



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월02일
 (11) 등록번호 10-1793293
 (24) 등록일자 2017년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/10 (2014.01) *B41M 5/40* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0049896
 (22) 출원일자 2012년05월10일
 심사청구일자 2017년05월08일
 (65) 공개번호 10-2012-0128559
 (43) 공개일자 2012년11월27일
 (30) 우선권주장
 13/105,825 2011년05월11일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20070142492 A1
 US20100112232 A1
 US20100242790 A1
 JP2008095102 A

(73) 특허권자
제록스 코퍼레이션
 미국 코네티컷주 노워크 피.오.박스 4505 글로버
 애비뉴 45
 (72) 발명자
크레티엔 미셸 엔.
 캐나다 엘5엔 1제이2 온타리오 미시사우가 보우
 리버 크레센트 86
브레튼 마르셀 피.
 캐나다 엘5케이 2에스6 온타리오 미시사우가 리엔
 블러바드 53-2080
 (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

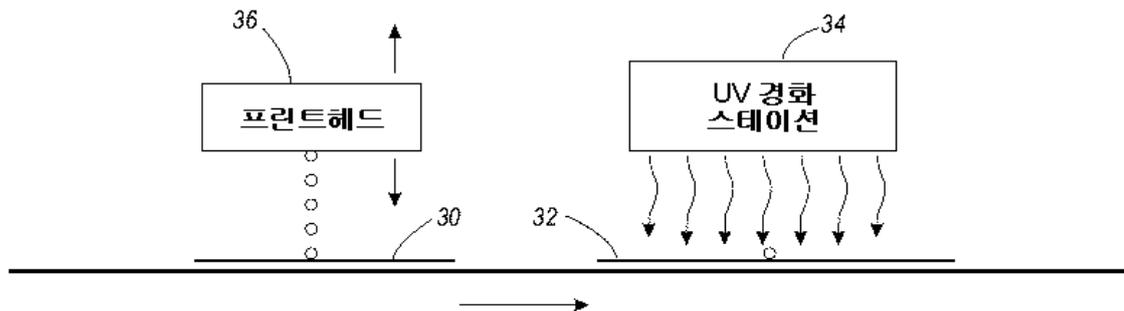
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **강고한 경화형 고체 잉크 및 이의 이용 방법**

(57) 요약

본 발명은 실온에서 고체이고 용융된 잉크가 기체에 도포되는 상승 온도에서 용융되는 경화형 고체 잉크 및 저-수축성 경화형 고체 잉크에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 구현예의 고체 잉크는 보통 종래 고체 상 변화 잉크와 연관되는 취급성, 안정성 및 인쇄 품질의 이점을 유지하지만, 개선된 경화 및 강고함, 낮은 분사 온도 및 결정화시 초-저-수축성과 같은 추가적인 획기적 성능 특성을 제공하며, 이는 상기 잉크가 잉크젯-기반의 인쇄 적용 분야에서 신규한 물질로서 사용될 수 있도록 한다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

경화형 왁스;

하나 이상의 모노머;

선택적인 색소;

경화형 아미드 겔화제;

디이소시아네이트, 에톡시화 옥틸페놀 및 선형 알코올을 혼합하여 제조된 에톡시화 옥틸페놀 유도체를 포함하는 비-경화형 성분; 및

광개시제;를 포함하는 경화형 고체 잉크.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

0.1 내지 0.5의 경화 전 경도를 갖는 경화형 고체 잉크.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

90 내지 95의 경화 후 경도를 갖는 경화형 고체 잉크.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

70 내지 100℃의 분사 온도에서 5 내지 25의 점도를 갖는 경화형 고체 잉크.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

70 내지 100℃의 분사 온도에서 8 내지 12의 점도를 갖는 경화형 고체 잉크.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

20 내지 27℃에서 고체인 경화형 고체 잉크.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 경화형 왁스는 경화형 고체 잉크 총 중량의 0.1 내지 30 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재하는 경화형 고체 잉크.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 하나 이상의 모노머는 경화형 고체 잉크의 총 중량의 50 내지 95 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재하는 경화형 고체 잉크.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 선택적인 색소는 경화형 고체 잉크의 총 중량의 0.1 내지 10 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재하는 경화형 고체 잉크.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 아미드 겔화제는 경화형 고체 잉크의 총 중량의 1 내지 30 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재하는 경화형 고체 잉크.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

광개시제는 경화형 고체 잉크의 총 중량의 0.5 내지 15 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재하는 경화형 고체 잉크.

청구항 12

경화형 왁스;

하나 이상의 모노머;

선택적인 색소;

경화형 아미드 겔화제;

디이소시아네이트, 에톡시화 옥틸페놀 및 선형 알코올을 혼합하여 제조된 에톡시화 옥틸페놀 유도체를 포함하는 비-경화형 성분; 및

광개시제;를 포함하는 경화형 고체 잉크로서,

상기 경화형 고체 잉크는 90 이상의 경화 후 경도와 액체 상태로부터 냉각시의 수축 값이 3 이하인 경화형 고체 잉크.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

70℃ 이상에서 분사가 가능한 점도를 갖는 경화형 고체 잉크.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

70℃ 내지 100℃에서 분사가 가능한 점도를 갖는 경화형 고체 잉크.

청구항 15

경화형 고체 잉크를 프린트 기재에 분사하여 이미지를 형성하는 단계; 및

상기 이미지를 조사선(radiation)에 노출하여 상기 프린트 기재 위의 경화형 고체 잉크를 경화시키는 단계;를 포함하는 이미지의 분사 인쇄 방법으로서, 상기 경화형 고체 잉크는

경화형 왁스,

하나 이상의 모노머,

선택적인 색소,

경화형 아미드 겔화제,

다이소시아네이트, 에폭시화 옥틸페놀 및 선형 알코올을 혼합하여 제조된 에폭시화 옥틸페놀 유도체를 포함하는 비-경화형 성분, 및

광개시제를 포함하고, 상기 경화형 고체 잉크는 90 이상의 경화 후 경도와 액체 상태에서부터 냉각시의 수축 값이 3 이하인 이미지의 분사 인쇄 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 구현예는 실온에서 고체이고, 용융된 잉크가 기재에 도포되는 상승 온도에서 용융되는 것을 특징으로 하는 고체 상 변화 잉크 조성물에 관한 것이다. 상기 고체 잉크 조성물은 다양한 적용분야에서 잉크젯 인쇄용으로 사용될 수 있다. 본 발명의 구현예는 경화형 고체 잉크(CSI, curable solid ink), 저-수축성(low shrinkage) 경화형 고체 잉크(LS-CSI) 및 상기 잉크의 이용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에서, 상기 경화형 고체 잉크는 경화 전에 현저한 경도를 갖고, 경화 후 경도가 상당히 증가하여 용매 마찰에 대해 저항성인 자외선(UV) 경화형 잉크이다. 따라서, 본 발명의 구현예는 원하는 비경화된 고체 상 특성뿐만 아니라 경화된 상태에서의 개선된 특성 모두를 갖는 경화형 고체 잉크를 제공하는 구별되는 조합의 특성을 갖는다.

