



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104830157 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201510069764. 0

(22) 申请日 2015. 02. 10

(30) 优先权数据

2014-024541 2014. 02. 12 JP

(71) 申请人 长濑化成株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 大堀达也 久留岛康功 樱井隆裕

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51) Int. Cl.

G09D 11/52(2014. 01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

油墨用组合物和透明电极

(57) 摘要

本发明涉及油墨用组合物和透明电极, 课题在于提供一种油墨用组合物, 其即使在用于凹版胶印或移印的情况下也可以得到膜厚较厚、表面电阻率低的透明导电膜, 而且印刷性优异。一种油墨用组合物, 其特征在于, 其为含有 (A) 导电性高分子、(B) 粘结剂和 (C) 导电性提高剂的组合物, 该油墨用组合物的在 25℃ 的粘度为 5dPa·s ~ 500dPa·s, 固体成分比例为 10 重量% ~ 80 重量%, 以湿膜厚 15 μm 进行了涂布时的表面电阻率为 2000 Ω/□ 以下且全光线透过率为 70% 以上。

1. 一种油墨用组合物,其特征在于,其为含有(A)导电性高分子、(B)粘结剂和(C)导电性提高剂的组合物,

该油墨用组合物的在25℃的粘度为 $5\text{dPa}\cdot\text{s}\sim 500\text{dPa}\cdot\text{s}$,固体成分比例为10重量%~80重量%,以湿膜厚 $15\mu\text{m}$ 进行了涂布时的表面电阻率为 $2000\Omega/\square$ 以下且全光线透过率为70%以上。

2. 如权利要求1所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物的固体成分比例为20重量%~70重量%。

3. 如权利要求1或2所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物的表面张力为 $50\text{mN}/\text{m}$ 以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的油墨用组合物,其中,(A)导电性高分子为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚苯乙烯磺酸的复合物。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的油墨用组合物,其中,(B)粘结剂具有反应性官能团,能够溶解或分散于水或醇中。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物进一步包含选自聚丙烯酸系树脂、纤维素醚树脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、羧基乙烯基聚合物和聚乙烯醇组成的组中的至少1种增稠剂。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物进一步包含选自硅氧烷系化合物、氟系化合物和丙烯酸系化合物组成的组中的至少1种表面活性剂和/或流平剂。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物进一步包含水溶性抗氧化剂,所述水溶性抗氧化剂为具有被2个羟基取代的内酯环的化合物或具有2个以上酚羟基的化合物。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的油墨用组合物,其中,(A)导电性高分子是经过在单体浓度为0.5重量%~2.5重量%的条件下进行聚合的工序、或者浓缩工序而得到的分散体。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物用于胶印。

11. 如权利要求1~9中任一项所述的油墨用组合物,其中,该油墨用组合物用于凹版胶印或移印。

12. 一种透明电极,其特征在于,其是使用权利要求1~9中任一项所述的油墨用组合物得到的。

13. 如权利要求12所述的透明电极,其中,该透明电极为静电电容触控传感器。

油墨用组合物和透明电极

技术领域

[0001] 本发明涉及油墨用组合物和透明电极。

背景技术

[0002] 近年来,对用作在各种电子设备的触控面板或静电电容开关中为必要构成要件的透明电极的透明导电层积体的需要逐步提高。透明导电层积体具有在透明基材上使用含有导电性高分子的油墨用组合物从而层积有透明导电膜的结构。作为上述透明导电膜的制造方法,已知有胶印、丝网印刷等。这些印刷方法由于不需要复杂的工序,因而能够低成本且简便地图案化,为生产率极其优异的方法。

[0003] 其中,胶印作为还可印刷成立体形状的方法而备受瞩目。特别是,凹版胶印能够描绘细线图案,适合于需要细线图案的静电电容触控面板·触控传感器的透明电极配线形成;但另一方面在工序上涂布膜厚受到限制,具有无法较厚地涂布的缺点。因此,在使用通常的固体成分比例低的油墨用组合物时,具有透明导电膜的干燥膜厚变薄、表面电阻率变高的问题。另外,由于通常的油墨用组合物为水性,因而还具有对于胶布的润湿性低的问题。

[0004] 另外,移印(パッド印刷)具有还可以印刷成复杂的立体形状的优点。

发明内容

[0005] 发明要解决的课题

[0006] 本发明的目的在于提供一种油墨用组合物,其即使在用于凹版胶印或移印的情况下也可以得到膜厚较厚、表面电阻率低的透明导电膜,而且印刷性优异。

[0007] 用于解决课题的方案

[0008] 本发明人进行了深入的研究,结果发现:通过提高用于凹版胶印或移印的油墨用组合物的固体成分比例,可以增加透明导电膜的干燥膜厚并抑制表面电阻率的上升,同时可以提高印刷性。另外发现:通过使用经特定工序得到的导电性高分子和高固体成分比例的粘结剂,可以使油墨用组合物的固体成分比例最大升高至 80 重量%,由此完成了本发明。需要说明的是,通常的油墨用组合物的固体成分比例约为 1 重量%~5 重量%。

[0009] 即,本发明的油墨用组合物的特征在于,其为含有(A)导电性高分子、(B)粘结剂和(C)导电性提高剂的组合物,

[0010] 该油墨用组合物的在 25℃的粘度为 5dPa·s~500dPa·s,固体成分比例为 10 重量%~80 重量%,以湿膜厚 15 μm 进行了涂布时的表面电阻率为 2000 Ω/□以下且全光线透过率为 70%以上。

[0011] 本发明的油墨用组合物中,固体成分比例优选为 20 重量%~70 重量%。

[0012] 本发明的油墨用组合物中,表面张力优选为 50mN/m 以下。

[0013] 本发明的油墨用组合物中,(A)导电性高分子优选为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚苯乙烯磺酸的复合物。

[0014] 本发明的油墨用组合物中,(B)粘结剂优选具有反应性官能团,并能够溶解或分散

于水或醇中。

[0015] 本发明的油墨用组合物优选进一步包含选自由聚丙烯酸系树脂、纤维素醚树脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、羧基乙烯基聚合物和聚乙烯醇组成的组中的至少 1 种增稠剂。

[0016] 本发明的油墨用组合物优选进一步包含选自由硅氧烷系化合物、氟系化合物和丙烯酸系化合物组成的组中的至少 1 种表面活性剂和 / 或流平剂。

[0017] 本发明的油墨用组合物优选进一步包含水溶性抗氧化剂, 所述水溶性抗氧化剂为具有被 2 个羟基取代的内酯环的化合物或具有 2 个以上酚羟基的化合物。

[0018] 本发明的油墨用组合物中, (A) 导电性高分子优选是经过在单体浓度为 0.5 重量%~2.5 重量%的条件下进行聚合的工序、或者浓缩工序而得到的分散体。

[0019] 本发明的油墨用组合物优选用于胶印(オフセット印刷), 更优选用于凹版胶印(グラビアオフセット印刷)或移印(パッド印刷)。

[0020] 本发明的透明电极的特征在于, 其是使用本发明的油墨用组合物得到的。

[0021] 本发明的透明电极优选为静电电容触控传感器(静電容量タッチセンサー)。

[0022] 发明的效果

[0023] 本发明的油墨用组合物具有高固体成分比例, 因此即使在利用凹版胶印或移印这样的涂布膜厚受到限制的方法进行印刷时, 也可以增加透明导电膜的干燥膜厚, 可以抑制表面电阻率的上升。另外, 由于转印时的覆膜形成和增粘容易, 因此印刷性优异。

[0024] 本发明的透明电极是使用本发明的油墨用组合物得到的, 因此导电性和透明性优异。

具体实施方式

[0025] <<油墨用组合物>>

[0026] 首先, 对本发明的油墨用组合物进行说明。

[0027] 本发明的油墨用组合物的特征在于, 其为含有 (A) 导电性高分子、(B) 粘结剂和 (C) 导电性提高剂的组合物,

[0028] 该油墨用组合物的在 25℃ 的粘度为 5dPa·s~500dPa·s, 固体成分比例为 10 重量%~80 重量%, 以湿膜厚 15 μm 进行了涂布时的表面电阻率为 2000 Ω/□ 以下且全光线透过率为 70% 以上。

