



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104995267 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201480009097. 0

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

(22) 申请日 2014. 02. 21

代理人 马爽 臧建明

(30) 优先权数据

2013-040861 2013. 03. 01 JP

(51) Int. Cl.

C09D 11/30(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B41J 2/01(2006. 01)

2015. 08. 17

B41M 5/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/054116 2014. 02. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/132881 JA 2014. 09. 04

(71) 申请人 第一工业制药株式会社

地址 日本京都府京都市下京区西七条东久保町 55 番地

(72) 发明人 高村直宏

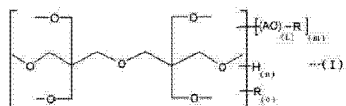
权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

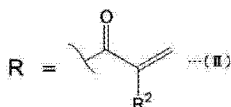
喷墨印刷用墨水组合物

(57) 摘要

本发明提供一种喷墨印刷用墨水组合物, 该喷墨印刷用墨水组合物可将交联性单体的粘度及硬化时的收缩性保持得低, 并且可使硬化性、及硬化物的耐摩擦性良好。本发明的喷墨印刷用墨水组合物使用具有下述通式 (I) 及通式 (II) 所表示的结构环氧烷改性二季戊四醇 (甲基) 丙烯酸酯作为交联性单体。其中, 表示所加成的环氧烷链的平均聚合度的 L 为  $0 < L \leq 5$ , m 的平均值大于 0 且为 6 以下, 环氧烷的平均加成摩尔数  $L \times m$  为  $0 < L \times m \leq 5$ , n 为 1 或 2, o 的平均值为 0 以上且 5 以下, m、n 及 o 的合计值为 6。R<sup>2</sup>表示氢原子或

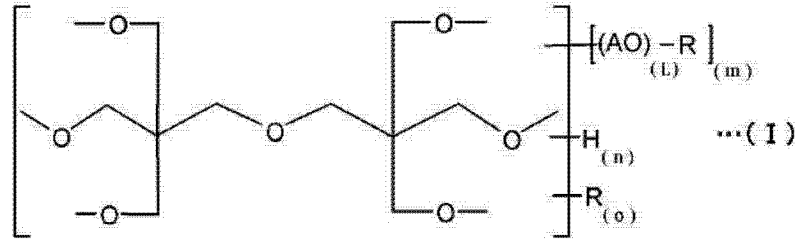


甲基。

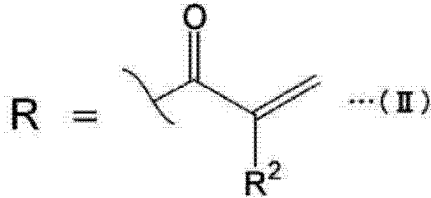


1. 一种喷墨印刷用墨水组合物,其特征在于:含有具有下述通式(I)及通式(II)所表示的结构环氧烷改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯,

[化 1]



[化 2]



其中,通式(I)中,R表示通式(II)所表示的取代基,A0表示选自  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、或  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$  所表示的环氧烷单元中的一种或两种以上,表示所加成的环氧烷链的平均聚合度的L为  $0 < L \leq 5$ ,m的平均值大于0且为5以下,环氧烷的平均加成摩尔数  $L \times m$  为  $0 < L \times m \leq 5$ ,n为1或2,o的平均值为0以上且6以下,m、n及o的合计值为6;通式(II)中, $R^2$ 表示氢原子或甲基。

2. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用墨水组合物,其特征在于:二季戊四醇每1摩尔的环氧烷的平均加成摩尔数  $(L \times m)$  为3~5。

## 喷墨印刷用墨水组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种适于利用喷墨 (ink jet) 方式的印刷或涂布的反应性墨水 (ink) 组合物。特别是涉及一种通过照射紫外线 (ultraviolet, UV)、电子束 (electron beam, EB) 等活性能量线 (active energy line) 而可立即硬化的墨水组合物。

### 背景技术

[0002] 利用喷墨方式的印刷或涂布不只用于对纸的印刷,而且也用于对塑料材料 (plastic materials) 或纤维材料等的印字或图案 (pattern) 赋予,近年来,也用于用以制造电子·电气器件 (device) 的配线形成、抗蚀剂 (resist) 图案形成等。特别是在使用通过活性能量线而可立即硬化的墨水组合物的情况下,可使硬化后的墨水具有耐水性、耐溶剂性、耐摩擦性等,所以优选。

[0003] 在专利文献 1 中记载的喷墨印刷用墨水组合物中,形成主要硬化性成分的交联性 (多官能) 单体 (monomer) 是使用季戊四醇聚合物的环氧烷加成物的末端导入了反应性官能基的交联性单体。但是,根据具体的实施例,末端导入了丙烯酸酯基的交联性单体 (实施例 1) 在 25℃ 下的粘度为相对高的 580mPas。另外,所获得的硬化物的耐摩擦性是不受指甲 (nail) 损伤或受损伤的程度 (100 ~ 102 段落)。即,在粘度的方面及硬化物的强度或坚固性的方面期望改良。

[0004] 专利文献 2 中记载的喷墨印刷用墨水组合物的特征在于含有特定的光聚合引发剂及作为表面调整剂的硅酮系化合物等,例如在实施例 18 及实施例 23 中,交联性 (多官能) 单体是和二丙烯酸酯化合物一起使用二季戊四醇·六丙烯酸酯 (表 3 及表 4)。但是,在六丙烯酸酯的含量相对少的实施例 18 中,25℃ 下的粘度为低的 15mPas,但硬化性为“△”评价而未必充分 (表 8)。另外,在六丙烯酸酯的含量为实施例 18 的 2 倍以上的实施例 23 中,硬化性为“○”评价而良好,但粘度为 29mPas,该粘度成为实施例 18 的约 2 倍 (表 9)。即,期望用以使粘度及硬化性均良好的进一步改良。

[0005] 另外,专利文献 3 中记载的喷墨印刷用墨水组合物的特征在于含有利用  $\epsilon$ -己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯及烯丙基乙二醇 (allyl glycol)。通过利用己内酯将交联性单体改性而抑制硬化收缩,但认为由于己内酯的链长相对大,所以交联密度降低,硬化物的硬度及耐摩擦性未必充分。

[0006] 另一方面,专利文献 4 中记载了通过利用喷墨方式涂布紫外线硬化性树脂而设置用以制造印刷基板 (printed substrate) 的抗蚀剂图案。

[0007] [ 现有技术文献 ]

[0008] [ 专利文献 ]