배경 기술

[0002] 경화형 고체 잉크는 종래 고체 잉크 인쇄 공정, 특히 트랜스픽스(transfix)에 사용하고, 경화 후 기계적 강고함을 증가시키기 위한 수단으로 생각되었다. 적합한 경화형 고체 잉크를 제형화함에 있어서의 도전과제(challenge) 중 하나는 충분한 분자 운동성을 가져서 신속하고 광범위하게 경화되도록 하는 고체 잉크를 생성하는 것이다. 상기 개시된 고체 잉크 제형은 종래의 제형보다 몇 가지 이점을 제공하지만, 여전히 보다 신속하고 광범위한 경화 및 경도를 갖는 경화형 고체 잉크를 제공하는 제형(formulation)을 달성할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 구현예는 경화형 왁스; 하나 이상의 모노머, 선택적인 색소; 아미드 겔화제(gellant); 및 광개시제를 포함하는 경화형 고체 잉크를 제공한다. 특정 구현예에서, 상기 경화형 고체 잉크는 약 0.1 내지 약 0.5의 경화 전 경도 및 약 90 내지 약 95의 경화 후 경도를 갖는다. 추가 구현예에서, 상기 경화형 고체 잉크는 경화 후 90 이상의 경도와 액체 상태에서부터 냉각시 약 3 이하의 수축 값을 갖는다.

[0004] 또 다른 구현예에서, 경화형 고체 잉크를 프린트 기재에 분사하여 이미지를 형성하는 단계; 및 상기 이미지를 조사선(radiation)에 노출하여 상기 프린트 기재 위의 경화형 고체 잉크를 경화시키는 단계를 포함하는 이미지의 분사 인쇄 방법을 제공하며, 상기 경화형 고체 잉크는 잉크 전색체(vehicle), 하나 이상의 왁스 및 광개시제를 포함하고, 상기 경화형 고체 잉크는 경화형 왁스, 선택적인 비-경화형 성분, 하나 이상의 모노머, 선택적인 색소, 아미드 겔화제 및 광개시제를 포함하며, 상기 경화형 고체 잉크는 90 이상의 경화 후 경도와 액체 상태에서부터 냉각시 약 3 이하의 수축 값(shrinkage value)을 갖는다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 구현예는 경화형 고체 잉크(CSI) 및 저-수축성 경화형 고체 잉크(LS-CSI)에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 구현예의 고체 잉크는 보통 고체 상 변화 잉크와 연관되는 취급성, 안정성 및 인쇄 품질의 이점을 유지하지만, 개선된 강고함, 낮은 분사 온도 및 결정화시 초-저-수축성과 같은 추가적인 획기적(breakthrough) 성능을 제공한다.

[0006] 본 발명의 구현예는 높은 반응성과 최소 수축성을 갖는 신규한 저에너지 자외선(UV) 경화형 안료화된 고체 잉크

를 제공한다. 상기 잉크는 겔화제 첨가제를 함유하며, 90℃에서 20 cP 이하, 또는 90℃에서 약 20 내지 약 5 cP, 또는 90℃에서 약 15 내지 약 8 cP 범위의 점도, 및 3% 이하, 또는 약 1 내지 약 3%의 수축 값으로 제형화된다. 본 발명에서 사용된 바와 같이, 상기 수축 값은 액체 상태에서 냉각시의 상기 잉크의 수축성을 나타낸다. 아울러, 상기 잉크는 경화 후 제록스 코포레이션 또는 Oce North America로부터 상업적으로 입수가능한 것들과 같은 종래 고체 잉크보다 훨씬 높은 경도를 나타낸다. 상기 잉크에 대해서는 경화 속도 및 경화 후 벤치마킹 정도에서의 현저한 개선뿐만 아니라 고체화시 성분들 사이의 개선된 상용성(compatibility)이 보여졌다. 광범위한 연구는 비-경화형 수지의 농도는 5 중량% 이하, 또는 약 1 내지 약 3 중량%, 또는 1 중량% 이하여야 함을 보여주었다. 경화 속도는 경도 대 UV에 노출한 시간을 s/ft로 플로팅(plotting)하고(Fusions UV doped mercury D-0bulb, 600 W/cm), 하기 표현을 적용함으로써 얻어졌다:

[0007] $y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$

[0008] 초기 경도 = m_1

[0009] 초기 기울기 = $m_2 \cdot m_3$

[0010] 최종 경도 = $m_1 + m_2$

[0011] 상기 초기 기울기를 초기 경화 속도로 한다. 본 발명의 구현예의 잉크는 약 180 내지 약 250 ft/s 또는 약 200 내지 250 ft/s와 같은 약 130 내지 약 250 ft/s의 경화 속도를 나타낸다. UV 경화형 램프에서 사용된 전구의 유형에 따라, 경화에 사용되는 특정한 출력(output)은 약 200 nm 내지 약 450 nm일 수 있다.

[0012] 본 발명의 구현예는 경화형 왁스, 모노머, 겔화제, 선택적인 색소 및 자유-라디칼 광개시제 및 선택적으로 점도 개질제와 같은 5 중량%까지의 비-경화형 수지의 블렌드를 포함한다. 상기 경화형 왁스, 모노머, 겔화제, 선택적인 색소 및 자유-라디칼 광개시제는 약 40℃ 이하, 또는 약 40℃ 이하 내지 약 30℃ 이하에서 고체 물질이며, 냄새가 거의 없거나 없다. 상기 성분들은 약 70 내지 약 100℃, 또는 약 80 내지 약 100℃, 또는 약 70 내지 약 90℃ 범위의 온도에서 분사를 달성하도록 선택된다. 따라서, 상기 고체 잉크는 상응 온도에서 강고한 분사를 갖고, 상기 온도에서 약 5 내지 약 15 cP, 또는 약 10 내지 약 15 cP, 또는 약 8 내지 약 12 cP의 점도를 가지며, 실온(20-50℃ 또는 20-27℃)에서 고체인데, 이것은 다공성 기재 위에 인쇄된 방울의 과도한 퍼짐이나 이동을 방지한다.

