



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114773905 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号 202210395967.9

(22) 申请日 2022.04.15

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72) 发明人 任碧野 陆嘉荣

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

专利代理师 江裕强

(51) Int. Cl.

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/30 (2014.01)

C09D 11/38 (2014.01)

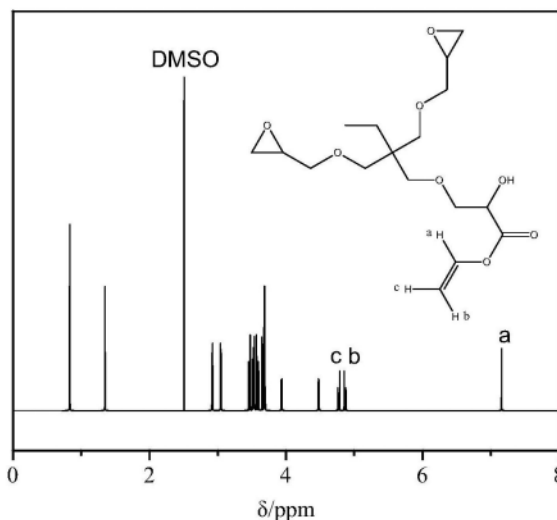
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨  
及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种白色UV/热双重固化FPC  
喷墨字符油墨的制备方法。其原料组分组成为：  
环氧树脂5-30份；超支化聚酯丙烯酸酯5-30份；  
活性稀释剂20-70份；改性低聚物1-20份；光引发  
剂1-10份；热固化剂1-10份；白色颜料5-20份；抗  
氧化剂1-5份；稳定剂1-5份；分散剂1-5份；附着  
力促进剂1-5份。本发明通过合成了超支化聚酯  
丙烯酸酯和改性低聚物，并与不同树脂和活性稀  
释剂的混合，经过光固化保证涂层能快速表干从  
而能够双面印刷，热固化能提高涂层的硬度和附  
着力性能，抗氧化剂能够保证涂层不黄变，使油  
墨具有优异的综合性能。



1. 一种白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,按重量份计,其原料配方组成为:环氧树脂5-30份;超支化聚酯丙烯酸酯5-30份;活性稀释剂20-70份;改性低聚物1-20份;光引发剂1-10份;热固化剂1-10份;白色颜料5-20份;抗氧化剂1-5份;稳定剂1-5份;分散剂1-5份;附着力促进剂1-5份;

所述的超支化聚酯丙烯酸酯为一代超支化聚酯丙烯酸酯、二代超支化聚酯丙烯酸酯、三代超支化聚酯丙烯酸酯或四代超支化聚酯丙烯酸酯;

所述的改性低聚物是通过丙烯酸对多官能团环氧活性稀释剂上的环氧基进行部分改性得到的,改性用的多官能团环氧活性稀释剂为三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的改性用的多官能团环氧活性稀释剂的改性与提纯通过如下方法实现:将多官能团环氧活性稀释剂、丙烯酸和阻聚剂对苯二酚混合,升温至90-120℃搅拌均匀,再加入三苯基膦作为催化剂,搅拌反应2-6小时,得到淡黄色混合物;将淡黄色混合物重复洗涤,溶解,再洗涤,得到黄色液体;抽真空,得到改性与提纯多官能团环氧活性稀释剂。

3. 根据权利要求2所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的多官能团环氧活性稀释剂与丙烯酸的摩尔比为(1-4):1;阻聚剂对苯二酚的加入量为多官能团环氧活性稀释剂与丙烯酸总质量的0.05%-1%;三苯基膦的用量为多官能团环氧活性稀释剂与丙烯酸总质量的0.5%-2%;所述的搅拌均匀与搅拌反应的搅拌转速为150-250rpm;所述的洗涤用石油醚洗涤,溶解用丙酮溶解。

4. 根据权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的超支化聚酯丙烯酸酯的合成工艺为:

(1) 将季戊四醇和二羟甲基丙酸以摩尔比1:4-1:60的比例混合熔融,然后把体系温度稳定在130-150℃,加入季戊四醇和二羟甲基丙酸总质量的0.1%-2%对甲苯磺酸作为催化剂,同时通入氩气进行保护,以150-250rpm的转速搅拌反应2-5小时,得到超支化聚酯;得到超支化聚酯后,体系降温至90-110℃,再加入超支化聚酯末端羟基数的1-2倍丙烯酸,反应4-6小时,冷却后得到黄色粘稠液体混合物;

(2) 向黄色粘稠液体混合物加入丙酮稀释,滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸,过滤;重复以上操作多次,抽真空干燥,得到超支化聚酯丙烯酸酯。