[0029] <(A) 导电性高分子>

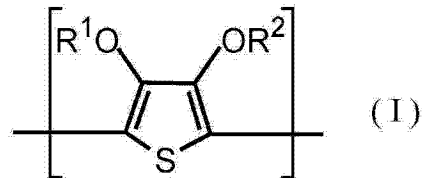
[0030] (A) 导电性高分子是用于赋予透明导电膜以导电性的配合物。作为 (A) 导电性高分子没有特别限定, 可以使用现有公知的导电性高分子, 作为具体例, 可以举出例如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔、聚苯乙炔、聚萘以及它们的衍生物。这些物质可以单独使用, 也可以合用两种以上。其中, 从通过在分子内含有噻吩环而容易形成导电性高的分子的方面出发, 优选分子内含有至少 1 个噻吩环的导电性高分子。(A) 导电性高分子可以与聚阴离子等掺杂剂形成复合物。

[0031] 分子内含有至少 1 个噻吩环的导电性高分子中, 从导电性和化学稳定性极其优异的方面出发, 更优选聚(3, 4-二取代噻吩)。此外, 在油墨用组合物含有聚(3, 4-二取代噻吩)、或者聚(3, 4-二取代噻吩)与聚阴离子(掺杂剂)的复合物的情况下, 可在低温且以短时间形成透明导电膜, 生产率也优异。需要说明的是, 聚阴离子为导电性高分子的掺杂

剂,其内容将在后面说明。

[0032] 作为聚(3,4-二取代噻吩),特别优选聚(3,4-二烷氧基噻吩)或聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)。作为聚(3,4-二烷氧基噻吩)或聚(3,4-亚烷基二氧噻吩),优选由下述式(I)表示的重复结构单元构成的阳离子形态的聚噻吩。

[0033]



[0034] 此处, R^1 和 R^2 相互独立地表示氢原子或 C_{1-4} 的烷基, 或者在 R^1 与 R^2 发生结合的情况下表示 C_{1-4} 的亚烷基。作为 C_{1-4} 的烷基, 没有特别限定, 可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0035] 此外, R^1 与 R^2 发生结合的情况下, 作为 C_{1-4} 的亚烷基, 没有特别限定, 可以举出例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1-甲基-1,2-亚乙基、1-乙基-1,2-亚乙基、1-甲基-1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基等。这些之中, 优选亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基, 更优选 1,2-亚乙基。 C_{1-4} 的烷基和 C_{1-4} 的亚烷基的部分氢可以被取代。作为具有 C_{1-4} 的亚烷基的聚噻吩, 特别优选聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。

[0036] (A) 导电性高分子的重均分子量优选为 500 ~ 100000 的范围、更优选为 1000 ~ 50000 的范围、最优选为 1500 ~ 20000 的范围。重均分子量小于 500 时, 不能确保油墨用组合物的粘度, 或者在制成透明导电膜的情况下导电性有时降低。

[0037] 对掺杂剂没有特别限定, 优选为聚阴离子。聚阴离子通过与聚噻吩(衍生物)构成离子对而形成复合物, 从而可使聚噻吩(衍生物)稳定分散在水中。作为聚阴离子, 没有特别限定, 可以举出例如羧酸聚合物类(例如聚丙烯酸、聚马来酸、聚甲基丙烯酸等)、磺酸聚合物类(例如聚苯乙烯磺酸、聚乙烯基磺酸、聚异戊二烯磺酸等)等。对于这些羧酸聚合物类和磺酸聚合物类, 还可以为乙烯基羧酸类和乙烯基磺酸类与其它可聚合的单体类(例如丙烯酸酯类、苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基化合物)的共聚物。这些之中, 特别优选聚苯乙烯磺酸。

[0038] 聚苯乙烯磺酸的重均分子量优选为 20000 ~ 500000、更优选为 40000 ~ 200000。若使用分子量在该范围外的聚苯乙烯磺酸, 则聚噻吩系导电性高分子对水的分散稳定性有时降低。需要说明的是, 重均分子量为利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。

[0039] 由于透明导电膜的透明性和导电性特别优异, 因而, (A) 导电性高分子优选为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚苯乙烯磺酸的复合物。

[0040] 对(A)导电性高分子的电导率没有特别限定, 从对透明电导膜赋予充分的导电性的方面考虑, 优选为 0.01S/cm 以上、更优选为 0.05S/cm 以上。

[0041] 对油墨用组合物中的(A)导电性高分子的含量没有特别限定, 在制成了透明导电层积体时, 优选该含量为达到 $0.01\text{mg}/\text{m}^2 \sim 50.0\text{mg}/\text{m}^2$ 的量、更优选为达到 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10.0\text{mg}/\text{m}^2$ 的量。这是因为, 若小于 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$, 则透明导电膜中的(A)导电性高分子的存在比例变少, 有时无法充分确保透明导电膜的导电性, 另一方面, 若超过 $50.0\text{mg}/\text{m}^2$, 则透明导电膜中的(A)导电性高分子的存在比例变多, 有时会导致对涂布膜的强度、成膜性产生不

良影响。

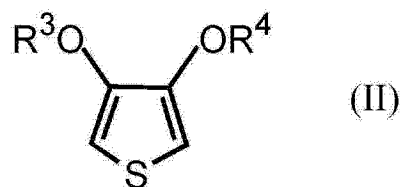
[0042] 对 (A) 导电性高分子的粘度没有特别限定,在 25℃ 的 1%~5% 水分散体中、优选在 2%~5% 水分散体中,该粘度优选为 5dPa·s~500dPa·s、更优选为 10dPa·s~500dPa·s。小于 5dPa·s 时,无法确保油墨用组合物的粘度,若超过 500dPa·s,则混配时容易引起产生发泡、不能均匀混合等问题。本说明书中,粘度为使用 B 型粘度计测定的值。

[0043] 对 (A) 导电性高分子的触变指数 (Ti) 没有特别限定,在 25℃ 的 1%~5% 水分散体中、优选在 2%~5% 水分散体中,该触变指数优选为 0.1~10、更优选为 1~10。进一步优选为 1~8。通过 (A) 导电性高分子具有上述范围的触变指数,能够在制成油墨用组合物的情况下实现后述的触变指数,故优选。本说明书中,触变指数是使用流变仪,用 25℃ 下剪切速度 1(1/s) 的粘度 η_1 与剪切速度 10(1/s) 的粘度 η_{10} 之比 (Ti 值 = η_1/η_{10}) 进行定义的。

[0044] 对 (A) 导电性高分子的屈服值没有特别限定,在 25℃ 的 1%~5% 水分散体中、优选在 2%~5% 水分散体中,该屈服值优选为 1Pa~100Pa、更优选为 2Pa~100Pa。通过 (A) 导电性高分子具有上述范围的屈服值,能够在制成油墨用组合物的情况下实现后述的屈服值,故优选。屈服值是指,使用流变仪,在 25℃ 下,使剪切速度在 0.01(1/s)~100(1/s) 的范围变化而测定应力,由 Casson 的近似式 ($\sqrt{\text{应力}} = \sqrt{\text{粘性速度}} \times \sqrt{\text{剪切速度}} + \sqrt{\text{屈服值}}$) 计算出的值。

[0045] 作为 (A) 导电性高分子的制造方法的一例,对式 (I) 表示的聚噻吩与掺杂剂的复合物的水分散体的制造方法进行说明。经过在掺杂剂的存在下使用氧化剂将下式 (II) 表示的 3,4-二烷氧基噻吩在水系溶剂中进行氧化聚合的工序来制造。

[0046]



[0047] (式中, R^3 和 R^4 相互独立地表示氢原子或 C_{1-4} 的烷基,或者在 R^3 与 R^4 发生结合的情况下表示 C_{1-4} 的亚烷基。作为 C_{1-4} 的烷基,没有特别限定,可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。此外, R^3 与 R^4 发生结合的情况下,作为 C_{1-4} 的亚烷基,没有特别限定,可以举出例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1-甲基-1,2-亚乙基、1-乙基-1,2-亚乙基、1-甲基-1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基等。这些之中,优选亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基,更优选 1,2-亚乙基。 C_{1-4} 的烷基和 C_{1-4} 的亚烷基的部分氢可以被取代。)