[0013] 본 발명의 구현예의 경화형 고체 잉크는 약 0.1 내지 약 11, 또는 약 0.1 내지 약 5, 또는 약 0.1 내지 약 3의 경화 전 경도를 갖는다. 상기 잉크는 약 85 내지 약 100, 또는 약 90 내지 약 97, 또는 약 93 내지 약 97의 경화 후 강도를 갖는다.

[0014] 상기 경화형 고체 성분들은 모노머, 경화형 왁스 및 겔화제를 포함한다. 상기 경화형 왁스는 실온(25℃)에서 고체일 수 있다. 왁스가 포함되면 상기 조성물이 적용 온도로부터 냉각될 때 상기 잉크 조성물의 점도 증가를 촉진할 수 있다. 상기 경화형 왁스는 다른 성분들과 혼합가능하고 폴리머를 형성하기 위해 중합될 수 있는 임의의 왁스 성분일 수 있다. 왁스라는 용어는, 예를 들면, 흔히 왁스라고 불리는 임의의 다양한 천연, 변형된 천연 및 합성 물질을 포함한다.

[0015] 경화형 왁스의 적합한 예는 경화형 기를 포함하거나 경화형 기로 기능화된 왁스를 포함한다. 상기 경화형 기는, 예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알켄, 알릴성 에테르, 에폭사이드, 옥세탄 등을 포함할 수 있다. 상기 왁스는 카르복시산 또는 히드록실 변형가능한 작용기를 갖는 폴리에틸렌 왁스와 같은 왁스의 반응에 의해 합성될 수 있다. 본 발명에 개시된 경화형 왁스는 적어도 하나의 경화형 기로 기능화된 상기 이소소르바이드 및/또는 상기 추가적인 경화형 모노머(들)를 이용하여 경화될 수 있다.

[0016] 경화형 기와 기능화될 수 있는 히드록실-말단의 폴리에틸렌 왁스의 적합한 예는 사슬 길이 n의 혼합물이 존재하고, 평균 사슬 길이는 약 16 내지 약 50의 범위일 수 있는 CH₃-(CH₂)_n-CH₂OH의 구조를 갖는 탄소 사슬과 유사한 평균 사슬 길이의 선형의 저분자량 폴리에틸렌의 혼합물을 포함한다.

[0017] 경화형 기와 기능화될 수 있는 카르복시산-말단의 폴리에틸렌 왁스의 적합한 예는 사슬 길이 n의 혼합물이 존재하고, 평균 사슬 길이는 약 16 내지 약 50의 범위일 수 있는 CH₃-(CH₂)_n-COOH의 구조를 갖는 탄소 사슬과 유사한 평균 사슬 길이의 선형의 저분자량 폴리에틸렌의 혼합물을 포함한다.

[0018] 상기 경화형 왁스는 상기 조성물 내에, 예를 들면, 상기 조성물의 약 0.5 내지 약 20 중량%, 또는 약 0.5 내지

15 중량%와 같은 상기 조성물의 약 0.1 내지 약 30 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

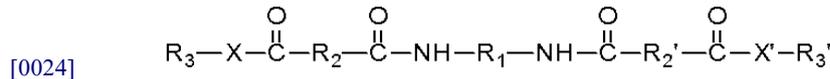
[0019] 본 발명의 구현예에서 사용될 수 있는 모노머는, 예를 들면, 예컨대 Sartomer의 CD-406(mp = 78℃)과 같은 디메탄올 디아크릴레이트 시클로hex산 이관능성(bifunctional) 모노머; 예를 들면 Sartomer의 SR-368(mp = 50-55℃)와 같은 이소시아누레이트 트리아크릴레이트 삼관능성(trifunctional) 모노머; 예를 들면, Sartomer의 CD587(mp = 55℃)과 같은 베헤닐 아크릴레이트 단작용성(monofunctional) 모노머 C18, C20, C22 혼합물; 예를 들면 Baker Petrolite(Houston, Texas)의 UNILIN 350(mp = 78-83℃)과 같은 아크릴레이트 경화형 단작용성 아크릴레이트 왁스 C22, C23, C24 혼합물; 및 경화형 아미드 겔화제일 수 있다. 본 발명의 구현예의 조사선 경화형 고체 잉크에 사용하기에 적합한 겔화제는 경화형 아미드, 경화형 폴리아미드-에폭시 아크릴레이트 성분, 폴리아미드 성분, 이들의 혼합물 등을 포함하는 겔화제를 포함한다. 추가 구현예에서, 경화형 복합체 겔화제는 경화형 에폭시 수지 및 폴리아미드 수지, 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 겔화제는 상기 조성물 내의 모노머(들)의 경화에 참여할 수 있다. 상기 고체 잉크에 사용하기에 적합한 겔화제는 상기 잉크 조성물이 실리콘(silicone) 또는 그 위에 다른 오일을 갖는 기재 위에 이용될 때의 습윤성을 개선시키기 위하여 그 본성이 양친매성(amphiphilic)일 수 있다. 양친매성은 분자의 극성 및 비극성 부분 모두를 갖는 분자를 나타낸다. 예를 들면, 상기 겔화제는 긴 비극성 탄화수소 사슬과 극성 아미드 결합을 가질 수 있다.

[0020] 사용하기에 적합한 아미드 겔화제는 그 개시된 내용 전체가 인용에 의해 본 발명에 포함되는 미국 특허 제 7,279,587호에 개시된 것들을 포함한다. 그러나, 겔화제의 존재 및 부재시 모두 실온에서 고체 경화형 잉크인 본 발명의 구현예와는 달리, 상기 특허는 액체 경화형 잉크에 관한 것이다. 특정 구현예에서, 상기 겔화제는 또한 경화형 및 비경화형 겔화제 모두를 포함하는 성분들의 혼합물이다.

[0021] 구현예에서, 상기 고체 잉크는 겔화제 물질로 제형화된다. 상기 잉크 조성물에 사용하기에 적합한 겔화제는 경화형 아미드, 경화형 폴리아미드-에폭시 아크릴레이트 성분 및 폴리아미드 성분, 경화형 에폭시 수지 및 폴리아미드 수지를 포함하는 경화형 복합체 겔화제, 그 혼합물 등을 포함하는 겔화제를 포함한다. 또한, 상기 겔화제는 상기 조성물의 모노머(들)의 경화에 참여할 수 있다.