5. 根据权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的活性稀释剂包括甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的环氧树脂为双酚A环氧树脂E51、双酚A环氧树脂E44、氢化双酚A环氧树脂EP-4080E、氢化双酚A型环氧树脂AL-3030和环氧改性有机硅树脂SH-023中的一种或多种;

所述的光引发剂包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯硫醚、1-羟基环己基苯基甲酮、混合型三芳基六氟磷酸铊盐、二苯基-(4-苯基硫)苯基硫六氟磷酸盐、三

芳基六氟锑酸盐、双2,6-二氟-3-吡咯苯基二茂钛中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的热固化剂为双氰胺类、三氟化硼-胺络合物、噁硼杂环硼胺络合物、有机酰肼、热阳离子固化剂和酸酐类中的一种或多种;

所述的白色颜料包含二氧化钛、氧化锌、氧化锑和硫酸钡中的一种或多种;

所述的抗氧化剂为四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯、N,N'-双[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]肼、亚磷酸三壬基苯酯中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,其特征在于,所述的分散剂为分散剂STA-1110A、分散剂BYK103、分散剂BYK110、分散剂BYK9076中的一种或多种;

所述的附着力促进剂为附着力促进剂ADP-S479、附着力促进剂PN-701、附着力促进剂YF-1985-1中的一种或多种。

9. 权利要求1所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨的制备方法,其特征在于:先将环氧树脂、超支化聚酯丙烯酸酯、改性低聚物、活性稀释剂在常温下搅拌混合均匀,再加入白色颜料和分散剂,使白色颜料分散均匀,冷却至常温,再加入光引发剂、热固化剂和抗氧化剂在常温下溶解完全,加入稳定剂和附着力促进剂后分散均匀,得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

10. 根据权利要求9所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨的制备方法,其特征在于:所述的常温下搅拌混合均匀是在200-500rpm的转速和常温下搅拌混合15-30min;所述的白色颜料分散均匀是先利用星式球磨机对油墨进行1-3小时的研磨分散,再用超声波清洗仪对油墨进行超声0.5-1小时;所述的加入稳定剂和附着力促进剂后分散均匀是加入稳定剂和附着力促进剂在300-800rpm转速下搅拌15-30min。

## 一种白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨油墨领域,尤其是涉及一种白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着科技的不断发展,人民意识到有机挥发物(VOCs)对人的损害,人民的环保意识也不断提高,对于油墨所用溶剂的要求也都有所改变。

[0003] 油墨按溶剂可以分为主要有两种类型,即水性油墨和油性油墨。其中,水性油墨具有干燥速度极慢的缺点。而油性油墨还可以分为两种类型,一种为挥发性溶剂型油墨,另一种为反应性溶剂油墨。前者会造成大量的VOCs,会严重危害生产工人的身体健康;后者具有快速固化并且无VOCs挥发的优点。

[0004] 随着科技的发展,高端使用的电子产品越来越多,而且越来越趋向于精细化、细小化,因此对柔性电路板(FPC)上字符的精确度越来越高,所以需要用到喷墨印刷技术。喷墨字符油墨要求具有高硬度、优异的柔韧性、耐黄变性、耐热性和低粘度等性能。但是此油墨具有两个矛盾,一是保持高硬度与低粘度,二是高硬度和良好的柔韧性能。因此需要研制出性能优良的FPC字符油墨。

[0005] 中国发明专利201380069172.8公开了用于通过透明白色油墨组合物控制彩色喷墨油墨中的浅度的方法和设备,其中的UV可固化喷墨油墨组合物包括树枝状或超支化聚酯丙烯酸酯组分,其以占所述UV可固化喷墨油墨组合物重量的10%-45%的量存在于所述组合物中;该技术虽然利用了超支化聚酯丙烯酸酯组分,有利于降低粘度,但是该技术同样存在高硬度与低粘度,以及高硬度和良好的柔韧性能的矛盾。

### 发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨及其制备方法,能够保持低粘度的同时具有高硬度、良好的柔韧性能和极短的表干时间,具体要求为:25℃时达到30-45cp,而在40-50摄氏度时达到9-11cp;硬度需要达到5H及以上;柔韧性达到1mm。

[0007] 为实现本发明目的,本发明所采用的技术方案是:

[0008] 一种白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨,按重量份计,其原料配方组成为:环氧树脂5-30份;超支化聚酯丙烯酸酯5-30份;活性稀释剂20-70份;改性低聚物1-20份;光引发剂1-10份;热固化剂1-10份;白色颜料5-20份;抗氧化剂1-5份;稳定剂1-5份;分散剂1-5份;附着力促进剂1-5份;

[0009] 所述的超支化聚酯丙烯酸酯为一代超支化聚酯丙烯酸酯、二代超支化聚酯丙烯酸酯、三代超支化聚酯丙烯酸酯或四代超支化聚酯丙烯酸酯;

