



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월01일
(11) 등록번호 10-2210018
(24) 등록일자 2021년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/30 (2014.01) C09D 11/102 (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01) C09D 11/326 (2014.01)
C09D 11/40 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/30 (2013.01)
C09D 11/102 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7011440
(22) 출원일자(국제) 2014년10월23일
심사청구일자 2019년10월11일
(85) 번역문제출일자 2016년04월29일
(65) 공개번호 10-2016-0081910
(43) 공개일자 2016년07월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/061887
(87) 국제공개번호 WO 2015/065796
국제공개일자 2015년05월07일
(30) 우선권주장
61/897,856 2013년10월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011507994 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
리, 샤오칭
미국 19711 델라웨어주 뉴어크 이스트 페리윙클
레인 23
(74) 대리인
양영준

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 2개 이상의 결합제를 함유하는 수성 잉크젯 잉크

(57) 요약

본 발명은 수성 비히클, 착색제, 및 분산가능한 가교결합된 폴리우레탄 결합제와 하나 이상의 가용성 음이온성 중합체성 결합제의 혼합물을 함유하는 개선된 분사(jetting) 특성을 갖는 신규한 수성 잉크젯 잉크에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 11/106 (2013.01)

C09D 11/326 (2013.01)

C09D 11/40 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011523428 A

JP2012214713 A

W02013096344 A1

US20050215663 A1

명세서

청구범위

청구항 1

수성 비히클, 착색제, 제1 중합체 및 제2 중합체를 포함하고, 상기 착색제는 자체-분산되거나 또는 분산제에 의해 분산되고, 상기 제1 중합체는 가교결합된 폴리우레탄이며 상기 수성 비히클에 분산가능하고, 상기 제2 중합체는 상기 수성 비히클에 가용성인 음이온성 중합체이며 아크릴, 폴리우레탄, 가수분해된 스티렌 말레산 무수물(SMA) 및 스티렌 아크릴산 중합체(SA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 구성원이고, 상기 제1 중합체 및 상기 제2 중합체는 상기 분산제와는 상이한, 잉크젯 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 착색제는 분산제에 의해 분산된, 잉크.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 중합체는 폴리우레탄인, 잉크.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 분산제는 가교결합된, 잉크.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 잉크는 오프셋 매체 상에 인쇄되는, 잉크.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 잉크는 직물 상에 인쇄되는, 잉크.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 제2 중합체는 아크릴인, 잉크.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 잉크는 오프셋 매체 상에 인쇄되는, 잉크.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 잉크는 직물 상에 인쇄되는, 잉크.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 착색제는 자체-분산된, 잉크.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

- [0001] 본 출원은 2013년 10월 31일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/897856호로부터 35 U.S.C. § 119하에서 우선권을 주장한다.
- [0002] 본 발명은 수성 비히클, 착색제, 및 분산가능한 가교결합된 폴리우레탄 결합제와 하나 이상의 수용성 음이온성 중합체성 결합제의 혼합물을 함유하는 개선된 분사(jetting) 특성을 갖는 신규한 수성 잉크젯 잉크에 관한 것이다.
- [0003] 잉크젯 디지털 인쇄 방법은 직물의 인쇄를 위해 점점 더 중요해지고 있다. 이는 스크린 인쇄와 같은 종래의 인쇄 방법에 비해 다수의 잠재적인 이점을 제공한다. 디지털 인쇄는 스크린 제조와 연관된 셋업 비용을 없애고, 잠재적으로 비용 효율적인 단기간 제조를 가능하게 할 수 있다. 또한, 디지털 인쇄는 스크린 인쇄 공정에 의해 현실적으로 달성될 수 없는 인쇄된 패턴의 반복 및 색조 구배와 같은 시각적 효과를 허용한다. 특히 유익한 점은, 단기간 내에 패턴 또는 다른 요건에서의 변화에 응답하는 것이 가능할 때, 디지털 인쇄의 제조 동안 원본의 패턴을 변화시키는 것이 용이하다는 것이다.
- [0004] 미국 특허 제6794425호에는 수평균 분자량(number average molecular weight)이 40,000 초과인 소수성 중합체 및 수평균 분자량이 30,000 미만인 친수성 중합체를 함유하는 안료 인쇄 조성물이 개시되어 있다.
- [0005] 미국 특허출원 공개 제20120277366호에는 더 높은 광학 밀도를 위한 아크릴 라텍스 중합체 및 수 분산성(water dispersible) 폴리우레탄 첨가제를 갖는 잉크젯 인쇄 유체가 개시되어 있다.
- [0006] 미국 특허 제7449501호에는 수성 매체 및 마이크로겔 입자를 함유하는 잉크젯 조성물이 개시되어 있다. 마이크로겔 입자는 적어도 가교성 단량체, 중합성 카르복실산 단량체, 및 하나 이상의 중합성 수 불용성 비닐 단량체의 단량체 혼합물로 제조된 가교결합된 공중합체를 함유한다.
- [0007] 내구성이 있는 고 품질 이미지를 형성하기 위해 다양한 기체 상에 인쇄될 수 있는 우수한 분사 특성을 갖는 안정적인 잉크젯 잉크에 대한 필요성이 존재한다. 본 발명은 분산가능한 가교결합된 폴리우레탄 결합제와 하나 이상의 수용성 음이온성 중합체성 결합제의 혼합물을 함유하는 잉크를 제공함으로써 이러한 필요성을 만족시킨다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 일 실시 형태는 수성 비히클, 착색제, 제1 중합체 및 제2 중합체를 포함하는 잉크젯 잉크를 제공하는 데, 상기 착색제는 자체-분산되거나 또는 분산제에 의해 분산되고, 상기 제1 중합체는 가교결합된 폴리우레탄이며 상기 수성 비히클에 분산가능하고, 상기 제2 중합체는 상기 수성 비히클에 가용성인 음이온성 중합체이며 아

크릴, 폴리우레탄, 가수분해된 스티렌 말레산 무수물(SMA) 및 스티렌 아크릴산 중합체(SA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 구성원이고, 상기 제1 중합체 및 상기 제2 중합체는 상기 분산제와는 상이하하다.