[0022] 상기 조성물에 사용하기에 적합한 겔화제는 상기 조성물이 실리콘 또는 그 위에 다른 오일을 갖는 기재 위에 이용될 때의 습윤성을 개선시키기 위하여 그 본성이 양친매성일 수 있다. 양친매성은 분자의 극성 및 비극성 부분 모두를 갖는 분자를 나타낸다. 예를 들면, 상기 겔화제는 긴 비극성 탄화수소 사슬과 극성 아미드 결합을 가질 수 있다.

[0023] 미국 특허 제7,279,587호에 개시된 바와 같이, 상기 아미드 겔화제는 하기 식의 화합물일 수 있다:



[0025] 상기에서, R₁은

[0026] (i) 약 1개 탄소 원자 내지 약 8개 탄소 원자 또는 약 1개 탄소 원자 내지 약 5개 탄소 원자와 같은 약 1개 탄소 원자 내지 약 12개 탄소 원자를 갖는 알킬렌기(상기 알킬렌기는 선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 고리형 및 비고리형, 및 치환 및 비치환된 알킬렌기를 포함하는 2가의 지방족 기 또는 알킬기이고, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 알킬렌기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다)

[0027] (ii) 약 3개 탄소 원자 내지 약 10개 탄소 원자 또는 약 5개 탄소 원자 내지 8개 탄소 원자와 같은 약 1개 탄소 원자 내지 약 15개 탄소 원자를 갖는 아릴렌기(상기 아릴렌기는 치환 및 비치환된 아릴렌기를 포함하는 2가의 방향족 기 또는 아릴기이고, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 아릴렌기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다)

[0028] (iii) 약 6개 탄소 원자 내지 약 22개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 약 12개 탄소 원자와 같은 약 6개 탄소 원자 내지 약 32개 탄소 원자를 갖는 아릴알킬렌기(상기 아릴알킬렌기는 치환 및 비치환된 아릴알킬렌기를 포함하는 2가의 아릴알킬기이고, 상기 아릴알킬렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 및 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 아릴알킬렌기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다), 또는

[0029] (iv) 약 6개 탄소 원자 내지 약 22개 탄소 원자 또는 약 7개 탄소 원자 내지 약 15개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 32개 탄소 원자를 갖는 알킬아릴렌기(상기 알킬아릴렌기는 치환 및 비치환된 알킬아릴렌기를

포함하는 2가의 알킬아릴기이고, 상기 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 알킬아릴렌기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다)이고,

[0030] 상기 치환된 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 및 알킬아릴렌기 상의 치환체는 할로젠 원자, 시아노기, 피리딘기, 피리디늄기, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아마이드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 실파이드기, 니트로기, 니트로소기, 아실기, 아조기, 우레탄기, 우레아기, 그 혼합물 등일 수 있고, 2 이상의 치환체가 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

[0031] R₂ 및 R₂'는 각각 서로 독립적으로

[0032] (i) 약 1개 탄소 원자 내지 약 48개 탄소 원자 또는 약 1개 탄소 원자 내지 약 36개 탄소 원자와 같은 약 1개 탄소 원자 내지 약 54개 탄소 원자를 갖는 알킬렌기,

[0033] (ii) 약 5개 탄소 원자 내지 약 13개 탄소 원자 또는 약 5개 탄소 원자 내지 약 10개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 15개 탄소 원자를 갖는 아릴렌기,

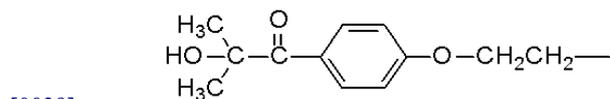
[0034] (iii) 약 7개 탄소 원자 내지 약 33개 탄소 원자 또는 약 8개 탄소 원자 내지 약 15개 탄소 원자와 같은 약 6개 탄소 원자 내지 약 32개 탄소 원자를 갖는 아릴알킬렌기, 또는

[0035] (iv) 약 6개 탄소 원자 내지 약 22개 탄소 원자 또는 약 7개 탄소 원자 내지 약 15개 탄소 원자와 같은 약 6개 탄소 원자 내지 약 32개 탄소 원자를 갖는 알킬아릴렌기이고,

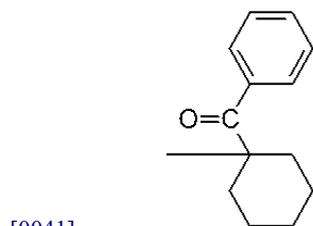
[0036] 상기 치환된 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 및 알킬아릴렌기 상의 치환체는 할로젠 원자, 시아노기, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아마이드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 포스핀기, 포스포늄기, 포스페이티기, 니트릴기, 메르캡토기, 니트로기, 니트로소기, 아실기, 산 무수물기, 아자이드기, 아조기, 시아네이토기, 우레탄기, 우레아기, 그 혼합물 등일 수 있고, 2 이상의 치환체가 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

[0037] R₃ 및 R₃'는 각각 서로 독립적으로

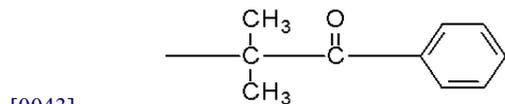
[0038] (a) 하기 식의 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-2-온으로부터 유래된 기,



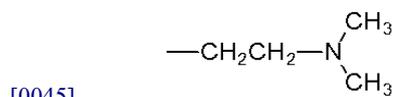
[0040] 하기 식의 1-히드록시시클로헥실페닐케톤으로부터 유래된 기,



[0042] 하기 식의 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온으로부터 유래된 기,



[0044] 하기 식의 N,N-디메틸에탄올아민 또는 N,N-디메틸에틸렌디아민으로부터 유래된 기 등과 같은 광개시기, 또는



[0046] (b) (i) 약 3개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 4개 탄소 원자 내지 약 30개 탄소 원자와 같은 약 2개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 알킬기(선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 고리형 및 비고리형,

및 치환 및 비치환된 알킬기를 포함하고, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 알킬기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다)