[0010] 所述的改性低聚物是通过丙烯酸对多官能团环氧活性稀释剂上的环氧基进行部分改性得到的,改性用的多官能团环氧活性稀释剂为三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四

醇四缩水甘油醚中的一种或多种。

[0011] 为进一步实现本发明目的,优选地,所述的改性用的多官能团环氧活性稀释剂的改性与提纯通过如下方法实现:将多官能团环氧活性稀释剂、丙烯酸和阻聚剂对苯二酚混合,升温至90-120℃搅拌均匀,再加入三苯基磷作为催化剂,搅拌反应2-6小时,得到淡黄色混合物;将淡黄色混合物重复洗涤,溶解,再洗涤,得到黄色液体;抽真空,得到改性与提纯多官能团环氧活性稀释剂。

[0012] 优选地,所述的多官能团环氧活性稀释剂与丙烯酸的摩尔比为(1-4):1;阻聚剂对苯二酚的加入量为多官能团环氧活性稀释剂与丙烯酸总质量的0.05%-1%;三苯基磷的用量为多官能团环氧活性稀释剂与丙烯酸总质量的0.5%-2%;所述的搅拌均匀与搅拌反应的搅拌转速为150-250rpm;所述的洗涤用石油醚洗涤,溶解用丙酮溶解。

[0013] 优选地,所述的超支化聚酯丙烯酸酯的合成工艺为:

[0014] (1) 将季戊四醇和二羟甲基丙酸以摩尔比1:4-1:60的比例混合熔融,然后把体系温度稳定在130-150℃,加入季戊四醇和二羟甲基丙酸总质量的0.1%-2%对甲苯磺酸作为催化剂,同时通入氩气进行保护,以150-250rpm的转速搅拌反应2-5小时,得到超支化聚酯;得到超支化聚酯后,体系降温至90-110℃,再加入超支化聚酯末端羟基数的1-2倍丙烯酸,反应4-6小时,冷却后得到黄色粘稠液体混合物;

[0015] (2) 向黄色粘稠液体混合物加入丙酮稀释,滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸,过滤;重复以上操作多次,抽真空干燥,得到超支化聚酯丙烯酸酯。

[0016] 优选地,所述的活性稀释剂包括甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、3,4-环氧环己基甲基甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或多种。

[0017] 优选地,所述的环氧树脂为双酚A环氧树脂E51、双酚A环氧树脂E44、氢化双酚A环氧树脂EP-4080E、氢化双酚A型环氧树脂AL-3030和环氧改性有机硅树脂SH-023中的一种或多种;

[0018] 所述的光引发剂包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷(TPO)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(819)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯硫醚(BMS)、1-羟基环己基苯基甲酮(184)、混合型三芳基六氟磷酸铯盐(阳离子GC-2291)、二苯基-(4-苯基硫)苯基铯六氟磷酸盐(阳离子GC-2391)、三芳基六氟铯酸盐(阳离子GC-2671)、双2,6-二氟-3-吡咯苯基二茂钛(784)中的一种或多种。

[0019] 优选地,所述的热固化剂为双氰胺类、三氟化硼-胺络合物、噁硼杂环硼胺络合物、有机酰肼、热阳离子固化剂和酸酐类中的一种或多种;

[0020] 所述的白色颜料包含二氧化钛、氧化锌、氧化锑和硫酸钡中的一种或多种;

[0021] 所述的抗氧化剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(1076)、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(168)、N,N'-双[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]肼(1024)、亚磷酸三壬基苯酯(TNPP)中的一种或多种。

[0022] 优选地,所述的分散剂为分散剂STA-1110A、分散剂BYK103、分散剂BYK110、分散剂BYK9076中的一种或多种;

[0023] 所述的附着力促进剂为附着力促进剂ADP-S479、附着力促进剂PN-701、附着力促进剂YF-1985-1中的一种或多种。

[0024] 所述的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨的制备方法：先将环氧树脂、超支化聚酯丙烯酸酯、改性低聚物、活性稀释剂在常温下搅拌混合均匀，再加入白色颜料和分散剂，使白色颜料分散均匀，冷却至常温，再加入光引发剂、热固化剂和抗氧化剂在常温下溶解完全，加入稳定剂和附着力促进剂后分散均匀，得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

[0025] 优选地，所述的常温下搅拌混合均匀是在200-500rpm的转速和常温下搅拌混合15-30min；所述的白色颜料分散均匀是先利用星式球磨机对油墨进行1-3小时的研磨分散，再用超声波清洗仪对油墨进行超声0.5-1小时；所述的加入稳定剂和附着力促进剂后分散均匀是加入稳定剂和附着力促进剂在300-800rpm转速下搅拌15-30min。使研磨分散后的白色颜料的平均粒径低于100nm。