- [0009] 다른 실시 형태는 착색제가 분산제에 의해 분산된 것을 제공한다.
- [0010] 다른 실시 형태는 제2 중합체가 폴리우레탄인 것을 제공한다.
- [0011] 다른 실시 형태는 분산제가 가교결합된 것을 제공한다.
- [0012] 다른 실시 형태는 잉크가 오프셋 매체 상에 인쇄되는 것을 제공한다.
- [0013] 다른 실시 형태는 잉크가 직물 상에 인쇄되는 것을 제공한다.
- [0014] 다른 실시 형태는 제2 중합체가 아크릴인 것을 제공한다.
- [0015] 다른 실시 형태는 착색제가 자체-분산된 것을 제공한다.
- [0016] 또 다른 실시 형태는 수성 비히클, 착색제, 제1 중합체 및 제2 중합체로 이루어지는 잉크젯 잉크를 제공하는데, 상기 착색제는 자체-분산되거나 또는 분산제에 의해 분산되고, 상기 제1 중합체는 가교결합된 폴리우레탄이며 상기 수성 비히클에 분산가능하고, 상기 제2 중합체는 상기 수성 비히클에 가용성인 음이온성 중합체이며 아크릴, 폴리우레탄, 가수분해된 스티렌 말레산 무수물(SMA) 및 스티렌 아크릴산 중합체(SA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 구성원이고, 상기 제1 중합체 및 상기 제2 중합체는 상기 분산제와는 상이하하다.
- [0017] 본 실시 형태의 이들 및 다른 특징 및 이점은 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 당업자에 의해 더욱 쉽게 이해될 것이다. 명확함을 위해 별개의 실시 형태로 상기 및 하기에 기재되는 개시된 실시 형태들의 소정 특징부들은 조합되어 단일 실시 형태로 또한 제공될 수 있다. 역으로, 단일 실시 형태와 관련하여 기재되는 개시된 실시 형태들의 다양한 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 달리 언급되거나 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 의미를 갖는다.
- [0019] 달리 언급하지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.
- [0020] 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 상위 바람직한 값과 하위 바람직한 값의 목록 중 하나로서 주어진 경우, 이것은 범위가 별도로 개시되어 있는 지에 관계없이, 임의의 상한 범위 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 또는 바람직한 값 중 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로서 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는 한, 그 범위는 그의 종점(endpoint) 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0021] 용어 "약"이 값 또는 범위의 종점을 기술하는 데 사용될 때, 본 개시 내용은 지칭되는 특정 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하는"은 지칭되는 바와 같은 언급된 특징, 정수, 단계, 또는 성분의 존재를 특정하는 것으로 해석되어야 하지만, 하나 이상의 특징, 정수, 단계, 또는 성분, 또는 그의 그룹의 존재 또는 부가를 배제하지 않는다. 추가로, 용어 "포함하는"은 용어 "본질적으로 이루어진" 및 "이루어진"에 의해 망라되는 예를 포함하는 것으로 의도된다. 유사하게, 용어 "본질적으로 이루어진"은 용어 "이루어진"에 의해 망라되는 예를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "분산물"은 하나의 상(phase)이 벌크 물질 전체에 걸쳐 분포되는 미분된 입자(중중, 콜로이드 크기 범위임)로 이루어지며, 그 입자가 분산되거나 또는 내부 상에 존재하고, 벌크 물질이 연속 또는 외부 상인 2상계(two phase system)를 의미한다.
- [0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "분산제"는 중중 콜로이드 크기의 극히 미세한 고체 입자의 균일한 최대의 분리를 촉진시키기 위하여 현탁 매체에 첨가되는 표면 활성제를 의미한다. 안료의 경우, 분산제는 가장 흔한 중합체성 분산제이다. 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 분산제는 사실 그 자체로 분산물이다.
- [0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "OD"는 광학 밀도를 의미한다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "수성 비히클"은 물, 또는 물과 적어도 하나의 수용성이거나 또는 부분

적으로 수용성인 (즉, 메틸 에틸 케톤) 유기 용매(공용매)의 혼합물을 지칭한다.

- [0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "이온화가능 기"는 잠재적으로 이온성 기를 의미한다.
- [0028] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로"는 상당한 정도, 거의 전부임을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "MW"는 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "D50"은 입자 크기 분포의 50번째 백분위수(중간값)의 부피 입자 직경을 의미한다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 'D95'는 입자 크기 분포의 95번째 백분위수의 부피 입자 직경을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 'NCO'는 아이소시아네이트를 의미한다.
- [0033] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "cP"는 점도 단위인 센티푸아즈를 의미한다.
- [0034] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "mN.m⁻¹"는 표면 장력 단위인 밀리뉴턴/미터를 의미한다.
- [0035] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "mPa.s"는 점도 단위인 밀리파스칼 초를 의미한다.
- [0036] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "psig"는 공기 압력을 포함하지 않는 압력 단위인 제곱 인치당 파운드의 게이지 압력을 의미한다.
- [0037] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "예비중합체"는 중합 공정에서의 중간체이고 중합체로 간주될 수 있는 중합체를 의미한다.
- [0038] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "AN"은 산가, mg KOH/고체 중합체의 그래프를 의미한다.
- [0039] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "PUD"는 본 명세서에 기재된 폴리우레탄 분산물을 의미한다.
- [0040] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "DTG"는 다이렉트 투 가먼트(direct to garment)를 의미한다.
- [0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "BMEA"는 비스(메톡시에틸)아민을 의미한다.
- [0042] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "DBTDL"은 다이부틸주석 다이라우레이트를 의미한다.
- [0043] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "DMPA"는 다이메틸올 프로피온산을 의미한다.
- [0044] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "IPDI"는 아이소포론 다이아이소시아네이트를 의미한다.
- [0045] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "NMP"는 n-메틸 피롤리돈을 의미한다.
- [0046] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "TEB"는 다우 케미칼(Dow Chemical)에 의해 공급되는 시약인 트라이에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 의미한다.
- [0047] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "설포란"은 테트라메틸렌 설포를 의미한다.
- [0048] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 테라탄(Terathane)® 650은 미국 켄사스주 위치타에 소재한 인비스타(Invista)로부터의 폴리에테르 다이올이다.
- [0049] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "EDA"는 에틸렌 다이아민을 의미한다.
- [0050] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "TEA"는 트라이에틸아민을 의미한다.
- [0051] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "DEA"는 다이에탄올아민을 의미한다.
- [0052] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "DMPA"는 다이메틸올 프로피온산을 의미한다.
- [0053] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "테트라글라임"은 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르를 의미한다.
- [0054] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "BzMA"는 벤질 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0055] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "MAA"는 메틸 아크릴산을 의미한다.
- [0056] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "TETA"는 트라이에틸렌테트라민을 의미한다.