- [0047] (ii) 페닐 등과 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 아릴기(치환 및 비치환된 아릴기를 포함하고, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 아릴기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다)
- [0048] (iii) 벤질 등과 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 약 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 아릴알킬기(치환 및 비치환된 아릴알킬기를 포함하고, 상기 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다), 또는
- [0049] (iv) 톨릴 등과 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 약 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 알킬아릴기(치환 및 비치환된 알킬아릴기를 포함하고, 상기 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소 등과 같은 헤테로원자가 상기 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다)인 기이고,
- [0050] 상기 치환된 알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기 상의 치환체는 할로겐 원자, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 설파이드기, 포스핀기, 포스포늄기, 포스페이트기, 니트릴기, 메르캅토기, 니트로기, 니트로소기, 아실기, 산 무수물기, 아자이드기, 아조기, 시아네이토기, 이소시아네이토기, 티오시아네이토기, 이소티오시아네이토기, 카르복실레이트기, 카르복시산기, 우레탄기, 우레아기, 그 혼합물 등일 수 있고, 2 이상의 치환체가 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있으며; 및
- [0051] X 및 X'는 각각 서로 독립적으로 산소 원자 또는 식 $-NR_4-$ 의 기이고, 상기에서 R_4 는
- [0052] (i) 수소 원자,
- [0053] (ii) 선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 고리형 및 비고리형 및 치환 및 비치환된 알킬기를 포함하고, 헤테로원자가 상기 알킬기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 약 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 알킬기,
- [0054] (iii) 치환 및 비치환된 아릴기를 포함하고, 헤테로원자가 상기 아릴기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 아릴기,
- [0055] (iv) 치환 및 비치환된 아릴알킬기를 포함하고, 상기 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 및 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 헤테로원자가 상기 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 약 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 아릴알킬기, 또는
- [0056] (v) 치환 및 비치환된 알킬아릴기를 포함하고, 상기 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 및 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 헤테로원자가 상기 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, 약 5개 탄소 원자 내지 약 60개 탄소 원자 또는 약 6개 탄소 원자 내지 약 30개 탄소 원자와 같은 약 5개 탄소 원자 내지 약 100개 탄소 원자를 갖는 알킬아릴기이고,
- [0057] 상기 치환된 알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기 상의 치환체는 할로겐 원자, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 설파이드기, 설포네이트기, 설포산기, 설파이드기, 설폭사이드기, 포스핀기, 포스포늄기, 포스페이트기, 니트릴기, 메르캅토기, 니트로기, 니트로소기, 설포기, 아실기, 산 무수물기, 아자이드기, 아조기, 시아네이토기, 이소시아네이토기, 티오시아네이토기, 이소티오시아네이토기, 카르복실레이트기, 카르복시산기, 우레탄기, 우레아기, 그 혼합물 등일 수 있고, 2 이상의 치환체가 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있다.
- [0058] 전술한 바와 같이, 상기 잉크는 겔화 제제 또는 겔화제를 상기 잉크의 약 1 내지 약 50 중량%, 또는 약 2 내지 약 20 중량%, 또는 약 5 내지 약 15 중량%와 같은 임의의 적합한 양으로 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 비-경화형 고체 성분은 상기 잉크 조성물에 가용성이거나 및/또는 분사 온도보다 약 5°C 내지 약 10°C 이

하의 용융점(약 70℃ 내지 약 100℃의 범위일 수 있음)을 가져서 상기 비-경화형 왁스가 상기 잉크 조성물의 다른 성분들과 균질하게 결합되도록 하는, 에톡시화된 옥틸페놀 유도체를 포함하는 비-경화형 왁스를 포함한다.

- [0060] 상기 잉크는 비-경화형 성분들과 시판되는 수지 Licowax-KFO 및 IGEPAL 시판 물질 모두를 이용하여 제형화된다. 한 구현예에서, 상기 잉크의 0 내지 5 중량%의 범위로 존재하는 본 발명의 구현예의 상기 비-경화형 성분은 IGEPAL CA210 유도체 또는 IGEPAL CA210 유도체의 혼합물이다. 특정 구현예에서는 각각 87℃ 및 88℃에서 용융되는 TMHDI 및 IPDI 유도체를 사용하였다.
- [0061] 또한, 상기 잉크 조성물은 색소를 함유할 수 있다. 상기 색소가 상기 잉크 전색제에 용해 또는 분산될 수 있거나, 다른 잉크 성분들과 상용성인 한, 염료, 안료, 그 혼합물 등을 포함하는 임의의 원하는 또는 효과적인 색소가 상기 잉크 조성물에 도입될 수 있다. 전형적으로 염료보다 저렴하고 보다 강고한 안료가 상기 경화형 상 변화 잉크 조성물에 포함될 수 있다. 구현예에서, 용매 염료가 도입된다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 용매 염료의 예는 본 발명에 개시된 잉크 캐리어(carrier)와의 상용성으로 인하여 주정(spirit) 가용성 염료를 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 색소는 원하는 색 또는 색조를 얻기 위하여 임의의 원하는 또는 효과적인 양, 예를 들면, 적어도 상기 잉크의 약 0.1 중량% 내지 상기 잉크의 약 50 중량%, 또는 적어도 상기 잉크의 약 0.2 중량% 내지 상기 잉크의 약 20 중량%, 또는 적어도 상기 잉크의 약 0.5 중량% 내지 상기 잉크의 약 10 중량%로 잉크 내에 존재할 수 있다.
- [0063] 상기 경화형 상 변화 잉크 조성물은 선택적으로, 예를 들면, 광개시제와 같은 개시제를 포함할 수 있다. 이러한 개시제는 상기 잉크의 경화에 도움을 주는 것이 바람직하다. 구현예에서, 상기 잉크의 경화형 성분의 경화를 개시하기 위하여, 예를 들면, UV 광 조사선과 같은 조사선을 흡수하는 광개시제가 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 잉크 조성물에 포함되는 개시제의 총량은, 예를 들면, 상기 잉크 조성물의 약 1 내지 약 10 중량%와 같은 약 0.5 내지 약 15 중량%일 수 있다.
- [0065] 특정 구현예에서, 상기 경화형 모노머는 상기 경화형 고체 잉크 총 중량의 약 50 내지 약 95 중량%, 또는 약 60 내지 약 90 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재할 수 있다. 상기 경화형 왁스는 상기 경화형 고체 잉크 총 중량의 약 0.1 내지 약 30 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재할 수 있다. 상기 겔화제는 상기 경화형 고체 잉크 총 중량의 약 1 내지 약 30 중량%, 또는 약 5 내지 약 10 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재할 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 겔화제는 상기 경화형 고체 잉크 총 중량의 약 7 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재한다. 상기 색소는 상기 경화형 고체 잉크 총 중량의 약 0.1 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 내지 약 5 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재할 수 있다. 상기 광개시제는 상기 경화형 고체 잉크 총 중량의 약 0.5 내지 약 15 중량%, 또는 약 1 내지 약 10 중량%의 양으로 상기 경화형 고체 잉크 내에 존재할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 구현예에서, 분사 인쇄 텍스트(text)용으로 상기 경화형 고체 잉크를 사용하는 방법이 추가로 제공된다. 이러한 구현예에서, 상기 방법은 중간 기재(intermediate substrate) 위에 경화형 고체 잉크를 분사하여 중간 이미지를 형성하는 단계, 상기 중간 이미지를 기재 위에 전달하여 전달된 이미지를 형성하는 단계, 및 상기 전달된 이미지를 약 180 나노미터 내지 약 500 나노미터 범위의 파장을 갖는 조사선에 노출하여 상기 경화형 고체 잉크를 경화하는 단계를 포함한다. 구현예에서, 상기 분사 단계는 70℃ 이상, 또는 약 70 내지 약 100℃에서 수행된다.
- [0067] 임의의 적합한 인쇄 장치가 본 발명에서 사용될 수 있다. 한 구현예에서, 상기 장치는 적어도 잉크젯 인쇄 헤드 및 잉크가 상기 잉크젯 인쇄 헤드로부터 분사되는 방향의 인쇄 영역 표면을 포함하는 잉크젯 인쇄 장치이며, 상기 잉크젯 인쇄 헤드와 인쇄 영역 표면 사이의 높이 거리는 조정될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 방법 및 장치는 임의의 원하는 인쇄 시스템 및 이미지화 패턴 내의 마킹 물질(marking material)을 중간 전달 부재(member) 또는 직접적으로 이미지 수용 기재, 압전 잉크젯 인쇄(실온에서 액체인 잉크 및 상 변화 잉크를 이용하는 것 모두), 음향 잉크젯 인쇄(실온에서 액체인 잉크 및 상 변화 잉크를 이용하는 것 모두), 열 전달 인쇄, 그라비아 인쇄 등에 적용하기에 적합한 마킹 물질에 도입될 수 있다. 예시를 위한 목적으로, 이미지화 패턴 내의 마킹 물질을 중간 전달 부재에 적용하기 위한 압전 상 변화 잉크젯 프린터가 개시된다.
- [0069] 도 1은 중간 전달 부재 위에 이미지를 형성하고, 이어서 상기 이미지를 상기 중간 전달 부재로부터 최종 이미지 수용 기재에 전달하기에 적합한 이미지 장치(10)의 예를 예시한다. 상기 예시된 이미지 장치(10)는 중간 전달 부재(14)를 포함한다. 마킹 물질 어플리케이터(applicator)(11), 이 경우에 있어서는 잉크젯 헤드는 이미지화 패턴(26) 내의 마킹 물질을 상기 중간 전달 부재의 표면(12)에 도포한다. 상기 표면(12)은 상기 잉크젯 헤드

