 페닐렌, 나프틸렌, 티오펜 또는 티에닐렌인 옥심에스테르계 광중합 개시제가 바람직하다.

[0028] 옥심에스테르계 광중합 개시제의 배합량은, (메타)아크릴로일기 함유 모노머 100질량부에 대하여 통상 0.01 내지 5질량부, 바람직하게는 0.05 내지 4질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3질량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 2질량부이다.

[0029] <아미노아세토펜계 광중합 개시제>

[0030] 본 발명의 잉크젯용 경화성 조성물은 아미노아세토펜계 광중합 개시제를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 표면 경화성 및 심부 경화성의 양쪽이 더욱 향상된다. 아미노아세토펜계 광중합 개시제로서는, 구

체적으로는 벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, N,N-디메틸아미노아세토페논 등을 들 수 있다. 시판품으로서, IGM사제의 Omirad 379, 379, 907 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해 사용할 수 있다.

[0031] 아미노아세토페논계 광중합 개시제를 사용하는 경우의 배합량은, 본 발명의 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기 함유 모노머 100질량부에 대하여 통상은 0.1 내지 15질량부, 바람직하게는 1 내지 12질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 10질량부이다.

[0032] 옥심에스테르계 광중합 개시제에 대한 아미노아세토페논계 광중합 개시제의 질량비(아미노아세토페논계 광중합 개시제/옥심에스테르계 광중합 개시제)는 예를 들어 1 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20인 것이 본 발명의 효과를 더욱 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0033] (기타 광중합 개시제)

[0034] 본 발명의 잉크젯용 경화성 조성물은, 상기 이외의 광중합 개시제를 함유해도 된다. 예를 들어, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인과 벤조인알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체; 리보플라빈테트라부티레이트; 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2-머캅토벤조티아졸 등의 티올 화합물; 2,2,2-트리브로모에탄올, 트리브로모메틸페닐술폰 등의 유기 할로겐 화합물; 벤조페논, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류 또는 크산톤류; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

[0035] 또한 이들에 더하여, N,N-디메틸아미노벤조산에틸에스테르, N,N-디메틸아미노벤조산이소아밀에스테르, 펜틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 트리에틸아민, 트리에탄올아민 등의 3급 아민류 등의 광개시 보조제를 더 사용할 수 있다. 또한, 가시광 영역에 흡수가 있는 CGI-784 등(BASF 재팬사제)의 티타노센 화합물 등도, 광반응을 촉진시키기 위해 광 라디칼 중합 개시제에 첨가할 수도 있다.

[0036] <열경화 성분>

[0037] 본 발명의 잉크젯용 경화성 조성물은 열경화 성분을 포함하고 있어도 된다. 상기 광중합에 더하여, 열경화하는 성분을 첨가하여 광 및 열의 양쪽으로 경화시킴으로써, 경화성 조성물의 경화물의 내열성이 더욱 향상된다.

[0038] 열경화 성분으로서, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체 등의 아미노 수지, 블록 이소시아네이트 화합물, 시클로카보네이트 화합물, 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화 성분, 비스말레이미드, 카르보디이미드 수지 등의 공지된 열경화성 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 보존 안정성이 우수하다는 점에서 블록 이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0039] 분자 중에 복수의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화 성분은, 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 (티오)에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종류의 기를 복수 갖는 화합물이며, 예를 들어 분자 내에 복수의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물, 분자 내에 복수의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물, 분자 내에 복수의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피술폰 수지 등을 들 수 있다.

[0040] 다관능 에폭시 화합물로서는, ADEKA사제의 아데카사이저 0-130P, 아데카사이저 0-180A 등의 에폭시화 식물유; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER828, 다이셀 가가꾸 고교사제의 EHPE3150, DIC사제의 에피클론 840, 도토 가세이사제의 에포토토 YD-011, 다우 케미컬사제의 D.E.R.317, 스미또모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ESA-011, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R.330 등(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 하이드로퀴논형 에폭시 수지, 신닛테즈 스미킨 가가꾸 가부시키가이샤제의 YSLV-80XY 등의 비스페놀 F형 에폭시 수지, 신닛테즈 스미킨 가가꾸 가부시키가이샤제의 YSLV-120TE의 티오에테르형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jERYL903, DIC사제의 에피클론 152, 도토 가세이사제의 에포토토 YDB-400, 다우 케미컬사제의 D.E.R.542, 스미또모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ESB-400, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R.711 등(모두 상품명)의 브롬화 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER152, 다우 케미컬사제의 D.E.N.431, DIC사제의 에피클론 N-730, 도토 가세이사제의 에포토토 YDCN-701, 닛본 가야꾸사제의 EPPN-201, 스미또모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ESCN-195X, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R.ECN-235 등(모두 상품명)의 노볼락형 에폭시 수지; 닛본 가야꾸사제 NC-3000 등의 비페놀노볼락형 에폭시 수지; DIC사제의 에피클론 830, 미쯔비시 가가꾸사제 jER807, 도토 가세이사제의 에포토토 YDF-170,