[0048] 聚噻吩的制造中,通过使用了各种氧化剂的化学聚合法,将单体氧化聚合。化学聚合法简便且可大量生产,因此与现有的电解聚合法相比,为适合于工业制法的方法。

[0049] 作为化学聚合法中使用的氧化剂,没有特别限定,可以举出例如,以磺酸化合物为阴离子、以高价数的过渡金属为阳离子的氧化剂等。作为构成该氧化剂的高价数的过渡金属离子,可以举出 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{4+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{7+} 和 Sn^{4+} 。这些之中,优选 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。作为以过渡金属为阳离子的氧化剂的具体例,可以举出例如 $FeCl_3$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 K_2CrO_7 、过硼酸碱金属盐、高锰酸钾、四氟硼酸铜等。此外,作为以过渡金属为阳离子的氧化剂以外

的氧化剂,可以举出过硫酸碱金属盐、过硫酸铵、 H_2O_2 等。进一步可以举出超价碘反应剂所代表的超价化合物。

[0050] 聚阴离子等掺杂剂的用量相对于 3,4-二烷氧基噻吩 100 重量份优选为 50 重量份~2000 重量份的范围、更优选为 100 重量份~1000 重量份的范围。

[0051] 溶剂为水系溶剂,特别优选为水。也可以将甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇等醇;丙酮、乙腈等水溶性的溶剂添加在水中使用。

[0052] 具有上述粘度的(A)导电性高分子可以通过在与广泛且一般进行的导电性高分子的制造条件相比提高反应温度、降低反应体系的 pH、减慢搅拌速度、降低溶解的氧浓度、提高反应浓度之类的方面控制条件来制造。认为,通过控制这些条件,所得到的导电性高分子发生高分子量化或凝聚,从而能够实现上述的粘度、以及触变指数/屈服值。

[0053] 氧化聚合反应的温度优选为 $0^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$ 、更优选为 $5^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 。小于 $0^{\circ}C$ 时,导电性高分子的聚合反应不会充分进行,有时导电性不充分,超过 $40^{\circ}C$ 时,聚合反应过度进行,具有分散稳定性变差的倾向。

[0054] 聚合时的 pH 优选为 0.1~5.0、更优选为 0.1~3.0。小于 0.1 时,聚合反应过度进行,有时分散稳定性变差,超过 5.0 时,导电性高分子的聚合反应不会充分进行,具有导电性不充分的倾向。

[0055] 聚合时的反应混合液的搅拌速度优选为 100rpm~1000rpm、更优选为 200rpm~500rpm。小于 100rpm 时,聚合反应过度进行,分散稳定性有时变差,超过 1000rpm 时,导电性高分子的聚合反应不会充分进行,具有导电性不充分的倾向。

[0056] 聚合时的反应混合液的反应浓度优选为 1%~10%、更优选为 1%~6%。小于 1% 时,导电性高分子的聚合反应不会充分进行,导电性有时不充分,超过 10% 时,聚合反应过度进行,具有分散稳定性变差的倾向。

[0057] 利用上述的制造方法得到的(A)导电性高分子通过高分子量化或二次凝聚而具有 60nm~10000nm、优选为 70nm~5000nm 的平均粒径。

[0058] 此处,平均粒径是指利用动态光散射法(DLS)测定的平均粒径。

[0059] 本发明中,上述的工序中制造的(A)导电性高分子的水分散体可以不经过浓缩工序就作为配合原料进行使用。

[0060] (A)导电性高分子为经过在单体浓度为 0.5 重量%~2.5 重量%的条件下进行聚合的工序、或者浓缩工序而得到的分散体时,可以使油墨用组合物为高固体成分比例,故优选。

[0061] 在单体浓度为 0.5 重量%~2.5 重量%的条件下进行聚合的工序中,例如在上述式(I)所表示的聚噻吩与掺杂剂的复合物的水分散体的制造方法中,将式(II)所表示的 3,4-二烷氧基噻吩的浓度保持为高于广泛且一般进行的导电性高分子的制造条件下的反应浓度的浓度(0.5 重量%~2.5 重量%)的同时,进行聚合。

[0062] 浓缩工序中,例如,将在一般使用的制造条件下得到的导电性高分子的水分散体在减压条件下于 $20^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ 加热,由此使水蒸发而进行浓缩。浓缩工序中还可以使用 Heraeus 株式会社制造的 Clevisos(注册商标)等市售的分散体。

[0063] 另外,作为其它浓缩工序,也可以进行日本专利第 4095894 号中记载的冷冻干燥,由此得到的固体也能够用于本发明的油墨用组合物中。

[0064] <(B) 粘结剂>

[0065] (B) 粘结剂是为了使本发明的油墨用组合物中的配合物彼此结合、更确实地形成透明导电膜(包含导电性图案)而添加的。作为(B) 粘结剂,没有特别限定,例如优选为选自由聚酯系树脂、聚丙烯酸系树脂、聚氨酯、环氧树脂、丙烯酸类树脂、烷氧基硅烷低聚物以及聚烯烃系树脂组成的组中的至少一种。

[0066] 作为聚酯系树脂,只要是将分子内具有 2 个以上羧基的化合物与具有 2 个以上羟基的化合物缩聚而得到的高分子化合物就没有特别限定,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0067] 作为聚丙烯酸系树脂,可以举出例如聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯等聚丙烯酸酯、聚- α -卤代丙烯酸酯、聚- α -氰基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0068] 作为聚氨酯,只要是使具有异氰酸酯基的化合物与具有羟基的化合物共聚而得到的高分子化合物就没有特别限定,可以举出例如酯-醚系聚氨酯、醚系聚氨酯、聚酯系聚氨酯、碳酸酯系聚氨酯、丙烯酸系聚氨酯等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0069] 作为环氧树脂,可以举出例如双酚 A 型、双酚 F 型、线型酚醛型、作为具有多个苯环的多官能型的四(羟基苯基)乙烷型或三(羟基苯基)甲烷型、联苯型、三酚甲烷型、萘型、邻酚醛清漆型、双环戊二烯型、氨基苯酚型、脂环式等环氧树脂、硅酮环氧树脂等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0070] 作为丙烯酸类树脂,没有特别限定,可以举出例如(甲基)丙烯酸系树脂、乙烯基酯系树脂等。作为这些丙烯酸类树脂,例如为包含具有羧基、酸酐基、磺酸基、磷酸基等酸基的聚合性单体作为构成单体的聚合物即可,可以举出例如具有上述酸基的聚合性单体的均聚或共聚物、具有上述酸基的聚合性单体与共聚性单体的共聚物等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0071] (甲基)丙烯酸系树脂若含有(甲基)丙烯酸系单体作为主要的构成单体(例如 50 摩尔%以上),则可以与共聚性单体聚合,该情况下,(甲基)丙烯酸系单体和共聚性单体之中的至少一者具有酸基即可。作为(甲基)丙烯酸系树脂,可以举出例如具有上述酸基的(甲基)丙烯酸系单体[(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸磺基烷基酯、含磺酸基的(甲基)丙烯酰胺等]或其共聚物;可以具有上述酸基的(甲基)丙烯酸系单体与具有酸基的其它聚合性单体[其他聚合性羧酸、聚合性多元羧酸或酸酐、乙烯基芳香族磺酸等]和/或上述共聚性单体[例如(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯腈、芳香族乙烯基单体等]的共聚物;具有上述酸基的其它聚合物单体与(甲基)丙烯酸系共聚性单体[例如(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯腈等]的共聚物;松香改性聚氨酯丙烯酸酯、特殊改性丙烯酸类树脂、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯乳液等。

[0072] 这些(甲基)丙烯酸系树脂中,优选(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯聚合物(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物等)、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-苯乙烯共聚物(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物等)等。