- [0057] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "THF"는 테트라하이드로푸란을 의미한다.
- [0058] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 데스모펜(Desmophen) XP2501은 바이엘(Bayer)(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)로부터의 폴리에스테르 카르보네이트 다이올이다.
- [0059] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 서피놀(Surfynol)® 440은 에어 프로덕츠(Air Products)(미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재)로부터의 비이온성 계면활성제이다.
- [0060] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 테라탄® 1000은 인비스타(미국 켄사스주 위치타 소재)로부터의 폴리테트라메틸렌 옥사이드 폴리올이다.
- [0061] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, PCDL T6002는 아사히 카사이(Asahi Kasai)(일본 도쿄 소재)로부터의 폴리카르보네이트 다이올이다.
- [0062] 달리 지시되지 않는 한, 상기 화학물질은 알드리치(Aldrich)(미국 위스콘신주 밀워키 소재) 또는 실험실 화학물질의 다른 유사한 공급자로부터 입수하였다.
- [0063] 또한, 문맥이 구체적으로 다르게 명시하지 않으면 단수의 언급은 또한 복수를 포함할 수 있다(예를 들어, "a" 및 "an"은 하나 또는 하나 이상을 지칭할 수 있다).
- [0064] 결합제
- [0065] 결합제는 잉크 제형에 첨가되는 중합체성 화합물 또는 중합체성 화합물들의 혼합물이다. 결합제는 최종 인쇄된 재료에, 예를 들어, 인쇄된 재료에 더 큰 내구성을 제공하는 특성을 부여할 수 있다. 잉크젯 잉크에서의 결합제로서 사용되는 전형적인 중합체에는 폴리우레탄 분산물 및 폴리우레탄 용액, 아크릴, 스티렌 아크릴, 스티렌 부타디엔, 스티렌 부타디엔 아크릴로니트릴, 네오프렌, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 비닐 아세테이트 에멀전, 라텍스 등이 포함된다. 결합제는 용액일 수 있거나 또는 카르복실산, 황 함유 산, 아민기, 및 다른 유사한 이온성기와 같은 이온성 치환기, 및/또는 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 와 같은 비이온성 친수성 치환기를 가짐으로써 에멀전으로서 안정화될 수 있는데, 여기서 n은 1 내지 20의 정수이다.
- [0066] 가교결합된 분산가능한 폴리우레탄 결합제
- [0067] 가교결합된 폴리우레탄은 가교결합제와 가교결합되는 가교결합가능 부분을 함유하는 폴리우레탄을 지칭하고, 이러한 용어는 당업자에 의해 이해된다.
- [0068] 가교결합된 폴리우레탄 결합제는 잉크의 수성 비히클에 가용성이 아니지만, 카르복실산, 황 함유 산, 및 다른 유사한 이온성기와 같은 이온성 치환기를 가짐으로써 수성 비히클에서 안정화될 수 있다. 보다 전형적으로, 폴리우레탄은 중화된 산기와 같이, 음이온성 작용기의 혼입을 통하여 분산물에서 안정화될 수 있다.
- [0069] 적합한 가교결합된 폴리우레탄은 전형적으로 NCO 말단화된 예비중합체가 형성되는 다단계 합성 공정에 의해 제조된다. 이러한 예비중합체가 물에 첨가되거나, 또는 물이 예비중합체에 첨가되어서, 물에 분산된 중합체(수성 분산물)를 형성하는데, 이는 후속하여 수성 상에서 사슬 연장 반응을 겪을 수 있다. 예비중합체는 또한 단일 단계 공정에 의해 형성될 수 있다. 사슬 연장 반응은 또한 단일 단계 또는 다단계 공정일 수 있다. 가교결합은 단일 단계 또는 다단계 공정 동안 임의의 부분에서 발생할 수 있다.
- [0070] 전형적으로, 폴리우레탄 결합제의 가교결합은 잉크 제형에 대한 그의 첨가 이전에 실질적으로 완료된다. 잉크젯 시스템에서의 폴리우레탄의 다른 응용은, 잉크 제형 시에, 또는 더 가능성 있게는 인쇄 시에, 또는 인쇄된 재료의 처리 후에 가교결합을 겪을 수 있는 성분이 폴리우레탄 내에 존재할 것을 요구할 수 있다. 대안적으로, 가교결합 화학종이 첨가되어서 잉크 제형 시 또는 그 이후에 가교결합에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 공정 각각은 가교결합 후의 계(post-cross-linking system)로서 설명될 수 있다.
- [0071] 결합제 첨가제로서 사용하기에 적합한 가교결합된 폴리우레탄 입자의 안정한 수성 분산물은 건조 중합체 함량이 총 분산물 중량을 기준으로 최대 약 60 중량%, 전형적으로는 약 15 내지 약 60 중량%, 그리고 보다 전형적으로는 약 30 내지 약 40 중량%이다. 그러나, 원하는 임의의 최소 고형물 함량을 갖는 농도로 분산물을 희석시키는 것이 항상 가능하다.
- [0072] 폴리우레탄의 가교결합을 달성하는 수단은 일반적으로 3개 이상의 작용성 반응 부위를 갖는 폴리우레탄의 적어도 하나의 성분(출발 물질 및/또는 중간체)에 의존한다. 이러한 반응 부위의 반응은 가교결합된 폴리우레탄을 생성한다. 단지 2개의 반응성 부위가 각각의 반응성 성분 상에서 이용가능할 때, (가능하게는 고분자량임에도

불구하고) 단지 선형의 폴리우레탄이 생성된다. 가교결합 기술의 예에는 하기가 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다:

- [0073] (a) 아이소시아네이트-반응성 부분은 적어도 3개의 반응성 기, 예를 들어 다작용성 아민 또는 폴리올을 가짐;
- [0074] (b) 아이소시아네이트는 적어도 3개의 아이소시아네이트기를 가짐;
- [0075] (c) 예비중합체 사슬은, 예를 들어 아미노 트리아알콕시실란과 아이소시아네이트 반응 이외의 반응을 통해 반응할 수 있는 적어도 3개의 반응성 부위를 가짐;
- [0076] (d) 잉크젯 잉크 제조에서 폴리우레탄의 사용 이전에 폴리우레탄에 대한 적어도 3개의 반응성 부위를 갖는 반응성 성분, 예를 들어 3작용성 에폭시 가교결합제의 첨가;
- [0077] (e) 옥사졸린 작용기를 갖는 수 분산성 가교결합제의 첨가;
- [0078] (f) 카르보닐 작용기를 이용한 폴리우레탄의 합성, 이어서 다이하이드라지드 화합물의 첨가; 및
- [0079] (g) 상기 가교결합 방법 (a) 내지 (f)와, 관련 기술 분야의 당업자에게 공지된 다른 가교결합 수단의 임의의 조합.
- [0080] 원하는 특성을 달성하기 위한 폴리우레탄의 가교결합의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 이론에 얽매이지 않지만, 가교결합의 양은 폴리우레탄 조성물, 폴리우레탄을 형성하기 위해 이용되는 반응 조건의 전체 시퀀스 및 당업자에게 공지된 다른 인자의 함수이다. 가교결합의 정도, 잉크젯 잉크 제형, 착색제, 잉크젯 세트에서의 다른 잉크, 인쇄 매체/기재, 열 및/또는 압력에 대한 처리 후 노출, 및 인쇄 기술 모두는 최종 인쇄된 물품의 성능 또는 품질에 기여한다. 인쇄 기술은 인쇄된 물품의 전처리 및 후처리를 포함할 수 있다.
- [0081] 본 명세서에 기재된 기술에 기초하여, 당업자는 일상적인 실험을 통해, 직물에 대한 효과적인 잉크젯 잉크를 획득하기 위해 특정한 유형의 폴리우레탄에 필요한 가교결합을 결정할 수 있다.
- [0082] 가교결합의 양은 표준 테트라하이드로푸란(THF) 불용성 물질 시험에 의해 측정될 수 있다. 폴리우레탄의 THF 불용성 물질의 백분율을 구하기 위해, 미리 칭량된 원심분리관 내에서 1 그램의 폴리우레탄 분산물을 30 그램의 THF와 혼합한다. 이 용액을 17,000 rpm에서 2시간 동안 원심분리한 후, 기저부의 비-용해된 겔을 남겨두고 상층부의 액체를 따라 낸다. 원심분리관을 110℃에서 2시간 동안 오븐에서 건조시킨 후에, 비-용해된 겔을 갖는 원심분리관을 다시 칭량한다. 폴리우레탄의 THF 불용성 물질의 백분율은 하기 수식을 이용하여 계산된다:
- [0083] % THF 불용성 물질 = (관과 비용해된 겔의 중량 - 관의 중량)/(샘플 중량 * 폴리우레탄 고형률%) * 100
- [0084] 폴리우레탄의 THF 불용성 물질의 백분율이 높을수록, 폴리우레탄의 가교결합의 양이 더 높다.
- [0085] 폴리우레탄의 가교결합의 상한은 안정한 수성 분산물을 형성하는 폴리우레탄의 능력과 관련이 있다. 가교결합된 폴리우레탄이 물로 전환될 때 안정하게 하기 위해 적절한 이온성 작용기를 갖는 한, 가교결합의 대응하는 수준은 허용가능하다고 간주되고 직물에 대한 개선된 잉크젯 잉크를 야기할 것이다. 가교결합된 폴리우레탄의 예 멸전/분산물 안정성은 또한 분산제 또는 유화제를 첨가함으로써 개선될 수 있다. THF 불용성 물질 시험에 의해 측정될 때 가교결합의 상한은 약 90%이지만, 보다 전형적으로 상한은 약 60%이다.
- [0086] THF 불용성 물질 시험에 의해 측정될 때 폴리우레탄의 가교결합의 하한은 약 1% 이상, 전형적으로는 약 4% 이상, 그리고 보다 전형적으로는 약 10% 이상이다.
- [0087] 둘 이상의 가교결합된 폴리우레탄(단일 결합제 첨가제로 조합된 것, 또는 별개의 결합제 첨가제로서)의 조합이 또한 잉크의 제형에서 이용될 수 있다.
- [0088] 폴리우레탄 결합제의 가교결합 및 수성 잉크젯 잉크에서의 그의 사용에 관한 추가 상세사항은, 미국 특허출원 공개 제20050182154호에서 확인될 수 있다.
- [0089] 수용성 음이온성 중합체성 결합제
- [0090] 본 발명에 대한 적합한 수용성 음이온성 중합체성 결합제는 아크릴, 폴리우레탄, 가수분해된 스티렌 말레산 무수물(SMA) 및 스티렌 아크릴산 중합체(SA)를 포함한다. 전술한 가교결합된 폴리우레탄 결합제를 이러한 수용성 음이온성 중합체성 결합제 중 하나 이상과 적절히 혼합하는 것이 가교결합된 음이온성 폴리우레탄 결합제만을 가짐으로써 야기되는 신속한 건조 문제를 완화시키고 분사 신뢰도를 개선시킬 수 있다고 확인되었다.