YDF-175, YDF-2004 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도토 가세이사제의 에포토토 ST-2004(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER604, 도토 가세이사제의 에포토토 YH-434, 스미또모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 히단토 인형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교사제의 셀록사이드2021 등(모두 상품명)의 지환식 에폭시 수지; 닛본 가야꾸사제의 EPPN-501 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 혹은 비페놀형 에폭시 수지, 또는 그들의 혼합물; 닛본 가야꾸사제 EBPS-200, ADEKA사제 EPX-30, DIC사제의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jERYL-931 등(모두 상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 닛산 가가꾸 고교사제의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 닛본 유시사제 블렘머 DGT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도토 가세이사제 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레놀에탄 수지; 신닛테츠 가가꾸사제 ESN-190, DIC사제 HP-4032 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; DIC사제 HP-7200 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 닛본 유시사제 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 또한 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; 에폭시 변성의 폴리부타디엔 고무 유도체(예를 들어 다이셀 가가꾸 고교제 PB-3600 등), CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들어 도토 가세이사제의 YR-102, YR-450 등) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 노볼락형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 비페놀노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물이 바람직하다.

[0041] 다관능 옥세탄 화합물로서는, 예를 들어 비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 1,4-비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트나 그들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 외에도, 옥세탄알코올과 노볼락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 칼릭사렌류, 칼릭스레조르신아렌류 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖에도, 옥세탄환을 갖는 불포화 모노머와 알킬(메타)아크릴레이트의 공중합체 등도 들 수 있다.

[0042] 또한, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트 등, 분자 중에 라디칼 중합 부위(메타크릴기)와 양이온 중합 부위(옥세타닐 부위)를 겸비하는 모노머는 광경화 성분이기도 하며 열경화 성분이기도 한 점에서, 광경화 및 열경화의 2단계 경화를 행하는 경우에 조성물 중에 포함되는 것이 바람직하다.

[0043] 이러한 성분으로서는, 다관능 옥세탄 화합물 외에도, 예를 들어 비스페놀 A 에틸렌옥사이드 변성 디아크릴레이트(제품명, DPGDA, 도아 고세사제), 4-히드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르(제품명, 4HBAGE, 니혼 가세이가부시키가이샤제), 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트(제품명, 사이클로머 M100, 가부시키가이샤 다이셀제) 등을 들 수 있다.

[0044] 분자 중에 복수의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 미쯔비시 가가꾸사제의 비스페놀 A형 에피솔피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 마찬가지로의 합성 방법을 사용하여, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피솔피드 수지 등도 사용할 수 있다.

[0045] 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체 등의 아미노 수지로서는, 예를 들어 메틸올멜라민 화합물, 메틸올벤조구아나민 화합물, 메틸올글리콜우릴 화합물 및 메틸올요소 화합물 등이 있다. 또한, 알콕시메틸화멜라민 화합물, 알콕시메틸화벤조구아나민 화합물, 알콕시메틸화글리콜우릴 화합물 및 알콕시메틸화요소 화합물은, 각각의 메틸올멜라민 화합물, 메틸올벤조구아나민 화합물, 메틸올글리콜우릴 화합물 및 메틸올요소 화합물의 메틸올기를 알콕시메틸기로 변환함으로써 얻어진다. 이 알콕시메틸기의 종류에 대하여는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기 등으로 할 수 있다. 특히 인체나 친환경적인 포르말린 농도가 0.2% 이하인 멜라민 유도체가 바람직하다.

[0046] 이들의 시판품으로서, 예를 들어 사이멜 300, 동 301, 동 303, 동 370, 동 325, 동 327, 동 701, 동 266(모두 미즈이 사이아나미드사제), 니칼락 Mx-750, 동 Mx-032, 동 Mx-270, 동 Mx-280, 동 Mx-290, 동 Mx-706(모두 산와 케미컬사제) 등을 들 수 있다. 이러한 열경화 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0047] 이소시아네이트 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물은 1 분자 내에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소

시아네이트기를 갖는 화합물이다. 이러한 1 분자 내에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는, 폴리이소시아네이트 화합물 또는 블록 이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 블록화 이소시아네이트기란, 이소시아네이트기가 블록제와의 반응에 의해 보호되어 일시적으로 불활성화된 것이며, 소정 온도로 가열되었을 때에 그 블록제가 해리되어 이소시아네이트기가 생성된다. 상기 폴리이소시아네이트 화합물 또는 블록 이소시아네이트 화합물을 가함으로써 경화성 및 얻어지는 경화물의 강인성을 향상시킬 수 있다.

