



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0101688  
 (43) 공개일자 2012년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 75/04* (2006.01) *C08J 3/02* (2006.01)  
*C08J 3/20* (2006.01) *C08G 18/06* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7016234  
 (22) 출원일자(국제) 2010년11월19일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년06월22일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/057345  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/063185  
 국제공개일자 2011년05월26일  
 (30) 우선권주장  
 61/263,632 2009년11월23일 미국(US)

(71) 출원인  
**이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니**  
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
 마아캣트 스트리트 1007  
 (72) 발명자  
**리, 샤오칭**  
 미국 19711 텔라웨어주 뉴어크 이스트 페리윙클  
 레인 23  
**버지, 찰스, 티.**  
 미국 19807 텔라웨어주 그린빌 프레지덴탈 드라이  
 브 246-비  
 (74) 대리인  
**김영, 양영준, 양영환**

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 분산제를 기재로 하는 가교-결합된 안료 분산물**

**(57) 요약**

본 발명은착색제 및 폴리우레탄 분산제를 포함하는 수성 분산물을 제공하며, 상기 폴리우레탄 분산제는 가교-결합성 잔기를 갖는 중합체로 구성되며, 여기서, 가교-결합성 잔기는 가교-결합제와 가교-결합된다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

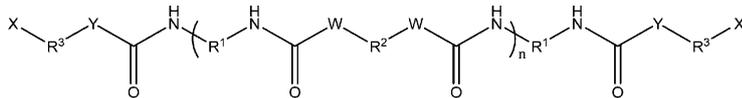
착색제 및 폴리우레탄 분산제를 포함하는 수성 안료 분산물로서, 상기 폴리우레탄 분산제는

(a) 수 분산 잔기, 및

(b) 가교-결합제와 가교-결합된 가교-결합성 잔기 - 여기서, 상기 가교-결합성 잔기는 중합체 골격에 펜던트되어 있고 중합체 쇄에 말단화되어 있음 -를 갖는 중합체로 구성되며;

여기서, 폴리우레탄 분산제는 적어도 하나의 화학식 I의 구조식의 화합물을 포함하는 수성 안료 분산물:

[화학식 I]



[상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 OH, SH, COOH 또는  $NHR^4$ 이고;

각각의 Y는 독립적으로 O, S 또는  $NR^4$ 이고;

각각의 W는 N, O 또는 S이고;

각각의  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_3-C_{20}$  치환된 알킬,  $C_6-C_{40}$  아릴 또는  $C_9-C_{40}$  치환된 아릴이고;

$R^2$ 는 2작용성 아이소시아네이트 반응물  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$ 으로 구성되고, 여기서, 적어도 하나의  $Z^1$ , 적어도 하나의  $Z^2$  및 적어도 하나의  $Z^3$ 이 존재하고;

각각의  $R^3$ 은 독립적으로  $C_1-C_{20}$  알킬 또는  $C_3-C_{20}$  치환된 알킬이고;

각각의  $R^4$ 는 독립적으로  $-R^3-X$ , H,  $C_1-C_{20}$  알킬 또는  $C_3-C_{20}$  치환된 알킬이고;

n은 2 내지 30의 정수이고;

$Z^1$ 은 수 분산 잔기로 치환된 2작용성 아이소시아네이트 반응물이고;

$Z^2$ 는 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 2작용성 아이소시아네이트 반응물이고;

$Z^3$ 은 MW가 3000 미만인 폴리올임].

**청구항 2**

제1항에 있어서, 가교-결합제는 에폭시드, 아이소시아네이트, 카보다이이미드, N-메틸올, 옥사졸린, 실란, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원인 안료 분산물.

**청구항 3**

제2항에 있어서,  $Z^1$ 은 수 분산 잔기로 치환된 폴리올인 안료 분산물.

**청구항 4**

제3항에 있어서,  $Z^2$ 는 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 폴리올인 안료 분산물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 수 분산 잔기는 하나 이상의 카복실 기로 구성된 것인 안료 분산물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 가교-결합성 잔기는 하나 이상의 카복실기로 구성된 것인 안료 분산물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, Y는 NR<sup>4</sup>인 안료 분산물.

**청구항 8**

제2항에 있어서, X는 OH인 안료 분산물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, Z<sup>1</sup>은 수 분산 잔기로 치환된 폴리올인 안료 분산물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, Z<sup>2</sup>는 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 폴리올인 안료 분산물.

**청구항 11**

제2항에 있어서, X는 NHR<sup>4</sup>인 안료 분산물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, Z<sup>1</sup>은 수 분산 잔기로 치환된 폴리올인 안료 분산물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, Z<sup>2</sup>는 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 폴리올인 안료 분산물.

**청구항 14**

제2항에 있어서, Y는 NR<sup>4</sup>인 안료 분산물.

**청구항 15**

제2항에 있어서, R<sup>4</sup>는 -R<sup>3</sup>X인 안료 분산물.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 각각의 W는 0인 안료 분산물.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 각각의 W는 N인 안료 분산물.

**청구항 18**

제2항에 있어서, 가교-결합성 잔기 대 가교-결합체의 몰 비는 15:1 내지 1:1.5인 안료 분산물.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 가교-결합성 잔기 대 가교-결합체의 몰 비는 9:1 내지 1:1.1인 안료 분산물.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 가교-결합성 잔기 대 가교-결합체의 몰 비는 8:1 내지 1:1인 안료 분산물.

**명세서**

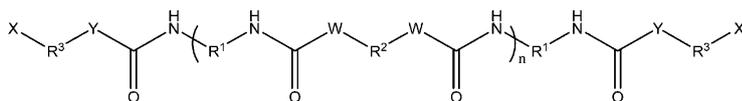
**배경기술**

- [0001] 본 출원은 2009년 11월 23일자로 출원된 미국 가출원 일련번호 제 61/263632호로부터 35 U.S.C. § 119 하에 우선권을 주장한다.
- [0002] 본 명세서는 착색제, 및 가교-결합성 잔기를 함유하는 폴리우레탄 분산제의 신규한 수성 분산물, 안정한 수성 착색제 분산물을 생성하는 가교-결합된 폴리우레탄 분산제, 이의 제조 방법 및 잉크-젯 잉크에서의 이의 용도에 관한 것이다.
- [0003] 안료 입자의 수성 분산물은 잉크-젯 인쇄에서 널리 사용된다. 안료는 전형적으로 수성 비히클 중에 용해되지 않기 때문에, 수성 비히클 중의 안료의 안정한 분산물을 생성하기 위해서 종종 분산화제, 예컨대 중합체성 분산제 또는 계면활성제를 사용하는 것이 필요하다. 그러나, 안료는 액체 비히클 중에 분산되어 있기 때문에, 잉크가 저장되거나 또는 잉크가 사용될 때 예컨대 인쇄될 때 안료 입자가 덩어리지거나 뭉치는 경향이 있다.
- [0004] 본 기술 분야에서는 안료 분산물의 안정성을 개선시키는 것에 관한 노력이 존재한다. 지금까지 분산물 안정성을 개선시키려는 노력에는 분산물을 제조하는데 사용되는 방법에서의 개선, 신규한 분산제의 개발, 및 분산제와 안료 입자 간의 상호 작용의 연구 및 분산제와 수성 비히클 간의 상호 작용의 연구가 포함된다. 분산물 안정성을 개선시키려는 다수의 노력이 일반적인 응용분야에서 사용되지만, 이 노력 중 일부는 특정 응용분야에서는 유용성이 없다. 예를 들어, 잉크-젯 인쇄 응용분야에서 사용되는 안료 분산물은 매우 독특하고 요구사항이 많은 요건을 갖는다. 안료 분산물을 포함하는 잉크 성분이 저장 동안뿐만 아니라 반복적인 제팅(jetting) 사이클에서도 안정하게 유지되는 것이 중요하다. 안료 분산물은 양호한 지속성, 양호한 문지름-견뢰도(rub-fastness), 습윤-견뢰도 및 형광판 견뢰도를 제공하는 것이 또한 바람직하다.
- [0005] 잉크-젯 응용분야를 위해서 매우 안정하고 고품질이며 상이한 특성의 잉크에 대한 필요성이 존재한다. 중합체성 분산제에서의 개선은 잉크-젯 잉크를 개선시키는데 상당히 기여하지만, 현행의 분산제는 여전히 잉크-젯 응용분야에 요구되는 필수적인 안정성, 지속성, 광학 밀도 및 색도를 갖는 잉크를 제공하지 않는다. 본 발명은 중합체 골격에 펜던트되어 있고 중합체 쇄에 말단화되어 있는 가교-결합성 잔기, 및 이러한 잔기와 가교-결합제의 가교-결합을 갖는 폴리우레탄 분산제를 기재로 하는 가교-결합된 안료 분산물을 제공함으로써 이러한 필요성을 충족시킨다.

**발명의 내용**

- [0006] 본 발명의 일 실시양태는 착색제 및 폴리우레탄 분산제를 포함하는 수성 안료 분산물을 제공하며, 여기서, 상기 폴리우레탄 분산제는
- [0007] (a) 수 분산 잔기, 및
- [0008] (b) 가교-결합제와 가교-결합된 가교-결합성 잔기 - 여기서, 상기 가교-결합 잔기는 중합체 골격에 펜던트되어 있고 중합체 쇄에 말단화되어 있음 -를 갖는 중합체로 구성되며; 여기서, 폴리우레탄 분산제는 적어도 하나의 화학식 I의 구조식의 화합물을 포함한다:

[0009] [화학식 I]



- [0010]
- [0011] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 OH, SH, COOH 또는 NHR<sup>4</sup>이고;
- [0012] 각각의 Y는 독립적으로 O, S 또는 NR<sup>4</sup>이고;
- [0013] 각각의 W는 N, O 또는 S이고;
- [0014] 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 치환된 알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 아릴 또는 C<sub>9</sub>-C<sub>40</sub> 치환된 아릴이고;