[0026] 与现有技术相比，本发明的优点和有益效果是：

[0027] 1) 通过环氧树脂类预聚物、超支化聚酯丙烯酸酯(HPA<sub>n</sub>)、改性低聚物、各种活性稀释剂混合并配合光引发体系和热固化体系制成的喷墨字符油墨，能够在常温下长期储存，并且在光固化作用下快速达到表干，减少了VOCs的产生，并且使用UVLED等的能耗相对较低，再经过热固化后使涂层具有高硬度和良好的柔韧性能，达到了市场的油墨印刷品质和具有绿色环保性。

[0028] 2) 为了保持油墨的低粘度与高硬度，高硬度和良好的柔韧性能，本发明通过选择加入超支化聚酯丙烯酸酯和改性低聚物，并配合合适的活性稀释剂来解决的。本发明合成含有端羟基和乙烯基的超支化聚酯丙烯酸酯以及具有环氧基和乙烯基的低聚物。本发明的活性稀释剂使油墨粘度降低到满足喷墨技术需要的要求，超支化聚酯丙烯酸酯在同等分子量下，具有比线性聚合物更低的粘度，能够显著降低油墨整体粘度的同时，超支化聚酯丙烯酸酯具有多个末端乙烯基，能够大大提高涂膜的交联程度，从而提高涂膜的硬度。

[0029] 3) 本发明加入的环氧树脂能够使环氧组分和丙烯酸组分产生相互穿插，在物理方面发生纠缠，而且环氧树脂具有刚性结构，能够有限提高涂膜的硬度。同时改性低聚物具有丙烯酸双键和环氧基，能够有效的将环氧组分和丙烯酸组分以化学键的方式结合在一起，进一步提高交联程度，能够更好的提高涂膜的硬度。

[0030] 4) 在高硬度和良好的柔韧性能方面，超支化聚酯丙烯酸酯具备通过提高交联程度来提高硬度的同时，超支化聚酯丙烯酸酯对脆性材料具有增韧的功能，因此可以提高涂膜的柔韧性能。而且本发明的活性稀释剂具有一定柔韧性链段结构，在降低粘度的同时能提高本发明产品的柔韧性能。

## 附图说明

[0031] 图1为实施例3的丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物的核磁图谱。

[0032] 图2为实施例1的丙烯酸部分改性三羟甲基丙烷三缩水甘油醚低聚物的核磁图谱。

## 具体实施方式

[0033] 为更好地理解本发明，下面结合实施例对本发明作进一步的描述，需要说明的是，本发明实施例不构成对本发明保护范围的限定。

[0034] 本发明实施例中合成得到的超支化聚酯丙烯酸酯有一代超支化聚酯丙烯酸酯、二代超支化聚酯丙烯酸酯、三代超支化聚酯丙烯酸酯和四代超支化聚酯丙烯酸酯，命名为 $HPA_n$  ( $n=1-4$ )；此合成工艺源于于振东的硕士学位论文“超支化聚酯的合成及端基改性研究”。

#### [0035] 实施例1

[0036] 将1.36g (0.01mol) 季戊四醇和5.36g (0.04mol) 二羟甲基丙酸加入到三口烧瓶中熔融，然后把体系温度稳定在130℃，加入0.0672g对甲苯磺酸作为催化剂，同时通入氩气进行保护，以200rpm的转速搅拌反应2小时，即可得到一代超支化聚酯。得到一代超支化聚酯后，体系降温至90℃，再加入5.76g丙烯酸，反应5小时，冷却后得到黄色粘稠液体混合物。向黄色粘稠液体混合物加入10ml丙酮稀释，慢慢滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸，过滤。重复以上操作三次，抽真空干燥，得到一代超支化聚酯丙烯酸酯，即 $HPA_1$ 。

[0037] 将3.02g三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、1g丙烯酸和0.002g阻聚剂对苯二酚混合加入到三口烧瓶中，升温至90℃并以200rpm的转速搅拌均匀，温度恒定后再加入三羟甲基丙烷三缩水甘油醚与丙烯酸总质量的0.02g的三苯基膦作为催化剂，持续以200rpm的转速搅拌反应2小时，得到淡黄色混合物。将混合物滴入石油醚中搅拌洗去多余的丙烯酸，分液倒去石油醚。加入丙酮溶解产物，再滴入石油醚中洗涤，重复以上操作三次，得到黄色液体。用真空烘箱抽真空去除少量丙酮和石油醚，即可得到丙烯酸部分改性三羟甲基丙烷三缩水甘油醚低聚物，其核磁图谱如图2所示。