- [0048] 이러한 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지환식 폴리이소시아네이트가 사용된다.
- [0049] 방향족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 예를 들어 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, o-크실릴렌다이소시아네이트, m-크실릴렌다이소시아네이트 및 2,4-톨릴렌 이량체 등을 들 수 있다.
- [0050] 지방족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 4,4-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 및 이소포론다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0051] 지환식 폴리이소시아네이트의 구체예로서는 비시클로헥탄트리아이소시아네이트를 들 수 있다. 그리고 앞서 열거된 이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 뷰렛체 및 이소시아누레이트체 등을 들 수 있다.
- [0052] 블록 이소시아네이트 화합물로서는, 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 블록제의 부가 반응 생성물이 사용된다. 블록제와 반응할 수 있는 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 상술한 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0053] 이소시아네이트 블록제로서는, 예를 들어 페놀, 크레졸, 크실레놀, 클로로페놀 및 에틸페놀 등의 페놀계 블록제; ε-카프로락탐, δ-과렐로락탐, γ-부티로락탐 및 β-프로피오락탐 등의 락탐계 블록제; 아세트아세트산에틸 및 아세탈아세톤 등의 활성 메틸렌계 블록제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 벤질에테르, 글리콜산메틸, 글리콜산부틸, 디아세톤알코올, 락트산메틸 및 락트산에틸 등의 알코올계 블록제; 포름알데히독심, 아세트알독심, 아세톡심, 메틸에틸케톡심, 디아세틸모노옥심, 시클로헥산옥심 등의 옥심계 블록제; 부틸머캡탄, 헥실머캡탄, t-부틸머캡탄, 티오페놀, 메틸티오페놀, 에틸티오페놀 등의 머캡탄계 블록제; 아세트산아미드, 벤즈아미드 등의 산 아미드계 블록제; 숙신산아미드 및 말레산아미드 등의 이미드계 블록제; 크실리딘, 아닐린, 부틸아민, 디부틸아민 등의 아민계 블록제; 이미다졸, 2-에틸이미다졸 등의 이미다졸계 블록제; 메틸렌이민 및 프로필렌이민 등의 이민계 블록제 등을 들 수 있다.
- [0054] 블록 이소시아네이트 화합물은 시판되는 것이어도 되고, 예를 들어 스미들 BL-3175, BL-4165, BL-1100, BL-1265, 테스모들 TPLS-2957, TPLS-2062, TPLS-2078, TPLS-2117, 테스모삼 2170, 테스모삼 2265(모두 스미토모바이엘 우레탄사제), 코로네이트 2512, 코로네이트 2513, 코로네이트 2520(모두 닛본 폴리우레탄 고교사제), B-830, B-815, B-846, B-870, B-874, B-882(모두 미쓰이 다케다 케미컬사제), TPA-B80E, 17B-60PX, E402-B80T(모두 아사히 가세이 케미컬즈사제) 등을 들 수 있다. 또한, 스미들 BL-3175, BL-4265는 블록제로서 메틸에틸옥심을 사용하여 얻어지는 것이다. 이러한 1 분자 내에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0055] 열경화 성분의 배합량은, 본 발명의 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴레이트 함유 모노머 100질량부에 대하여 1 내지 30질량부가 바람직하다. 배합량이 1질량부 이상이면, 도막의 강인성, 내열성이 더욱 향상된다. 한편, 30질량부 이하이면 보존 안정성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0056] <수산기 함유 (메타)아크릴레이트>
- [0057] 본 발명의 잉크젯용 경화성 조성물은 수산기 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하고 있어도 된다. 이에 의해, 다른 성분, 특히 열경화 성분과 반응함으로써 잉크젯용 경화성 조성물의 경화 후의 내열성이 더욱 향상된다. 수산기 함유 (메타)아크릴레이트는 적어도 하나의 수산기와, 적어도 하나의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 화합물이다.
- [0058] 수산기 함유 (메타)아크릴레이트의 예로서는, 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아