[0091] 결합제의 혼합

[0092] 결합제의 총량은 잉크의 총 중량을 기준으로 전형적으로 적어도 0.2 중량%의 양으로 잉크에 존재한다. 전형적으로, 가교결합된 음이온성 폴리우레탄 결합제 대 수용성 음이온성 중합체성 결합제의 비는 1:0.05 내지 0.05:1(중량 기준)이다. 보다 전형적으로, 가교결합된 음이온성 폴리우레탄 결합제 대 수용성 음이온성 중합체성 결합제의 비는 1:0.1 내지 0.1:1(중량 기준)이다.

[0093] 착색제

[0094] 매우 다양한 유기 및 무기 안료가 단독으로 또는 조합하여 중합체성 분산체에 의해 분산되어 잉크, 특히 잉크-젯 잉크를 제조할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "안료"는 분산체에 의해 분산되어 분산제의 존재에서 분산 조건 하에서 가공하는데 필요한 불용성 착색제를 의미한다. 착색제는 또한 분산된 염료를 포함한다. 분산 공정은 안정한 분산된 안료를 생성한다. 안료 입자는 잉크젯 인쇄 장치를 통해, 특히 통상 직경이 약 10 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터 범위인 분사 노즐에서, 잉크의 자유 유동을 허용하도록 충분히 작다. 입자 크기는 또한 안료 분산물 안정성에 영향력을 미치며, 이것은 잉크의 수명 전체에 중요하다. 미세 입자의 브라운 운동(Brownian motion)은 입자의 응집을 예방하는데 도움이 될 것이다. 최대 색상 강도 및 광택을 위해 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, 그리고 가장 전형적으로는 약 0.005 내지 약 1 마이크로미터 범위이어야 한다. 동적 광 산란에 의해 측정될 때 평균 입자 크기는 약 500 nm 미만, 전형적으로는 약 300 nm 미만이다.

[0095] 선택된 안료(들)는 건조 또는 습윤 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 안료는 통상 수성 매체에서 제조되며, 생성되는 안료는 물에 젖은 압착케이크(presscake)로서 얻어진다. 압착케이크 형태에서, 안료는 건조 형태에서와 같이 덩어리지지는 않는다. 따라서, 물에 젖은 압착케이크 형태인 안료는 프리믹스 공정에서 응집을 해제시키기 위하여 건조 형태의 안료만큼 많은 혼합 에너지를 요구하지 않는다. 대표적인 상업적인 건조 안료는 미국 특허 제5085698호에 열거되어 있다.

[0096] 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 TiO₂ 및 ZnO; 및 흑색 안료 카본 블랙이 포함된다. 본 명세서에서 사용되는 안료명 및 약어는 영국 요크셔 브래드포드 소재의 염색전문가 및 컬러리스트 학회(Society of Dyers and Colourists)에서 확립되고 문헌[The Color Index, Third Edition, 1971]에서 공개된 안료에 대한 "C.I." 명칭이다.

[0097] 본 발명의 안료는 또한 자체-분산(또는 자체-분산가능) 안료일 수 있다. 용어 자체-분산 안료(또는 "SDP")는 별개의 분산제 없이 안료가 수성 비히클에 안정적으로 분산될 수 있게 하는 친수성, 분산성-부여 기에 의해 표면이 화학적으로 개질된 안료 입자를 지칭한다. "안정적으로 분산된"은 안료가 미분되고, 균일하게 분포되고 입자 성장 및 응집에 저항하는 것을 의미한다.

[0098] SDP는 작용기 또는 작용기를 함유하는 분자를 안료의 표면 상으로 그래프팅함으로써, 물리적 처리(예컨대, 진공 플라즈마)에 의해, 또는 화학적 처리(예를 들어, 오존, 하이포아염소산 등에 의한 산화)에 의해 제조될 수 있다. 단일 유형 또는 복수의 유형의 친수성 작용기가 하나의 안료 입자에 결합될 수 있다. 친수성 기는 수성 비히클에 분산될 때 SDP에 음의 전하를 제공하는 카르복실레이트 또는 설포네이트 기이다. 카르복실레이트 또는 설포네이트 기는 통상 1가 및/또는 2가의 양이온성 반대 이온(counter-ion)과 연관된다. SDP를 제조하는 방법은 주지되어 있고, 예를 들어 미국 특허 제5554739호 및 제6852156호에서 확인될 수 있다.

[0099] SDP는 카본 블랙에 기초한 것과 같이 흑색일 수 있거나, 또는 유색 안료일 수 있다. 잉크젯 잉크에 유용한 색상 특성을 갖는 안료의 예에는 (시안색에 대해) 안료 블루 15:3 및 안료 블루 15:4; (마젠타색에 대해) 안료 레드 122 및 안료 레드 202; (황색에 대해) 안료 옐로우 14, 안료 옐로우 74, 안료 옐로우 95, 안료 옐로우 110, 안료 옐로우 114, 안료 옐로우 128 및 안료 옐로우 155; (적색에 대해) 안료 오렌지 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 264; (녹색에 대해) 안료 그린 1, 안료 그린 2, 안료 그린 7 및 안료 그린 36264; (청색에 대해) 안료 블루 60, 안료 바이올렛 3, 안료 바이올렛 19, 안료 바이올렛 23, 안료 바이올렛 32, 안료 바이올렛 36 및 안료 바이올렛 38; 및 카본 블랙이 포함된다. 그러나, 이러한 안료의 일부는 SDP로서 제조하기에 적합하지 않을 수 있다. 본 명세서에서, 착색제는 영국 요크셔 브래드포드 소재의 염색전문가 및 컬러리스트 학회에 의해 확립되고 문헌[The Color Index, Third Edition, 1971]에서 공개된 그의 "C.I." 명칭에 의해 칭해진다.

[0100] 본 발명의 SDP는 이온성 기의 밀도가 안료 표면의 제곱 미터당 약 $3.5 \mu\text{mol}$ ($3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) 미만이고, 보다 구체적으로는 약 $3.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 미만인 작용화도를 가질 수 있다. 약 $1.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 미만의, 그리고 보다 구체적으로는 약 $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 미만의 작용화도가 또한 소정의 특정한 유형의 SDP에 대해 적합하고 바람직할 수 있다.

[0101] 분산 후에 유용한 입자 크기의 범위는 전형적으로 약 0.005 μm 내지 약 15 μm 이다. 전형적으로, 안료 입자 크기는 약 0.005 μm 내지 약 5 μm ; 그리고 구체적으로는 약 0.005 μm 내지 약 1 μm 범위이어야 한다. 동적 광 산란에 의해 측정될 때 평균 입자 크기는 약 500 nm 미만, 전형적으로는 약 300 nm 미만이다.