[0038] 按重量份数计，先将20份双酚A环氧树脂E51、5份 $HPA_1$ 、10份丙烯酸部分改性三羟甲基丙烷三缩水甘油醚低聚物和65份活性稀释剂甲基丙烯酸羟乙酯在200的转速和常温下搅拌15min混合均匀，再加入12份白色颜料（质量比二氧化钛：硫酸钡=2:1）和2份分散剂BYK113，先利用星式球磨机对油墨进行1小时的研磨分散，再用超声波清洗仪对油墨进行超声0.5小时，使白色颜料分散均匀，油墨在球磨和超声处理后温度有所上升，需要冷却至常温，再加入8份光引发剂（质量比TP0:784=3:1）、7份热固化剂TC3632和1份抗氧化剂（质量比1076:168=3:1）在常温下溶解完全，最后再加入1.5份稳定剂TC3602H和1.5份附着力促进剂PN-701在300转速下搅拌15min分散均匀，得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

[0039] 将制备好的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨用10 $\mu$ m的涂膜棒在PCB板基材上进行涂膜，然后使用395nm的UV-LED固化机对涂膜进行1s紫外光固化，再对涂膜进行150℃/1h的热固化，得到固化涂层。

#### [0040] 实施例2

[0041] 将0.68g (0.005mol) 季戊四醇和8.04g (0.06mol) 二羟甲基丙酸加入到三口烧瓶中熔融，然后把体系温度稳定在140℃，加入0.0872g对甲苯磺酸作为催化剂，同时通入氩气进行保护，以200rpm的转速搅拌反应3小时，即可得到二代超支化聚酯。得到二代超支化聚酯后，体系降温至100℃，再加入5.76g丙烯酸，反应4小时，冷却后得到黄色粘稠液体混合物。向黄色粘稠液体混合物加入10ml丙酮稀释，慢慢滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸，过滤。重复以上操作三次，抽真空干燥，得到二代超支化聚酯丙烯酸酯，即 $HPA_2$ 。

[0042] 将4.56g三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、1g丙烯酸和0.0056g阻聚剂对苯二酚混合加入到三口烧瓶中，升温至100℃并以200rpm的转速搅拌均匀，温度恒定后再加入三羟甲基丙烷三缩水甘油醚与丙烯酸总质量的0.0556g的三苯基膦作为催化剂，持续以200rpm的转速搅拌反应3小时，得到淡黄色混合物。将混合物滴入石油醚中搅拌洗去多余的丙烯酸，分液

倒去石油醚。加入丙酮溶解产物,再滴入石油醚中洗涤,重复以上操作三次,得到黄色液体。用真空烘箱抽真空去除少量丙酮和石油醚,即可得到丙烯酸部分改性三羟甲基丙烷三缩水甘油醚低聚物,核磁图谱同图2。

[0043] 按重量份数计,先将15份双酚A环氧树脂E44、15份HPA<sub>2</sub>、5份丙烯酸部分改性三羟甲基丙烷三缩水甘油醚低聚物和65份活性稀释剂三乙二醇二甲基丙烯酸酯在300rpm的转速和常温下搅拌15min混合均匀,再加入5份白色颜料(质量比二氧化钛:氧化锌=1:1)和1份分散剂STA-1110A,先利用星式球磨机对油墨进行2小时的研磨分散,再用超声波清洗仪对油墨进行超声1小时,使白色颜料分散均匀,油墨在球磨和超声处理后温度有所上升,需要冷却至常温,再加入10份光引发剂(质量比TPO:819=2:1)、9份热固化剂双氰胺和3份抗氧化剂(质量比1010:TNPP=1:1)在常温下溶解完全,最后再加入3份稳定剂TC3602H和2.5份附着力促进剂YF-1985-1在800转速下搅拌30min分散均匀,得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

[0044] 将制备好的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨用10 $\mu$ m的涂膜棒在PCB板基材上进行涂膜,然后使用395nm的UV-LED固化机对涂膜进行5s紫外光固化,再对涂膜进行150 $^{\circ}$ C/1h的热固化,得到固化涂层。

[0045] 实施例3

[0046] 将0.34g (0.0025mol) 季戊四醇和9.38g (0.07mol) 二羟甲基丙酸加入到三口烧瓶中熔融,然后把体系温度稳定在150 $^{\circ}$ C,加入0.1744g对甲苯磺酸作为催化剂,同时通入氩气进行保护,以200rpm的转速搅拌反应5小时,即可得到三代超支化聚酯。得到三代超支化聚酯后,体系降温至100 $^{\circ}$ C,再加入5.93g丙烯酸,反应6小时,冷却后得到黄色粘稠液体混合物。向黄色粘稠液体混合物加入10ml丙酮稀释,慢慢滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸,过滤。重复以上操作三次,抽真空干燥,得到三代超支化聚酯丙烯酸酯,即HPA<sub>3</sub>。