[0009] 专利文献 1 : 日本专利特开 2011-132386

[0010] 专利文献 2 : 日本专利特开 2009-275175

[0011] 专利文献 3 : 日本专利特开 2010-202736

[0012] 专利文献 4 : 日本专利特开 2012-184411

## 发明内容

[0013] [发明所要解决的问题]

[0014] 本发明是鉴于所述情况而完成,且提供一种喷墨印刷用墨水组合物,该喷墨印刷用墨水组合物可将交联性单体的粘度及硬化时的收缩性保持得低,并且可使硬化性、及硬化物的耐摩擦性良好。

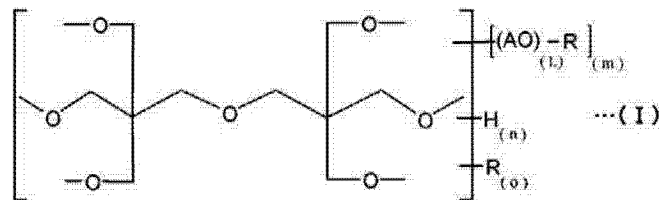
[0015] [解决问题的技术手段]

[0016] 本发明人等人为了了解决所述问题而进行努力研究,结果发现,如果使用环氧烷改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯作为交联性单体,并且该改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯使用环氧烷加成摩尔数适度少的改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯,则可将粘度及硬化时的收缩性保持得低,并且可使硬化性、及硬化物的耐摩擦性良好,从而完成本发明。

[0017] 即,本发明的喷墨印刷用墨水组合物含有具有下述通式(I)及通式(II)所表示的结构环氧烷改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯。

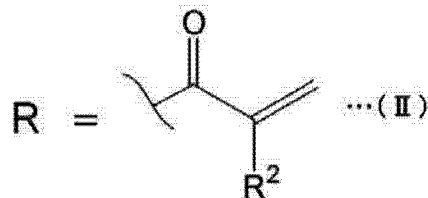
[0018] [化1]

[0019]



[0020] [化2]

[0021]



[0022] 其中,通式(I)中,R表示通式(II)所表示的取代基,A0表示选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ 所表示的环氧烷单元中的一种或两种以上,表示所加成的环氧烷链的平均聚合度的L为 $0 < L \leq 5$ ,m的平均值大于0且为5以下,环氧烷的平均加成摩尔数 $L \times m$ 为 $0 < L \times m \leq 5$ ,n为1或2,o的平均值为0以上且6以下,m、n及o的合计值为6。通式(II)中, $\text{R}^2$ 表示氢原子或甲基。

[0023] [发明的效果]

[0024] 如果为本发明的喷墨印刷用墨水组合物,则可使作为主成分交联单体的度大幅低于通常使用的二季戊四醇丙烯酸酯,低于现有技术的衍生物。因此,特别是在无溶剂系的反应性组合物中,也可减少为了低粘度化粘度调整而添加的单官能单体的含量、或不添加该单官能单体。另外,由此可提高反应性组合物中的作为聚合性官能基的(甲基)内烯酰基的浓度。

[0025] 因此,通过调配到重视组合物粘度的喷墨印刷用墨水组合物,可在无损自喷嘴(nozzle)的喷出性的情况下维持墨水的皮膜强度。进而,由于交联单体的光灵敏度高于二

季戊四醇丙烯酸酯等,所以生产性也优异。另外,可将硬化时的收缩性保持得低。

### 具体实施方式

[0026] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物含有具有所述通式 (I)、通式 (II) 所表示的结构 of 的交联性单体,视需要含有与该交联性单体反应的非交联性单体。另外,视需要含有作为着色成分的颜料或染料、或用以赋予导电性等的金属微粉末等,另外,在使用颜料的情况下,视需要含有颜料分散剂。

[0027] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物优选完全不含溶剂。另外,在含有溶剂的情况下,溶剂也为 5 重量%以下,优选 1 重量%以下。本发明的喷墨印刷用墨水组合物优选 25℃下的粘度为 1mPas ~ 50mPas,更优选 3mPas ~ 15mPas。该粘度的测定可依据日本工业标准 (Japanese Industrial Standards, JIS) K5600-2-3 而进行。

[0028] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物特别可通过照射紫外线、电子束、蓝色可见光线、 $\gamma$  射线等活性能量线而硬化。在使用紫外线的情况下,可使用包含波长 150nm ~ 450nm 的范围内的光的光源,视需要包含光聚合引发剂。另外,也可并用利用红外线、远红外线、热风、高频加热等的热。本发明的喷墨印刷用墨水组合物的颜料以外的部分中,能量线硬化性成分、特别是紫外线硬化性成分的比率通常为 70 重量% ~ 95 重量%、典型的是 80 重量% ~ 90 重量%。此外,利用照射活性能量线的硬化例如可在喷出喷嘴的正后方配置照射灯 (lamp) 而与涂布几乎同时进行,另外,也可在完成涂布图案后设置于照射装置内而进行。

[0029] < 环氧烷改性二季戊四醇 (甲基) 丙烯酸酯 >

[0030] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物中的交联性单体是具有所述通式 (I)、通式 (II) 所表示的结构的单体。式 (1) 中, A0 表示  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、或  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、或  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$  所表示的环氧烷单元。即,表示环氧乙烷 (ethylene oxide, EO) 单元、环氧丙烷 (propylene oxide, PO) 单元、及环氧丁烷 (butylene oxide) 单元中的任一单元,其中,就粘度、光灵敏度、聚合率的方面而言,优选环氧乙烷单元。这些环氧烷单元可单独存在一种,也可并存两种以上。

[0031] 二季戊四醇每 1 摩尔的环氧烷的平均加成摩尔数 ( $L \times m$ ) 超过 0 且为 5 以下,优选 1 以上且 3 以下。如果环氧烷的平均加成摩尔数小于该范围,则使交联单体的粘度降低的作用、及提高光灵敏度的作用等变得不充分。另外,如果大于该范围,则交联性单体的粘度反而变大,为了使喷出性良好而必须增多单官能性 (稀释) 单体的调配量。另外,与环氧烷链变长相应地交联密度也降低,因此硬化物的强度降低。另一方面,表示所加成的环氧烷链的平均聚合度的  $L$  为  $0 < L \leq 5$ , 优选  $1 \leq L \leq 3$ 。另外,  $m$  的平均值大于 0 且为 6 以下,优选 1 以上且 2 以下。表示残存羟基的  $n$  的平均值为 0 以上且小于 6, 优选 1 以上且 2 以下。 $o$  的平均值为 0 以上且 6 以下, 优选 0 以上且 4 以下。这些  $m$ 、 $n$  及  $o$  的合计值为 6。