[0102] 잉크에 존재하는 안료의 양은 잉크의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.1 중량% 내지 약 25 중량% 범위, 보다 전형적으로는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 범위이다. 무기 안료가 선택되면, 잉크는 유기 안료를 이용하는 비교가능한 잉크에서보다 더 높은 중량 백분율의 안료를 함유하는 경향이 있는데, 그 이유는 무기 안료가 일반적으로 유기 안료보다 밀도가 더 높기 때문이다.

[0103] 중합체성 분산제

[0104] 전형적인 중합체성 분산제는 폴리우레탄 중합체이다. 본 발명의 목적을 위해서, 폴리우레탄 중합체는 중합체 골격이 (예를 들어, 2작용성 또는 더 고차의 작용성인 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 폴리이소시아네이트로부터의) 아이소시아네이트 기와 (예를 들어, 2작용성 또는 더 고차의 작용성인 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 폴리올로부터의) 하이드록실 기의 반응으로부터 유래된 우레탄 연결(linkage)을 함유하는 중합체이다. 이러한 중합체는 또한, 우레탄 연결 이외에, 다른 아이소시아네이트-우레탄의 연결, 예컨대 우레아뿐만 아니라 폴리이소시아네이트 성분 또는 폴리올 성분에 존재하는 다른 유형의 연결(예컨대, 에스테르 및 에테르 연결)을 함유할 수 있다.

[0105] 폴리우레탄 분산제는 또한, 완전히 설명된 것처럼 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허출원 공개 제2012/0214939호에 개시된 바와 같이 가교결합될 수 있다.

[0106] 잉크 비히클

[0107] 본 발명의 잉크는 잉크 비히클, 전형적으로는 수성 비히클 또는 수성 담체 매체라고도 공지된 수성 잉크 비히클을 포함한다.

[0108] 잉크 비히클은 수성 분산물(들) 및 선택적 첨가제를 위한 액체 담체(또는 매체)이다. 용어 "수성 잉크 비히클"은 물, 또는 물과 공용매 또는 습윤제로 통상 불리는 하나 이상의 유기 수용성 비히클 성분의 혼합물로 이루어진 잉크 비히클을 지칭한다. 적합한 혼합물의 선택은 원하는 표면 장력 및 점도, 선택된 안료, 안료 잉크젯 잉크의 건조 시간, 및 잉크가 인쇄될 종이의 유형과 같은 구체적인 응용의 요건에 의존한다. 본 기술 분야에서 때로는, 공용매가 인쇄된 기재 상에서의 잉크의 침투 및 건조를 도울 수 있을 경우, 이는 침투제로 지칭된다.

[0109] 수용성 유기 용매 및 습윤제의 예에는 알코올, 케톤, 케토-알코올, 에테르 및 기타, 예컨대 티오다이글리콜, 설펜, 2-피롤리돈, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리다이는 및 카프로락탐; 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 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.

[0110] 물과 다가 알코올, 예컨대 다이에틸렌 글리콜의 혼합물은 수성 잉크 비히클로서 전형적이다. 물과 다이에틸렌 글리콜의 혼합물의 경우, 잉크 비히클은 통상 30% 물 및 70% 다이에틸렌 글리콜 내지 95% 물 및 5% 다이에틸렌

글리콜, 보다 전형적으로는 60% 물 및 40% 다이에틸렌 글리콜 내지 95% 물 및 5% 다이에틸렌 글리콜을 함유한다. 백분율은 잉크 비히클의 총 중량을 기준으로 한다. 물과 부틸 카르비톨의 혼합물이 또한 효과적인 잉크 비히클이다.

- [0111] 잉크에서의 잉크 비히클의 양은 잉크의 총 중량을 기준으로 전형적으로 70 중량% 내지 99.8 중량%, 보다 전형적으로는 80 중량% 내지 99.8 중량% 범위이다.
- [0112] 잉크 비히클은 계면활성제 또는 침투제, 예컨대 글리콜 에테르 및 1,2-알칸다이올을 포함시킴으로써 빠르게 침투하게 (신속하게 건조되게) 할 수 있다. 글리콜 에테르에는 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-아이소-프로필 에테르, 다이에틸렌 글리콜 모노-아이소-프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-t-부틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 트라이에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 다이에틸렌 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, 다이프로필렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 다이프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 및 다이프로필렌 글리콜 모노-아이소프로필 에테르가 포함된다. 전형적인 1,2-알칸다이올은 C₄-C₆ 알칸다이올이며, 1,2-헥산다이올이 가장 전형적이다. 적합한 계면활성제에는 에톡실화 아세틸렌 다이올(예를 들어, 에어 프로덕츠로부터 구매가능한 서피놀® 시리즈), 에톡실화 알킬 1차 알코올(예를 들어, 셸(Shell)로부터 구매가능한 네오돌(Neodol)® 시리즈) 및 2차 알코올(예를 들어, 유니온 카비드(Union Carbide)로부터 구매가능한 터지톨(Tergitol)® 시리즈), 설포석시네이트(예를 들어, 사이테크(Cytec)로부터 구매가능한 에어로졸(Aerosol)® 시리즈), 유기실리콘(예를 들어, 위트코(Witco)로부터 구매가능한 실웨트(Silwet)® 시리즈) 및 플루오로 계면활성제(예를 들어, 듀폰(DuPont)으로부터 구매가능한 조닐(Zonyl)® 시리즈)가 포함된다.
- [0113] 첨가되는 글리콜 에테르(들) 및 1,2-알칸다이올(들)의 양은 잉크의 총 중량을 기준으로 전형적으로 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 전형적으로는 2 중량% 내지 10 중량% 범위이다. 계면활성제는 잉크의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 중량% 내지 5 중량%, 보다 전형적으로는 0.2 중량% 내지 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0114] 임의의 특정 점도 범위 또는 프린트헤드로 제한되지는 않지만, 본 발명의 잉크는 저 점도 응용에 특히 적합하다. 따라서, 본 명세서의 잉크의 (25 °C에서의) 점도는 약 7 mPa.s 미만, 또는 약 5 mPa.s 미만, 그리고 심지어, 더 유리하게는 약 3.5 mPa.s 미만일 수 있다.
- [0115] 다른 성분
- [0116] 다른 성분, 첨가제는, 그러한 다른 성분이 잉크젯 잉크의 안정성 및 분사성을 방해하지 않는 정도로 잉크젯 잉크로 제형화될 수 있다. 이것은 당업자에 의해 일상적인 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0117] 계면활성제는 표면 장력 및 습윤 특성을 조정하기 위해 잉크에 흔히 첨가된다. 적합한 계면활성제에는 상기 비히클 섹션에 개시된 것들이 포함된다. 계면활성제는 잉크의 총 중량을 기준으로 전형적으로 최대 약 5 중량%의 양으로, 보다 전형적으로는 최대 2 중량%의 양으로 사용된다.
- [0118] 붕쇄(또는 킬레이트)제, 예컨대 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), 이미노다이아세트산(IDA), 에틸렌다이아민-다이(ο-하이드록시페닐아세트산)(EDDHA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 다이하이드록시에틸글리신(DHEG), 트랜스-1,2-사이클로헥산다이아민테트라아세트산(CyDTA), 다이에틸렌트리아민-N,N',N'',N'''-펜타아세트산(DTPA), 및 글리콜에테르다이아민-N,N',N''-테트라아세트산(GEDTA), 및 그의 염을 포함하는 것이, 예를 들어, 중금속 불순물의 유해한 영향을 없애기 위해 유리할 수 있다.
- [0119] 잉크젯 잉크는 당업계에 주지되어 있는 바와 같은 다른 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽성 계면활성제가 사용될 수 있다. 수성 잉크에서, 계면활성제는 잉크의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 0.01 내지 약 5% 그리고 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2%의 양으로 존재한다.
- [0120] 공용매, 예컨대, 미국 특허 제5272201호(완전히 설명된 것처럼 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함됨)에 예시된 것이 잉크 조성물의 막힘 방지 특성을 개선시키기 위해 포함될 수 있다.
- [0121] 소정 시약이 인쇄 후 경화에 영향을 미치기 위해 잉크젯 잉크에 대한 첨가제로서 사용될 수 있다. 인쇄 후 경화는 종종 샘플이 인쇄된 후에 샘플의 가열에 의해 촉진된다. 적합한 인쇄 후 경화제의 예에는 아미드 및 아민-포름알데하이드 수지, 페놀 수지, 우레아 수지 및 불록화된 폴리아이소시아네이트가 포함된다. 선택된 인쇄 후 경화제는 잉크에 가용성이거나 또는 분산가능해야 한다. 음이온성 결합제와 비이온성 결합제의 혼합물 및