[0047] 将5.76g季戊四醇四缩水甘油醚、2g丙烯酸和0.0776g阻聚剂对苯二酚混合加入到三口烧瓶中,升温至110 $^{\circ}$ C并以200rpm的转速搅拌均匀,温度恒定后再加入三羟甲基丙烷三缩水甘油醚与丙烯酸总质量的0.1552g的三苯基磷作为催化剂,持续以200rpm的转速搅拌反应6小时,得到淡黄色混合物。将混合物滴入石油醚中搅拌洗去多余的丙烯酸,分液倒去石油醚。加入丙酮溶解产物,再滴入石油醚中洗涤,重复以上操作三次,得到黄色液体。用真空烘箱抽真空去除少量丙酮和石油醚,即可得到丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物,其核磁图谱如图1所示。

[0048] 按重量份数计,先将10份环氧改性有机硅树脂SH-023、20份HPA<sub>3</sub>、10份丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物和60份活性稀释剂己二醇二丙烯酸酯(HDDA)在300rpm的转速和常温下搅拌30min混合均匀,再加入20份白色颜料(质量比二氧化钛:硫酸钡=2:1)和5份分散剂BYK103,先利用星式球磨机对油墨进行2小时的研磨分散,再用超声波清洗仪对油墨进行超声1小时,使白色颜料分散均匀,油墨在球磨和超声处理后温度有所上升,需要冷却至常温,再加入6份光引发剂(质量比TPO:819=1:1)、6份热固化剂TC3632和2份抗氧化剂(质量比1024:168=2:1)在常温下溶解完全,最后再加入2份稳定剂TC3602H和5份附着力促进剂ADP-S479在500转速下搅拌30min分散均匀,得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

[0049] 将制备好的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨用10 $\mu$ m的涂膜棒在PCB板基材上



进行涂膜,然后使用395nm的UV-LED固化机对涂膜进行3s紫外光固化,再对涂膜进行150℃/1h的热固化,得到固化涂层。

#### [0050] 实施例4

[0051] 将0.68g (0.005mol) 季戊四醇和8.04g (0.06mol) 二羟甲基丙酸加入到三口烧瓶中熔融,然后把体系温度稳定在150℃,加入0.0872g对甲苯磺酸作为催化剂,同时通入氩气进行保护,以200rpm的转速搅拌反应4小时,即可得到四代超支化聚酯。得到四代超支化聚酯后,体系降温至100℃,再加入6.78g丙烯酸,反应5小时,冷却后得到黄色粘稠液体混合物。向黄色粘稠液体混合物加入10ml丙酮稀释,慢慢滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸,过滤。重复以上操作三次,抽真空干燥,得到四代超支化聚酯丙烯酸酯,即HPA<sub>4</sub>。

[0052] 将5.76g季戊四醇四缩水甘油醚、1.5g丙烯酸和0.0642g阻聚剂对苯二酚混合加入到三口烧瓶中,升温至100℃并以200rpm的转速搅拌均匀,温度恒定后再加入三羟甲基丙烷三缩水甘油醚与丙烯酸总质量的0.0794g的三苯基膦作为催化剂,持续以200rpm的转速搅拌反应5小时,得到淡黄色混合物。将混合物滴入石油醚中搅拌洗去多余的丙烯酸,分液倒去石油醚。加入丙酮溶解产物,再滴入石油醚中洗涤,重复以上操作三次,得到黄色液体。用真空烘箱抽真空去除少量丙酮和石油醚,即可得到丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物,其核磁图谱同实施例3。

[0053] 按重量份数计,先将10份氢化双酚A环氧树脂EP-4080E、10份HPA<sub>4</sub>、10份丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物和70份活性稀释剂二缩三丙二醇二丙烯酸酯在300rpm的转速和常温下搅拌20min混合均匀,再加入15份白色颜料(质量比二氧化钛:氧化锑=1:1)和3份分散剂BYK103,先利用星式球磨机对油墨进行1小时的研磨分散,再用超声波清洗仪对油墨进行超声0.5小时,使白色颜料分散均匀,油墨在球磨和超声处理后温度有所上升,需要冷却至常温,再加入9份光引发剂(质量比TP0:1173=2:1)、8份热固化剂TC3632和3份抗氧化剂(质量比1024:TNPP=1:1)在常温下溶解完全,最后再加入1.5份稳定剂TC3602H和3份附着力促进剂ADP-S479在700转速下搅拌30min分散均匀,得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

[0054] 将制备好的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨用10μm的涂膜棒在PCB板基材上进行涂膜,然后使用395nm的UV-LED固化机对涂膜进行2s紫外光固化,再对涂膜进行150℃/1h的热固化,得到固化涂层。