[0032] R 为通式 (II) 所表示的 (甲基) 丙烯酰基,通式 (II) 中的  $R^2$  为氢原子或甲基,波浪线部表示键结部。

[0033] 即,所述交联单体具有如下结构,该结构是二季戊四醇的 6 个羟基的一部分或全部经由包含环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、或这些中的多种的间隔基 (spacer) 而转化为通式 (II) 所表示的 (甲基) 丙烯酸酯基而成。并且,不具有 (甲基) 丙烯酸酯基的 1 个或

2 个羟基作为亲水性基而残留,因此可有助于对各种基板等的密接性。

[0034] < 环氧烷改性二季戊四醇 ( 甲基 ) 丙烯酸酯的制造方法 >

[0035] 所述交联性单体例如可通过以下方法而制造,但其制造途径 (root) 并无特别限定,可采用任一种制造方法。

[0036] 以二季戊四醇为原料的环氧烷改性方法可任意地选择。通常的方法除使用环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等环氧烷的方法以外,也可列举使用碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯等环状碳酸酯的方法、使用乙撑氯醇 (ethylene chlorohydrin) 的方法。

[0037] 此外,在以下所述的制造方法中,用作所述交联性单体的原料的 ( 甲基 ) 丙烯酸化合物的聚合性高,因此可适当使用聚合抑制剂,以在制造时或制品保管中不进行聚合。聚合抑制剂可列举:对苯醌、对苯二酚、对苯二酚单甲醚、2,5- 二苯基对苯醌等对苯二酚类、四甲基哌啶基 -N- 氧自由基 (TEMPO) 等 N- 氧自由基类、叔丁基邻苯二酚等取代邻苯二酚类、酚噻嗪、二苯基胺、苯基 - $\beta$ - 萘基胺等胺类、铜铁灵 (Cupferron)、亚硝基苯、苦味酸、分子状氧、硫、氯化铜 (II) 等。其中,就通用性且聚合抑制效果的方面而言,优选对苯二酚类、酚噻嗪及 N- 氧自由基类。

[0038] 相对于作为目标物的通式 (I) 所表示的化合物,聚合抑制剂的添加量的下限为约 10ppm 以上、优选 30ppm 以上,上限通常为 5000ppm 以下、优选 1000ppm 以下。在过少的情况下,无法表现出充分的聚合抑制效果,在制造时或制品保管中有进行聚合的危险性,在过多的情况下,反之有阻碍硬化·聚合反应的可能性。因此,有引起单独本发明的化合物、或制成其聚合性树脂组合物时的光灵敏度降低、硬化物的交联不良、力学强度等物性降低等之虞,所以不优选。

[0039] 制造所述交联性单体时的 ( 甲基 ) 丙烯酸酯基的通常的导入方法可列举:使用丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等与目标结构对应的 ( 甲基 ) 丙烯酸酯的酯交换法;使用 ( 甲基 ) 丙烯酰氯的酰氯法;使用 N, N' - 二环己基碳二酰亚胺、2- 氯 -1,3- 二甲基氯化咪唑鎓、丙烷膦酸酐、羰基二咪唑 (carbonyldiimidazole, CDI)、WSCD (水溶性碳二酰亚胺) 等缩合剂的方法;在酸催化剂的存在下与 ( 甲基 ) 丙烯酸进行共沸·脱水的脱水酯化法等。以下,针对代表性的环氧烷改性二季戊四醇的酯化反应,记载制造上可能的条件。

[0040] 反应可使 ( 甲基 ) 丙烯酸与环氧烷改性二季戊四醇在酸催化剂的存在下一面将所生成的水蒸馏去除一面进行反应。所使用的酸只要为通常的酯化反应中所使用的酸,则可无特别限制地使用。例如可列举:硫酸或盐酸等无机酸,对甲苯磺酸或甲磺酸、樟脑磺酸等有机磺酸,酸型离子交换树脂、氟化硼·醚络合物等路易斯酸 (Lewis acid), 镧系元素三氟甲磺酸盐 (lanthanidetriplate) 等水溶性路易斯酸等。这些酸可单独使用一种,也可将任意的酸混合使用两种以上。

[0041] 相对于作为基质的环氧烷改性二季戊四醇,酸的使用量的下限为 0.1 摩尔当量以上,优选 0.5 摩尔当量以上。另一方面,上限并无限制,通常为 20 摩尔等量以下,优选 10 摩尔等量以下。在酸催化剂量过少的情况下,反应缓慢进行或停止,所以不优选,另外,在过多的情况下,存在如下倾向:产生制品着色或催化剂残存等问题,或引起生成迈克尔加成物 (Michael adduct) 等不优选的副反应。

[0042] 反应可在溶媒系、无溶媒系的任一情况下进行,就副产物的生成、工序上的操作 (handling) 方面而言,优选溶媒系。在使用溶媒的情况下,所使用的溶媒并无特别限制,优

选使用甲苯、二甲苯等芳香族烃溶媒,己烷、庚烷等脂肪族烃溶媒,二乙醚、四氢呋喃、单乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚系溶媒,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤素系溶媒等。这些溶媒可单独使用一种,也可混合使用任意多种溶媒。

[0043] 在使用溶媒的情况下,其量是将作为原料的环氧烷改性二季戊四醇的浓度通常设为1质量%以上、优选设为20质量%以上,上限并无特别限制,通常设为80质量%以下、优选设为70质量%以下。反应通常是在所使用的溶媒的沸点以上进行,且一面将所生成的水蒸馏去除一面进行。其中,在进行使用所述(甲基)丙烯酰氯或缩合剂的反应时,有时在溶剂的沸点以下或冰浴冷却下进行反应。反应时间可任意地选择,可通过测定所生成的水的量、体系内的酸值而确认反应的终点。

[0044] 反应时间的下限通常为30分钟以上、优选60分钟以上,上限并无特别限定,通常为20小时以下、优选10小时以下。

[0045] <精制方法>

[0046] 通过所述反应所制造的通式(I)所表示的化合物可利用从前以来一直使用的精制方法无特别限制地进行精制。例如为蒸馏法、再结晶法、萃取清洗法、吸附处理法等。在进行蒸馏的情况下,其形态可任意地选择简单蒸馏、精密蒸馏、薄膜蒸馏、分子蒸馏等。