[0073] 作为烷氧基硅烷低聚物,例如为通过下式(III)表示的烷氧基硅烷的单体之间

发生缩合而形成的高分子量化的烷氧基硅烷,是指在 1 分子内具有 1 个以上硅氧烷键 (Si-O-Si) 的低聚物。对其结构没有特别限定,可以为直链状,也可以为支链状。对重均分子量没有特别限定,优选大于 152 且为 4000 以下。更优选为 500 ~ 2500、进一步优选为 500 ~ 1500。需要说明的是,低聚物的重均分子量为利用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的值。

[0074] SiR_4 (III)

[0075] (式中, R 各自独立地为氢、羟基、碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基、具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的苯基。其中, R 中的至少 1 个是碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基或羟基)

[0076] 烷氧基硅烷低聚物可以通过单独使用由式 (III) 表示的化合物来形成,也可以通过合用 2 种以上来形成。

[0077] 作为聚烯烃系树脂,没有特别限定,可以举出氯化聚丙烯、非氯化聚丙烯、氯化聚乙烯、非氯化聚乙烯等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0078] 由于速干性或与基材的密合性优异,因而 (B) 粘结剂优选具有反应性官能团,并能够溶解或分散于水或醇中。

[0079] 对 (B) 粘结剂的含量没有特别限定,相对于 (A) 导电性高分子的固体成分 100 重量份优选为 0.1 重量份 ~ 1000 重量份、更优选为 5 重量份 ~ 500 重量份。小于 0.1 重量份时,制成透明导电层积体时的强度有时变弱,超过 1000 重量份时,油墨用组合物中的 (A) 导电性高分子的含量相对变少,制成透明导电膜时有时不能确保充分的导电性。

[0080] <(C) 导电性提高剂>

[0081] (C) 导电性提高剂是为了提高通过使用本发明的油墨用组合物所形成的透明导电膜的导电性而添加的。推测,在形成透明导电膜时 (C) 导电性提高剂通过加热而蒸散,此时其会控制 (A) 导电性高分子的取向,从而使透明导电膜的导电性提高。另外,与不使用 (C) 导电性提高剂的情况相比,使用 (C) 导电性提高剂的情况下,在维持表面电阻率的同时可减少 (A) 导电性高分子的混合量,其结果,具有可改善透明性的优点。

[0082] 从确实地确保在透明导电膜的用途中所需的导电性的方面出发, (C) 导电性提高剂优选为选自由以下 (i) ~ (vii) 组成的组中的至少一种化合物。

[0083] (i) 沸点为 60°C 以上且分子内具有至少 1 个酮基的化合物

[0084] (ii) 沸点为 100°C 以上且分子内具有至少 1 个醚基的化合物

[0085] (iii) 沸点为 100°C 以上且分子内具有至少 1 个亚磺酰基的化合物

[0086] (iv) 沸点为 100°C 以上且分子内具有至少 1 个酰胺基的化合物

[0087] (v) 沸点为 50°C 以上且分子内具有至少 1 个羧基的化合物

[0088] (vi) 沸点为 100°C 以上且分子内具有 2 个以上羟基的化合物

[0089] (vii) 沸点为 100°C 以上且分子内具有至少 1 个内酰胺基的化合物

[0090] 作为沸点为 60°C 以上且分子内具有至少 1 个酮基的化合物 (i), 可以举出例如异佛尔酮、碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、 β -丁内酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0091] 作为沸点为 100°C 以上且分子内具有至少 1 个醚基的化合物 (ii), 可以举出例如二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、2-苯氧基乙醇、二噁烷、吗啉、4-丙烯酰吗啉、N-甲基吗啉-N-氧化物、4-乙基吗啉、2-甲氧基咪喃等。这些可以单独使用,也可

以合用两种以上。

[0092] 作为沸点为 100℃ 以上且分子内具有至少 1 个亚磺酰基的化合物 (iii), 可以举出例如二甲基亚砷等。

[0093] 作为沸点为 100℃ 以上且分子内具有至少 1 个酰胺基的化合物 (iv), 可以举出例如 N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰胺、N, N- 二甲基甲酰胺、乙酰胺、N- 乙基乙酰胺、N- 苯基 -N- 丙基乙酰胺、苯甲酰胺等。这些可以单独使用, 也可以合用两种以上。

[0094] 作为沸点为 50℃ 以上且分子内具有至少 1 个羧基的化合物 (v), 可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、十二酸、苯甲酸、对甲基苯甲酸、对氯苯甲酸、对硝基苯甲酸、1- 萘甲酸、2- 萘甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、富马酸等。这些可以单独使用, 也可以合用两种以上。

[0095] 作为沸点为 100℃ 以上且分子内具有 2 个以上羟基的化合物 (vi), 可以举出例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、1, 3- 丙二醇、 β - 硫代二甘醇、三甘醇、三丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、1, 3- 丁二醇、1, 6- 己二醇、新戊二醇、邻苯二酚、环己二醇、环己烷二甲醇、甘油、红藓醇、甘油、异麦芽糖醇 (インマトール)、乳糖醇、麦芽糖醇、甘露醇、山梨糖醇、木糖醇、蔗糖等。这些可以单独使用, 也可以合用两种以上。

[0096] 作为沸点为 100℃ 以上且分子内具有至少 1 个内酰胺基的化合物 (vii), 可以举出例如 N- 甲基吡咯烷酮、 β - 内酰胺、 γ - 内酰胺、 δ - 内酰胺、 ϵ - 己内酰胺、十二内酰胺等。这些可以单独使用, 也可以合用两种以上。

[0097] 若 (C) 导电性提高剂的沸点在特定温度以上, 则通过透明导电膜形成时的加热, (C) 导电性提高剂会慢慢地挥发掉, 可以认为, 在该过程中会将 (A) 导电性高分子的取向控制为对导电性有利的取向, 其结果导电性提高。另一方面, 若 (C) 导电性提高剂的沸点不满足特定温度, 则 (C) 导电性提高剂会急剧地蒸发掉, 因此, 可以认为上述 (A) 导电性高分子的取向得不到充分控制而与导电性的提高无关。

[0098] 此外, 作为 (C) 导电性提高剂, 没有特别限定, 优选具有 $\delta D = 12 \sim 30$ 、 $\delta H = 3 \sim 30$ 、 $\delta P = 5 \sim 30$ 、且 $\delta D + \delta H + \delta P = 35 \sim 70$ 的 SP 值, 更优选具有 $\delta D = 15 \sim 25$ 、 $\delta H = 10 \sim 25$ 、 $\delta P = 10 \sim 25$ 、且 $\delta D + \delta H + \delta P = 35 \sim 70$ 的 SP 值。

[0099] 本说明书中, SP 值是指汉森的溶解参数, 将物质的溶解性以分散项 δD 、极性项 δH 、氢键项 δP 这 3 个参数来表现。可以认为, 通过添加具有上述范围内的 SP 值的 (C) 导电性提高剂, 将 (A) 导电性高分子假溶解, 促进蒸发过程中的排列。另一方面, 具有上述范围外的 SP 值的 (C) 导电性提高剂难以产生与 (A) 导电性高分子的相互作用, 因此, 有时不能得到由控制排列所带来的充分的导电性提高效果。

[0100] 此外, 具有上述范围内的 SP 值的 (C) 导电性提高剂与 (A) 导电性高分子的亲合性高, 因此可提高 (A) 导电性高分子的分散液的稳定性。

[0101] 作为 SP 值为 $\delta D = 12 \sim 30$ 、 $\delta H = 3 \sim 30$ 、 $\delta P = 5 \sim 30$ 、且 $\delta D + \delta H + \delta P = 35 \sim 70$ 的 (C) 导电性提高剂, 没有特别限定, 可以举出例如, 异氰酸酯 ($\delta D = 15.8$ 、 $\delta H = 10.5$ 、 $\delta P = 13.6$)、异硫氰酸甲酯 ($\delta D = 17.3$ 、 $\delta H = 16.2$ 、 $\delta P = 10.1$)、磷酸三甲酯 ($\delta D = 15.7$ 、 $\delta H = 10.5$ 、 $\delta P = 10.2$)、2- 甲基乳腈 ($\delta D = 16.6$ 、 $\delta H = 12.2$ 、 $\delta P = 15.5$)、麻黄素 ($\delta D = 18.0$ 、 $\delta H = 10.7$ 、 $\delta P = 24.1$)、硫脲 ($\delta D = 20.0$ 、 $\delta H = 19.4$ 、 $\delta P = 14.8$)、氨基化氰 ($\delta D = 15.5$ 、 $\delta H = 27.6$ 、 $\delta P = 16.8$)、3- 羟基丙腈 ($\delta D = 17.2$ 、 δH