(11)가 상기 마킹 물질을 분사하여 이미지를 형성하는 방향의 인쇄 영역 표면이다. 상기 예시적인 경우에 있어서, 상기 인쇄 영역 표면은 상기 중간 전달 부재 표면이다.

[0070] 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 장치는 또한, 예를 들면, 상기 중간 전달 부재 표면으로부터의 상기 마킹 물질의 이미지화 패턴이 이미지 수용 기재(18) 위에 전달되는 전달 롤(22)을 포함하는 전달 장치(61)를 포함할 수 있다. 선택적인 이미지 수용 기재 가이드(20)를 사용하여 공급 장치(도시하지 않음)로부터 상기 이미지 수용 기재를 통과하고, 상기 롤(22)의 반대편 아치형 표면과 상기 중간 전달 부재(14)에 의해 형성된 닙(nip)을 통해 상기 기재를 가이드할 수 있다. 선택적인 스트리퍼 핑거(stripper finger)(25)를 상기 이미지 장치(10)에 장착하여 상기 중간 전달 부재(14)의 표면으로부터 상기 이미지 수용 기재를 제거하는 것을 도울 수 있다. 롤(22)은 스틸(steel)과 같은 금속성 코어(core)(23)와, 예를 들면, 우레탄, 나이트라이트, 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 고무(EPDM) 및 다른 적절한 탄력성 물질과 같은 탄성의 커버링(covering)을 가질 수 있다. 또한, 상기 이미지 수용 기재 위의 이미지의 융합이 상기 전달 장치에 영향을 미칠 수 있다. 상기 이미지(26)가 닙에 들어가면, 그 최종 이미지 형태로 전달되고, 상기 롤(22) 단독에 의해 상기 기재(18) 위의 이미지(26)에 대해 가해지는 압력, 또는 상기 압력과 선택적인 히터(21) 및/또는 선택적인 히터(19)에 의해 공급되는 열의 조합에 의해 상기 이미지 수용 기재에 부착 또는 고정된다. 또한, 이 시점에서 상기 공정을 촉진하기 위해 열을 공급하기 위하여 선택적인 히터(24)가 도입될 수 있다. 상기 이미지 수용 기재에 부착 및/또는 융합되면, 상기 이미지는, 예를 들면, 약 22 내지 약 27℃의 주위 온도로 냉각된다.

[0071] 그러나, 상기 마킹 물질이 프린트헤드(36)로부터 종이와 같은 이미지 수용 기재(30)에 직접 분사되는 구현예에서, 상기 인쇄 영역 표면은 도 2에 나타난 것과 같이 이미지 수용 기재(30)의 표면일 수 있다. 이후, 상기 기재(30)는 화살표에 의해 표시된 방향으로 벨트(32)를 따라 상기 인쇄된 이미지가 경화되는 UV 경화 스테이션(34) 쪽으로 이동할 수 있다. 예를 들면, 다른 것을 중에서도 단일 인쇄 및 경화 스테이션을 통한 다중 통과, 교대로 연속적으로 배치된 몇 개의 인쇄 및 경화 스테이션을 포함하는 다양한 구현예가 본 발명에서 고려된다.

[0072] 조사선 경화형 상 변화 잉크는 일반적으로 적어도 하나의 경화형 모노머, 겔화제, 색소 및 상기 잉크의 경화형 성분들, 특히 경화형 모노머의 중합을 개시하는 조사선 활성화된 개시제, 특히 광개시제를 포함한다.

[0073] 특정 구현예에서, 본 발명에 개시된 잉크 전색제는 임의의 적합한 경화형 모노머 또는 프리폴리머(prepolymer)를 포함할 수 있다. 상기 경화형 모노머 또는 프리폴리머 및 경화형 왁스는 함께 상기 잉크의 약 50 중량% 이상, 또는 적어도 70 중량%, 또는 적어도 80 중량%를 형성할 수 있다. 특정 구현예에서, 본 발명에 개시된 잉크 전색제는 임의의 적합한 광개시제를 포함할 수 있다.