[0047] <(甲基)丙烯酸酯单体的保存方法>

[0048] 所述交联性单体具有聚合性,因此理想的是在冷暗处保存。另外,为了防止聚合,也可使用所述量的所述聚合抑制剂加以保存。

[0049] <颜料、染料或金属微粉末等>

[0050] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物中可调配颜料或染料作为着色剂。为了获得耐候性,优选颜料,可使用无机颜料、有机颜料的任一者或两者。另外,作为黑色颜料或以遮蔽为目的而可调配通过接触法(contact method)、炉法(furnace method)、热法(thermal method)等公知的方法而制造的碳黑(carbon black)。进而,为了赋予导电性,可调配各种金属粉末或石墨粉末等。

[0051] 无机颜料可列举:铬黄、锌黄、铁蓝、硫酸钡、镉红、氧化钛、锌白、铁丹、氧化铝、碳酸钙、群青、石墨及钛黑等。有机颜料可列举: $\beta$ -萘酚系、 $\beta$ -羟萘甲酸系苯胺系、乙酰乙酸苯胺系、吡唑啉酮系等可溶性偶氮颜料, $\beta$ -萘酚系、 $\beta$ -羟萘甲酸系、 $\beta$ -羟萘甲酸系苯胺系乙酰乙酸苯胺系单偶氮、乙酰乙酸苯胺系双偶氮、吡唑啉酮系等不溶性偶氮颜料,铜酞菁蓝、卤化铜酞菁蓝、磺化铜酞菁蓝、无金属酞菁等酞菁系颜料,异吲哚啉酮系、喹吖啶酮系、二恶嗪系、紫环酮(perinone)系及茈萘(perylene)系等多环式或杂环式化合物。另外,作为黑色颜料的碳黑可列举:三菱化学公司制造的HCF#2650、HCF#2600、HCF#2350、HCF#2300、MCF#1000、MCF#980、MCF#970、MCF#960、MCF88、LFFMA7、MA8、MA11、MA77、MA100,及德国赛-赫斯(Degussa-Huels)公司制造的Printex 95、Printex 85、Printex 75、Printex 55、Printex 45等。进而,用以赋予导电性的金属粉末可列举铝的微粉末等。

[0052] 颜料等的粒径(重量平均粒径)优选 $0.01\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ ,更优选 $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 。在喷墨印刷用墨水组合物中,颜料等的调配量为1重量%~60重量%,优选5重量%~40重量%。在调配颜料的情况下,优选同时调配颜料分散剂或颜料衍生物,具体而言,颜料分散剂例如可列举离子性界面活性剂或非离子性界面活性剂、或者阴离子性高分子化合物、阳离子性高分子化合物或非离子性高分子化合物等。这些之中,就分散稳定性

的方面而言,优选包含阳离子性基或阴离子性基的高分子化合物。例如可使用聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯缩醛、聚丙烯酸、含羟基的羧酸酯、长链聚氨基酰胺和高分子量酸酯的盐、高分子量多羧酸的盐、长链聚氨基酰胺和极性酸酯的盐、高分子量不饱和酸酯、高分子共聚物、改性聚氨基甲酸酯、改性聚丙烯酸酯、聚醚酯型阴离子系活性剂、萘磺酸甲醛缩合物盐、芳香族磺酸甲醛缩合物盐、聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯壬基苯基醚、硬脂胺乙酸酯。可在市场上获取的颜料分散剂可列举:路博润(Lubrizol)公司制造的索思帕(SOLSPERSE)、毕克化学(BYK-Chemie)公司制造的迪斯帕毕克(DISPERBYK)、埃夫卡助剂(EFKA Additives)公司制造的埃夫卡(EFKA)等。具体而言,颜料衍生物例如可列举具有二烷基氨基烷基的颜料衍生物、具有二烷基氨基烷基磺酰胺基的颜料衍生物等。颜料分散剂等的调配量优选在喷墨印刷用墨水组合物中为0.05重量%~5重量%。

[0053] <其他能量线聚合性单体>

[0054] 可与所述交联性单体一起使用其他交联性单体,也可与此种交联性单体一起使用非交联性单体。在如此并用的情况下,可将能量线聚合性单体中的所述交联性单体的比率设为55重量%~90重量%,优选设为65重量%~80重量%。如此并用的单体只要在照射能量线时一起进行聚合反应的单体,则可使用任一种单体。具体而言,可列举:碳数4~30的(甲基)丙烯酸酯类、碳数5~35的(甲基)丙烯酰胺类、碳数5~35的芳香族乙烯类、碳数2~20的乙烯基醚类及其他自由基聚合性化合物等。其中,优选(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺。此外,在本说明书中,当意指“丙烯酸酯”、“甲基丙烯酸酯”这两者或任一者时,记作“(甲基)丙烯酸酯”。

[0055] 非交联性(单官能)的(甲基)丙烯酸酯可列举:(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸叔辛酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-正丁基环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、2-乙基己基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸4-溴丁酯、(甲基)丙烯酸氰基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸丁氧基甲酯、甲氧基亚丙基单丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸烷氧基甲酯、2-乙基己基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-四氟乙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟癸酯、(甲基)丙烯酸4-丁基苯酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2,4,5-四甲基苯酯、(甲基)丙烯酸4-氯苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸脱水甘油基(glycidylloxy)丁酯、(甲基)丙烯酸脱水甘油基乙酯、(甲基)丙烯酸脱水甘油基丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸三甲氧基硅烷基丙酯、(甲基)丙烯酸三甲氧基硅烷基丙酯、(甲基)丙烯酸三甲基硅烷基丙酯、聚环氧乙烷单甲醚(甲基)丙烯酸酯、寡聚环氧乙烷单甲醚(甲基)丙烯酸酯、聚环氧乙烷(甲基)丙烯酸酯、寡聚环氧乙烷(甲



基)丙烯酸酯、寡聚环氧乙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、聚环氧乙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、寡聚环氧丙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、琥珀酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯、2-甲基丙烯酰氧基六氢邻苯二甲酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、EO 改性苯酚(甲基)丙烯酸酯、EO 改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、EO 改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、PO 改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、EO 改性(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等。

[0056] 碳数 5 ~ 35 的(甲基)丙烯酰胺类例如可列举:(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉。

[0057] < 聚合引发剂 >

[0058] 聚合引发剂可列举自由基聚合或阳离子聚合的能量线聚合引发剂,例如可列举包含芳香族酮类、芳香族鎓盐化合物、有机过氧化物、六芳基联二咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸盐化合物、吡嗪鎓(azinium)化合物、茂金属化合物及活性酯化合物的化合物等。