- [0015]  $R^2$ 는 2작용성 아이소시아네이트 반응물  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$ 으로 구성되고, 여기서, 적어도 하나의  $Z^1$ , 적어도 하나의  $Z^2$  및 적어도 하나의  $Z^3$ 이 존재하고;
- [0016] 각각의  $R^3$ 은 독립적으로  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 또는  $C_3$ - $C_{20}$  치환된 알킬이고;
- [0017] 각각의  $R^4$ 는 독립적으로  $-R^3-X$ , H,  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 또는  $C_3$ - $C_{20}$  치환된 알킬이고;
- [0018] n은 2 내지 30의 정수이고;
- [0019]  $Z^1$ 은 수 분산 잔기로 치환된 2작용성 아이소시아네이트 반응물이고;
- [0020]  $Z^2$ 는 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 2작용성 아이소시아네이트 반응물이고;
- [0021]  $Z^3$ 은 MW가 3000 미만인 폴리올이다.
- [0022] 다른 실시양태는 가교-결합제가 에폭시드, 아이소시아네이트, 카보다이미드, N-메틸올, 옥사졸린, 실란, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것 또는 구성원인 것을 제공한다.
- [0023] 다른 실시양태는  $Z^1$ 이 수 분산 잔기로 치환된 폴리올인 것을 제공한다.
- [0024] 다른 실시양태  $Z^2$ 가 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 폴리올인 것을 제공한다.
- [0025] 다른 실시양태는 수 분산 잔기가 하나 이상의 카복실 기로 구성된 것을 제공한다.
- [0026] 다른 실시양태는 가교-결합성 잔기가 하나 이상의 카복실 기로 구성된 것을 제공한다.
- [0027] 다른 실시양태는 Y가  $NR^4$ 인 것을 제공한다.
- [0028] 다른 실시양태는 X가 OH인 것을 제공한다.
- [0029] 다른 실시양태는 X가  $NHR^4$ 인 것을 제공한다.
- [0030] 다른 실시양태는  $R^4$ 가  $-R^3-X$ 인 것을 제공한다.
- [0031] 다른 실시양태는 각각의 W가 0인 것을 제공한다.
- [0032] 다른 실시양태는 각각의 W가 N인 것을 제공한다.
- [0033] 다른 실시양태는 가교-결합성 잔기 대 가교-결합제의 몰 비가 15:1 내지 1:1.5인 것을 제공한다.
- [0034] 다른 실시양태는 가교-결합성 잔기 대 가교-결합제의 몰 비가 9:1 내지 1:1.1인 것을 제공한다.
- [0035] 다른 실시양태는 가교-결합성 잔기 대 가교-결합제의 몰 비가 8:1 내지 1:1인 것을 제공한다.
- [0036] 또 다른 실시양태는 잉크 비히클 및 수성 분산물을 포함하는 수성 잉크-젯 잉크를 제공하며, 여기서, 상기 수성 분산물은 착색제 및 폴리우레탄 분산제를 포함하며, 여기서, 상기 폴리우레탄 분산제는 상기에서 언급된 바와 같다.
- [0037] 본 발명의 이들 및 다른 특징 및 이점은 하기 상세한 설명을 참고하여 본 기술 분야의 숙련인이 보다 쉽게 이해할 것이다. 명확성을 위해서 개별 실시양태로서 상기 및 하기에서 기재된 본 발명의 특정 특징은 또한 단일 실시양태와 조합되어 제공될 수 있다. 반대로, 단일 실시양태의 내용에서 기재된 본 발명의 다양한 특징은 또한 개별적으로 또는 임의의 하위조합으로 제공될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

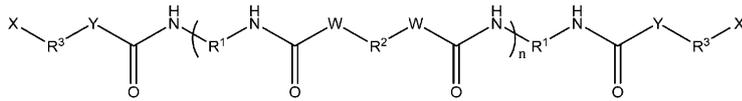
- [0038] 달리 언급되거나 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 의미를 갖는다.
- [0039] 달리 기술되지 않는다면, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.

- [0040] 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 상위 바람직한 값과 하위 바람직한 값의 목록 중 하나로서 주어진 경우, 범위가 독립적으로 개시되어 있는지에 관계없이, 임의의 상한 범위 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 또는 바람직한 값 중 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로서 이해된다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급되어 있는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 그 범위는 그의 종점 및 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하려는 의도이다.
- [0041] 용어 "약"은 값 또는 범위의 종점을 기술하는 데 사용될 때, 본 개시 내용은 언급된 특정의 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 상기에 기재된 폴리우레탄으로 제조된 분산물은 분산 입자, 특히, 잉크-젯 잉크를 위한 안료에 사용될 수 있다. 이러한 잉크는 텍스타일 기재를 비롯한 모든 일반적으로 사용되는 잉크-젯 기재 상에 인쇄될 수 있다.
- [0043] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "분산물"은 한 상은 벌크 물질 전체에 분포되어 있는 미세하게 분쇄된 입자 (중중 콜로이드 크기 범위)로 구성되며, 입자는 분산 또는 내부 상에 존재하고, 벌크 물질은 연속 또는 외부 상에 존재하는 2상계를 의미한다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "분산제"는 중중 콜로이드 크기의 극히 미세한 고체 입자의 균일하고 최대의 분리를 촉진시키기 위해서 현탁 매질에 첨가되는 표면 활성제를 의미한다. 안료의 경우, 분산제는 대부분 중합체성 분산제이다. 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 분산제는 사실 그 자체로 분산물이다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "OD"는 광학 밀도를 의미한다.
- [0046] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "수성 비히클"은 물 또는 물과 적어도 하나의 수용성이거나 또는 부분적으로 수용성인 (즉, 메틸 에틸 케톤) 유기 용매 (공-용매)의 혼합물을 지칭한다.
- [0047] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "이온화가능 기"는 잠재적으로 이온성 기를 의미한다.
- [0048] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로"는 상당한 정도, 거의 모두인 것을 의미한다.
- [0049] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "MW"는 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "D50"은 입자 크기 분포의 50번째 백분위수 (중간)의 부피 입자 직경을 의미한다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 'D95'는 입자 크기 분포의 95번째 백분위수의 부피 입자 직경을 의미한다.
- [0052] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "퀵드트"는 치환체가 중합체의 골격에 또는 1 내지 10개 원자의 연결을 통해 직접 연결된 것을 의미한다.
- [0053] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "NCO"는 아이소시아네이트를 의미한다.
- [0054] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "cPs"는 점도 단위인 센티포이즈를 의미한다.
- [0055] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 " $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ "은 표면 장력 단위인 밀리뉴턴/미터를 의미한다.
- [0056] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 " $\text{mPa}\cdot\text{s}$ "는 점도 단위인 밀리파스칼 초를 의미한다.
- [0057] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "예비중합체"는 중합 공정에서 중간체이고 중합체로 간주될 수 있는 중합체를 의미한다.
- [0058] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "AN"은 산가, mg KOH/고체 중합체의 그래를 의미한다.
- [0059] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "PUD"는 본 명세서에서 기재된 폴리우레탄 분산물을 의미한다.
- [0060] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "BMEA"는 비스(메톡시에틸)아민을 의미한다.
- [0061] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "DBTDL"은 다이부틸주석 디라우레이트를 의미한다.
- [0062] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "DEA"는 다이에탄올아민을 의미한다.
- [0063] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "DMPA"는 다이메틸올 프로피온산을 의미한다.

- [0064] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "HDI"는 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0065] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "IPDI"는 이소포론 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0066] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "TMDI"는 트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0067] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "TMXDI"는 m-테트라메틸렌 자일릴렌 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0068] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "NMP"는 n-메틸 피롤리돈을 의미한다.
- [0069] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "TDI"는 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0070] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "MDI"는 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0071] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "H<sub>12</sub>MDI"는 4,4'-다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0072] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "TODI"는 3,3'-다이메틸-4,4'-바이페닐 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0073] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "C<sub>12</sub>DI"는 도데칸 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0074] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "NDI"는 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0075] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "IPDI"는 이소포론 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0076] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "TEB"는 다우 케미컬(Dow Chemical)에서 공급되는 시약인 트라이에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 의미한다.
- [0077] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "설포란"은 테트라메틸렌 설포를 의미한다.
- [0078] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "TRB-2"는 시안 안료인 다이니치세이카(Dainichiseika)<sup>®</sup> TRB-2를 의미한다.
- [0079] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 테라탄(Terathane)<sup>®</sup> 650은 미국 켄사스주 위치타에 소재한 인비스타(Invista)로부터의 폴리에테르 다이올이다.
- [0080] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 에테르나콜(Eternacoll)<sup>®</sup> UH-50은 일본 도쿄에 소재한 UBE 인더스트리즈(UBE Industries)로부터의 폴리카보네이트 다이올이다.
- [0081] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 데나콜(Denacol)<sup>®</sup> 321은 일본 오사카에 소재한 나가세 케미컬스 엘티디.(Nagase Chemicals Ltd.)로부터의 가교-결합제인 트라이메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르이다.
- [0082] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 데나콜<sup>®</sup> 313 일본 오사카 소재의 나가세 케미컬스 엘티디.로부터의 가교-결합제인 글리세롤 폴리글리시딜 에테르이다.
- [0083] 달리 지시되지 않는 한, 상기 화학물질은 알드리치(Aldrich) (미국 위스콘신주 밀워키 소재) 또는 실험실 화학물질의 다른 유사한 공급자로부터 입수하였다.
- [0084] 또한, 내용이 구체적으로 다르게 명시되지 않으면 단수의 언급은 또한 복수를 포함할 수 있다 (예를 들어, "a" 및 "an"은 하나, 또는 하나 이상을 가리킬 수 있다).
- [0085] 폴리우레탄 분산제
- [0086] 본 발명의 목적을 위해서 폴리우레탄 중합체는 중합체 골격이 (예를 들어, 2- 또는 더 높은-작용성의 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 폴리아이소시아네이트로부터의) 아이소시아네이트 기와 (예를 들어, 2- 또는 더 높은-작용성의 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 폴리올로부터의) 하이드록실 기의 반응으로부터 유래된 우레탄 연결을 함유하는 중합체이다. 상기 중합체는 또한 우레탄 연결 이외에 다른 아이소시아네이트-우레탄 연결, 예컨대 우레아, 뿐만 아니라 폴리아이소시아네이트 성분 또는 폴리올 성분에 존재하는 다른 유형의 연결 (예컨대, 에스테르 및 에테르 연결)을 함유할 수 있다.

[0087] 본 발명의 폴리우레탄 분산제는 적어도 하나의 화학식 I의 구조식의 화합물을 포함한다:

[0088] [화학식 I]



[0089]

[0090] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 OH, SH, COOH 또는 NHR<sup>4</sup>이고;

[0091] 각각의 Y는 독립적으로 O, S 또는 NR<sup>4</sup>이고;

[0092] 각각의 W는 N, O 또는 S이고;

[0093] 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 치환된 알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 아릴 또는 C<sub>9</sub>-C<sub>40</sub> 치환된 아릴이고;

[0094] R<sup>2</sup>는 2작용성 아이소시아네이트 반응물 Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>으로 구성되고, 여기서, 적어도 하나의 Z<sup>1</sup>, 적어도 하나의 Z<sup>2</sup> 및 적어도 하나의 Z<sup>3</sup>이 존재하고;

[0095] 각각의 R<sup>3</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 치환된 알킬이고;

[0096] 각각의 R<sup>4</sup>는 독립적으로 -R<sup>3</sup>-X, H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 치환된 알킬이고;

[0097] n은 2 내지 30의 정수이고;

[0098] Z<sup>1</sup>은 수 분산 잔기로 치환된 2작용성 아이소시아네이트 반응물이고;

[0099] Z<sup>2</sup>는 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 2작용성 아이소시아네이트 반응물이고;

[0100] Z<sup>3</sup>은 MW가 3000 미만인 폴리올이다.