선택된 인쇄 후 경화제를 함유하는 잉크는 저장 시에 안정한데, 이는 인쇄 전에 경화 반응이 일어나지 않음을 의미한다. 잉크가 인쇄된 후에 그리고 인쇄된 이미지가 열 및 선택적으로 압력에 의해 융합될(fused) 때에만, 인쇄 후 경화제는 결합제, 분산제, 잉크 비히클, 기재 등 중 하나 이상과의 화학적 반응을 겪는다. 인쇄 후 경화제의 특정 예는 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이테크로부터의 사이멜(Cymel)® 303 ULF이다.

[0122] 살생제가 미생물의 성장을 억제하기 위해 사용될 수 있다.

[0123] 잉크 특성

[0124] 분사 속도, 액적의 분리 길이, 액적 크기 및 스트림 안정성은 잉크의 점도 및 표면 장력에 의해 크게 영향을 받는다. 안료 잉크젯 잉크는 전형적으로 표면 장력이 25°C에서 약 20 dyne/cm 내지 약 70 dyne/cm 범위이다. 점도는 25°C에서 30 cP 만큼 높을 수 있지만, 전형적으로 그보다 다소 더 낮다. 잉크는 광범위한 분사 조건, 즉 압전 소자의 구동 주파수 또는 드롭-온-디맨드(drop-on-demand) 장치 또는 연속 장치용의 열적 헤드에 대한 분사 조건, 및 노즐의 형상 및 크기와 호환가능한 물리적 특성을 갖는다. 잉크는 잉크젯 장치에서 유의한 정도로 응고하지 않도록 장기간 동안 우수한 저장 안정성을 가져야 한다. 또한, 잉크는 잉크가 접촉하게 되는 잉크젯 인쇄 장치의 부품을 부식시키지 않아야 하며, 본질적으로 무향 및 비독성이어야 한다.

[0125] 잉크 세트

[0126] 용어 "잉크 세트"는 잉크젯 프린터가 분사하도록 장착되는 개별 잉크 또는 다른 유체 모두를 지칭한다. 잉크 세트는 전형적으로 적어도 3개의 상이한 유색 잉크를 포함한다. 예를 들어, 시안색(C), 마젠타색(M) 및 황색(Y) 잉크가 CMY 잉크 세트를 형성한다. 보다 전형적으로, 잉크 세트는, 예를 들어, CMY 잉크 세트에 흑색(K) 잉크를 추가하여 CMYK 잉크 세트를 형성함으로써, 적어도 4개의 상이한 유색 잉크를 포함한다. 잉크 세트의 마젠타색, 황색 및 시안색 잉크는 전형적으로 수성 잉크이고, 염료, 안료 또는 이들의 조합을 착색제로서 함유할 수 있다. 이러한 다른 잉크는 일반적으로 당업자에게 주지되어 있다.

[0127] 전형적인 CMYK 잉크 이외에, 잉크 세트는 상이한 유색 잉크, 예컨대 오렌지색 잉크, 녹색 잉크, 적색 잉크 및/또는 청색 잉크, 및 밝은 시안색 및 밝은 마젠타색과 같은 전체 강도와 밝은 강도 잉크의 조합을 비롯한, 하나 이상의 "영역-확장(gamut-expanding)" 잉크를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 "영역-확장" 잉크는 아날로그 스크린 인쇄의 색 영역을 시뮬레이션하기 위해 직물 인쇄에서 특히 유용하고, 예컨대 이는 미국 특허출원 공개 제 20030128246호에 개시되어 있다.

[0128] 잉크 및 잉크 세트는 종이, 특히 코팅지, 포장 재료, 직물 및 중합체 기재를 비롯한 많은 기재 상에 인쇄하기 위해 사용될 수 있다.

[0129] 본 발명의 잉크 및 잉크 세트는 직물의 잉크젯 인쇄에서 특히 유리하게 사용된다. 직물은 면, 울, 실크, 나일론, 폴리에스테르 등, 및 이들의 블렌드를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 직물의 완성 형태는 패브릭, 가먼트, 티셔츠, 퍼니싱(furnishing), 예컨대 카펫 및 업홀스터리(upholstery) 패브릭 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 추가로, 고려되는 섬유 직물 재료는 특히, 면, 린넨 및 마와 같은 천연 섬유 재료, 및 비스코스 및 리오셀과 같은 재생 섬유 재료를 포함하는, 하이드록실기-함유 섬유 재료이다. 추가 섬유 재료에는 울, 실크, 폴리비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 아라미드, 폴리프로필렌 및 폴리우레탄이 포함된다. 이러한 섬유 재료는 전형적으로 시트 형태의 평직물, 편직물 또는 웹의 형태로 있다.

[0130] 본 발명의 잉크 및 잉크 세트는 상업적으로 코팅된 오프셋 매체의 잉크젯 인쇄에서 또한 특히 유리하게 사용된다. 상업적인 오프셋 종이는 전형적으로 비다공성 평활한 표면을 포함한다. 평활한 비다공성 표면은 코팅에 의해 형성되는데 이는 유체가 침투하는데 더 많은 시간을 요구한다. 많은 경우에, 오프셋 코팅은 잉크젯 잉크에 대해 특정적으로 설계된 종이 코팅, 예컨대, 폴리비닐 알코올과 같은 수용성 중합체보다 더 소수성인 중합체, 예컨대 스티렌-부타디엔계 중합체를 함유한다. 그리하여, 오프셋 코팅은 전형적으로 소수성이고, 부족한 침투 특성을 갖고, 평활하고/비다공성이기 때문에, 오프셋 코팅은 수계 잉크와 부족하게 상호작용하는 경향이 있다. 오프셋 매체를 코팅하기 위해 사용되는 중합체의 예에는 라텍스 결합제, 폴리스티렌, 폴리올레핀(폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부타디엔), 폴리에스테르(PET), 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 및/또는 폴리(말레산 무수물)이 포함된다.

[0131] 하기 실시예는 그에 제한되지 않고서 본 발명을 예시한다.