= 18.8、 $\delta P = 17.6$)、吡啶 ($\delta D = 20.2$ 、 $\delta H = 10.4$ 、 $\delta P = 12.4$) 等。这些可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0102] 另外,作为(C)导电性提高剂,还可以使用上述(i)~(vii)、且具有上述范围内的SP值的物质。

[0103] 对(C)导电性提高剂的含量没有特别限定,相对于(A)导电性高分子的固体成分100重量份优选为5重量份~2000重量份、更优选为10重量份~1500重量份。小于5重量份时,有时不能充分享有由添加(C)导电性提高剂所带来的导电性改善效果。另一方面,超过2000重量份时,本发明的油墨用组合物中的(A)导电性高分子的含量相对变少,制成透明导电膜时有时得不到充分的导电性。

[0104] 本发明的油墨用组合物除了(A)导电性高分子、(B)粘结剂和(C)导电性提高剂以外,也可以在不损害本发明的目的的范围任性地含有其它成分。作为其它成分,可以举出增稠剂、溶剂、交联剂、催化剂、表面活性剂和/或流平剂、水溶性抗氧化剂、金属纳米线、消泡剂、中和剂等。

[0105] <增稠剂>

[0106] 增稠剂是为了调整油墨用组合物的粘度或流变特性而添加的。通过使用增稠剂,(A)导电性高分子的高粘度化中不能达成的油墨用组合物进一步的高粘度化成为可能。

[0107] 作为增稠剂,没有特别限定,可以使用公知的增稠剂,优选使用选自聚丙烯酸系树脂、纤维素醚树脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、羧基乙烯基聚合物以及聚乙烯醇组成的组中的至少一种。作为这样的增稠剂的市售品,可以举出例如CARBOPOL ETD-2623(交联性聚丙烯酸、BF Goodrich公司制造)、GE-167(N-乙烯基乙酰胺与丙烯酸的共聚物、昭和电工公司制造)、Jurymer(聚丙烯酸、日本纯药公司制造)、聚乙烯吡咯烷酮K-90(聚乙烯吡咯烷酮、株式会社日本触媒制造)等。这些可以单独使用,也可以合用2种以上。

[0108] 优选上述化合物作为增稠剂的理由是因为,这些增稠剂与(A)导电性高分子的相容性极其优异,由于相容性优异而能够享有下述效果。

[0109] (1) (A)导电性高分子的分散稳定性优异,因此储藏稳定性优异、

[0110] (2) 雾度降低、透明性提高、

[0111] (3) 对印刷基材的密合性提高、

[0112] (4) 能更高精度地形成微细的导电性图案、

[0113] (5) 混配了(A)导电性高分子和增稠剂的油墨用组合物的耐湿热性提高、以及、

[0114] (6) 基于上述(1)~(5)的理由,适合作为胶印、凹版胶印、或者移印用油墨。

[0115] 在含有增稠剂的情况下,对其含量没有特别限定,相对于(A)导电性高分子的固体成分100重量份优选为0.01重量份~250重量份、更优选为0.1重量份~100重量份。这是因为,若在这些范围使用,可以得到适度的粘度。小于0.01重量份时,有时无法满足所要求的粘度特性,超过250重量份时,产生沉淀物,版被堵塞,具有使雾度上升的倾向。

[0116] <表面活性剂和/或流平剂>

[0117] 通过混配表面活性剂和/或流平剂,能够提高油墨用组合物的润湿性或流平性,通过使用油墨用组合物来形成透明导电膜而能够得到均匀的透明导电膜。需要说明的是,本发明中,一个化合物有时既相当于表面活性剂又相当于流平剂。

[0118] 作为表面活性剂,只要具有流平性提高效果就没有特别限定,作为其具体例,可以

举出例如聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷、聚醚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷、聚醚改性含丙烯酰基聚二甲基硅氧烷、聚酯改性含丙烯酰基聚二甲基硅氧烷、全氟代聚二甲基硅氧烷、全氟聚醚改性聚二甲基硅氧烷、全氟聚酯改性聚二甲基硅氧烷等硅氧烷系化合物；全氟烷基羧酸、全氟烷基聚氧乙烯乙醇等氟系化合物；聚氧乙烯烷基苯基醚、氧化丙烯聚合物、氧化乙烯聚合物等聚醚系化合物；椰子油脂肪酸胺盐、松香等羧酸；蓖麻油硫酸酯类、磷酸酯、烷基醚硫酸盐、山梨聚糖脂肪酸酯、磺酸酯、琥珀酸酯等酯系化合物；烷基芳基磺酸胺盐、磺化琥珀酸二辛酯钠盐等磺酸盐化合物；月桂基磷酸钠等磷酸盐化合物；椰子油脂肪酸乙醇酰胺等酰胺化合物；丙烯酸系化合物等。这些表面活性剂可以单独使用，也可以合用两种以上。

[0119] 这些之中，优选硅氧烷系化合物和氟系化合物、更优选聚醚改性聚二甲基硅氧烷。其理由为，硅氧烷系化合物和氟系化合物与(A)导电性高分子的相容性良好，在制成组合物时分散稳定性优异，可以容易地制成均匀的涂膜。

[0120] 作为表面活性剂，也可以使用市售品，作为其具体例，可以举出例如 BYK-301、BYK-302、BYK-307、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-341、BYK-375、BYK-378、BYK-380N、BYK-340、BYK-DYNWET800(均为毕克化学·日本株式会社制造)、NIKKOL AM-101、NIKKOL AM-301、NIKKOL AM-3130N(均为 Nihon surfactant kogyo 株式会社制造)、Asahi Guard AG-8025、Asahi Guard MA-91(均为明成化学工业株式会社制造)、AMIPOL AS-8(日华化学株式会社制造)、AMOGEN AOL、AMOGEN CB-C、AMOGEN CB-H、AMOGEN LB-C、AMOGEN No. 8、AMOGEN S、AMOGEN S-H(均为第一工业制药株式会社制造)、AMPHITOL 系列(花王株式会社制造)、AMPHOREX 35N、AMPHOREX 50、AMPHOREX 50-SF(均为 Miyoshi Oil&Fat Co., Ltd. 制造)、Plascoat RY-2(互应化学工业株式会社制造)、ENAGICOL C-30B(LION 株式会社制造)、Obazorin 662N、Catinal AOC(均为东邦化学工业株式会社制造)、Ofunon D(Yushiro 化学工业株式会社制造)、CLINK A-27(クリンク A-27)(吉村油化学株式会社制造)、Genagen B 1566(科莱恩(日本)株式会社制造)、CAPSTONE FS-3100(杜邦株式会社制造)等。

[0121] 作为流平剂，没有特别限定，可以举出例如聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷、聚醚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷、聚醚改性含丙烯酰基聚二甲基硅氧烷、聚酯改性含丙烯酰基聚二甲基硅氧烷、全氟代聚二甲基硅氧烷、全氟聚醚改性聚二甲基硅氧烷、全氟聚酯改性聚二甲基硅氧烷等硅氧烷系化合物；全氟烷基羧酸、全氟烷基聚氧乙烯乙醇等氟系化合物；聚氧乙烯烷基苯基醚、氧化丙烯聚合物、氧化乙烯聚合物等聚醚系化合物；椰子油脂肪酸胺盐、松香等羧酸；蓖麻油硫酸酯类、磷酸酯、烷基醚硫酸盐、山梨聚糖脂肪酸酯、磺酸酯、琥珀酸酯等酯系化合物；烷基芳基磺酸胺盐、磺化琥珀酸二辛酯钠盐等磺酸盐化合物；月桂基磷酸钠等磷酸盐化合物；椰子油脂肪酸乙醇酰胺等酰胺化合物；丙烯酸系化合物等。这些流平剂可以单独使用，也可以合用两种以上。这些流平剂中，由于与通用的硅酮制胶布的亲和性优异，因而优选硅氧烷系化合物、氟系化合物、丙烯酸系化合物。