[0101] 폴리우레탄 분산제의 중요한 특징은 중합체 골격에 펜던트되어 있고 중합체 쇠에 말단화되어 있는 가교-결합성 잔기이다. 용어 "펜던트"는 치환체가 중합체의 골격에 또는 1 내지 10개의 원자의 연결을 통해 직접 부착되어 있는 것을 의미한다. 전형적으로, 전형적으로, 중합체 골격에 펜던트되어 있는 가교-결합성 잔기는 화학식 I의 R<sup>2</sup> 기에 존재한다. 구체적으로, R<sup>2</sup> 내의 Z<sup>2</sup> 성분은 하나 이상의 가교-결합성 잔기로 치환된 폴리올이다. 전형적으로, 이들 가교-결합성 잔기는 카복실, 하이드록실, 아미노 또는 머캡토 기이다. 중합체 쇠에 말단화되어 있는 가교-결합성 잔기는 화학식 I에서 X 기로 표현된다. 가교-결합제와의 반응 시, 이들 가교-결합성 잔기는 우수한 특성을 갖는 가교-결합된 안료 분산물을 제공한다.

[0102] 화학식 I의 R<sup>2</sup> 기는 2작용성 아이소시아네이트 반응물 Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>으로 구성되며, 여기서, 적어도 하나의 Z<sup>1</sup>, 적어도 하나의 Z<sup>2</sup> 및 적어도 하나의 Z<sup>3</sup>이 존재한다. 이러한 R<sup>2</sup> 기는 분산 안료에 효과적일 수 있는 상당한 영역의 소수성 분절을 갖는 폴리우레탄을 제공한다. 이론에 얽매이고자 함은 아니지만, 이러한 소수성 분절의 영역은 안료 표면과 회합되는 분산제의 일부로서 효과적일 수 있다. 폴리우레탄 분산제는, 폴리우레탄이 수 분산 잔기, 및 중합체 골격에 펜던트되어 있고 중합체 쇠에 말단화되어 있는 가교-결합성 잔기를 함유하는 요건을 충족시키기 위해서 적어도 하나의 Z<sup>1</sup>, 적어도 하나의 Z<sup>2</sup> 및 적어도 하나의 Z<sup>3</sup>을 가져야 한다. 폴리우레탄에서의 Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>의 블렌딩은 임의의 순서일 수 있다. 상기에 정의된 바와 같이 Z<sup>2</sup> 상에 가교-결합성 잔기가 존재하는 한, 특정 환경에서, Z<sup>2</sup>는 Z<sup>1</sup>과 동일할 수 있고, 일부 다른 환경에서, Z<sup>2</sup>는 Z<sup>3</sup>과 동일할 수 있다. 폴리우레탄의 합성 동안 첨가 순서에 따라서, R<sup>2</sup> 성분 (Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>의 조합)은 랜덤일 수 있거나 블록으로 존재할 수 있다.

[0103] 2작용성 아이소시아네이트 반응물 (Z<sup>2</sup>) 및 폴리올 (Z<sup>3</sup>)

- [0104] 종중  $Z^2$  및  $Z^3$  은 셸(Shell)로부터 크라톤 리퀴드 엘(KRATON LIQUID L) 및 미즈비시 케미컬(Mitsubishi Chemical)로부터 폴리테일 에이치(POLYTAIL H)로부터 입수가 가능한 폴리올레핀으로부터 유래된다. 더 구체적으로,  $Z^2$  및  $Z^3$  은 폴리에스테르 다이올, 폴리카보네이트 다이올, 폴리에스테르카보네이트 다이올 및 폴리 아크릴레이트 다이올로부터 유래될 수 있다.
- [0105] 적합한 폴리에스테르 폴리올에는 다가; 2가 알코올 (이것에 선택적으로 3가 알코올이 첨가될 수 있음)과 다염기 성 (전형적으로 2염기성) 카복실산의 반응 생성물이 포함된다. 3가 알코올은, 일부 가지가 생성될 수 있지만 어떠한 유의한 가교-결합도 생성되지 않도록 최대 약 2 중량%로 제한되며, 보통의 NCO 예비중합체 또는 폴리우레탄의 가지가 바람직한 경우에 사용될 수 있다. 이러한 폴리카복실산 대신에, 상응하는 카복실산 무수물, 또는 저급 알코올의 폴리카복실산 에스테르, 또는 이들의 혼합물이 폴리에스테르를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0106] 폴리카복실산은 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 이들은 예를 들어 할로겐 원자로 치환될 수 있거나 치환되지 않을 수 있다. 예로서 하기의 것이 언급된다: 석신산, 아디프산, 서베르산, 아젤라인산, 세바크산, 1,12-도데실다이오산, 프탈산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 다이메르 및 트라이메르 지방산, 예컨대 올레산 (단량체성 지방산, 다이메틸 테레프탈레이트 및 비스-글리콜 테레프탈레이트와 혼합될 수 있음).
- [0107] 전형적으로, 폴리에스테르 다이올은 하이드록실 말단화 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(부틸렌 석시네이트), 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(1,2-프로필렌 아디페이트), 폴리(트라이메틸렌 아디페이트), 폴리(트라이메틸렌 석시네이트), 폴리락트산 에스테르 다이올 및 폴리카프로락톤 다이올과 블렌딩될 수 있다. 다른 하이드록실 말단화 폴리에스테르 다이올은 다이올 및 설포화 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 공폴리에테르이며, 미국 특허 제6316586호에 기재된 바와 같이 제조된다.
- [0108] 하이드록실 기를 함유하는 폴리카보네이트에는 공지된 것 예컨대 다이올 예컨대 프로판다이올-(1,3), 부탄다이올-(1,4) 또는 헥산다이올-(1,6), 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜, 및 더 고급의 폴리에테르 다이올과, 포스젠, 다이아틸카보네이트, 예컨대 다이페닐카보네이트, 다이알킬카보네이트, 예컨대 다이에틸카보네이트의 반응으로부터 얻은 생성물, 또는 사이클릭 카보네이트, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 카보네이트의 반응으로부터 얻은 생성물이 포함된다. 상기에 언급된 폴리에스테르 또는 폴리락톤과 포스젠, 다이아틸 카보네이트, 다이알킬 카보네이트 또는 사이클릭 카보네이트로부터 얻은 폴리에스테르 카보네이트가 또한 적합하다.
- [0109] 블렌딩하기 위한 폴리카보네이트 다이올은 선택적으로는 폴리에틸렌 카보네이트 다이올, 폴리트라이메틸렌 카보네이트 다이올, 폴리부틸렌 카보네이트 다이올 및 폴리헥실렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0110] 하이드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트에는 양이온, 음이온 및 라디칼 중합 등과 같은 부가 중합의 기술 분야에서 통상적인 것이 포함된다. 예는 알파-오메가 다이올이다. 이러한 유형의 다이올의 예는 중합체의 말단에서 또는 그 근처에서 하나의 하이드록실 기를 배치시킬 수 있는 "리빙" 또는 "제어" 또는 쇠 이동 중합 공정에 의해서 제조되는 것이다. 이러한 다이올을 제조하는 추가의 예의 경우, 미국 특허 제6248839호 및 제5990245호를 참고하여라.
- [0111] 상기에 기재된 폴리올의 MW는 전형적으로 5000 미만이다. 전형적으로,  $Z^3$  (폴리올)의 MW는 3000 미만이다.
- [0112] 2작용성 아이소시아네이트 반응물 ( $Z^1$ )
- [0113] 화학식 I에서 2작용성 아이소시아네이트 반응물  $Z^1$ 은 이온성의 또는 이온화가능한 수 분산 잔기를 함유한다. 본 개시물의 내용에서, 용어 아이소시아네이트 반응물", 또는 "아이소시아네이트 반응성"은, 관련 기술 분야의 숙련인에게 널리 공지되어 있는, 아이소시아네이트와 반응하기 위한 기를 포함하는 것으로서, 전형적으로 하이드록실, 1차 아미노 및 2차 아미노 기를 포함하는 것으로 받아들여 진다. 용어 "2작용성"은 아이소시아네이트 반응성 기를 2개 함유하는 것을 의미한다.
- [0114] 이온성 분산 기의 예에는 카르복실레이트 기 (-COOM), 포스페이트 기 (-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>), 포스포네이트 기 (-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>), 설포네이트 기 (-SO<sub>3</sub>M), 및 4차 암모늄 기 (-NR<sub>3</sub>Q)가 포함되며, 여기서, M은 양이온, 예컨대 1가 금속 이온 (예를

들어.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  등),  $\text{H}^+$  또는  $\text{NR}_4^+$ 이고; Q는 1가 음이온, 예컨대 클로라이드 또는 하이드록사이드이고; 각각의 R은 독립적으로 알킬, 아르알킬, 아릴 또는 수소이다. 이들 이온성 분산 기는 전형적으로 폴리우레탄 골격에 펜던트되어 있다.

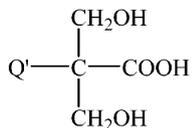
[0115] 이온화가능 기는, 이들이 산성 (예컨대, 카복실  $-\text{COOH}$ ) 또는 염기성 (예컨대, 1차, 2차 또는 3차 아민  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NRH}$ , 또는  $-\text{NR}_2$ ) 형태로 존재하는 경우를 제외하고는, 일반적으로 이온성 기에 상응한다. 이온화가능 기는 이들이 하기에 언급된 바와 같이 분산/중합 제조 공정 동안 이들의 이온성 형태로 쉽게 전환되도록 존재한다.

[0116] 아이소시아네이트 반응성 기 및 이온성 또는 잠재적인 이온성 기를 함유하는 화합물과 관련하여, 아이소시아네이트 반응성 기는 전형적으로 아미노 및 하이드록실 기이다. 잠재적인 이온성 기 또는 이들의 상응하는 이온성 기는 양이온성 또는 음이온성일 수 있지만, 음이온성 기가 바람직하다. 음이온성 기의 구체적인 예에는 카복실레이트 및 설포네이트 기가 포함된다. 양이온성 기의 예에는 4차 암모늄 기 및 설포늄 기가 포함된다.

[0117] 음이온성 기 치환의 경우, 기는 카복실산 기, 카복실레이트 기, 설포산 기, 설포네이트 기, 인산 기 및 포스포네이트 기일 수 있다. 산 염은 NCO 예비중합체의 형성 전, 형성 도중 또는 형성 후에 상응하는 산 기를 중성화 시킴으로써 형성된다.