크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노히드록시펜타(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0059] 시판품으로서의 아로닉스 M-5700(도아 고세사제의 상품명), 4HBA, 2HEA, CHDMMA(이상, 니혼 가세이사제의 상품명), BHEA, HPA, HEMA, HPMA(이상, 닛폰 쇼쿠바이사제의 상품명), 라이트에스테르 HO, 라이트에스테르 HOP, 라이트에스테르 HOA(이상, 교에샤 가가꾸사제의 상품명) 등이 있다. (B) 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은 1종류 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 이 중, 특히 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노아크릴레이트가 바람직하게 사용된다. 또한, 점도 조정의 용이함 등으로부터 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0061] 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물의 배합량은, 본 발명의 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기 함유 모노머의 전체의 질량을 기준으로 하여 1 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 15질량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 10질량%이다.
- [0062] <기타 (메타)아크릴레이트 화합물>
- [0063] 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물은, 상술한 (메타)아크릴레이트 화합물 이외의 단관능이나 2관능 등의 (메타)아크릴레이트 화합물을 더 포함하고 있어도 된다. 일반적으로, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및/또는 2관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 포함하면 저점도화에 유리하지만, 관능기가 적으므로 표면 경화성 및 심부 경화성이라는 점에서는 불리해진다. 그러나, 본 발명에서는 (A) 옥심에스테르계 광중합 개시제와 (B) 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물을 조합하여 포함함으로써, 잉크젯 용도로서 요구되는 저점도와, 표면 경화성 및 심부 경화성이 우수한 것이 된다.
- [0064] 단관능 (메타)아크릴레이트로서는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 부톡시메틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 글리세롤모노(메타)아크릴레이트 등의 지방족 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 4-(메타)아크릴옥시트리시클로[5.2.1.0_{2,6}]데칸, 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 지환식 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트 등의 방향족 (메타)아크릴레이트, 지방족 에폭시 변성 (메타)아크릴레이트 등 변성 (메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴옥시알킬포스페이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸인산에스테르, (메타)아크릴로일옥시에틸프탈산, γ -(메타)아크릴옥시알킬트리알콕시실란 등을 들 수 있다.
- [0065] 단관능 (메타)아크릴레이트를 사용하는 경우, 그의 함유량은 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기 함유 모노머의 전체의 질량을 기준으로 하여, 예를 들어 1 내지 99질량%, 바람직하게는 1 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 30질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10질량%, 특히 바람직하게는 2 내지 8질량%이다.
- [0066] 2관능 (메타)아크릴레이트의 구체예로서는, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,9-난디올디아크릴레이트, 1,10-데칸디올디아크릴레이트 등의 디올의 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드 중 적어도 어느 1종을 부가하여 얻은 디올의 디아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜디아크릴레이트 등의 글리콜의 디아크릴레이트, 비스페놀 A EO 부가물 디아크릴레이트, 비스페놀 A PO 부가물 디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 수소 첨가 디시클로펜타디에닐디아크릴레이트, 시클로헥실디아크릴레이트 등의 환상 구조를 갖는 디아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0067] 시판되고 있는 것으로서는, 라이트아크릴레이트 1,6HX-A, 1,9ND-A, 3EG-A, 4EG-A(교에샤 가가꾸사제의 상품명), HDDA, 1,9-NDA, DPGDA, TPGDA(다이셀·사이텍사제의 상품명), 비스코트 #195, #230, #230D, #260, #310HP,

#335HP, #700HV(오사카 유끼 가가꾸 고교사제의 상품명), 아로닉스 M-208, M-211B, M-220, M-225, M-240, M-270(도아 고세사제의 상품명) 등을 들 수 있다.

[0068] 2관능 (메타)아크릴레이트를 사용하는 경우, 그의 함유량은 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기 함유 모노머의 전체 질량을 기준으로 하여, 예를 들어 1 내지 99질량%, 바람직하게는 10 내지 90질량%, 보다 바람직하게는 20 내지 85질량%이다.

[0069] <기타 성분>

[0070] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라서 소포·레벨링제, 요변성 부여제·증점제, 커플링제, 분산제, 난연제, 중합 개시 보조제 등의 첨가제를 함유시킬 수 있다.

[0071] 소포제·레벨링제로서는 실리콘, 변성 실리콘, 광물유, 식물유, 지방족 알코올, 지방산, 금속 비누, 지방산아미드, 폴리옥시알킬렌글리콜, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 지방산에스테르 등의 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0072] 요변성 부여제·증점제로서는, 카올리나이트, 스택타이트, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 탈크, 마이카, 제올라이트 등의 점도 광물이나 미립자 실리카, 실리카겔, 부정형 무기 입자, 폴리아미드계 첨가제, 변성 우레아계 첨가제, 왁스계 첨가제 등을 사용할 수 있다.

[0073] 소포·레벨링제, 요변성 부여제·증점제를 첨가함으로써, 경화물의 표면 특성 및 조성물의 성상의 조정을 행할 수 있다.