[0074] 선택적으로, 상기 상 변화 잉크는 또한 수소 원자를 광개시제에 제공해서 중합을 개시하는 라디칼 종을 형성할 수 있고, 또한 용해된 산소를 소비하여 자유-라디칼 중합을 억제할 수 있으며, 따라서 중합의 속도를 증가시키는 공-개시제인 아민 상승제(synergist)를 함유할 수 있다. 적합한 아민 상승제의 예는 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트 등뿐만 아니라 그 혼합물을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명에 개시된 잉크용 개시제는, 예를 들면, 약 4 나노미터 내지 약 560 나노미터, 또는 약 200 나노미터 내지 약 560 나노미터, 또는 약 200 나노미터 내지 약 420 나노미터의 임의의 원하는 또는 효과적인 파장의 조사선을 흡수할 수 있으며, 상기 파장은 상기 범위 밖일 수도 있다.

[0076] 선택적으로, 상기 광개시제는, 예를 들면, 상기 잉크 조성물의 약 0.5 내지 약 15 중량%, 또는 상기 잉크 조성물의 약 1 내지 약 10 중량%의 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 상기 상 변화 잉크 내에 존재하며, 상기 양은 상기 범위 밖일 수도 있다.

[0077] 본 발명의 구현예의 잉크는 종래 첨가제를 추가로 포함하여 이러한 종래 첨가제와 연관된 알려진 작용성(functionality)을 이용할 수 있다. 이러한 첨가제는, 예를 들면, 적어도 하나의 이소시아네이트 유래 물질, 향산화제, 소포제, 슬립 및 레벨링제, 정화제(clarifier), 점도 개질제, 접착제, 가소제 등을 포함할 수 있다.

[0078] 상기 잉크는 선택적으로 상기 이미지가 산화되는 것을 방지하고, 또한 잉크 저장소 내에 가열 용융되어 존재하는 동안에 상기 잉크 조성물을 산화로부터 보호하기 위하여 향산화제를 함유할 수 있다.

[0079] 상기 잉크는 선택적인 점도 개질제를 추가로 함유할 수 있다. 점도 개질제는 상기 조성물 내에 상기 잉크의 약 0.01 중량% 내지 상기 잉크의 약 98 중량%, 상기 잉크의 약 0.1 중량% 내지 상기 잉크의 약 50 중량%, 상기 잉크의 약 5 중량% 내지 상기 잉크의 약 10 중량%와 같은 임의의 효과적인 양으로 존재할 수 있다.

- [0080] VERSAMID 757, 759 또는 744(Cognis로부터 상업적으로 입수가가능함)와 같은 접착제가 상기 잉크 내에 상기 잉크의 약 0.01 중량% 내지 상기 잉크의 약 98 중량%, 상기 잉크의 약 0.1 중량% 내지 상기 잉크의 약 50 중량%, 상기 잉크의 약 5 중량% 내지 상기 잉크의 약 10 중량%로 존재할 수 있다.
- [0081] 가소제가 상기 잉크의 약 0.01 중량% 내지 상기 잉크의 약 98 중량%, 상기 잉크의 약 0.1 중량% 내지 상기 잉크의 약 50 중량%, 상기 잉크의 약 5 중량% 내지 상기 잉크의 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0082] 존재시, 상기 선택적인 첨가제는 각각, 또는 조합하여 상기 잉크 내에 상기 잉크의 약 1 내지 약 10 중량%, 또는 상기 잉크의 약 3 내지 약 5 중량%와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0083] 도 1은 본 발명의 구현예와 결합하여 사용하기 위한 한 장치의 측면도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 기체에 본 발명의 마킹 물질을 직접 증착하는 것을 포함하는 구현예를 개략적으로 묘사한 것이다.
 도 3은 본 발명의 구현예에 따른 고체 잉크의 복소 점도 대 온도를 예시하는 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 구현예에 따른 다른 고체 잉크의 복소 점도 대 온도를 예시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

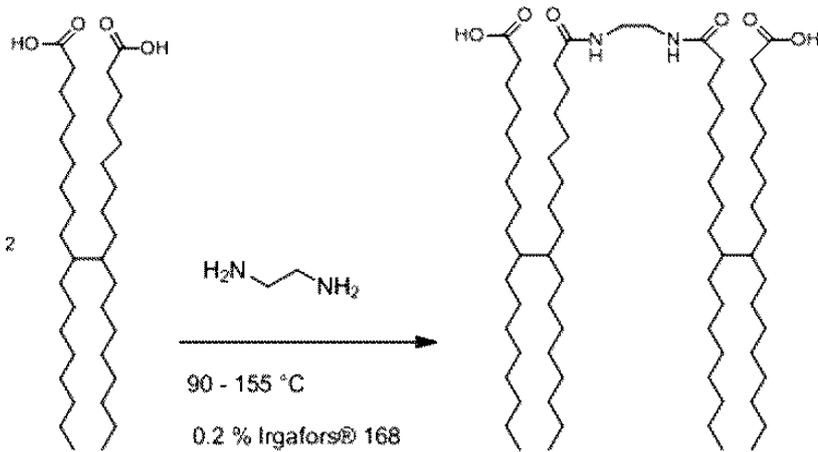
- [0084] 본 발명에 개시된 잉크는 하기 실시예에서 추가로 예시된다. 모든 부 및 백분율은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

[0085] 실시예 1: 고체 잉크의 제조

- [0086] 전술한 잉크 물질(예컨대, 경화형 왁스, 모노머, 겔화제, 선택적인 색소 및 자유-라디칼 광개시제 및 선택적인 비-경화형 수지)로부터 많은 무색 및 안료화된 마젠타색의 경화형 고체 잉크를 제형화하여 본 발명의 구현예의 예기치 못한 결과를 실증하였다.

- [0087] 30 ml의 앰버 유리병 내에 상기 잉크 성분을 하기 순서로 안분 비례로(in proportion) 첨가하여 총 10 g의 잉크를 얻었다: 모두 Sartomer Co. Inc.로부터 입수가가능한 CD406, SR368, CD587, Unilin 350 아크릴레이트, 겔화제, IGEPAL A, IRGACURE 819, IRGACURE 184, IRGACURE 379 및 IRGACURE 907. 상기 10 g의 혼합물에 교반 막대를 넣고, 상기 혼합물을 Variomag 반응 블록 내에 두었다. 상기 잉크 혼합물을 각각 약 90℃에서 200 RPM으로 적어도 20분 동안, 또는 상기 혼합물이 균일하게 보일 때까지 가열 및 교반하였다. 상기 온도를 약 5분 동안 100℃로 증가시켰다. 상기 혼합물을 90℃로 되돌리고 90분 동안 교반하였다.