[0118] 카복실 기를 혼입하기 위해 적합한 화합물은 미국 특허 제3479310호, 제4108814호 및 제4408008호에 기재되어 있다. 카복실 기-함유 화합물의 예는 화학식  $(\text{HO})_p\text{Q}(\text{COOH})_q$ 에 상응하는 하이드록시-카복실산이며, 여기서 Q는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  알킬이고, p는 1 또는 2이고, q는 1 내지 3이다. 이들 하이드록시-카복실산의 예에는 시트르산, 타르타르산 및 하이드록시피발산이 포함된다. 선택적인 다이하이드록시 알칸산에는 하기 화학식 II의 구조로 표현되는  $\alpha$ ,  $\alpha$ -다이메틸올 알칸산이 포함된다:

[0119] [화학식 II]



[0120]

[0121] 상기 식에서, Q'는 수소 또는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  알킬이다. 부가적인  $\alpha$ ,  $\alpha$ -다이메틸올 알칸산은 구조식  $\text{R}^5\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COOH}$ 로 표현되며, 여기서,  $\text{R}^5$ 는 수소 또는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  알킬이다. 이들 이온화가능 다이올의 예에는 다이메틸올아세트산, 2,2'-다이메틸올부탄산, 2,2'-다이메틸올프로피온산 (DMPA), 및 2,2'-다이메틸올부티르산이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 카복실레이트에는 또한  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}_2$ , and  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$ 가 포함된다.

[0122] 폴리우레탄에 혼입하기 위한 전형적인 설포네이트 기에는 미국 특허 제4108814호에 기재된 다이올 설포네이트가 포함된다. 적합한 다이올 설포네이트 화합물은 또한 다이올과 설포네이트화 다이카복실산의 반응으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 하이드록실 말단화 공폴리에테르를 포함한다. 구체적으로, 설포네이트화 다이카복실산은 5-설포-아이소프탈산이고, 다이올은 1,3-프로판다이올이다. 다른 적합한 설포네이트에는 화학식  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_r-\text{SO}_3\text{Na}$ 로 표현되는 것이 포함되며, 여기서, r은 2 또는 3이다.

[0123] 이온성 안정화 기가 산일 경우, 산 기는 적어도 6, 전형적으로는 적어도 10, 보다 더 전형적으로는 20 밀리그램 KOH/폴리우레탄 1.0 그램의 산가 (mg KOH/고체 중합체 그램)로서 본 기술 분야의 숙련인에게 공지된, 폴리우레탄을 위한 산 기 함량을 제공하기에 충분한 양으로 혼입된다. 산가 (AN)의 상한은 약 120이고, 전형적으로는 약 100이다.

[0124] 본 개시물의 내용에서, 용어 "중성화제"는 잠재적인 이온성 또는 이온화가능 기를 이온성 기로 전환시키기에 유용한 모든 유형의 제제를 포함하는 의미이다. 아민이 중성화제로서 사용될 경우, 우레아 말단을 생성하는 쇠 말단화 반응은 전형적으로 아이소시아네이트 반응성 기로서도 작용할 수 있는 중성화제의 첨가 전에 완결된다.

[0125] 음이온성 기를 예비중합체에 혼입하기 전, 혼입하는 동안 또는 혼입한 후, 이를 이의 염으로 전환시키기 위해서, 휘발성 또는 비휘발성의 염기성 물질을 사용하여 음이온성 기의 반대이온을 형성할 수 있다. 휘발성

염기는, 수성 폴리우레탄 분산물로부터 물을 제거하기 위해서 사용되는 조건 하에서, 음이온성 기의 반대이온을 형성하기 위해서 사용되는 염기의 적어도 약 90%가 휘발하는 것이다. 비휘발성 염기는, 수성 폴리우레탄 분산물로부터 물을 제거하기 위해서 사용되는 조건 하에서, 염기의 적어도 약 90%가 휘발하지 않는 것이다.

[0126] 잠재적인 음이온성 기를 중성화시키기에 적합한 휘발성 염기성 유기 화합물은 1차, 2차 또는 3차 아민이다. 이들 아민의 예는 트라이메틸 아민, 트라이에틸 아민, 트라이아이소프로필 아민, 트라이부틸 아민, N,N-다이메틸-사이클로헥실 아민, N,N-다이메틸스테아릴 아민, N,N-다이메틸아닐린, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N,N-다이메틸-에탄올 아민, N,N-다이에틸-에탄올 아민, 트라이에탄올아민, N-메틸다이에탄올 아민, 다이메틸아미노프로판올, 2-메톡시에티다이메틸 아민, N-하이드록시에틸피페라진, 2-(2-다이메틸아미노에톡시)-에탄올 및 5-다이에틸아미노-2-펜타논이다.

[0127] 적합한 비휘발성 염기에는 1가 금속, 특히 알칼리 금속, 리튬, 나트륨 및 칼륨의 알콕사이드, 하이드록사이드, 카보네이트 또는 바이카보네이트가 포함된다.

[0128] 폴리우레탄 상의 음이온성 기가 중성화될 때, 이들은 중합체에 친수성을 제공하여, 물 중에서 안료가 안정되게 분산되도록 하는데 이점을 제공한다. 그러나, 중성화 정도를 제어하는 것이 바람직할 수 있다. 폴리우레탄 상의 음이온성 기가 부분적으로 중성화될 때, 폴리우레탄은 보다 더 소수성이 되고, 이로 인해서 안료 표면 상에 흡착된다. 안료 분산물로부터 흡착되지 않은 중합체의 양을 감소시키는 것은, 흡착되지 않은 폴리우레탄 상의 가교-결합성 잔기로 인한 경쟁을 발생시키지 않으면서, 안료 표면 상에 흡착된 폴리우레탄 상의 가교-결합성 잔기가 가교-결합제와 반응하기 위한 이로운 조건을 제공한다. 전형적으로, 중성화 정도는 폴리우레탄의 산가에 따라서 40 % 내지 100 %이고, 더 전형적으로는 50 % 내지 70 %이다.

[0129] 폴리우레탄의 캡핑

[0130] 폴리우레탄 쇠의 말단화를 위한 캡핑제는 통상적으로 1차 또는 2차 아민, 알코올, 또는 머캡토이다. 화학식 I 에서, 캡핑제는 폴리우레탄 상에서 X-R<sup>3</sup>-Y- 치환체로서 나타내어진다.

[0131] 사용되는 캡핑제의 양은 예비중합체 중의 자유 아이소시아네이트 기와 대략 동일해야 한다. 캡핑제 중의 아민으로부터의 활성 수소 대 예비중합체 중의 아이소시아네이트 기의 비는 당량 기준으로 약 1.0:1.0 내지 약 3.0:1.0, 더 전형적으로는 약 1.0:1.0 내지 약 1.5:1.0, 보다 더 전형적으로는 약 1.0:1.0 내지 약 1.05:1 범위이다. 아민으로 말단화되지 않은 임의의 아이소시아네이트 기가 다른 아이소시아네이트 반응성의 작용성 기 또는 물과 반응할 수 있지만, 캡핑제 대 아이소시아네이트 기의 비는 우레아 말단화를 보장하도록 선택된다. 폴리우레탄의 아민 말단화는 우레아 말단화 폴리우레탄을 생성하는 캡핑제의 선택 및 양에 의해서 회피된다. 이것은 입자 분산제로서 사용될 때 보다 양호한 분자량 제어 및 보다 양호한 특성, 및 제형에 첨가될 때 취급 용이성을 유발한다.

[0132] 반응성 아이소시아네이트 기로 치환된 임의의 1차 또는 2차 아민은 쇠 말단화제로서 사용될 수 있다. 지방족 1차 또는 2차 모노아민, 또는 다이아민이 특히 유용하다. 덜 반응성인 아이소시아네이트 기, 예컨대 하이드록실, 카복실, 및 머캡토가 또한 사용될 수 있다. 쇠 말단화제로서 유용한 아민의 예에는 다이에탄올아민, 모노에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 아이소프로판올아민, N-에틸에탄올아민, 다이아이소프로판올아민, 6-아미노카프로산, 8-아미노카프릴산, 및 3-아미노아디프산이 포함되지만 이에 한정되지는 않는다. 전형적인 아이소시아네이트 반응성 쇠 말단화제는 다이에탄올아민이다. 다이에탄올아민 상의 하이드록실 작용기는 폴리우레탄 쇠에 말단화된 가교-결합 잔기로 작용한다.

[0133] 폴리아이소시아네이트 성분

[0134] 적합한 폴리아이소시아네이트는 아이소시아네이트 기에 결합된 방향족, 지환족 또는 지방족 기를 함유하는 것이다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 방향족 아이소시아네이트가 사용되면, 지환족 또는 지방족 아이소시아네이트가 또한 존재할 수 있다.

[0135] 폴리에테르 글리콜, 다이올 또는 아민과의 반응을 통해 폴리우레탄을 제조하는데 유용한 임의의 다이아이소시아네이트가 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0136] 적합한 다이아이소시아네이트의 예에는 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트 (TDI), 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 (TMDI), 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트 (MDI), 4,4'-다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트 (H<sub>12</sub>MDI), 3,3'-다이메틸-4,4'-바이페닐 다이아이소시아네이트

(TODI), 도데칸 다이아이소시아네이트 (C<sub>12</sub>DI), m-테트라메틸렌 자일릴렌 다이아이소시아네이트 (TMXDI), 1,4-벤젠 다이아이소시아네이트, 트랜스-사이클로헥산-1,4-다이아이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트 (NDI), 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 (HDI), 4,6-자일렌 다이아이소시아네이트, 이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI), 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 제한되지는 않는다.

[0137] 소량, 전형적으로는 다이아이소시아네이트의 중량을 기준으로 약 3 중량% 미만의 모노아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트가 다이아이소시아네이트와의 혼합물에 사용될 수 있다. 유용한 모노아이소시아네이트의 예에는 알킬 아이소시아네이트, 예컨대 옥타데실 아이소시아네이트 및 아릴 아이소시아네이트, 예컨대 페닐 아이소시아네이트가 포함된다. 유용한 폴리아이소시아네이트의 예는 트라이아이소시아네이트톨루엔 HDI 삼량체 및 중합체성 MDI이다.

[0138] 분산제의 가교-결합

[0139] 폴리우레탄 분산제는 중합체 골격에 펜던트되어 있고 중합체 쇠에 말단화되어 있는 가교-결합성의 작용성 잔기를 갖는다. 따라서, 분산제는 가교-결합 화합물과 반응할 수 있다. 중합체성 분산제 중에 존재하는 적합한 가교-결합성 작용기 및 가교-결합 화합물에 존재할 수 있는 상대 가교-결합 기는 하기 표에서 확인된다.

| 가교-결합성 잔기 | 가교-결합 기                    |
|-----------|----------------------------|
| COOH      | 에폭시드, 카보다이이미드, 옥사졸린, N-메티올 |
| 하이드록실     | 에폭시드, 실란, 아이소시아네이트, N-메티올  |
| 아미노       | 에폭시드, 카보다이이미드, 옥사졸린, N-메티올 |

[0140]

[0141] 가교-결합성 잔기는 중합체 쇠의 말단 (화학식 I에서 기 X)에 위치되거나 적절한 Z<sup>2</sup>의 선택에 의해서 폴리우레탄 분산제의 R<sup>2</sup> 기 (화학식 I에서)에 혼입될 수 있다. 이러한 가교-결합성 잔기의 혼합물은 또한 폴리우레탄 분산제 중에 존재할 수 있다. 유용한 가교-결합 화합물은 m-테트라메틸자일렌 다이아이소시아네이트 (TMXDI), 이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI), 트라이메틸로프로판 폴리글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 옥사졸린-작용성 중합체, 수계 폴리카보다이이미드 수지, 및 실란을 비롯한, 수성 비히클 중에서 용해되거나 용해되지 않는 것이다.