[0074] 커플링제로서는, 알콕시기로서 메톡시기, 에톡시기, 아세틸 등이며, 반응성 관능기로서 비닐, 메타크릴, 아크릴, 에폭시, 환상 에폭시, 머캅토, 아미노, 디아미노, 산 무수물, 우레이드, 술피드, 이소시아네이트 등인, 예를 들어 비닐에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐·트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 비닐계 실란 화합물, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸) γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸) γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -우레이도프로필트리메톡시실란 등의 아미노계 실란 화합물, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시계 실란 화합물, γ -머캅토프로필트리메톡시실란 등의 머캅토계 실란 화합물, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 페닐아미노계 실란 화합물 등의 실란 커플링제, 이소프로필트리아소스테아로일화티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰닐티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라(1,1-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스-(디트리데실)포스파이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트, 이소프로필트리옥타노일티타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리스테아로일디아크릴티타네이트, 이소프로필트리(디옥틸포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리쿠밀페닐티타네이트, 디쿠밀페닐옥시아세테이트티타네이트, 디이소스테아로일에틸렌티타네이트 등의 티타네이트계 커플링제, 에틸렌성 불포화 지르코네이트 함유 화합물, 네오알콕시지르코네이트 함유 화합물, 네오알콕시트리스네오데카노일지르코네이트, 네오알콕시트리스(도데실)벤젠술폰닐지르코네이트, 네오알콕시트리스(디옥틸)포스페이트지르코네이트, 네오알콕시트리스(디옥틸)피로포스페이트지르코네이트, 네오알콕시트리스(에틸렌디아미노)에틸지르코네이트, 네오알콕시트리스(m-아미노)페닐지르코네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸)부틸, 디(디트리데실)포스파이트지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리네오데카노일지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리(도데실)벤젠-술폰닐지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리(디옥틸)포스페이트지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리(디옥틸)피로-포스페이트지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리(N-에틸렌디아미노)에틸지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리(m-아미노)페닐지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리메타크릴지르코네이트, 네오헨틸(디알릴)옥시, 트리아크릴지르코네이트, 디네오헨틸(디알릴)옥시, 디파라아미노벤조일지르코네이트, 디네오헨틸(디알릴)옥시, 디(3-머캅토)프로피오닉지르코네이트, 지르코늄(IV)2,2-비스(2-프로페노라토메틸)부타노라토, 시클로디[2,2-(비스2-프로페노라토메틸)부타노라토]피로포스페이트-0,0 등의 지르코네이트계 커플링제, 디이소부틸(올레일)아세토아세틸알루미늄에이트, 알킬아세토아세이트알루미늄디이소프로필레이트 등의 알루미늄에이트계 커플링제 등을 사용할 수 있다.

[0075] 분산제로서는, 폴리카르복실산계, 나프탈렌술폰산포르말린 축합계, 폴리에틸렌글리콜, 폴리카르복실산 부분 알킬에스테르계, 폴리에테르계, 폴리알킬렌폴리아민계 등의 고분자형 분산제, 알킬술폰산계, 4급 암모늄계, 고급 알코올 알킬렌옥사이드계, 다가 알코올에스테르계, 알킬폴리아민계 등의 저분자형 분산제 등을 사용할 수 있다.