#### [0055] 实施例5

[0056] 将0.34g (0.0025mol) 季戊四醇和9.38g (0.07mol) 二羟甲基丙酸加入到三口烧瓶中熔融,然后把体系温度稳定在140℃,加入0.0982g对甲苯磺酸作为催化剂,同时通入氩气进行保护,以200rpm的转速搅拌反应4小时,即可得到三代超支化聚酯。得到三代超支化聚酯后,体系降温至100℃,再加入7.83g丙烯酸,反应6小时,冷却后得到黄色粘稠液体混合物。向黄色粘稠液体混合物加入10ml丙酮稀释,慢慢滴入石油醚中沉淀去除多余丙烯酸,过滤。重复以上操作三次,抽真空干燥,得到三代超支化聚酯丙烯酸酯,即HPA<sub>3</sub>。

[0057] 将5.76g季戊四醇四缩水甘油醚、2g丙烯酸和0.0817g阻聚剂对苯二酚混合加入到三口烧瓶中,升温至100℃并以200rpm的转速搅拌均匀,温度恒定后再加入三羟甲基丙烷三缩水甘油醚与丙烯酸总质量的0.0877g的三苯基膦作为催化剂,持续以200rpm的转速搅拌反应5小时,得到淡黄色混合物。将混合物滴入石油醚中搅拌洗去多余的丙烯酸,分液倒去

石油醚。加入丙酮溶解产物,再滴入石油醚中洗涤,重复以上操作三次,得到黄色液体。用真空烘箱抽真空去除少量丙酮和石油醚,即可得到丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物,其核磁图谱同实施例3。

[0058] 按重量份数计,先将10份环氧改性有机硅树脂SH-023、20份HPA<sub>3</sub>、10份丙烯酸部分改性季戊四醇四缩水甘油醚低聚物和60份活性稀释剂己二醇二丙烯酸酯(HDDA)在300rpm的转速和常温下搅拌30min混合均匀,再加入20份白色颜料(质量比二氧化钛:硫酸钡=2:1)和5份分散剂BYK103,先利用星式球磨机对油墨进行2小时的研磨分散,再用超声波清洗仪对油墨进行超声1小时,使白色颜料分散均匀,油墨在球磨和超声处理后温度有所上升,需要冷却至常温,再加入6份光引发剂(质量比TP0:819=1:1)、6份热固化剂TC3632和2份抗氧化剂(质量比1024:168=2:1)在常温下溶解完全,最后再加入2份稳定剂TC3602H和5份附着力促进剂ADP-S479在500转速下搅拌30min分散均匀,得白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨。

[0059] 将制备好的白色UV/热双重固化FPC喷墨字符油墨用10 $\mu$ m的涂膜棒在PCB板基材上进行涂膜,然后使用395nm的UV-LED固化机对涂膜进行3s紫外光固化,再对涂膜进行150 $^{\circ}$ C/1h的热固化,得到固化涂层。

[0060] 对比例1

[0061] 该对比例1为中国专利CN201711382092.4中的实施例2,其制备方式为:

[0062] 将6.8份超支化聚酯丙烯酸酯、10~30%单体(包括10.6份TMP(3EO)TA、8份PETA、22份DCPDA、18.7份EOEOEA)、1份分散剂Tyzor AA-105、13份二氧化钛混合,用研磨机研磨至颜料颗粒度D50小于300nm,过滤,得到白色纳米色浆,备用;将7份光引发剂(TP0:819=3:4)溶解到剩余单体中,混合均匀,备用;将16份有机硅改性环氧树脂、0.3份潜伏性固化剂ECX412、溶解有光引发剂的单体、白色纳米色浆、2份TEGO Dispers 655、0.3份TEGO Glide、0.1份TEGO Airex900、0.2份TEGO WET 500各类助剂混合,搅拌均匀,再通过1微米滤膜进行过滤,得到白色字符墨水。分别将上述实施例的UV-LED喷墨打印字符墨水进行各项测试,然后将该字符墨水喷印在线路板上,测试其力学性能。上述UV-LED喷墨打印字符墨水喷印于线路板的方法,包括以下步骤:将所述UV-LED喷墨打印字符墨水装入打印机中,喷印在线路板基材上,在UV-LED灯下照射0.5-10秒,墨水得以初步固化,再进行140-160 $^{\circ}$ C下烘烤30-60分钟进行后固化。

[0063] 对比例2

[0064] 该对比例2为中国专利CN201910142486.5中的实施例2,其制备方式为:

[0065] 将10%脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、12%甲基丙烯酸环己酯、15%1,6-己二醇二丙烯酸酯BYK180、二氧化钛混合,研磨至颗粒度D50小于300nm,过滤,得到白色纳米色浆;将3%光引发剂369、3%光引发剂TP0、3%Irgacure261与剩余的10%甲基丙烯酸环己酯、剩余13%1,6-己二醇二丙烯酸酯混合均匀,得到混合液;白色纳米色浆和混合液、12%聚氨酯改性环氧树脂、2%有机硼胺络合物、5%C8-C10醇缩水甘油醚、1%BYK-361N、1%BYK088混合均匀,再经过1微米滤膜过滤,得到UV-LED喷墨打印软板字符墨水。将所述UV-LED喷墨打印软板字符墨水装入打印机中,喷印在软板上;把软板在UV-LED灯下照射5秒进行光固化,再进行150 $^{\circ}$ C下烘烤40分钟进行热固化。

[0066] 本发明实施例和对比例的测试结果如表1所示。

[0067] 表1

[0068]	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	
[0069]	粘度/25℃	32.5cp	34.2cp	30.6cp	29.2cp	30.1cp	27.2cp	35.8
	硬度	5H	4H	5H	4H	5H	4H	4H
	附着力	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级
	柔韧性	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm

[0070] 从表1可以看到,实施例1-5中,除了实施例4,其在硬度上都优于对比例1和2,解决了高硬度与低粘度,高硬度和良好柔韧性的问题。实施例相比于对比例,不只是通过超支化聚酯丙烯酸酯使涂膜的硬度和柔韧性问题得到解决,还通过加入了改性低聚物的方法,实现了使环氧组分和丙烯酸组分通过化学和物理方式结合在一起,相互作用,在不牺牲柔韧性能和提高粘度的前提下进一步提高了涂膜的硬度。

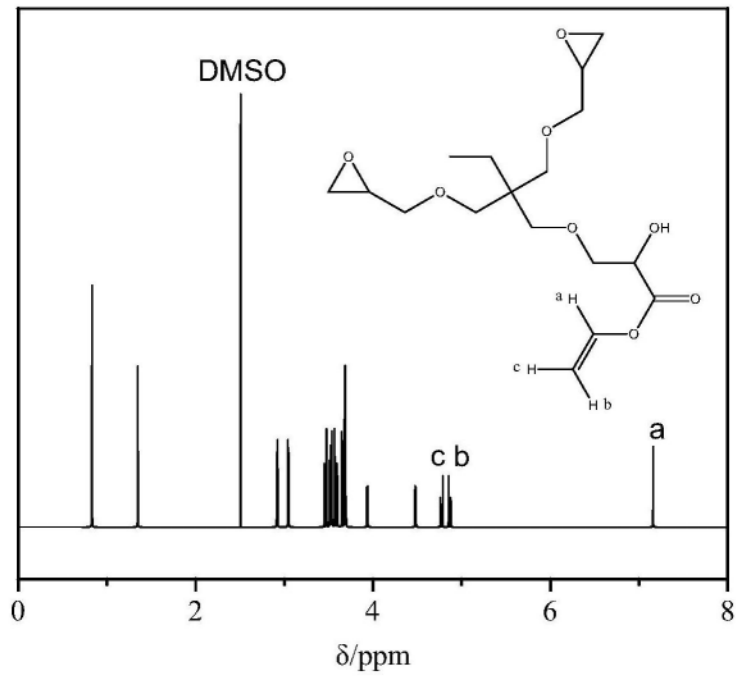


图1

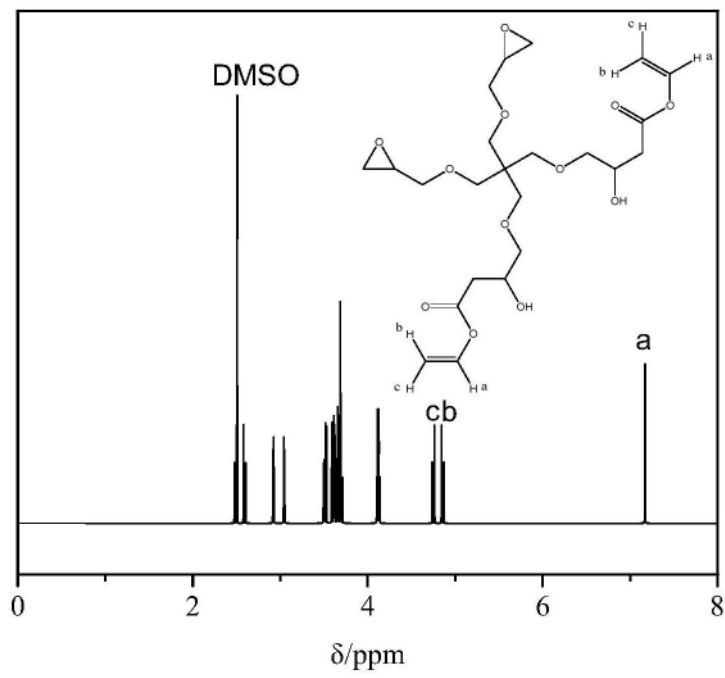


图2