[0142] 중합체 쇠 상의 가교-결합성 잔기 대 가교-결합제 상의 가교-결합 기의 몰 비는 15:1 내지 1:1.5, 전형적으로는 9:1 내지 1:1.1, 가장 전형적으로는 8:1 내지 1:1이다. 몰 비의 계산 시, 중합체 쇠 상의 모든 가교-결합성 잔기 및 가교-결합제 상의 모든 가교-결합 기가 포함된다.

[0143] 착색제

[0144] 단독으로 또는 배합물로 매우 다양한 유기 및 무기 안료를 폴리우레탄 분산제와 분산시켜 잉크, 특히 잉크-젯 잉크를 제조할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "안료"는 분산제와 분산되어 분산제의 존재에서 분산 조건 하에서 가공하는데 필요한 불용성 착색제를 의미한다. 착색제에는 또한 분산된 염료가 포함된다. 분산 공정은 안정한 분산된 안료를 생성한다. 본 발명의 폴리우레탄 분산제와 함께 사용되는 안료는 자가-분산된 안료를 포함하지 않는다. 안료 입자는 특히, 통상적으로 약 10 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터 범위의 직경을 갖는 분사 노즐에서, 잉크-젯 인쇄 장치를 통해서 잉크의 자유 흐름을 허용하도록 충분히 작다. 입자 크기는 또한 안료 분산물 안정성에 영향력을 가지며, 이것은 잉크의 수명 전체에 중요하다. 미세 입자의 브라운 운동(Brownian motion)은 입자의 응집을 예방하는데 도움이 될 것이다. 최대 색 강도 및 광택을 위해서 작은 입자를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 유용한 입자 크기의 범위는 전형적으로 약 0.005 마이크로미터 내지 약 15 마이크로미터이다. 전형적으로, 안료 입자 크기는 약 0.005 내지 약 5 마이크로미터, 가장 전형적으로는, 약 0.005 내지 약 1 마이크로미터 범위이어야 한다. 동적 광산란법에 의해서 측정된 바와 같은 평균 입자 크기는 약 500 nm 미만, 전형적으로는 약 300 nm 미만이다.

[0145] 선택된 안료(들)는 건조 또는 습윤 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 안료는 통상적으로 수성 매질 중에서 제조되며, 생성된 안료는 물-습윤된 압축케이크로서 얻어진다. 압축케이크 형태에서, 안료는 건조 형태에서와 같이 덩어리지지는 않는다. 따라서, 물-습윤된 압축케이크 형태의 안료는, 프리믹스 공정에서 분쇄(de-agglomerate)를 하기 위한 혼합 에너지를 건조 형태의 안료만큼 많이 필요로 하지 않는다. 대표적인 상업적인 건조 안료는 미국 특허 제5085698호에 열거되어 있다.

- [0146] 잉크젯 잉크에 유용한 색상 특성을 갖는 안료의 일부 예에는 안료 블루(Pigment Blue) 15:3 및 안료 블루 15:4로부터의 시안 안료; 안료 레드(Pigment Red) 122 및 안료 레드 202로부터의 마젠타 안료; 안료 옐로우(Pigment Yellow) 14, 안료 옐로우 95, 안료 옐로우 110, 안료 옐로우 114, 안료 옐로우 128 및 안료 옐로우 155로부터의 옐로우 안료; 안료 오렌지(Pigment Orange) 5, 안료 오렌지 34, 안료 오렌지 43, 안료 오렌지 62, 안료 레드 17, 안료 레드 49:2, 안료 레드 112, 안료 레드 149, 안료 레드 177, 안료 레드 178, 안료 레드 188, 안료 레드 255 및 안료 레드 264로부터의 레드 안료; 안료 그린(Pigment Green) 1, 안료 그린 2, 안료 그린 7 및 안료 그린 36으로부터의 그린 안료; 안료 블루 60, 안료 바이올렛(Pigment Violet) 3, 안료 바이올렛 19, 안료 바이올렛 23, 안료 바이올렛 32, 안료 바이올렛 36 및 안료 바이올렛 38로부터의 블루 안료; 화이트 안료 예컨대  $TiO_2$  및  $ZnO$ ; 및 블랙 안료 카본 블랙이 포함된다. 본 명세서에서 사용되는 안료명 및 약어는 영국 요크셔 브래드포드 소재의 염색자 및 컬러리스트 학회(Society of Dyers and Colourists)에서 설정되고 문헌 [The Color Index, Third Edition, 1971]에서 공개된 안료에 대한 "C.I." 명칭이다.
- [0147] 유기 안료의 경우, 잉크는 총 잉크 중량을 기준으로 대략 30 중량% 이하, 전형적으로 0.1 중량% 내지 약 25 중량%, 보다 구체적으로는 0.25 중량% 내지 10 중량%의 안료를 함유할 수 있다. 무기 안료가 선택되면, 잉크는 유기 안료를 사용한 대등한 잉크보다 더 높은 중량%의 안료를 함유하는 경향이 있는데, 이는 무기 안료는 일반적으로 유기 안료보다 높은 밀도를 가지기 때문이다.
- [0148] 폴리우레탄 중합체 분산체는 총 잉크 조성물의 중량을 기준으로 전형적으로 0.1 중량% 내지 20 중량%, 더 구체적으로는 0.2 중량% 내지 약 10 중량% 범위로 존재한다.
- [0149] 폴리우레탄 분산체의 제조
- [0150] 본 발명의 폴리우레탄 분산체는 1-단계 혼합 또는 단계적인 방법에 의해서 제조될 수 있다. 분산제로서 사용하기 전 폴리우레탄의 물리적 형태는 수성 분산물이다. 1-단계 혼합 방법에서, 아이소시아네이트 말단화 폴리우레탄은 용매 중에서  $Z^1$ ,  $Z^2$  and  $Z^3$ 을 혼합하고, 그 후 이 혼합물에 다이아이소시아네이트를 첨가함으로써 제조된다. 이 반응은 약 40°C 내지 약 100°C, 전형적으로는 약 50°C 내지 약 90°C에서 수행된다. 아이소시아네이트 대 아이소시아네이트 반응성 기 ( $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$ )의 비는 약 1.3:1 내지 약 1.05:1이고, 더 전형적으로는 약 1.25:1 내지 약 1.1:1이다. 목적하는 초기 아이소시아네이트 함량 백분율에 도달하면, 1차 또는 2차 아민 캡핑제를 첨가한다. 이어서, 고 전단 작동 하에서 탈이온수를 첨가하여 폴리우레탄 용액을 수성 분산물로 전환시킨다. 존재할 경우, 휘발성 용매(들)를 감압 하에서 증류한다.
- [0151] NCO-작용성 예비중합체는 실질적으로 선형이고, 이는 예비중합체 출발 성분의 평균 작용기를 2:1 이하로 유지시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0152] 단계적인 방법에서, 폴리우레탄은 용매 중에  $Z^1$  반응물을 용해하고, 그 후 이 혼합물에 다이아이소시아네이트를 첨가함으로써 제조된다. 목적하는 아이소시아네이트 함량 백분율에 도달하면,  $Z^2$  및  $Z^3$  성분을 첨가한다. 이 반응은 약 40°C 내지 약 100°C, 전형적으로는 약 50°C 내지 약 90°C에서 수행된다. 아이소시아네이트 대 아이소시아네이트 반응성 기의 전형적인 비는 약 1.3:1 내지 약 1.05:1이고, 더 전형적으로는 약 1.25:1 내지 약 1.1:1이다. 대안으로,  $Z^2$  및  $Z^3$  반응물을 제1 단계에서 반응시킬 수 있고, 초기의 목적하는 아이소시아네이트 함량 백분율에 도달한 후,  $Z^1$  반응물을 첨가할 수 있다. 목적하는 아이소시아네이트의 최종 함량 백분율에 도달할 경우, 캡핑제를 첨가한다. 이어서, 고 전단 작동 하에서 물을 첨가하여 폴리우레탄 용액을 수성 폴리우레탄 분산물로 전환시킨다. 존재할 경우, 휘발성 용매(들)를 감압 하에서 증류한다.
- [0153] 폴리우레탄의 제조를 위해서는 촉매가 필수적인 것은 아니지만, 대량의 제조 공정에서는 이점을 제공할 수 있다. 가장 널리 사용되는 촉매는 3차 아민 및 유기-주석 화합물, 예컨대 2가주석 옥토에이트, 다이부틸주석 다이옥토에이트 및 다이부틸주석 디라우레이트이다.
- [0154] 분산물로의 후속 전환을 위한 폴리우레탄의 제조는 용매를 사용함으로써 용이해진다. 적합한 용매는 물과 혼화성인 것, 및 아이소시아네이트 및 폴리우레탄을 형성하는데 사용되는 다른 반응물에 불활성인 것이다. 용매가 존재하지 않는 분산물을 제조하는 것이 바람직할 경우, 사용되는 용매는 증류에 의해서 제거되도록 충분한 휘발성을 가져야 한다. 본 발명의 실시에서 유용한 전형적인 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔, 및 N-메틸 피롤리돈이다. 대안적으로, 폴리우레탄은 5% 미만의 용매를 가진 용융물로 제조될 수 있다.