- [0076] 난연제로서는, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 수화 금속계, 적린, 인산암모늄, 탄산암모늄, 붕산아연, 주석산아연, 폴리브덴 화합물계, 브롬 화합물계, 염소 화합물계, 인산에스테르, 인 함유 폴리올, 인 함유 아민, 멜라민시아누레이트, 멜라민 화합물, 트리아진 화합물, 구아니딘 화합물, 실리콘 폴리머 등을 사용할 수 있다.
- [0077] 중합 속도나 중합도를 조정하기 위해서는, 중합 금지제, 중합 지연제를 더 첨가하는 것도 가능하다.
- [0078] 중합 개시 보조제로서는, 2,4-디메틸티옥산톤을 사용할 수 있고, 그의 함유량은 본 발명의 경화성 조성물에 포함되는 (메타)아크릴로일기 함유 모노머 100질량부에 대하여 통상은 0.1 내지 5질량부, 바람직하게는 0.5 내지 2질량부이다.
- [0079] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 점도 조정을 위해서 용제를 사용해도 되지만, 경화 후의 막 두께 저하를 방지하기 위해서 첨가량은 적은 것이 바람직하다. 또한, 점도 조정을 위한 용제는 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0080] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 착색을 목적으로 하여 착색 안료나 염료 등을 첨가해도 된다. 착색 안료나 염료 등으로서는, 컬러 인덱스로 표시되는 공지 관용된 것이 사용 가능하다. 예를 들어, Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 60, Solvent Blue 35, 63, 68, 70, 83, 87, 94, 97, 122, 136, 67, 70, Pigment Green 7, 36, 3, 5, 20, 28, Solvent Yellow 163, Pigment Yellow 24, 108, 193, 147, 199, 202, 110, 109, 139, 179, 185, 93, 94, 95, 128, 155, 166, 180, 120, 151, 154, 156, 175, 181, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 61, 62, 62:1, 65, 73, 74, 75, 97, 100, 104, 105, 111, 116, 167, 168, 169, 182, 183, 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172, 174, 176, 188, 198, Pigment Orange 1, 5, 13, 14, 16, 17, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 46, 49, 51, 61, 63, 64, 71, 73, Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 112, 114, 146, 147, 151, 170, 184, 187, 188, 193, 210, 245, 253, 258, 266, 267, 268, 269, 37, 38, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 53:2, 57:1, 58:4, 63:1, 63:2, 64:1, 68, 171, 175, 176, 185, 208, 123, 149, 166, 178, 179, 190, 194, 224, 254, 255, 264, 270, 272, 220, 144, 166, 214, 220, 221, 242, 168, 177, 216, 122, 202, 206, 207, 209, Solvent Red 135, 179, 149, 150, 52, 207, Pigment Violet 19, 23, 29, 32, 36, 38, 42, Solvent Violet 13, 36, Pigment Brown 23, 25, Pigment Black 1, 7 등을 들 수 있다. 이들 착색 안료·염료 등은, 경화성 조성물의 전체의 질량을 기준으로 하여 0.01 내지 5질량% 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0081] 또한, 본 발명의 경화성 조성물은 LED의 광반사율을 향상시키기 위해 루틸형이나 아나타제형의 산화티타늄을 첨가해도 된다. 이 경우에는, 경화성 조성물 100의 질량을 기준으로 하여, 1 내지 20질량% 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 착색 안료·염료 등은 단독이나 2종 이상의 병용으로 사용할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 경화성 조성물은 잉크젯법에 의한 인쇄에 적용 가능하다. 잉크젯법에 의한 인쇄에 적용 가능한 것에는, 잉크젯 프린터에 의해 분사 가능한 점도인 것이 바람직하다.
- [0083] 점도란 JIS Z8803을 따라서 측정된 점도를 가리킨다. 또한, 상기 잉크젯용 경화성 조성물의 점도는 상온(25℃)에서 150mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이, 잉크젯 프린터에 사용하는 잉크의 점도는 도포시의 온도에 있어서 약 20mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 그러나, 상온에서 150mPa·s 이하의 점도이면, 도포 전 혹은 도포 시의 가온에 의해 상기 조건을 충족시킬 수 있다. 점도 조건을 검토한다.
- [0084] 따라서, 본 발명의 경화성 조성물에 의해 프린트 배선판용의 기판 등에 직접 패턴을 인쇄할 수 있다.
- [0085] 또한, 본 발명의 경화성 조성물은 상온에서는 중합 반응이 발생하지 않기 때문에, 일액형의 경화성 조성물로서 안정적으로 보존 가능하다.
- [0086] 본 발명의 경화성 조성물은 잉크젯 프린터에 잉크로서 하여, 기판 상으로의 인쇄에 사용된다.
- [0087] 본 발명의 경화성 조성물은 광중합 개시제를 포함하기 때문에, 인쇄 직후의 조성물층에 50mJ/cm² 내지 1000mJ/cm² 광 조사를 행함으로써 조성물층을 광경화시킬 수 있다. 광 조사는 자외선, 전자선, 화학선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해, 바람직하게는 자외선 조사에 의해 행해진다.
- [0088] 잉크젯 프린터에 있어서의 자외선 조사는, 예를 들어 프린트 헤드의 측면에 고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 자외선 LED등의 광원을 설치하고, 프린트 헤드 혹은 기계를 움직이게 하는 것에 의한 주사를 행함으로써 행할 수 있다. 이 경우에는, 인쇄와 자외선 조사를 거의 동시에 실시할 수 있다.