[0122] 作为流平剂，也可以使用市售品，作为其具体例，可以举出例如 BYK-325、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-UV3500、BYK-380N、BYK-381、BYKETOL-AQ、BYKETOL-WS(均为毕克化学·日本株式会社制造)、POLYFLOW WS、POLYFLOW WS-30、POLYFLOW WS-314(均为共荣社化学工业株式会社制造)等。

[0123] < 水溶性抗氧化剂 >

[0124] 通过混配水溶性抗氧化剂,能够提高通过使用油墨用组合物而形成的透明电极的耐热性、耐湿热性。

[0125] 作为水溶性抗氧化剂,没有特别限定,可以举出还原性的水溶性抗氧化剂、非还原性的水溶性抗氧化剂等。

[0126] 作为还原性的水溶性抗氧化剂,可以举出例如 L- 抗坏血酸、L- 抗坏血酸钠、L- 抗坏血酸钾、D(-)- 异抗坏血酸(异抗坏血酸)、异抗坏血酸钠、异抗坏血酸钾等具有被 2 个羟基取代的内酯环的化合物;麦芽糖、乳糖、纤维素二糖、木糖、阿拉伯糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖等单糖类或二糖类(其中不包括蔗糖);儿茶素、芦丁、杨梅素、槲皮素,山奈酚、SANMELIN(注册商标)Y-AF 等类黄酮;姜黄素、迷迭香酸、绿原酸、对苯二酚、3,4,5- 三羟基苯甲酸、丹宁酸等具有 2 个以上酚羟基的化合物;半胱氨酸、谷胱甘肽、季戊四醇四(3- 巯基丁酸酯)等具有巯基的化合物等。

[0127] 作为非还原性的水溶性抗氧化剂,可以举出例如苯基咪唑磺酸、苯基三唑磺酸、2- 羟基嘧啶、水杨酸苯酯、2- 羟基-4- 甲氧基二苯甲酮-5- 磺酸钠等将导致氧化劣化的紫外线进行吸收的化合物。

[0128] 这些水溶性抗氧化剂可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0129] 这些之中,优选具有被 2 个羟基取代的内酯环的化合物或具有 2 个以上酚羟基的化合物,更优选 L- 抗坏血酸、D(-)- 异抗坏血酸、或者 SANMELIN(注册商标)Y-AF、丹宁酸。

[0130] 本发明的油墨用组合物含有水溶性抗氧化剂的情况下,对其含量没有特别限定,相对于(A)导电性高分子的固体成分 100 重量份优选为 0.001 重量份~ 500 重量份、更优选为 0.01 重量份~ 250 重量份、进一步优选为 0.05 重量份~ 100 重量份。

[0131] 水溶性抗氧化剂的含量小于 0.001 重量份时,有时不能充分提高通过使用油墨用组合物而形成的透明电极的耐热性和耐湿热性,另一方面,超过 500 重量份时,使用油墨用组合物所形成的透明电极中的(A)导电性高分子的存在比例变少,有时不能充分确保透明电极的导电性。

[0132] < 金属纳米线 >

[0133] 通过混配金属纳米线,能够提高将本发明的油墨用组合物制成透明导电膜时的导电性。

[0134] 作为金属纳米线,可以举出由金属单质或含金属化合物构成的金属纳米线。

[0135] 作为金属单质,没有特别限定,可以举出例如银、铜、银、铁、钴、镍、锌、钨、铈、钪、镉、钨、铋、铂等,作为含金属化合物,没有特别限定,可以举出例如含有这些金属的化合物。这些金属纳米线可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0136] 金属纳米线优选为选自由银纳米线、铜纳米线和金纳米线组成的组中的至少一种。其理由是因为,与其它金属纳米线相比,自由电子浓度高、导电性高。

[0137] 对金属纳米线的直径没有特别限定,优选为 1nm ~ 1000nm、更优选为 1nm ~ 100nm。金属纳米线的直径小于 1nm 时,有时线本身容易被切断,超过 1000nm 时,有时涂布膜的雾度值变高。

[0138] 对金属纳米线的长度没有特别限定,优选为 1 μ m ~ 1000 μ m、更优选为 1 μ m ~ 100 μ m。金属纳米线的长度小于 1 μ m 时,有时会导致涂布膜的导电性的降低,超过 1000 μ m

时,有时金属纳米线分散体的稳定性变差。

[0139] 对金属纳米线的长径比没有特别限定,优选为 50 ~ 10000、更优选为 70 ~ 7000。

[0140] 这是因为,金属纳米线的长径比小于 50 时,会导致涂布膜的导电性降低,超过 10000 时,会导致金属纳米线分散体的稳定性变差。

[0141] 需要说明的是,本发明中,长径比表示金属纳米线的长度与直径之比。

[0142] < 中和剂 >

[0143] 本发明的油墨用组合物由于含有 (A) 导电性高分子而为酸性,但也可以使用中和剂而使其为中性。这是因为,通过使油墨用组合物的液性为中性,可以防止印刷机或版生锈。作为中和剂,可以使用碱性化合物,没有特别限定,可以举出例如碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐、氨等铵化合物、胺类等。

[0144] 本发明的油墨用组合物可以在 (A) 导电性高分子、(B) 粘结剂和 (C) 导电性提高剂的基础上根据需要进一步混合其它任意成分而进行制作。制作后的油墨用组合物可以在用具有适当孔径的过滤器过滤后再使用。其理由是因为,可以去除在制造高固体成分比例的导电性聚合物的过程中产生的凝聚物,可得到透明性高的透明导电膜。

[0145] 对于本发明的油墨用组合物,在 25℃ 的粘度为 5dPa·s ~ 500dPa·s。粘度小于 5dPa·s 时,流动性变得过高,无法停留于胶布或衬垫上,转印率变差,而且画线·文字有时会发生涂抹。另一方面,超过 500dPa·s 时,处理性有时变差。

[0146] 油墨用组合物在 25℃ 的粘度优选为 10dPa·s ~ 400dPa·s、更优选为 15dPa·s ~ 300dPa·s。

[0147] 需要说明的是,粘度的测定条件如上所述。

[0148] 对于本发明的油墨用组合物,固体成分比例为 10 重量% ~ 80 重量%。固体成分比例小于 10 重量%时,干燥膜厚变薄,因而无法得到充分的导电性,而且溶剂的含有比例变得过多,其结果,有时难以调整为适于印刷的流变特性。另一方面,超过 80 重量%时,油墨用组合物的分散性降低,有时会发生雾度的上升或膜粗糙。

[0149] 由于可显示出稳定的印刷性,因而油墨用组合物的固体成分比例优选为 15 重量% ~ 70 重量%、更优选为 20 重量% ~ 70 重量%、进一步优选为 20 重量% ~ 60 重量%。

[0150] 本发明的油墨用组合物中,对表面张力没有特别限定,由于润湿性良好,因而表面张力优选为 50mN/m 以下、更优选为 48mN/m 以下、进一步优选为 45mN/m 以下。对表面张力的下限没有特别限定,例如为 20mN/m。

[0151] 表面张力可以利用全自动表面张力计(协和界面科学株式会社制造, CBVP-Z) 进行测定。

[0152] 对于本发明的油墨用组合物,以湿膜厚 15 μm 进行了涂布时的表面电阻率为 2000 Ω/□ 以下。表面电阻率超过 2000 Ω/□ 时,作为触控面板或静电电容开关的透明电极有时无法确保充分的导电性。表面电阻率优选为 1500 Ω/□ 以下、更优选为 1200 Ω/□ 以下。需要说明的是,表面电阻率越小越好,因而对其下限没有特别限定,例如为 0.1 Ω/□。

[0153] 表面电阻率可以使用电阻率计进行测定。

[0154] 对于本发明的油墨用组合物,以湿膜厚 15 μm 进行了涂布时的全光线透过率为 70% 以上。全光线透过率小于 70% 时,制成透明电极时的透明性有时不充分。全光线透过率优选为 75% 以上、更优选为 80% 以上。