- [0155] 혼합된 NCO 반응성 기를 가진 중합체 또는 화합물의 혼합물이 또한 본 발명의 폴리우레탄을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0156] NCO를 함유하는 예비중합체를 제조하기 위한 처리 조건은 본 기술 분야의 숙련인에게 널리 공지되어 있다. 최종 NCO-함유 예비중합체는 예비중합체 고형물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20 중량%, 전형적으로는 약 1 내지 약 10 중량%의 아이소시아네이트 함량을 가져야 한다.
- [0157] 상기에 기재된 바와 같이, 생성된 폴리우레탄이 적절한 친수성도 및 소수성도 균형을 가질 수 있도록 충분한 양의 이온성기가 중성화되어야 한다. 전형적으로, 중성화 정도는 폴리우레탄의 산가에 따라서 40 % 내지 100 % 이고, 더 전형적으로는 50 % 내지 70 %이다.
- [0158] 산 기를 염 기로 전환하기 위해 적합한 중성화제에는 3차 아민, 알칼리 금속 양이온 및 암모니아가 포함된다. 중성화제는 트라이알킬-치환된 3차 아민, 예컨대 트라이에틸 아민, 트라이프로필 아민, 다이메틸사이클로헥실 아민, 다이메틸에탄올 아민, 및 트라이에탄올 아민 및 다이메틸에틸 아민일 수 있다. 치환된 아민, 예컨대 다이에틸 에탄올 아민 또는 다이에탄올 메틸 아민이 또한 유용한 중성화제이다.
- [0159] 중성화는 공정의 임의의 지점에서 수행될 수 있다. 전형적인 절차는 예비중합체의 적어도 일부의 중성화를 포함하며, 이어서 추가적인 중성화제의 존재에서 이것을 물 중에서 쇠 연장시키거나 말단화시키는 것을 포함한다.
- [0160] 폴리우레탄 쇠의 말단화를 위한 캡핑제는 통상적으로 1차 또는 2차 아민, 알코올, 또는 머캡토이다. 사용되는 캡핑제의 양은 예비중합체 중의 자유 아이소시아네이트 기와 대략 동일해야 한다. 캡핑제 중의 아민으로부터의 활성 수소 대 예비중합체 중의 아이소시아네이트 기의 비는 당량 기준으로 약 1.0:1.0 내지 약 3.0:1.0, 더 전형적으로는 약 1.0:1.0 내지 약 1.5:1.0, 보다 더 전형적으로는 약 1.0:1.0 내지 약 1.05:1 범위이다.
- [0161] 상기에 기재된 방법으로부터 얻은 폴리우레탄을 수성 분산물로 전환시키는 것은 탈이온수를 첨가함으로써 완결된다. 바람직할 경우, 이어서, 감압 하에서 증류시켜 용매를 부분적으로 또는 실질적으로 제거할 수 있다. 최종 생성물은 약 60 중량% 이하, 전형적으로는 약 10 % 내지 약 60 중량%, 더 전형적으로는 약 20 % 내지 약 45 중량%의 고형물 함량을 갖는 안정한 수성 폴리우레탄 분산물이다. 그러나, 목적하는 임의의 최소 고형물 함량으로 분산물을 희석하는 것이 항상 가능하다. 최종 분산물의 고형물 함량은 150°C에서 2시간 동안 오븐에서 샘플을 건조시키고, 건조 전 및 후의 중량을 비교함으로써 측정될 수 있다. 입자 크기는 일반적으로 약 1.0 마이크로미터 미만, 전형적으로는 약 0.01 내지 약 0.5 마이크로미터이다. 평균 입자 크기는 약 0.5 마이크로미터 미만, 전형적으로는 약 0.01 내지 약 0.3 마이크로미터이어야 한다. 작은 입자 크기는 분산된 입자의 안정성을 개선시킨다.
- [0162] 안료 분산물의 제조
- [0163] 본 발명에서 사용되는 안료 분산물은 본 기술 분야에 공지된 임의의 통상적인 밀링 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 대부분의 밀링 방법은, 제1 혼합 단계 이후의 제2 분쇄 단계를 포함하는 2-단계 방법을 사용한다. 제1 단계는 모든 성분, 즉 안료, 분산제, 액체 담체, 중성화제 및 임의의 선택적인 첨가제를 혼합하여 블렌딩된 "프리믹스"를 제공하는 것을 포함한다. 전형적으로는, 모든 액체 성분을 먼저 첨가하고, 이어서 분산제를 첨가하고, 마지막으로 안료를 첨가한다. 혼합은 일반적으로 교반 혼합 용기에서 수행되며, 고속 분산기 (HSD)가 혼합 단계에 특히 적합하다. HSD에 부착되어 있고 500 rpm 내지 4000 rpm, 더 전형적으로는 2000 rpm 내지 3500 rpm에서 작동하는 코웰스(Cowels) 유형의 블레이드가 바람직한 혼합을 성취하기 위한 최적의 전단을 제공한다. 적절한 혼합은 통상적으로는 15 내지 120 분 동안 상기에 기재된 조건 하에서 혼합한 후에 성취된다.
- [0164] 제2 단계는 프리믹스를 분쇄하여 안료 분산물을 생성하는 것을 포함한다. 다른 밀링 기술이 또한 사용될 수 있지만, 전형적으로 분쇄는 매질 밀링 공정을 포함한다. 본 발명에서, 미국 일리노이주 시카고에 소재한 아이거 머시너리 인크.(Eiger Machinery Inc.)에서 제조된 실험실 규모의 아이거 미니밀(Eiger Minimill) (모델 M250, VSE EXP)이 사용된다. 분쇄는 밀에 약 820 그램의 0.5 YZ<sup>®</sup> 지르코니아 매질을 채워서 성취된다. 밀 디스크는 2000 rpm 내지 4000 rpm, 전형적으로는 3000 rpm 내지 3500 rpm의 속도에서 작동된다. 분산물은 200 내지 500 그램/분, 더 전형적으로는 300 그램/분에서 밀을 통해 전형적인 유속으로 재순환 분쇄 공정을 사용하여 가공된다. 밀링은, 용매의 일부를 분쇄물에 유지시키고 밀링이 완결된 후 용매의 일부를 첨가하는 단계화된 절차를 사용하여 수행될 수 있다. 이것은 분쇄 효율을 최대화하는 최적의 레올로지를 성취하기 위해서 수행된다. 밀링 동안 유지되는 용매의 양은 분산물에 따라서 다양하지만, 총 800 그램을 가진 배치 크기의 경우 전형적으로는 200 내지 400 그램이다. 전형적으로, 본 발명의 분산물은 총 4시간의 밀링에 적용된다.

- [0165] 블랙 분산물의 경우, 미세유체화기(Microfluidizer)를 사용하는 대안의 밀링 방법이 사용될 수 있다. 미세유체화는 고압 하에서 노즐을 통해서 안료를 충돌시킴으로써 밀링이 수행되는 비-매질 밀링 방법이다. 전형적으로, 안료 분산물은 밀을 통해서 총 12개의 경로 동안 400 그램/분의 유속을 사용하여 약 103.4 MPa (15,000 psi)에서 처리된다. 실시예에서 블랙 분산물의 제조 시에는, 다이아몬드 Z 챔버가 구비된 실험실 규모의 고압 공압 미세유체화기 (미국 매사추세츠주 뉴턴 소재의 마이크로플루이드스(Microfluidics)로부터 입수가 가능한 모델 M-110Y)가 사용된다.
- [0166] 충전제, 가소제, 안료, 카본 블랙, 실리카 졸, 기타 중합체 분산물 및 공지된 평활제(leveling agent), 습윤제, 소포제, 안정제, 및 원하는 최종 용도에 대하여 공지된 기타 첨가제가 분산물 내로 또한 혼입될 수도 있다.
- [0167] 가교-결합된 안료 분산물의 제조
- [0168] 가교-결합 단계에서, 가교-결합 화합물은 실온에서 또는 승온에서 6 시간 내지 8 시간 동안 상기에서 제조된 안료 분산물과 혼합된다. 가교-결합 반응을 용이하게 하기 위해서, 촉매를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 유용한 촉매는 액체 중에서 용해성이거나 불용성인 것일 수 있으며, 가교결합 반응에 따라서 선택될 수 있다. 일부 적합한 촉매에는 다이부틸주석 디아라우레이트 (DBTDL), 트라이부틸 아민 ("TBA") 및 다이메틸도데실 아민이 포함된다. 가교-결합 반응이 완결된 후, 가교-결합된 분산물의 pH는 필요할 경우 적어도 약 8.0, 더 전형적으로는 8.0 내지 12.0, 가장 전형적으로는 8.0 내지 11.0으로 조정될 수 있다. 선택적으로, 분산물은 본 기술 분야에서 공지된 통상적인 여과 절차를 사용하여 추가로 가공될 수 있다. 분산물은 분산물로부터 공-용매 및 다른 오염물, 이온 또는 불순물을 제거하는 한외여과 기술을 사용하여 처리될 수 있다. 이어서, 각각의 분산물을 pH, 전도성, 점도 및 입자 크기에 대해서 시험할 수 있다. 분산물 안정성은 사용되는 분산제의 유용성을 설명하는데 중요한 것으로 생각된다.
- [0169] 충전제, 가소제, 안료, 카본 블랙, 실리카 졸, 기타 중합체 분산물 및 공지된 평활제(leveling agent), 습윤제, 소포제, 안정제, 및 원하는 최종 용도에 대하여 공지된 기타 첨가제가 분산물 내로 또한 혼입될 수도 있다.
- [0170] 잉크 비히클
- [0171] 본 개시물의 안료 잉크는 잉크 비히클, 전형적으로는 수성 잉크 비히클 - 또한 수성 담체 매질로서 공지됨-, 수성 분산물 및 선택적으로는 다른 성분을 포함한다.
- [0172] 잉크 비히클은 수성 분산물(들) 및 선택적인 첨가제를 위한 액체 담체 (또는 매질)이다. 용어 "수성 잉크 비히클"은 물, 또는 물과, 공-용매 또는 습윤제로서 일반적으로 지칭되는 하나 이상의 유기, 수용성 비히클 성분의 혼합물로 구성된 잉크 비히클을 나타낸다. 적합한 혼합물의 선택은 특정 응용분야, 예컨대 목적하는 표면 장력 및 점도, 선택된 안료, 안료 잉크 젯 잉크의 건조 시간, 및 잉크가 인쇄될 종이의 유형에 의해서 결정된다. 본 기술 분야에서 때때로, 공-용매가 인쇄된 물질에서의 잉크의 침투 및 건조를 도울 경우, 이를 침투제로 지칭한다.
- [0173] 수용성 유기 용매 및 습윤제의 예에는 알코올, 케톤, 케토-알코올, 에테르 및 다른 물질, 예컨대 티오다이글리콜, 설펜, 2-피롤리돈, 1,3- 다이메틸-2-이미다졸리다논 및 카프로락탐; 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜, 트라이메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 헥실렌 글리콜; 옥시에틸렌 또는 옥시프로필렌의 부가 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 등; 트라이올, 예컨대 글리세롤 및 1,2,6-헥산트라이올; 다가 알코올의 저급 알킬 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 다가 알코올의 저급 다이알킬 에테르, 예컨대 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 또는 다이에틸 에테르; 우레아 및 치환된 우레아가 포함된다.
- [0174] 물 및 다가 알코올, 예컨대 다이에틸렌 글리콜의 혼합물이 수성 잉크 비히클로서 전형적이다. 물 및 다이에틸렌 글리콜의 혼합물의 경우, 잉크 비히클은 통상적으로 30 %의 물 및 70 %의 다이에틸렌 글리콜 내지 95 %의 물 및 5 %의 다이에틸렌 글리콜 더 전형적으로는 60 %의 물 및 40 %의 다이에틸렌 글리콜 내지 95 %의 물 및 5 %의 다이에틸렌 글리콜을 함유한다. 백분율은 잉크 비히클의 총 중량을 기준으로 한다. 물 및 부틸 카비톨의 혼합물이 또한 효과적인 잉크 비히클이다.
- [0175] 잉크 중의 잉크 비히클의 양은 전형적으로 잉크의 총 중량을 기준으로 70 중량% 내지 99.8 % 중량 범위이고, 더 전형적으로는 80 중량% 내지 99.8 중량% 범위이다.
- [0176] 잉크 비히클은 계면활성제 또는 침투제, 예컨대 글리콜 에테르 및 1,2-알칸다이올을 포함시킴으로써 빠르게 침