[0132] 실시예

- [0133] 고형물 함량 측정
- [0134] 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℃ 오븐에서의 오븐 설정에서 180분 동안 베이킹하기 전과 후의 중량 차이에 의해서 측정하였다.
- [0135] 제1 중합체의 제조: 음이온성 가교결합된 폴리우레탄 결합제
- [0136] 미국 특허출원 공개 제2005/0215663호(완전히 설명된 것처럼 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함됨)에서 "폴리우레탄 분산질(PUD EX 1)" 하에 개시된 동일한 절차에 따라 제1 중합체(PUD 결합제)를 제조하였다.
- [0137] 제2 중합체의 제조: 수용성 음이온성 중합체성 가교결합되지 않은 결합제
- [0138] 아크릴 중합체 1
- [0139] 아크릴 중합체 1은 벤질 메타크릴레이트//메타크릴산(BzMA/MAA, 몰비 39/30)으로 이루어진 블록 공중합체이다. 이는 미국 특허 제6,087,416호(완전히 설명된 것처럼 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함됨)에서 "분산제 중합체 1의 제조" 하에 개시된 것과 유사한 방법을 이용하여 제조되었는데, 여기서 단량체들의 비는 '416 특허에 나타난 13//10 비 대신에 39//30으로 조정되었다.
- [0140] 폴리우레탄 1 (XP2501/DEA)
- [0141] 첨가 깔때기, 응축기, 교반기 및 질소 가스 라인이 장착된, 건조 알칼리 및 산이 없는 플라스크에, 140 g의 데스모펜 XP2501, 1000 MW 폴리에스테르 카르보네이트 다이올(바이엘), 47 g의 DMPA, 31.6 g의 TEA, 98 g의 아세톤 및 0.06 g의 DBTDL을 첨가하였다. 내용물을 40℃로 가열하고 완전히 혼합하였다. 플라스크에 136 g의 IPDI를 첨가 깔때기를 통해 40℃에서 60분의 기간에 걸쳐 첨가하였는데, 여기서 임의의 잔류 IPDI를 10 g의 아세톤을 사용하여 첨가 깔때기로부터 플라스크로 행구었다.
- [0142] 플라스크 온도를 50℃로 높였고, NCO%가 2.3% 이하에 도달할 때까지 50℃에 유지시켰다. 플라스크에 24.3 g의 DEA를 5분의 기간에 걸쳐 첨가하고 이어서 5 g의 아세톤을 사용하여 첨가 깔때기를 행구었다. 50℃에서 1 시간 후에, 600 g의 탈이온(DI)수를 첨가 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 유지한 후에 실온으로 냉각시켰다.
- [0143] 아세톤(약 113 g)을 진공 하에서 제거하여, 약 35.0 중량% 고형물을 갖는 폴리우레탄 용액을 남겼다.
- [0144] 폴리우레탄 2 (XP2501/KOH)
- [0145] 첨가 깔때기, 응축기, 교반기 및 질소 가스 라인이 장착된, 건조 알칼리 및 산이 없는 플라스크에, 120 g의 데스모펜 XP2501, 1000 MW 폴리에스테르 카르보네이트 다이올(바이엘), 36 g의 DMPA, 및 98 g의 테트라글라임을 첨가하였다. 내용물을 60℃로 가열하고 완전히 혼합하였다. 플라스크에 95 g의 IPDI를 첨가 깔때기를 통해 60℃에서 60분의 기간에 걸쳐 첨가하였는데, 여기서 임의의 잔류 IPDI를 10 g의 테트라글라임을 사용하여 첨가 깔때기로부터 플라스크로 행구었다.
- [0146] 플라스크 온도를 80℃로 높였고, NCO%가 0.92% 이하에 도달할 때까지 120분 동안 유지하였고, 이어서 10.5 그램의 BMEA를 5분에 걸쳐 첨가하였다.
- [0147] 80℃의 온도에서, 31.8 g의 45% KOH 용액과 540 g의 탈이온(DI)수의 혼합물을 첨가 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 첨가하였고, 이어서 30.0 g의 물을 사용하여 행구었다. 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 유지한 후에 실온으로 냉각시켰다. 최종 폴리우레탄 용액 고형물은 27%였다.
- [0148] 폴리우레탄 3 (PCDL/테라탄 75/25, 50AN)
- [0149] 첨가 깔때기, 응축기, 교반기 및 질소 가스 라인이 장착된, 건조 알칼리 및 산이 없는 플라스크에, 215 g의 PCDL T6002, 2000 MW 폴리카르보네이트 다이올 (아사히 카사이), 40 g의 테라탄 1000, 1000 MW 폴리에테르 다이올(인비스타), 70 g의 DMPA 및 316 g의 테트라글라임을 첨가하였다. 내용물을 60℃로 가열하고 완전히 혼합하였다. 플라스크에 164 g의 IPDI를 첨가 깔때기를 통해 60℃에서 60분의 기간에 걸쳐 첨가하였는데, 여기서 임의의 잔류 IPDI를 10 g의 테트라글라임을 사용하여 첨가 깔때기로부터 플라스크로 행구었다.
- [0150] 플라스크 온도를 80℃로 높였고, NCO%가 0.70% 이하에 도달할 때까지 120분 동안 유지하였고, 이어서 18 그램의

BMEA를 5분에 걸쳐 첨가하였다.

[0151] 80℃의 온도에서, 61.8 g의 45% KOH 용액과 1020 g의 탈이온(DI)수의 혼합물을 첨가 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 첨가하였고, 이어서 30.0 g의 물을 사용하여 행구었다. 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 유지한 후에 실온으로 냉각시켰다. 최종 폴리우레탄 용액의 고형물%는 26.4%였다.

[0152] 폴리우레탄 4 (PCDL/테라탄 75/25, 60AN)

[0153] 첨가 깔때기, 응축기, 교반기 및 질소 가스 라인이 장착된, 건조 알칼리 및 산이 없는 플라스크에, 215 g의 PCDL T6002, 2000 MW 폴리카르보네이트 다이올 (아사히 카사이), 40 g의 테라탄 1000, 1000 MW 폴리에테르 다이올(인비스타), 56 g의 DMPA 및 316 g의 테트라글라임을 첨가하였다. 내용물을 60℃로 가열하고 완전히 혼합하였다. 플라스크에 151 g의 IPDI를 첨가 깔때기를 통해 60 ℃에서 60분의 기간에 걸쳐 첨가하였는데, 여기서 임의의 잔류 IPDI를 10 g의 테트라글라임을 사용하여 첨가 깔때기로부터 플라스크로 행구었다.

[0154] 플라스크 온도를 80℃로 높였고, NCO%가 1.25% 이하에 도달할 때까지 120분 동안 유지하였고, 이어서 30 g의 BMEA를 5분에 걸쳐 첨가하였다.

[0155] 80℃의 온도에서, 49.4 g의 45% KOH 용액과 809 g의 탈이온(DI)수의 혼합물을 첨가 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 첨가하였고, 이어서 30.0 g의 물을 사용하여 행구었다. 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 유지한 후에 실온으로 냉각시켰다. 최종 폴리우레탄 용액의 고형물%는 24%였다.

[0156] 폴리우레탄 5 (PCDL/테라탄 50/50, 50AN)

[0157] 첨가 깔때기, 응축기, 교반기 및 질소 가스 라인이 장착된, 건조 알칼리 및 산이 없는 플라스크에, 148 g의 PCDL T6002, 2000 MW 폴리카르보네이트 다이올 (아사히 카사이), 74 g의 테라탄 1000, 1000 MW 폴리에테르 다이올(인비스타), 48 g의 DMPA 및 260 g의 테트라글라임을 첨가하였다. 내용물을 60℃로 가열하고 완전히 혼합하였다. 플라스크에 135 g의 IPDI를 첨가 깔때기를 통해 60 ℃에서 60분의 기간에 걸쳐 첨가하였는데, 여기서 임의의 잔류 IPDI를 10 g의 테트라글라임을 사용하여 첨가 깔때기로부터 플라스크로 행구었다.

[0158] 플라스크 온도를 80℃로 높였고, NCO%가 1.27% 이하에 도달할 때까지 120분 동안 유지하였고, 이어서 27 g의 BMEA를 5분에 걸쳐 첨가하였다.