- [0089] 광경화 후의 경화성 조성물은, 열경화 성분이 포함되는 경우에는 공지된 가열 수단, 예를 들어 열풍로, 전기로, 적외선 유도 가열로 등의 가열로를 사용함으로써 열경화한다. 가열 조건은 130℃ 내지 170℃에서 5분 내지 90분 가열하는 것이 바람직하다.
- [0090] 이렇게 기판 등의 기재 상에 패턴 인쇄한 경화성 조성물을 포함하는 피막은, 솔더 레지스트로서 사용되는 경우 부품의 실장을 위한 납땜 공정에서 가열된다. 납땜은 손 납땜, 플로우 납땜, 리플로우 납땜 등 중 어느 것으로 행해져도 되지만, 예를 들어 리플로우 납땜의 경우에는 100℃ 내지 140℃에서 1 내지 4시간의 예열과, 그 후 240 내지 280℃에서 5 내지 20초 정도의 가열을 복수회(예를 들어, 2 내지 4회) 반복하여 납땜을 가열·용융시키는 리플로우 공정에 제공된다.
- [0091] 또한, 기판이 소위 리지드 기판, 즉 양면에 배선이 프린트된 양면판이나 기판을 적층시켜 이루어지는 다층판일 경우에는, 상기 경화성 조성물을 포함하는 피막을 갖는 기판이 복수회 상기 납땜 공정에 제공되어, 반복해서 가열되게 된다.
- [0092] 그러나, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의하면, 얻어진 피막은 복수회의 납땜을 상정한 열 이력을 받은 후에 있어서도 피막 상의 크랙 발생이 없고, 또한 충분한 기판과의 밀착성 및 피막 경도를 유지하고 있으며, 리지드 기판 상에 실시되는 솔더 레지스트로서 기대되는 양호한 기계적 특성을 갖는다.
- [0093] 본 발명의 경화성 조성물은 표면 경화성, 심부 경화성 및 내열성이 우수하다는 점에서 다양한 용도에 적용 가능하며, 적용 대상에 특별히 제한은 없다. 예를 들어 프린트 배선판용의 솔더 레지스트, 및 마킹 등에 사용되는 것이 바람직하다.
- [0094] 상술한 바와 같이, 본 발명은 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 및 그 경화물을 갖는 전자 부품도 제공한다. 본 발명의 잉크젯 인쇄용 경화성 조성물을 사용함으로써, 품질, 내구성 및 신뢰성이 높은 전자 부품이 제공된다. 또한, 본 발명에 있어서 전자 부품이란 전자 회로에 사용하는 부품을 의미하고, 프린트 배선판, 트랜지스터, 발광 다이오드, 레이저 다이오드 등의 능동 부품 외에, 저항, 콘덴서, 인덕터, 커패시터 등의 수동 부품도 포함되고, 본 발명의 경화성 조성물의 경화물이 이들의 절연성 경화도막으로서, 본 발명의 효과를 발휘하는 것이다.
- [0095] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태의 구성 및 실시예로 한정되는 것은 아니고, 발명의 요지 범위 내에서 각종 변형이 가능하다.
- [0096] **실시예**
- [0097] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명한다.
- [0098] <조성물의 조제>
- [0099] 표 1에 나타내는 비율(단위: 질량부)로 각 성분을 배합하고, 이것을 디졸버로 교반하였다. 그 후 비즈 밀을 사용하여 1mm의 지르코니아 비즈로 분산을 2시간 행하여, 본 발명의 조성물(실시예 1 내지 4) 및 비교 조성물(비교예 1 내지 4)을 얻었다.
- [0100] <평가>
- [0101] (1) 심부 경화성
- [0102] 60 μ m의 애플리케이터(ERICHSEN사제)를 사용하여 상기 조성물을 FR-4 기재 상에 도포하고, LED 365nm(포세온사제 FE400) 600mJ/cm²에서 경화를 행하였다. 그 후, 150℃의 열풍 순환식 건조로에서 60분간 가열 처리를 행하였다. 제작한 샘플에 대하여 크로스컷 테이프 필링 시험(JIS K5600)을 실시하였다. 박리가 발생하지 않은 것을 ○라 하고, 박리가 발생한 것을 ×라 하였다.
- [0103] (2) 점착
- [0104] 60 μ m의 애플리케이터(ERICHSEN사제)를 사용하여 상기 조성물을 구리박 상에 도포하고, LED 365nm(포세온사제 FE400) 600mJ/cm²에서 경화를 행하였다. 그 후, 150℃의 열풍 순환식 건조로에서 60분간 가열 처리를 행하였다. 제작한 샘플에 대하여 도막의 표면 지축 건조성을 평가하였다. 점착성 없음을 ○라 하고, 경화되지 않고 액상 그대로인 것을 ×라 하였다.
- [0105] (3) 내열성

[0106] 60 μ m의 애플리케이션(ERICHSEN사제)를 사용하여 상기 조성물을 구리박 상에 도포하고, LED 365nm(포세온사제 FE400) 600mJ/cm²에서 경화를 행하였다. 그 후, 150℃의 열풍 순환식 건조로에서 60분간 가열 처리를 행하였다. 제작한 샘플에 대하여 JIS C-5012의 방법에 준거하여, 260℃의 땀납조에 10초간 침지한 후, 셀로판 접착 테이프에 의한 필링 시험을 행한 후의 도막 상태를 눈으로 보아 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 도막에 변화가 없었던 것을 ○라 하고, 도막이 박리된 것을 ×라 하였다.