투하게 (신속하게 건조되게) 할 수 있다. 글리콜 에테르에는 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-아이소-프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-아이소-프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-t-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-t-부틸 에테르, 1-메틸-1-메톡시부탄올, 프로필렌 글리콜 모노-t-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노-아이소-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 및 디프로필렌 글리콜 모노-아이소프로필 에테르가 포함된다. 전형적인 1,2-알칸다이올은 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 알칸다이올이고, 1,2-헥산다이올이 가장 전형적이다. 적합한 계면활성제에는 에톡실화 아세틸렌 다이올 (예를 들어, 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 상업적으로 입수가능한 서피놀(Surfynol)<sup>®</sup> 류), 에톡실화 알킬 1차 알코올 (예를 들어, 셀로부터 상업적으로 입수가능한 네오돌(Neodol)<sup>®</sup> 류) 및 2차 알코올 (예를 들어, 유니온 카비드(Union Carbide)로부터 상업적으로 입수가능한 터지톨(Tergitol)<sup>®</sup> 류), 설포석시네이트 (예를 들어, 사이테크(Cytec)로부터 상업적으로 입수가능한 에어로졸(Aerosol)<sup>®</sup> 류), 유기실리콘 (예를 들어, 위트코(Witco)로부터 상업적으로 입수가능한 실웨트(Silwet)<sup>®</sup> 류) 및 플루오로 계면활성제 (예를 들어, 듀폰(DuPont)으로부터 상업적으로 입수가능한 조닐(Zonyl)<sup>®</sup> 류)가 포함된다.

[0177] 첨가되는 글리콜 에테르(들) 및 1,2-알칸다이올(들)의 양은 전형적으로는 잉크의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 15 중량% 범위이고, 더 전형적으로는 2 중량% 내지 10 중량% 범위이다. 계면활성제는 전형적으로는 잉크의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%, 더 전형적으로는 0.2 중량% 내지 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0178] 미생물의 성장을 억제하기 위해서 살생물제가 사용될 수 있다.

[0179] 안료 잉크 젯 잉크는 전형적으로 표면 장력이 25°C에서 약 20 mN.m<sup>-1</sup> 내지 약 70 mN.m<sup>-1</sup>이다. 점도는 25°C에서 30 mPa.s 만큼 높을 수 있지만, 전형적으로는 약간 낮다. 잉크는 다양한 범위의 노즐의 분사 조건, 재료 구성 및 형상, 및 크기와 상용성인 물리적 특성을 갖는다. 잉크는 잉크 젯 장치를 유의한 정도로 막지 않도록 오랜 기간 동안 우수한 저장 안정성을 가져야 한다. 또한, 잉크는 이것이 접촉되는 잉크 젯 인쇄 장치의 부품을 부식시키지 않아야 하며, 본질적으로 무취 및 무독성이여야 한다.

[0180] 임의의 특정 점도 범위 및 인쇄헤드에 제한되지는 않지만, 본 개시물의 잉크는 낮은 점도 응용분야에 특히 적합하다. 따라서, 본 개시물의 잉크의 점도 (25°C에서) 는 약 7 mPa.s 미만, 또는 약 5 mPa.s 미만, 보다 더 이롭게는 약 3.5 mPa.s 미만이다.

[0181] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위함이지만, 이로서 제한되지는 않는다.

[0182] 실시예

[0183] 폴리우레탄 반응의 정도

[0184] 폴리우레탄 반응의 정도는 다이부틸아민을 사용하여 적정하여 아이소시아네이트 함량 (NCO%)을 검출함으로써 측정하였으며, 이는 우레탄 화학에서 사용되는 일반적인 방법이다.

[0185] 이 방법에서, 아이소시아네이트를 함유하는 예비중합체 샘플을, 양을 알고 있는 다이부틸아민 용액과 반응시키고, 남아있는 아민을 수성 HCl로 역적정한다.

[0186] 입자 크기 측정

[0187] 폴리우레탄 분산물, 안료 및 잉크의 입자 크기는 허니웰/마이크로트랙(Honeywell/Microtrac) (미국 펜실베이니아 주 몬트고머리빌 소재)으로부터의 마이크로트랙(Microtrac)<sup>®</sup> UPA 150을 사용한 동적 광산란법에 의해서 측정하였다.

[0188] 이 기술은 입자의 속도 분포와 입자 크기 간의 관계를 기초로 한다. 레이저 발생 광은 각 입자로부터 산란되고, 입자 브라운 운동에 의해서 도플러 편이(Doppler shifted)된다. 편이된 광과 비편이된 광 간의 주파수 차이는 증폭되고, 디지털화되고 분석되어 입자 크기 분포를 이끌어 낸다. 결과는 D50 및 D95으로 보고된다.

[0189] 고형물 함량 측정

[0190] 용매가 없는 폴리우레탄 분산물의 고형물 함량은 수분 측정기인 사토리어스(Sartorius)로부터의 모델 MA50을 사용하여 측정하였다. 고 비등점 용매, 예컨대 NMP, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 또는 설펜을 함유하는 폴리우레탄 분산물의 경우, 고형물 함량은 150°C 오븐에서의 오븐 설정에서 180 분 동안 베이킹하기 전과 후의 중량 차이에 의해서 측정하였다.

[0191] 폴리우레탄 분산제의 제조

[0192] 하기 표 1에 열거된 바와 같은 총 4종의 폴리우레탄 분산제를 제조하였다. 이후에, 이들 분산제를 안료 분산물 및 가교-결합된 안료 분산물을 제조하는데 사용하였다.

**표 1**

| 분산제 # | 폴리우레탄 구조                 | 산가 (mg KOH/g 고형물) |
|-------|--------------------------|-------------------|
| 분산제 1 | DEA 말단화<br>TMXDI/테라탄650  | 60                |
| 분산제 2 | DEA 말단화<br>TMXDI/테라탄650  | 80                |
| 분산제 3 | DEA 말단화<br>IPDI/테라탄650   | 60                |
| 분산제 4 | BMEA 말단화 TMXDI/UH-<br>50 | 55                |

[0193]

[0194] 폴리우레탄 분산제 1 (DEA 말단화 TMXDI/테라탄650)

[0195] 질소 분위기 하에서, 첨가 깔대기, 응축기 및 교반자가 장치된 건조된 무-알칼리 및 무-산 플라스크에 테라탄<sup>®</sup>

650 (135 g), DMPA (54 g), 설펜 (132 g) 및 DBTL (0.06 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60°C로 가열하고 완전히 혼합하였다. 이 혼합물에 첨가 깔대기를 통해 TMXDI (164 g)를 첨가하고, 그 후 설펜 (15 g)을 사용하여 첨가 깔대기 내에 남아있는 임의의 TMXDI를 플라스크에 흘려 넣었다. 반응 혼합물의 온도를 100°C로 상승시키고 아이소시아네이트 함량이 1.3 % 이하에 도달할 때까지 100°C에서 유지시켰다. 이어서, 온도를 60°C로 냉각하고, 5 분에 걸쳐서 첨가 깔대기를 통해 DEA (12.9 g)를 첨가할 동안 60°C에서 유지시킨 후, 설펜 (5 g)을 사용하여 첨가 깔대기 내에 남아있는 DEA를 플라스크로 흘려 넣었다. 1 시간 동안 60°C로 온도를 유지시킨 후, 수성 KOH (376 g, 3 중량%)를 첨가 깔대기를 통해서 10 분에 걸쳐서 첨가한 후, 탈이온수 (570 g)를 첨가하였다. 혼합물을 60°C에서 1 시간 동안 유지시키고, 실온으로 냉각시켜 24 %의 고형물을 가진 폴리우레탄 분산제를 제공하였다.

[0196] 폴리우레탄 분산제 2 (DEA 말단화 TMXDI/테라탄650)

[0197] 질소 분위기 하에서, 첨가 깔대기, 응축기 및 교반자가 장치된 건조된 무-알칼리 및 무-산 플라스크에 테라탄<sup>®</sup>

650 (100 g), DMPA (70 g), 설펜 (130 g) 및 DBTL (0.06 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60°C로 가열하고 완전히 혼합하였다. 이 혼합물에 첨가 깔대기를 통해 TMXDI (182 g)를 첨가하고, 그 후 mounted on the flask 설펜 (15 g)을 사용하여 첨가 깔대기 내에 남아있는 임의의 TMXDI를 플라스크에 흘려 넣었다. 반응 혼합물의 온도를 100°C로 상승시키고 아이소시아네이트 함량이 1.3 % 이하에 도달할 때까지 100°C에서 유지시켰다. 이어서, 온도를 60°C로 냉각하고, 5 분에 걸쳐서 플라스크에 장착된 첨가 깔대기를 통해 DEA (14.6 g)를 첨가할 동안 60°C에서 유지시킨 후, 설펜 (5 g)을 사용하여 첨가 깔대기 내에 남아있는 DEA를 플라스크로 흘려 넣었다. 1 시간 동안 60°C로 온도를 유지시킨 후, 수성 KOH (487.5 g, 3 중량%)를 첨가 깔대기를 통해서 10 분에 걸쳐서 첨가한 후, 탈이온수 (461 g)를 첨가하였다. 혼합물을 60°C에서 1 시간 동안 유지시키고, 실온으로 냉각시켜 22 %의 고형물을 가진 폴리우레탄 분산제를 제공하였다.

[0198] 폴리우레탄 분산제 3 (DEA 말단화 IPDI/테라탄650)

[0199] 질소 분위기 하에서, 첨가 깔대기, 응축기 및 교반자가 장치된 건조된 무-알칼리 및 무-산 플라스크에 테라탄<sup>®</sup>

650 (155 g), DMPA (54 g), 설펜 (237 g) 및 DBTL (0.06 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60°C로 가열하

고 완전히 혼합하였다. 이 혼합물에 첨가 깔대기를 통해 IDPI (157 g)를 첨가하고, 그 후 mounted on the flask 설포란 (15 g)을 사용하여 IDPI 첨가 깔대기 내에 남아있는 임의의 TMXDI를 플라스크에 흘려 넣었다. 반응 혼합물의 온도를 85°C로 상승시키고 아이소시아네이트 함량이 1.2 % 이하에 도달할 때까지 85°C에서 유지시켰다. 이어서, 온도를 60°C로 낮추고, 5 분에 걸쳐서 플라스크에 장착된 첨가 깔대기를 통해 DEA (13.8 g)를 첨가할 동안 60°C에서 유지시킨 후, 설포란 (5 g)을 사용하여 첨가 깔대기 내에 남아있는 DEA를 플라스크로 흘려 넣었다. 1 시간 동안 60°C로 온도를 유지시킨 후, 수성 KOH (526.5 g, 3 중량%)를 첨가 깔대기를 통해서 10 분에 걸쳐서 첨가한 후, 탈이온수 (356 g)를 첨가하였다. 혼합물을 60°C에서 1 시간 동안 유지시키고, 실온으로 냉각시켜 20.16 %의 고형물을 가진 폴리우레탄 분산제를 제공하였다.