[0155] 对本发明的油墨用组合物的以湿膜厚 15 μm 涂布时的雾度没有特别限定。

[0156] 本发明的油墨用组合物中,对在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的触变指数 (Ti) 没有特别限定,优选为 0.5 ~ 20、更优选为 1 ~ 15。小于 0.5 时,由于液体垂挂而容易引起画线·文字的涂抹,难以在印刷油墨这样的用途中使用。超过 20 时,产生流平不良,在印刷油墨的用途中使用,印刷图案表面容易产生凹凸,故不优选。

[0157] 需要说明的是,触变指数的测定条件如上所述。

[0158] 本发明的油墨用组合物中,对在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的屈服值没有特别限定,优选为 5Pa ~ 1000Pa、更优选为 10Pa ~ 500Pa。小于 5Pa 时,静置时也表现出流动性,无法停留于版上,因此无法印刷。另一方面,超过 1000Pa 时,即使施力也不表现出流动性,因此无法印刷。

[0159] 需要说明的是,屈服值的测定条件如上所述。

[0160] 本发明的油墨用组合物适合用于胶印、凹版胶印、移印等印刷方法中。这些印刷方法由于不需要复杂的工序,因而能够低成本且简便地图案化。另外,所得到的涂膜的外观良好且透明性也优异。

[0161] 本发明的油墨用组合物具有高的固体成分比例,因而即使是利用涂布膜厚受到限制的方法的印刷,也可以增加透明导电膜的干燥膜厚,因而优选用于胶印中,更优选用于凹版胶印或移印中。

[0162] << 透明电极 >>

[0163] 接着,对本发明的透明电极进行说明。

[0164] 本发明的透明电极是使用本发明的油墨用组合物得到的透明电极,其由通过在基材上印刷本发明的油墨用组合物而在基材上形成了透明导电膜的透明导电层积体构成。

[0165] 作为基材,优选透明基材。作为透明基材的材质,只要为透明的就没有特别限定,可以举出例如玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、改性聚酯等聚酯系树脂、聚乙烯 (PE) 树脂、聚丙烯 (PP) 树脂、聚苯乙烯树脂、环状烯烃系树脂等聚烯烃类树脂、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯等乙烯基系树脂、聚醚醚酮 (PEEK) 树脂、聚砜 (PSF) 树脂、聚醚砜 (PES) 树脂、聚碳酸酯 (PC) 树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、三乙酰纤维素 (TAC) 树脂等。

[0166] 对透明基材的厚度没有特别限定,优选为 10 μm ~ 10000 μm 、更优选为 25 μm ~ 5000 μm 。另外,对透明基材的全光线透过率没有特别限定,优选为 60% 以上、更优选为 80% 以上。

[0167] 本发明的透明电极经过将本发明的油墨用组合物印刷于基材上的工序而制造。具体来说,例如,可以通过后述的 (I) 基于印刷的涂布工序和 (II) 形成工序而得到。通过印刷,能够进行图案化,能够具备非导电部分和导电部分并将导电部分形成导体图案。

[0168] 在 (I) 基于印刷的涂布工序中,可以将本发明的油墨用组合物直接涂布于基材上,也可以涂布于预先形成于基材上的底涂层上,优选利用胶印、凹版胶印、丝网印刷、移印等印刷方法涂布于基材上。进一步,可以根据需要在对基材表面预先实施了表面处理后进行 (I) 基于印刷的涂布工序。作为表面处理,可以举出例如电晕处理、等离子体处理、ITRO 处理、火焰处理等。

[0169] (II) 形成工序中,将涂布于基材上的本发明的油墨用组合物在 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度进行加热处理,从而在基材的至少一面形成透明导电膜。对加热处理没有特别限定,通过公

知方法进行即可,例如利用鼓风烘箱、红外线烘箱、真空烘箱等进行即可。需要说明的是,(I) 基于印刷的涂布工序中使用的油墨用组合含有溶剂的情况下,溶剂通过加热处理而被除去。

[0170] 加热处理在 150℃ 以下的温度条件进行。加热处理的温度超过 150℃ 时,所能使用的基材的种类受限,例如,不能使用 PET 膜、聚碳酸酯膜、丙烯酸膜等一般用于透明电极膜的基材。本发明中,即使是在 150℃ 以下的温度条件下的加热处理,也具有可得到具有充分透明性和导电性的透明导电层积体的优点。加热处理的温度优选为 50℃~140℃、更优选为 60℃~130℃。对加热处理的处理时间没有特别限定,优选为 0.1 分钟~60 分钟、更优选为 0.5 分钟~30 分钟。

[0171] 作为本发明的透明电极的用途,只要是要求透明性和导电性的用途就没有特别限定,可以举出例如液晶、等离子体、场发射等各种显示器方式的电视机、移动电话等各种电子设备的触控面板或触控传感器、显示元件中的透明电极、太阳能电池、电磁波屏蔽材料、电子纸、电致发光调光元件等中的透明电极等用途。这些用途之中,优选用于静电电容触控面板或静电电容开关、静电电容触控传感器的用途。其理由是因为,利用本发明的油墨用组合得到的涂膜所显示的透明性和导电性的平衡适合于触控面板或静电电容开关等用途。

[0172] 实施例

[0173] 以下举出实施例说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。以下,只要没有特别注明,“份”或“%”就分别是指“重量份”或“重量%”。

[0174] 1. 使用原料

[0175] 在下述的实施例和比较例中,使用以下的原料。

[0176] (A) 导电性高分子

[0177] 包含聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)的水分散液(Heraeus 株式会社制造 Clevios PH1000、固体成分 1.1%)

[0178] PEDOT/PSS 颗粒(Agfa 株式会社制造、Orgacon DRY、固体成分 100%)

[0179] (B) 粘结剂

[0180] 聚氨酯粘结剂(DIC 株式会社制造、HYDRAN APX101H、固体成分 45%)

[0181] 聚氨酯粘结剂(DIC 株式会社制造、HYDRAN WLS-202、固体成分 35%)

[0182] 聚酯粘结剂(Nagase chemteX 株式会社制造、Gabusen ES-210、固体成分 25%)

[0183] 甲基硅酸盐低聚物(メチルシリケートオリゴマー)(三菱化学株式会社制造、MS-51)

[0184] (C) 导电性提高剂

[0185] 2-甲氧基咪喃(Nacalai Tesque 株式会社制造、试剂)

[0186] 3-羟基丙腈(东京化成工业株式会社制造、 $\delta D = 17.2$ 、 $\delta H = 18.8$ 、 $\delta P = 17.6$)

[0187] 增稠剂

[0188] 聚丙烯酸(东亚合成株式会社制造、Junlon PW-160、固体成分 100%)

[0189] 表面活性剂/流平剂

[0190] 聚醚改性聚二甲基硅氧烷(毕克化学·日本株式会社制造、BYK-348、不挥发成分 >96%)

[0191] 氟系表面活性剂(杜邦株式会社制造、CAPSTONE FS-3100、不挥发成分 100%)

[0192] 椰子油脂肪酰胺丙基甜菜碱（第一工业制药株式会社制造、AMOGEN CB-H、不挥发成分 29%）

[0193] 金属纳米线

[0194] 银纳米线（星光 PMC 株式会社制造、T-YP808、长径比 230、固体成分 1.0%）

[0195] 中和剂

[0196] 氨水（和光纯药工业株式会社制造、10%氨水）

[0197] 水溶性抗氧化剂

[0198] 丹宁酸（和光纯药工业株式会社制造）

[0199] L-抗坏血酸（和光纯药工业株式会社制造）

[0200] 2. (A) 导电性高分子的制造

[0201] （制造例 1）PEDOT/PSS 浓缩物 1 的制造

[0202] 将包含聚（3,4-亚乙基二氧噻吩）聚苯乙烯磺酸（PEDOT/PSS）的水分散液（Heraeus 株式会社制造、Clevios PH1000、固体成分比例 1.1%）在减压条件下于 35℃加热 120 分钟，由此制备固体成分为 4% 的高固体成分 PEDOT/PSS。