[0059] 例如可列举:苯乙酮、苯乙酮苯偶酰缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、咕吨酮(xanthone)、茛酮、苯甲醛、茛、葱醌、三苯胺、咪唑、3-甲基苯乙酮、4-氯二苯甲酮、4,4-二甲氧基二苯甲酮、4,4-二氨基二苯甲酮、安息香丙醚、安息香乙醚、苯偶酰二甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、噻吨酮(thioxanthone)、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、寡聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)等。

[0060] 此外,利用活性能量线的聚合引发剂的市售品例如可列举:汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)股份有限公司制造商品名:易璐佳(Irgacure)184、易璐佳(Irgacure)369、易璐佳(Irgacure)651、易璐佳(Irgacure)500、易璐佳(Irgacure)819、易璐佳(Irgacure)907、易璐佳(Irgacure)784、易璐佳(Irgacure)2959、易璐佳(Irgacure)CGI1700、易璐佳(Irgacure)CGI1750、易璐佳(Irgacure)CGI1850、易璐佳(Irgacure)CG24-61、达罗卡(Darocure)1116、达罗卡(Darocure)1173;巴斯夫(BASF)公司制造商品名:璐西磷(Lucirin)TP0;优时比(UCB)公司制造商品名:优伯鲁(Ubecryl)P36;弗兰苔丽-拉姆勃特(Fratelli-Lamberti)公司制造商品名:埃洒佳(Esacure)KIP150、埃洒佳(Esacure)KIP65LT、埃洒佳(Esacure)KIP100F、埃洒佳(Esacure)KT37、埃洒佳(Esacure)KT55、埃洒佳(Esacure)KT046、埃洒佳(Esacure)KIP75/B等。

[0061] 利用活性能量线的聚合引发剂的使用量依据公知的聚合反应进行选择即可。例如自由基聚合引发剂适宜的是相对于活性能量线聚合性单体的总量,通常使用 0.0001 重量份~ 10 重量份、优选使用 0.001 重量份~ 5 重量份。硬化反应时的温度的下限通常为 0°C

以上、优选 10℃ 以上,另一方面,上限通常为 200℃ 以下、优选 100℃ 以下。

[0062] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物可视需要含有 5 重量%~10 重量%的密接性赋予剂(硅烷偶合剂(silane coupling agent)等)或增感剂、或者 1 重量%~5 重量%的溶剂等。进而,可根据使用目的而含有无机微粒子、分散剂、消泡剂、流平剂(leveling agent)、触变性(thixotropy)赋予剂、增滑剂(slip agent)、阻燃剂、抗静电剂、抗氧化剂及紫外线吸收剂等。密接性赋予剂可列举: $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、脲丙基三乙氧基硅烷、三(乙酰丙酮)铝及乙酰乙酸酯铝二异丙酸酯等。增感剂可列举:酮香豆素、茚、噻吨酮、二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、葱醌、萘并噻唑啉(naphthiazoline)、双乙酰(biacetyl)、苯偶酰及这些的衍生物、茛以及取代茛等。

[0063] 另外,溶剂可列举:二醇醚类(乙二醇单烷基醚及丙二醇单烷基醚等)、酮类(丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮及环己酮等)、酯类(乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇烷基醚乙酸酯及丙二醇烷基醚乙酸酯等)、芳香族烃类(甲苯、二甲苯、均三甲苯及柠檬烯等)、醇类(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、香叶醇(Geraniol)、沉香醇(Linalool)及香茅醇(Citronellol)等)及醚类(四氢呋喃及 1,8-桉叶素等)。这些可单独使用也可并用两种以上。

[0064] 本发明的喷墨印刷用墨水组合物视情况可用于利用喷墨方式以外的方式进行印刷或涂布。例如可用于旋涂(spin coat)、辊涂(roll coat)、喷涂(spray coat)等公知的涂布法(coating method)以及平版印刷、纸盒印刷(carton printing)、金属印刷、胶版印刷(offset printing)、网版印刷(screen printing)及凹版印刷(gravure printing)等。

[0065] [实施例]

[0066] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明在不超出其主旨的范围内,并不受以下实施例的限定。此外,只要无特别说明,则“%”是设为质量%，“份”是设为质量基准。

[0067] <液相色谱质谱分析(liquid chromatography mass spectrometry)(以下,简称为 LC-MS 分析)条件>

[0068] 实施例·比较例的 LC-MS 分析是在如下条件下进行。

[0069] [LC 部分]安捷伦科技(Agilent Technologies)制造 1100 系列管柱(column): Inertsil ODS-2(4.6mm $\phi$ ×250mm, 5 $\mu$ m)、洗脱液:水 80.0% -30min → 0.0%、甲醇 20.0% -30min → 100.0%、

[0070] 管柱温度:40℃、

[0071] 流量:1mL/min、注入量:5 $\mu$ L(200ppm 甲醇溶液)、

[0072] 检测器:紫外线检测器(Ultraviolet detector, UV)、折射率检测器(Refractive Index detector, RI)

[0073] [MS 部分]JMS T100LP(日本电子制造)

[0074] 环形透镜电压(ring lens voltage):10V、离子化法:APCI+、脱溶媒室温度:350℃、针电压(needle voltage):2500V、节流口(orifice)1 温度:80℃、节流口 1 电压:60V、离子导峰(ion guide peak)间电压:1000V、节流口 2 电压:5V

[0075] <羟值(OH 值)测定条件>

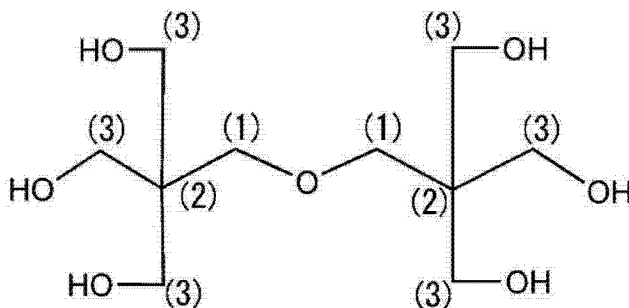
[0076] 将乙酸与吡啶以重量比 1 : 9 混合而制成乙酰化试剂。称量样品 (sample) 置于烧瓶 (flask) 中, 添加乙酰化试剂, 在 80℃ 下加热 2 小时。反应后, 以酚酞作为指示剂, 利用 1mol/l 氢氧化钾水溶液进行滴定。