[0200] 폴리우레탄 분산제 4 (BMEA 말단화 TMXDI/UH-50)

[0201] 질소 분위기 하에서, 첨가 깔대기, 응축기 및 교반자가 장치된 건조된 2L의 무-알칼리 및 무-산 플라스크에<sup>®</sup> 에테르나콜<sup>®</sup>

UH-50 (351.1 g), DMPA (261.0 g) 및 설포란 (663.8 g)을 첨가하였다. 내용물을 115°C로 가열하고, 30 분 동안 질소 가스 퍼지 하에서 혼합하였다. 이어서, 온도를 60°C로 낮추고, DBTL (0.08 g)을 첨가한 후, 플라스크에 장착된 첨가 깔대기를 통해 TMXDI (713.6 g)를 첨가하였다. 첨가 깔대기 내에 남아있는 TMXDI를 설포란 (48.2 g)을 사용하여 플라스크에 흘려 넣었다. 교반되는 반응물을 123°C로 발열하게 두었다. 발열이 느려지기 시작할 때, 아이소시아네이트 함량이 1.01 %에 도달할 때까지 아이소시아네이트 함량을 모니터링하면서 온도를 102°C에서 유지시켰다. 추가의 설포란 (209.7 g)을 반응기에 첨가하고 온도를 85.6°C로 낮추었다. 첨가 깔대기를 통해 플라스크에 BMEA (68.88 g)를 첨가한 후, 첨가 깔대기 내에 남아있는 BMEA를 설포란 (15.24 g)을 사용하여 플라스크에 흘려 넣었다. 반응을 85.3°C에서 90 분 동안 유지시키고, 실온으로 냉각시켜 59.81 %의 고형물을 갖고 측정 산가가 83.2 mg KOH/그램 중합체인 폴리우레탄 분산물을 제공하였다.

[0202] 첨가 깔대기, 응축기, 교반자 및 질소 기체 라인이 장치된 건조된 무-알칼리 및 무-산의 2 리터 케틀(kettle)에 상기에서 제조된 폴리우레탄 고형물 (501.5 g) 및 페닐 글리시딜 에테르 (22.88 g)를 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서 85°C에서 가열하고 산가가 55.15 mg KOH/g 수지에 도달하게 될 때까지 그 동안 85°C로 유지시켰다. 교반을 유지하면서, 혼합물에 10 분에 걸쳐서 탈이온수 (766.6 g) 중의 KOH (11.8 g)의 용액을 첨가하였다. 이러한 물 반전(inversion) 반응 단계의 끝에 반응 온도를 51.8°C로 떨어뜨렸다. 이렇게 제조된 폴리우레탄 분산제는 22.82 %의 고형물을 가졌다.

[0203] 안료 분산물의 제조

[0204] 마젠타 및 시안 안료를 사용하여 안료 분산물을 제조하였다. 예를 들어, 표 2에서, PR122 (마젠타) 및 TRB-2 (시안)을 사용하였다.

[0205] 하기 절차를 사용하여 표 1에 열거된 폴리우레탄 분산제를 갖는 안료 분산물을 제조하였다. 아이거 미니밀을 사용하여, 전형적으로 20 내지 30 % 안료 적재량의 프리믹스를 제조하였고, 목적하는 분산제 수준은 1.5 내지 3.0의 안료/분산제 (P/D) 비에서 선택하였다. P/D 2.5는 안료에 대한 40% 분산제 수준에 상응한다. 선택적으로, 공-용매를 총 분산물 제형의 10 % 수준으로 첨가하여 프리믹스 단계에서 안료의 습윤 및 분산제의 용해를 촉진시켰고, 밀링 단계 동안 분쇄를 쉽게 하였다. 다른 유사한 공-용매가 적합하지만, 트라이에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (다우 케미컬로부터 공급되는 TEB)를 공-용매로 선택하였다. 본 발명의 폴리우레탄 분산제를 KOH 또는 아민을 사용하여 미리 중성화시켜서 물 중의 용해도 및 용해를 촉진시켰다. 프리믹스 단계 동안, 안료 수준을 전형적으로 27 %로 유지시켰고, 이어서, 최적의 매질 밀 분쇄 조건을 위해서 탈이온수를 첨가하여 밀링 단계 동안 약 24 %로 감소시켰다. 전형적으로는 4 시간인 밀링 단계의 완결 후, 남아있는 탈이온수를 첨가하고, 완전히 혼합하였다.

[0206] 공-용매와 함께 처리되는 모든 안료 분산물을 한외여과 방법을 사용하여 정제하여 공-용매(들)를 제거하고, 존재할 수 있는 다른 불순물을 여과하였다. 완결 후, 분산물 중의 안료 수준은 약 10 내지 15%로 감소되었다. 본 발명의 폴리우레탄 분산제를 사용하여 표 2에 열거된 총 4종의 상이한 마젠타 (M1 내지 M4) 및 1종의 시안 (C1) 분산물을 제조하였다.

**표 2**

| 안료 분산물 | 안료    | 안료 / 분산제 | 폴리우레탄 분산제 번호 | 입자 크기    |          |
|--------|-------|----------|--------------|----------|----------|
|        |       |          |              | D50 (nm) | D95 (nm) |
| M1     | PR122 | 3        | 1            | 99       | 210      |
| M2     | PR122 | 3        | 2            | 115      | 209      |
| M3     | PR122 | 3        | 3            | 101      | 172      |
| M4     | PR122 | 3        | 4            | 96       | 198      |
| C1     | TRB-2 | 3        | 1            | 90       | 203      |

[0207]

[0208] 가교-결합된 안료 분산물의 제조

[0209] 가교-결합 단계에서, 가교-결합 화합물을 표 2에 열거된 안료 분산물 중 하나와 혼합하고, 효율적으로 교반하면서 6 내지 8 시간 동안 60℃ 내지 80℃로 가열하였다. 가교-결합 반응이 완결된 후, 필요할 경우 pH를 적어도 약 8.0으로 조정하였다. 표 3에 열거된 바와 같이 총 6종의 가교-결합된 안료 분산물을 제조하였다. 상응하는 안료 분산물, 가교-결합성 잔기 및 가교-결합 화합물을 또한 표 3에 열거하였다.

**표 3**

| 가교-결합된 분산물 | 안료 분산물 | 가교-결합성 잔기 | 가교-결합 화합물 |
|------------|--------|-----------|-----------|
| XL-M1      | M1     | COOH, OH  | 테나콜® 321  |
| XL-M2      | M2     | COOH, OH  | 테나콜® 321  |
| XL-M3-A    | M3     | COOH, OH  | 테나콜® 321  |
| XL-M3-B    | M3     | COOH, OH  | 테나콜® 313  |
| XL-M4      | M4     | COOH, OH  | 테나콜® 321  |
| XL-C1      | C1     | COOH, OH  | 테나콜® 321  |

[0210]

[0211] 잉크의 제조 및 안정성 시험

[0212] 기재된 폴리우레탄 분산제를 사용하여 제조된 가교-결합된 안료 분산물뿐만 아니라 안료 분산물을 사용하여 분 기술 분야의 숙련인에게 공지된 종래의 방법에 의해서 잉크를 제조하였다. 잉크-젯 잉크 제형에 적합한 일상적인 작동에 의해서 잉크를 처리하였다.

[0213] 안료 분산물 또는 가교-결합된 안료 분산물을 제외한 모든 성분을 먼저 함께 혼합한다. 이러한 성분들을 혼합한 후, 안료 분산물, 또는 가교-결합된 안료 분산물을 첨가한다. 안료 분산물 또는 가교-결합된 안료 분산물을 표 4에 열거된 비히클 성분과 함께 교반함으로써 잉크를 제조하였다. 최종 잉크 중에 3%의 안료 고형물이 생성 되도록 하는 양으로 각각의 분산물을 첨가하였다.

**표 4**

| 비히클 성분  | 잉크 중의 중량%      |
|---------|----------------|
| 부틸 셀로솔브 | 10.0%          |
| 부틸 카비톨  | 16.0%          |
| 2-피콜리돈  | 5.0%           |
| 탈이온수    | 100%에 대한 나머지 양 |

[0214]

[0215] 표 5에 열거된 바와 같이, 분산물 M1 내지 M4 및 C1을 사용하여 잉크 1 내지 5를 제조하였고, 상응하는 가교-결합된 분산물 XL-M1, XL-M2, XL-M3-A, XL-M3-B, XL-M4 및 XL-C1을 사용하여 잉크 1A, 2A, 3A 및 B, 4A 및 5A를

제조하였다. 실온에서 각각의 잉크의 입자 크기 (D50 및 D95)를 측정하였다. 분산물이 잉크로 제형화된 후 입자 크기의 성장은 제형화된 잉크 비히클에서의 분산물 불안정성의 표지이다. 가교-결합 단계 전과 후의 안료 분산물에 대한 입자 크기를 측정하여, 표 5에 요약하였다.

**표 5**

| 잉크 | 분산물     | 입자 크기    |          |
|----|---------|----------|----------|
|    |         | D50 (nm) | D95 (nm) |
| 1  | M1      | 371      | 1736     |
| 1A | XL-M1   | 91       | 210      |
| 2  | M2      | 278      | 1144     |
| 2A | XL-M2   | 111      | 213      |
| 3  | M3      | 230      | 735      |
| 3A | XL-M3-A | 100      | 200      |
| 3B | XL-M3-B | 108      | 190      |
| 4  | M4      | 196      | 382      |
| 4A | XL-M4   | 103      | 188      |
| 5  | C1      | 150      | 361      |
| 5A | XL-C1   | 80       | 188      |

[0216]

[0217]

표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 가교-결합된 분산물 XL-M1, XL-M2, XL-M3-A, XL-M3-B, XL-M4 및 XL-C1로 제조된 잉크는, 잉크 비히클로 제형화된 후 어떠한 입자 크기 성장도 나타내지 않았다. 어떠한 가교-결합도 없는 안료 분산물 M1, M2, M3, M4 및 C1로 제조된 잉크는 잉크 비히클 내로 제형화된 후 입자 크기가 크게 성장함을 나타내었다. 따라서, 본 발명의 가교-결합된 분산물은 가교결합되지 않은 대응관계의 것에 비해 개선된 잉크 안정성을 나타내었다.