[0203] （制造例 2）PEDOT/PSS 浓缩物 2 的制造

[0204] 将包含聚（3,4-亚乙基二氧噻吩）聚苯乙烯磺酸（PEDOT/PSS）的水分散液（Heraeus 株式会社制造、Clevios PH1000、固体成分比例 1.1%）在减压条件下于 35℃加热 240 分钟，由此制备固体成分为 10% 的高固体成分 PEDOT/PSS。

[0205] （制造例 3）PEDOT/PSS 聚合物的制造

[0206] 在装备有搅拌器和氮入口的 10L 反应容器中加入 1400g 的离子交换水、492g 的 12.8 重量% 聚苯乙烯磺酸（PSS）（ $M_w = 56000$ ）水溶液，一边吹入氮气一边保持于 25℃并搅拌 1 小时。此时的溶液中的温度为 25℃、氧浓度为 0.5mg/L、pH 为 0.8、搅拌速度为 300rpm [氧浓度是采用了利用 InPro 6000 系列 O_2 传感器的 Knick Process Unit 730₂（Mettler Toledo 株式会社制造）而测定的]。接着，加入 25.4g（179 毫摩尔）的 3,4-亚乙基二氧噻吩（EDOT）（单体浓度为 1.0 重量%）、0.45g 的 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 、450g 的 10.9 重量% $H_2S_2O_8$ 水溶液，使聚合反应开始。在 25℃反应 12 小时后，进一步加入 30g 的 $Na_2S_2O_8$ 。在 12 小时的追加反应时间后，使用离子交换树脂 LewatitS100H、LewatitMP62 进行处理，从而得到 2200g 深蓝色的高粘度 PEDOT/PSS（固体成分 5.0%）。

[0207] 3. 评价方法

[0208] 下述实施例和比较例中的测定・评价利用以下的方法进行。

[0209] 固体成分比例

[0210] 测量各实施例和比较例中得到的油墨用组合物的重量、和利用鼓风烘箱将油墨用组合物在 120℃加热并干燥 2 小时后的重量，基于下式计算出固体成分比例。

[0211] 固体成分比例（%）= 干燥后的油墨用组合物的重量 / 干燥前的油墨用组合物的重量

[0212] 粘度

[0213] 放入恒温槽中保持在 25℃，利用 B 型粘度计测定粘度。

[0214] 表面张力

[0215] 通过 Wilhelmy 法，利用全自动表面张力计（协和界面科学株式会社制造、CBVP-Z）

测定了油墨用组合物在 25℃ 的表面张力。

[0216] 分散性

[0217] 将刚制造后的油墨用组合物放入恒温槽中保持在 25℃, 目视观察静置 1 小时后的油墨用组合物的液体状态, 基于下述基准进行评价。

[0218] ○: 未观察到沉淀物。

[0219] △: 略微观测到沉淀物。

[0220] ×: 观察到沉淀物。

[0221] 凹版胶印性

[0222] 使用各实施例和比较例中得到的油墨用组合物, 通过移印机 (MINO GROUP CO., LTD. 制造、MGO-F1010) 进行了印刷。描绘 L/S = 30um/30um 的多条平行线图案, 通过目视确认了图案再现性。

[0223] (图案再现性)

[0224] ○: 在全部平行线图案中, 不存在缺陷而被描绘。

[0225] ×: 存在具有缺陷的平行线图案。

[0226] (凹陷 (ハジキ) 和褶皱 (ヨレ))

[0227] ○: 平行线图案没有凹凸, 没有偏离。

[0228] ×: 平行线图案有凹凸, 存在偏离或褶皱。

[0229] 移印性

[0230] 使用各实施例和比较例中得到的油墨用组合物, 通过移印机 (MINO GROUP CO., LTD. 制造、TURBO-90) 进行了印刷。作为印刷用的原版, 使用以 15 μm 的深度蚀刻了宽 15mm × 长 35mm 的长方形图案的金属版。关于印刷物的图案的再现性以及凹陷和褶皱, 利用移印机反复进行 20 次连续印刷并通过目视观察, 基于以下基准进行评价。

[0231] (图案再现性)

[0232] ○: 在全部印刷物中, 无缺陷地描绘了长方形图案。

[0233] ×: 存在描绘了有缺陷的长方形图案的印刷物。

[0234] (凹陷和褶皱)

[0235] ○: 长方形图案如镜面般光滑、且均匀。

[0236] ×: 长方形图案的表面凹凸、且不均匀。

[0237] 表面电阻率 (SR)

[0238] 使用电阻率计 (三菱化学株式会社制造、低电阻率仪 GP MCP-T600) 进行测定。

[0239] 全光线透过率 (Tt) / 雾度

[0240] 根据 JIS K 7150, 使用 SUGA TEST INSTRUMENTS 株式会社制造的雾度计算机 HGM-2B 进行测定。

[0241] 耐热性

[0242] 对于涂膜, 根据上述表面电阻率的测定方法测定了初期的表面电阻率和在 80℃ 保存 240 小时后的表面电阻率, 计算出保存后的表面电阻率上升倍率 (保存后的表面电阻率 / 初期的表面电阻率), 按照下述 2 个阶段进行评价。

[0243] ○: 表面电阻率上升倍率小于 1.5

[0244] △: 表面电阻率上升倍率为 1.5 以上且小于 2.0

[0245] (实施例 1 ~ 14、比较例 1、2)

[0246] 按照下述表 1 所示的重量比将各成分混合,使用滤纸 (Seitz 社制造、T5500) 进行过滤器过滤,由此制备油墨用组合物。对于所得到的油墨用组合物,根据上述方法评价固体成分比例、粘度、表面张力、分散性、凹版胶印性、移印性。另外,利用刮条涂布机将所得到的油墨用组合物涂布至聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 (东丽株式会社制造、Lumirror T-60) 上,使湿膜厚为 15 μm ,在 120°C 加热干燥 10 分钟,得到涂膜。对于所得到的涂膜,利用上述方法评价了表面电阻率、全光线透过率、雾度、耐热性。将结果示于表 1。

[0247]

【表 1】

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 1	比较例 2
	29	29	—	—	—	30	29	29	—	—	—	30	29	29	—	—
	—	—	30	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
(A)导电性高分子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	90
(B)粘结剂	63	—	—	80	—	—	63	63	—	80	—	—	63	—	—	—
	—	—	63	—	—	—	—	—	63	—	—	—	—	—	—	—
	—	120	—	—	120	—	—	—	—	—	120	—	—	—	10	10
	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
油墨用组合物的组成	4	—	6	—	4	4	4	4	6	—	4	4	4	4	4	—
(C)导电性提高剂	—	4	—	4	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	4
增稠剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
	4	—	7	8	4	8	4	4	7	8	4	8	—	—	2	—
表面活性剂/流平剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	—
溶剂	—	2	20	—	10	—	—	—	20	—	10	—	—	—	—	20
金属纳米线中和剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	0.3	—	0.3	—	—	—	0.3	—	0.3	—	—	—	—
水性硅烷氧化剂	—	—	—	—	—	—	1	—	3	1.5	4	1.2	1	1	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
固体成分比例(重量%)	33	20	21	37	26	48	34	34	23	38	29	49	34	31	5	3
粘度(dPa·s)	30	15	20	30	15	400	35	32	24	34	18	41.5	35	30	2	10
表面张力(mN/m)	30	35	30	40	35	28	31	31	30	40	35	29	33	31	55	60
分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
凹版胶印性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
移印性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面电阻率(Ω/□)	500	700	400	800	500	900	500	500	400	800	500	900	500	500	3000	5000
全光线透过率(%)	81	85	84	81	83	86	81	81	84	81	83	86	81	81	90	89
雾度(%)	5	4	5	4	6	5	6	5	6	5	7	6	6	10	3	5
耐热性	△	△	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

[0248] (考察)

[0249] 由表 1 可知,与固体成分比例低的现有油墨用组合物相比,具有高固体成分比例

的本发明的油墨用组合物的凹版胶印性和移印性优异,可以抑制表面电阻率的上升。另外可知,本发明的油墨用组合物虽然具有高的固体成分比例,但分散性也优异,进而可知,涂膜的全光线透过率和雾度也优异,可以适合在作为用于形成透明电极的油墨用组合物的用途中使用。