[0077] <NMR 分析>

[0078] 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 分析的结果是以下式中记载的编号 ((1) ~ (3)) 表示各峰值的归属。

[0079] [化 3]

[0080]



[0081] [实施例 1] (含二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯的组合物)

[0082] <二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯的合成>

[0083] 向具备搅拌装置的容量 1L 的高压釜 (autoclave) 内添加二季戊四醇 (广荣化学工业股份有限公司制造, OH 值为 1324) 254g (1.0mol)、甲苯 127g、KOH 0.3g, 升温到 90℃ 进行搅拌, 制成浆状液体。接着, 加热到 130℃, 将环氧乙烷 176g (4mol) 缓慢地导入到高压釜内而使之反应。随着环氧乙烷的导入, 高压釜内温度上升。随时进行冷却, 将反应温度保持为 140℃ 以下。反应后, 通过在 140℃ 下减压到水银柱 10mmHg 以下而将过量的环氧乙烷、副产的乙二醇的聚合物去除。其后, 利用乙酸进行中和, 将 pH 值调整为 6 ~ 7。所获得的二季戊四醇 3EO 加成物的 OH 值为 897。

[0084] 将所获得的乙二醇改性二季戊四醇 (OH 值为 897) 375g (1mol)、丙烯酸 562g (7.8mol)、对甲苯磺酸 46g、甲苯 900g、对苯二酚 0.9g 添加到玻璃 (glass) 制四口烧瓶中, 一面吹入空气一面进行加热反应。反应中所产生的水是通过与甲苯共沸而随时去除到体系外。反应温度为 100℃ ~ 110℃, 在反应结束时去除到体系外的反应水量为 112g。反应后, 进行碱水洗、水洗, 将上层的甲苯层分离, 将甲苯减压蒸馏去除, 获得通式 (I)、通式 (II) 所表示的二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯 615g (产率 88%)

[0085] 对所述二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯实施羟值的测定、以及基于 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)、及 LC-MS、羟值的分析, 结果明确为含羟基的二季戊四醇 2EO 加成物丙烯酸酯。以下, 表示 NMR 分析、及 LC-MS 分析的结果, NMR 的峰值的归属是以所述编号表示。

[0086] <3EO 加成物丙烯酸酯的 <sup>13</sup>C-NMR 分析 (400MHz), 在 CDCl<sub>3</sub> 中>

[0087] 45ppm : 源自 (2), 60ppm : 源自 (3), 61ppm ~ 63ppm : 源自加成了环氧乙烷的 (3), 68ppm ~ 73ppm : 源自加成于 (3) 的环氧乙烷, 77ppm ~ 79ppm : 源自氘氯仿, 128ppm ~ 131ppm : 源自酯键结的丙烯酸, 165ppm ~ 167ppm : 酯键结部

[0088] <3EO 加成物丙烯酸酯的 <sup>1</sup>H-NMR 分析 (400MHz), 在 CDCl<sub>3</sub> 中>

[0089] 3.3ppm ~ 4.1ppm(16H) :源自 (1)、(3), 3.6ppm ~ 4.4ppm(8H) :源自加成于 (3) 的 OH 的环氧乙烷, 5.7ppm ~ 6.4ppm(18H) :源自丙烯酸酯的双键, 7.3ppm :源自氘氯仿

[0090] <3EO 加成物丙烯酸酯的 LC-MS 分析 >

[0091] 8.8 分钟 ~ 11.5 分钟 :环氧乙烷聚合物二丙烯酸酯, 14 分钟 ~ 16 分钟 : 二季戊四醇环氧乙烷改性单丙烯酸酯, 16 分钟 ~ 20 分钟 : 二季戊四醇环氧乙烷改性六丙烯酸酯

[0092] < 颜料分散液的制备 >

[0093] 使用球磨机 (ball mill) 将包含氧化钛 [石原产业公司制造的“拓帕库 (TIPAQUE) R-930”] 50 份、颜料分散剂 [路博润 (Lubrizol) 公司制造的“索思帕 (Solspense) 32000”] 5 份、N,N-二乙基丙烯酰胺 45 份 [兴人股份有限公司制造的“DEAA”] 的混合物混练 4 小时, 由此制备颜料浓度 50 重量%的颜料分散剂液。

[0094] < 含有颜料的墨水组合物的制备 >

[0095] 使用球磨机将所述颜料分散剂液 40 份、二苯基 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 氧化膦 [日本汽巴 (Ciba Japan) 公司制造的“易璐佳 (Irgacure) TPO”] 3 份、二乙基噻吨酮 [日本化药股份有限公司制造的“卡亚固 (Kayacure) DETX-S”] 3 份、所述获得的 3EO 加成物丙烯酸酯 54 份在 25℃ 下混练 4 小时而制造本发明的喷墨印刷用墨水组合物。

[0096] [ 实施例 2 ] ( 含二季戊四醇 4EO 加成物丙烯酸酯的组合物 )

[0097] < 二季戊四醇 4EO 加成物丙烯酸酯的合成 >

[0098] 向具备搅拌装置的容量 1L 的高压釜内添加二季戊四醇 (广荣化学工业股份有限公司制造, OH 值为 1324) 254g (1.0mol)、甲苯 127g、KOH 0.3g, 升温到 90℃ 进行搅拌, 制成浆状液体。接着, 加热到 130℃, 将环氧乙烷 220g (5mol) 缓慢地导入到高压釜内而使之反应。随着环氧乙烷的导入, 高压釜内温度上升。随时进行冷却, 将反应温度保持为 140℃ 以下。反应后, 通过在 140℃ 下减压到水银柱 10mmHg 以下而将过量的环氧乙烷、副产的乙二醇的聚合物去除。其后, 利用乙酸进行中和, 将 pH 值调整为 6 ~ 7。所获得的二季戊四醇 4EO 加成物的 OH 值为 765。

[0099] 将所获得的乙二醇改性二季戊四醇 (OH 值为 765) 440g (1mol)、丙烯酸 562g (7.8mol)、对甲苯磺酸 50g、甲苯 900g、对苯二酚 1g 添加到玻璃制四口烧瓶中, 一面吹入空气一面进行加热反应。反应中所产生的水是通过与甲苯共沸而随时去除到体系外。反应温度为 100℃ ~ 110℃, 在反应结束时去除到体系外的反应水量为 113g。反应后, 进行碱水洗、水洗, 将上层的甲苯层分离, 将甲苯减压蒸馏去除, 获得通式 (I)、通式 (II) 所表示的二季戊四醇 4EO 加成物丙烯酸酯 665g (产率 87%)。