[0107] (4) 번짐

[0108] 60 μ m의 애플리케이션(ERICHSEN사제)를 사용하여 상기 조성물을 구리박 상에 도포하고, LED 365nm(포세온사제 FE400) 600mJ/cm²에서 경화를 행하였다. 그 후 도막의 단부로부터 번짐을 광학 현미경으로 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 도막 단부로부터 번짐이 없는 것을 ○라 하고, 도막 단부로부터 번짐이 있는 것을 ×라 하였다.

표 1

성분	약호	실시에				비교예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
열경화 성분	7982	10	10	10	10	10	10	10	10
수산기 함유 (메타)아크릴레이트	4-HBA	5	-	5	5	-	5	5	-
수산기 함유 (메타)아크릴레이트	CHDMMA	-	5	-	-	-	-	-	-
아미노기 함유 (메타)아크릴레이트	DM-281	5	5	-	5	5	-	5	-
아미노기 함유 (메타)아크릴레이트	CN371NS	-	-	5	-	-	-	-	-
2관능 (메타)아크릴레이트	DPGDA	70	70	70	70	70	70	70	70
단관능 (메타)아크릴레이트	M-221B	15	15	15	15	15	15	15	15
단관능 (메타)아크릴레이트	POA	5	5	5	5	5	5	5	5
아미노아세토페논계 광중합 개시제	Omnirad379	8	8	8	8	8	8	8	8
티옥산톤계 광중합 개시제	DETX	1	1	1	1	1	1	1	1
옥시메스테르계 광중합 개시제	TOE-04-A3	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-	-
옥시메스테르계 광중합 개시제	OXE-02	-	-	-	2	-	-	-	-
카본 블랙	MA-100	1	1	1	1	1	1	1	1
실리콘계 첨가제	BYK-307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
심부 경화성		○	○	○	○	○	○	×	×
접착		○	○	○	○	○	×	○	×
내열성		○	○	○	○	×	○	○	×
번짐		○	○	○	○	○	×	○	×

[0109]

[0110] 표 1 중의 각 성분의 상세한 것은 이하와 같다.

[0111] 7982: 블록 이소시아네이트(Baxenden사제)

[0112] 4-HBA: 4-히드록시부틸아크릴레이트(니혼 가세이사제)

[0113] CHDMMA: 1,4-시클로헥산디메탄올모노아크릴레이트(니혼 가세이사제)

[0114] DM-281: 아민 변성 다관능 폴리에스테르아크릴레이트(DOUBLE BOND CHEMICAL사제)

[0115] CN371NS: 2관능 아미노아크릴레이트(아르케마사제)

[0116] DPGDA: 디프로필렌글리콜디아크릴레이트(BASF 재팬사제)

[0117] M-221B: 비스페놀 A EO 변성 디아크릴레이트(도아 고세사제)

[0118] POA: 페녹시에틸아크릴레이트(교에샤 가가꾸)

[0119] Omnirad 379: 벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논(IGM사제)

[0120] DETX: 2,4-디메틸티옥산톤(닛본 가야꾸사제)

[0121] TOE-04-A3: 옥시메스테르 광중합 개시제(닛본 가가꾸 고교쇼사제)

[0122] OXE-02: 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥시)(BASF사제)

[0123] MA-100: 카본 블랙(미쯔비시 가가꾸사제)

[0124] BYK-307: 실리콘계 첨가제(빅케미·재팬사제)

[0125] <평가 결과>

[0126] 실시예 1 내지 4에서는 심부 경화성, 표면 경화성(점착, 번짐) 및 내열성의 모든 점에서 양호한 결과가 얻어졌지만, 수산기 함유 아크릴레이트를 함유하지 않는 비교예 1에서는 내열성이 떨어지고, 아미노기 함유 아크릴레이트를 함유하지 않는 비교예 2에서는 표면 경화성(점착 및 번짐)이 떨어지고, 옥심에스테르계 광중합 개시제를 사용하지 않는 비교예 3에서는 심부 경화성이 떨어지고, 수산기 함유 아크릴레이트, 아미노기 함유 아크릴레이트, 및 옥심에스테르계 광중합 개시제를 모두 포함하지 않는 비교예 4에서는 모든 평가가 낮은 것이 확인되었다.