[0159] 80℃의 온도에서, 19 g의 45% KOH 용액과 714 g의 탈이온(DI)수의 혼합물을 첨가 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 첨가하였고, 이어서 30.0 g의 물을 사용하여 행구었다. 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 유지한 후에 실온으로 냉각시켰다. 최종 폴리우레탄 용액의 고형물%는 29%였다.

[0160] 안료 분산물의 제조

[0161] 완전히 설명된 것처럼 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허출원 공개 제2005/0215663호에 개시된 절차에 따라 중합체성 분산체에 의해 분산된 흑색 안료를 함유하는 흑색 분산물(중합체성 분산된 K)을 제조하였다.

[0162] 미국 특허 제6,852,156호에 개시된 오존 산화 절차에 따라 카본 블랙(에보닉(Evonik)으로부터의 니펙스(Nipex) 160)을 산화시킴으로써 그리고 LiOH를 사용하여 처리된 안료를 중화함으로써, LiOH에 의해 중화된 자체-분산된 흑색 안료 분산물(Li⁺ SDP 분산물)을 제조하였다.

[0163] 잉크의 제조

[0164] 잉크젯 업계에서의 표준 절차에 따라 실시예에 사용된 잉크를 제조하였다. 성분량은 최종 잉크의 중량을 기준으로 한 중량%이다. 폴리우레탄 결합제 및 착색제는 고형물 기준으로 산정된다.

[0165] 인쇄 및 시험

[0166] 패브릭을 수용하도록 구성된 세이코(Seiko) IP-4010 프린터로 잉크를 인쇄하였다. 분사 신뢰도를 1 내지 3의 등급으로 평가하였는데, 여기서 등급 1은 최상이고, 등급 2는 적정하고, 등급 3은 부족이다. 잉크 조성물이 실용적으로 되기 위해, 이들은 분사 신뢰도 등급이 적어도 2이어야 한다.

[0167] 사용된 패브릭, 즉 표백되고(bleached) 머셔화되고(mercerized) 빗질가공된(combed) 브로드클로스(broadcloth)(133×72)인 100% 면 패브릭 스타일 # 419W는 테스트패브릭스, 인크(Testfabrics, Inc)(미국 펜실베이니아주 피츠턴 소재)로부터 입수하였다. 일부 실시예에서, 인쇄된 직물을 승온 및 플레이트 프레스(platen

press)에 의한 압력에서 융합시켰다. 플래튼 프레스는 원하는 플래튼 온도를 유지하도록 설정될 수 있는 내장형 저항 가열 요소를 갖는 2개의 평행한 6" 정사각형 플래튼들로 이루어졌다. 플래튼들은 공압 프레스에 대해 상호 평행 위치에 고정되었는데, 공압 프레스는 조정가능한 공기 압력에 의해 원하는 압력으로 플래튼들을 함께 누를 수 있다. 융합되는 전체 작업물(work piece)에 걸쳐서 동일한 압력을 적용하도록 플래튼들이 정렬됨이 분명하도록 주의하였다. 플래튼의 유효 면적은, 필요에 따라, 더 작은 작업물에 대한 동작을 허용하도록 적절한 치수의 스페이서(예를 들어, 실리콘 고무로 제조됨)를 삽입함으로써 감소될 수 있다.

[0168] 달리 지시되지 않는다면, 실시예에서 융합 단계에 대한 표준 온도는 190℃이었고 체류 시간은 1분이었다.

[0169] 미국 노스캐롤라이나주 리서치 트라이앵글 파크 소재의 미국 섬유 화학자 및 컬러리스트 협회(American Association of Textile Chemists and Colorists, AATCC)에 의해 개발된 방법에 따라 인쇄된 직물을 시험하였다. 문헌[AATCC Test Method 61-1996, "Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated"]을 이용하였다. 그 시험에서, 염색견뢰도(colorfastness)는 "재료의 처리, 시험, 저장 또는 사용 동안 마주칠 수 있는 임의의 환경에 재료가 노출된 결과로서 재료의 색상 특성들 중 임의의 것에서의 변화, 재료의 착색제(들)의 인접 재료들로의 이동 또는 둘 모두에 대한 재료의 내성"이라고 기재되어 있다. 이러한 시험에 대한 등급은 1 내지 5인데, 여기서 5는 최상의 결과로서, 즉 색상의 손실이 거의 또는 전혀 없다.

[0170] AATCC 마찰견뢰도 시험기(Crockmeter) 방법, AATCC 시험 방법 8-1996에 의해 마찰에 대한 염색견뢰도를 또한 결정하였다. 이러한 시험에 대한 등급은 1 내지 5인데, 여기서 5는 최상의 결과로서, 즉 각각 색상의 손실이 거의 또는 전혀 없고 색상의 다른 재료로의 이동이 거의 또는 전혀 없다. 결과를 0.5 단위로 반올림하였고, 이는 본 방법에 대해 정확하다고 판단되었다.

[0171] LiOH 중화된 자체-분산 흑색 안료 분산물, 제1 결합제로서의 PUD 결합제, 및 제2 결합제로서의 아크릴 중합체 또는 폴리우레탄, 그리고 하기 표 1에 열거된 다른 성분을 사용하여 잉크 1A 내지 잉크 1C를 제조하였다. 419 면 패브릭 상에 잉크를 인쇄하였고, 190℃에서 1분간 융합시켰다. 잉크 1A 내지 잉크 1C에 대한 분사 신뢰도 등급, 세탁견뢰도 및 마찰 특성이 또한 표 1에 열거되어 있다.

[0172] [표 1]

	잉크 1A (비교예)	잉크 1B	잉크 1C
Li ⁺ SDP 분산물	6%	6%	6%
아크릴 중합체 1		3%	
폴리우레탄 1			3%
PUD 결합제	9%	7%	7%
글리세롤	17%	10%	20%
에틸렌 글리콜	7%	5%	5%
서피논 440	0.75%	1.0%	1.0%
물(100%에 이르기까지)	나머지	나머지	나머지
특성			
점도(cp)	6.5	8.32	6.73
OD	1.34	1.28	1.28
분사 신뢰도 등급	3	2	2
3A 세척 등급	4.0	2.5	3.5
건조 마찰	2.5	2.0	4.0
습윤 마찰	1.5	2.0	2.0

[0173]

[0174] 유사하게, 중합체성 분산된 흑색 안료 분산물, 제1 결합제로서의 PUD 결합제, 및 제2 결합제로서의 폴리우레탄, 그리고 하기 표 2에 열거된 다른 성분을 사용하여 잉크 2A 내지 잉크 2E를 제조하였다. 419 면 패브릭 상에 잉크를 인쇄하였고, 190℃에서 1분간 융합시켰다. 잉크 2A 내지 잉크 2E에 대한 분사 신뢰도 등급, 세탁견뢰도 및 마찰 특성이 또한 표 2에 열거되어 있다.

[0175] [표 2]

	잉크 2A (비교예)	잉크 2B	잉크 2C	잉크 3D	잉크 2E
중합체성 분산된 K	5%	6%	6%	6%	6%
폴리우레탄 2		1%			
폴리우레탄 3			1%		
폴리우레탄 4				1%	
폴리우레탄 5					1%
PUD 결합제	8%	10%	10%	10%	10%
글리세롤	17%	18%	18.5%	18.5%	18.5%
에틸렌 글리콜	12%	7%	7%	7%	7%
서피놀 440	1.0%	1.0%	0.5%	0.5%	0.5%
물(100%에 이르기까지)	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지
특성					
점도(cp)	7.59	7.69	7.32	7.15	7.32
OD	1.13	1.26	1.26	1.25	1.28
분사 신뢰도 등급	1	1	1	1	1
3A 세척 등급	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
건조 마찰	4.5	4.5	4.5	4.5	4.0
습윤 마찰	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0

[0176]