[0100] 对所述二季戊四醇 4EO 加成物丙烯酸酯实施羟值的测定、以及基于  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HPLC、及 LC-MS、羟值的分析, 结果明确为含羟基的二季戊四醇 4EO 加成物丙烯酸酯。以下, 表示 NMR 分析、及 LC-MS 分析的结果, NMR 的峰值的归属是以所述编号表示。

[0101] <4EO 加成物丙烯酸酯的  $^{13}\text{C-NMR}$  分析 (400MHz), 在  $\text{CDCl}_3$  中 >

[0102] 45ppm :源自 (2), 60ppm :源自 (3), 61ppm ~ 63ppm :源自加成了环氧乙烷的 (3), 68ppm ~ 73ppm :源自加成于 (3) 的环氧乙烷, 77ppm ~ 79ppm :源自氘氯仿, 128ppm ~ 131ppm :源自酯键结的丙烯酸, 165ppm ~ 167ppm :酯键结部

[0103] <4EO 加成物丙烯酸酯的  $^1\text{H-NMR}$  分析 (400MHz), 在  $\text{CDCl}_3$  中 >

[0104] 3.3ppm ~ 4.1ppm(16H) :源自 (1)、(3), 3.6ppm ~ 4.4ppm(16H) :源自加成于 (3)

的 OH 的环氧乙烷, 5.7ppm ~ 6.4ppm(18H) :源自丙烯酸酯的双键, 7.3ppm :源自氘氯仿

[0105] <4EO 加成物丙烯酸酯的 LC-MS 分析 >

[0106] 8.8 分钟 ~ 11.5 分钟 :环氧乙烷聚合物二丙烯酸酯, 14 分钟 ~ 16 分钟 : 2-季戊四醇环氧乙烷改性单丙烯酸酯, 16 分钟 ~ 20 分钟 : 2-季戊四醇环氧乙烷改性六丙烯酸酯

[0107] < 颜料分散液的制备、及含有颜料的墨水组合物的制备 >

[0108] 使用所获得的 4EO 加成物丙烯酸酯代替所述 3EO 加成物丙烯酸酯, 除此以外, 与实施例 1 完全相同地进行。

[0109] [ 实施例 3 ] ( 含 2-季戊四醇 5EO 加成物丙烯酸酯的组合物 )

[0110] < 2-季戊四醇 5EO 加成物丙烯酸酯的合成 >

[0111] 向具备搅拌装置的容量 1L 的高压釜内添加 2-季戊四醇 ( 广荣化学工业股份有限公司制造, OH 值为 1324 ) 254g ( 1.0mol )、蒸馏水 36g、KOH 0.3g, 升温到 90℃ 进行搅拌, 制成浆状液体。接着, 加热到 130℃, 将环氧乙烷 264g ( 6mol ) 缓慢地导入到高压釜内而使之反应。随着环氧乙烷的导入, 高压釜内温度上升。随时进行冷却, 将反应温度保持为 140℃ 以下。反应后, 通过在 140℃ 下减压到水银柱 10mmHg 以下而将过量的环氧乙烷、副产的乙二醇的聚合物去除。其后, 利用乙酸进行中和, 将 pH 值调整为 6 ~ 7。所获得的 2-季戊四醇 5EO 加成物的 OH 值为 706。

[0112] 将所获得的乙二醇改性 2-季戊四醇 (OH 值为 706) 477g ( 1mol )、丙烯酸 562g ( 7.8mol )、对甲苯磺酸 52g、甲苯 900g、对苯二酚 1g 添加到玻璃制四口烧瓶中, 一面吹入空气一面进行加热反应。反应中所产生的水是通过与甲苯共沸而随时去除到体系外。反应温度为 100℃ ~ 110℃, 在反应结束时去除到体系外的反应水量为 113g。反应后, 进行碱水洗、水洗, 将上层的甲苯层分离, 将甲苯减压蒸馏去除, 获得通式 (I)、通式 (II) 所表示的 2-季戊四醇 5EO 加成物丙烯酸酯 697g ( 产率 87% )。

[0113] 对所述 2-季戊四醇 5EO 加成物丙烯酸酯实施羟值的测定、以及基于  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HPLC、及 LC-MS 的分析, 结果明确为含羟基的 2-季戊四醇 5EO 加成物丙烯酸酯。以下, 表示 NMR 分析、及 LC-MS 分析、羟值测定的结果, NMR 的峰值的归属是以所述编号表示。

[0114] < 5EO 加成物丙烯酸酯的  $^{13}\text{C-NMR}$  分析 ( 400MHz ), 在  $\text{CDCl}_3$  中 >

[0115] 45ppm :源自 (2), 60ppm :源自 (3), 61ppm ~ 63ppm :源自加成了环氧乙烷的 (3), 68ppm ~ 73ppm :源自加成于 (3) 的环氧乙烷, 77ppm ~ 79ppm :源自氘氯仿, 128ppm ~ 131ppm :源自酯键结的丙烯酸, 165ppm ~ 167ppm :酯键结部

[0116] < 5EO 加成物丙烯酸酯的  $^1\text{H-NMR}$  分析 ( 400MHz ), 在  $\text{CDCl}_3$  中 >

[0117] 3.3ppm ~ 4.1ppm(16H) :源自 (1)、(3), 3.6ppm ~ 4.4ppm(24H) :源自加成于 (3) 的 OH 的环氧乙烷, 5.7ppm ~ 6.4ppm(18H) :源自丙烯酸酯的双键, 7.3ppm :源自氘氯仿

[0118] < 5EO 加成物丙烯酸酯的 LC-MS 分析 >

[0119] 8.8 分钟 ~ 11.5 分钟 :环氧乙烷聚合物二丙烯酸酯, 14 分钟 ~ 16 分钟 : 2-季戊四醇环氧乙烷改性单丙烯酸酯, 16 分钟 ~ 20 分钟 : 2-季戊四醇环氧乙烷改性六丙烯酸酯

[0120] < 颜料分散液的制备、及含有颜料的墨水组合物的制备 >

[0121] 使用所获得的 5EO 加成物丙烯酸酯代替所述 3EO 加成物丙烯酸酯, 除此以外, 与实施例 1 完全相同地进行。

[0122] [ 比较例 1 ] ( 含 2-季戊四醇 · 六丙烯酸酯的组合物 )

[0123] 使用二季戊四醇·六丙烯酸酯(日本化药股份有限公司制造的卡亚拉得(KAYARAD)DPHA)代替所述二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯,除此以外,与实施例 1 完全相同地进行。

[0124] [比较例 2](含三羟甲基丙烷丙烯酸酯的组合物)

[0125] 使用三羟甲基丙烷丙烯酸酯(沙多玛(Sartomer)公司制造的 SR351S)代替所述二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯,除此以外,与实施例 1 完全相同地进行。

[0126] [比较例 3](含 EO 改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的组合物)

[0127] 使用环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(沙多玛公司制造的 SR454)代替所述二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯,除此以外,与实施例 1 完全相同地进行。

[0128] [比较例 4](含己内酯改性二季戊四醇丙烯酸酯的组合物)

[0129] 使用己内酯改性二季戊四醇丙烯酸酯(日本化药股份有限公司制造的卡亚拉得(KAYARAD)DPCA-6)代替所述二季戊四醇 3EO 加成物丙烯酸酯,除此以外,与实施例 1 完全相同地进行。

[0130] 按照下述方式对所述实施例 1~实施例 3、及比较例 1~比较例 4 的墨水组合物进行评价。

[0131] [硬化性]使用棒涂机(bar coater)将实施例 1~实施例 3、及比较例 1~比较例 4 的墨水组合物以干燥膜厚 10 μm 涂布于进行了易粘合处理的聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate,PET)膜(film)(东丽(Toray)股份有限公司制造的露米勒(Lumirror)T-60)的易粘合处理面。并且,利用输送带(belt conveyor)式 UV 照射装置 UV 照射装置(汤浅(GS Yuasa)UV System CSN2-40)、及光点(spot)式 UV 照射装置(牛尾光学模组(USHIO Optical Modulex)SX-UID500H),在累计照度 200mj/cm<sup>2</sup>下进行硬化。硬化性的确认是在紫外线照射时利用阶段式曝光表(step tablet)(25 段,瑞斯顿(Riston)公司制造)进行遮光,记载成为无粘性(tack-free)的段数。段数高表示遮光度高。即,即便以低曝光量也可硬化,可谓墨水组合物的光灵敏度高,生产性优异。

[0132] [耐钢丝绒性(steel wool resistance)]利用与所述硬化性的评价相同的方法在进行了易粘合处理的 PET 膜(东丽股份有限公司制造的露米勒(Lumirror)T-60)上制成硬化皮膜。然后,利用 00 号的钢丝绒施加 500g 的荷重而研磨 100 次,以目视观察此时的涂膜的状态,按照下述基准进行评价。;

[0133] ○:无损伤,△:试片中有 10 片左右可确认到损伤,×:可确认到大量损伤。

[0134] [卷曲性]利用与硬化性的项目相同的方法在进行了易粘合处理的 PET 膜(东丽股份有限公司制造的露米勒(Lumirror)T-60)上制成硬化皮膜,利用与硬化性的项目相同的方法制成硬化皮膜。将膜的四角部分的一点固定于平坦面,测定此时其余 3 点的高度,将其平均值设为卷曲性。

[0135] [喷出性]使用喷出性评价装置(“喷墨描绘·涂布装置”;研能科技(MicroJet)公司制造的纳米印刷机(NanoPrinter)-300),进行喷出性的评价。该评价装置是通过压电元件方式的多个喷嘴,进行使头(head)扫描(scan)1 次的描绘。此外,测定室的环境温度为 25℃。;

[0136] 无喷嘴堵塞:○,有喷嘴堵塞:×。

[0137] [表 1]

[0138]

	硬化性	耐钢丝绒性	卷曲性 (mm)	喷出性
实施例 1	12	○	5	○
实施例 2	14	○	2	○
实施例 3	14	△	4	○
比较例 1	4	○	12	×
比较例 2	5	△	6	○
比较例 3	8	×	4	○

[0139]

比较例 4	9	△	3	○
-------	---	---	---	---

[0140] 由表 1 所示的结果可知,当为本发明的实施例 1~实施例 3 的墨水组合物时,与使用二季戊四醇·六丙烯酸酯的比较例 1 相比可改良喷出性。认为其原因在于,通过适度的环氧乙烷改性可减小交联性单体本身的粘度。此外,未表示具体的数据(data),但与二季戊四醇上加成了 12 摩尔的环氧乙烷的相同的丙烯酸酯(二季戊四醇 12EO 加成物丙烯酸酯)相比,喷出性也得到大幅改善。另外,与二季戊四醇上加成了 8 摩尔的环氧乙烷的相同的丙烯酸酯(二季戊四醇 8EO 加成物丙烯酸酯)相比,也可见大幅改善。

[0141] 在比较例 2~比较例 4 中,使用低粘度且喷出性优异的交联性(多官能)单体,结果喷出性及卷曲性良好,但硬化性及耐钢丝绒性低。在与其比较的情况下,判断出,当为本申请各实施例的墨水组合物时,通过将环氧乙烷加成摩尔数控制为最低限度必要量,可维持耐钢丝绒性,并且可抑制被印刷体上的墨水组合物的硬化收缩所致的印刷物的变形。另外,关于硬化性,与使用二季戊四醇·六丙烯酸酯的比较例 1 相比也大幅提高。认为硬化性提高的原因在于,通过环氧乙烷改性而使末端丙烯酰基的运动性及自由度提高。此外,未表示具体的数据,但与二季戊四醇上加成了 12 摩尔的环氧乙烷的相同的丙烯酸酯(二季戊四醇 12EO 加成物丙烯酸酯)相比,硬化性及耐钢丝绒性也得到大幅改善。另外,与二季戊四醇上加成了 8 摩尔的环氧乙烷的相同的丙烯酸酯(二季戊四醇 8EO 加成物丙烯酸酯)相比,也可见相当大的改善。

[0142] [工业上的可利用性]

[0143] 如上所述,具有使所述通式(I)及通式(II)所表示的环氧烷(alkylene oxide, AO)加成摩尔数最佳化的环氧烷改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯作为交联性单体的本发明的喷墨印刷用墨水组合物显示出使喷出性良好的低粘度、良好的光灵敏度及硬化性、以及低收缩性,且硬化物具有良好的耐摩擦性。因此,可优选用于要求耐水性或坚固性等的印刷或涂布的喷墨印刷用墨水组合物。另外,特别是可优选用于制造印刷配线基板等电路制品,例如可用于配线形成后在特定部位的绝缘膜的形成、或用于蒸镀·溅镀(sputtering)等的抗蚀剂图案的形成等。