- [0088] 그 내용 전체가 인용에 의해 본 발명에 포함되는 미국 특허 공개 제2010/0242790A1호에 개시된 것과 같은 아미드 겔화제를 다음과 같이 제조하였다: **유기아미드의 합성**. 하기 반응 스킴(scheme)에 따라 유기아미드를 제조하였다.



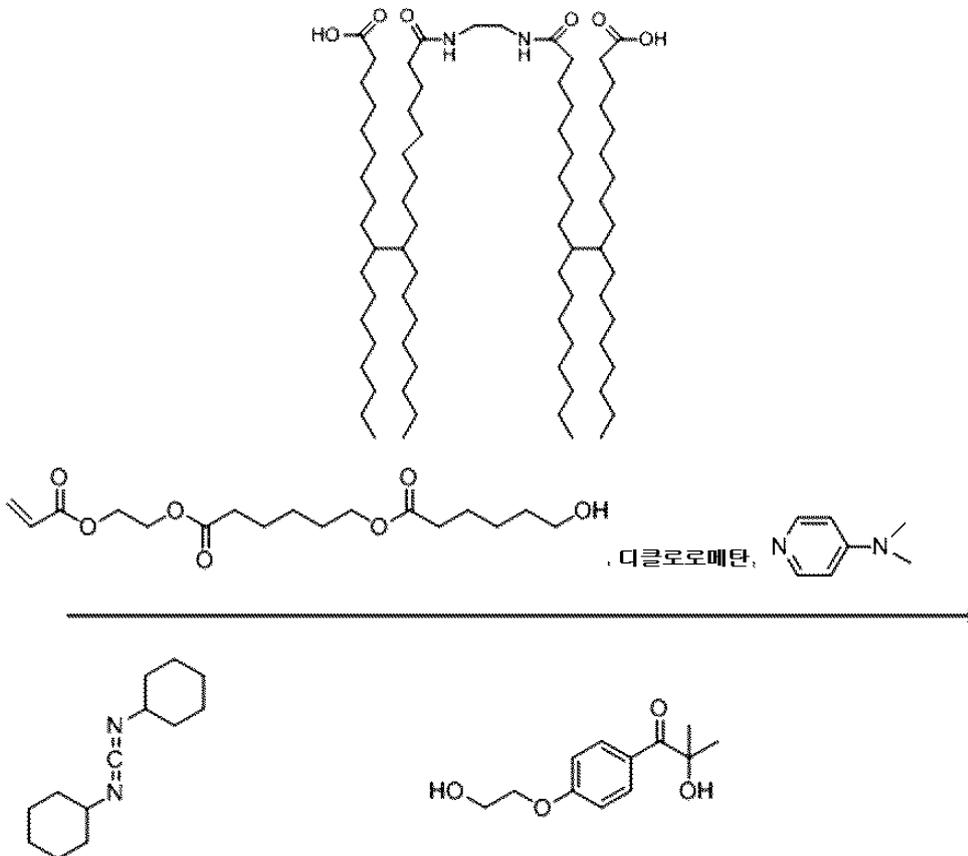
[0089]

[0090]

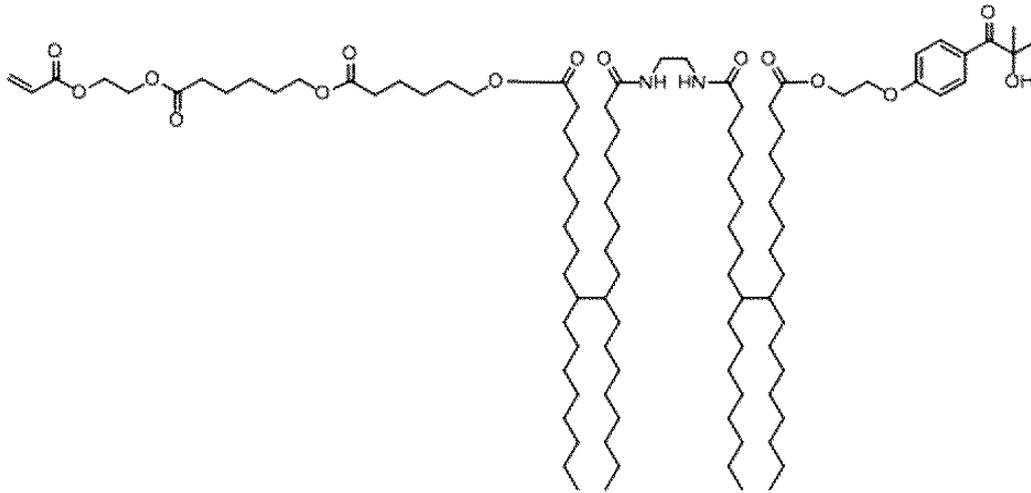
4개 날의 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 교반날개, 적하 깔때기, Dean-Stark 트랩, 환류 콘덴서 및 열전대가 장착된 2 리터의 주전자에 1035.33 g(1,790 밀리몰)의 전술한 바와 같은 식 C₃₆H₇₀O₄의 Pripol® 1009 다이머 이산(Uniqema, New Castle, DE)을 첨가하였다[산가(acid number)는 194 mg KOH/g이었고, 계산된 분자량(MW)은 1,000/[0.5(산가/MW KOH)] = 578.03 또는 98% 활성형이다]. 다음으로, 2.07 g의 Irgafos® 168(0.2 중량%) 트리스아릴포스파이트 가공 안정화제(Ciba®)를 혼합하면서 첨가하였고, 상기 주전자를 아르곤으로 퍼지(purge)하였다. 상기 주전자를 90°C로 가열하였다. 60.4 ml(895 밀리몰)의 에틸렌디아민을 상기 적하 깔때기에 넣고, 상기 Pripol® 1009 다이머 이산에 30분의 기간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 상기 주전자를 150°C로 가열하고, 슝털과 호일로 감아서 온도를 유지하였다. 물이 트랩 내에 수집되기 시작하였고(15 ml), 증기가 콘덴서 꼭대기로부터 나오는 것이 보였다. 150°C에서 2시간 후, 가열을 중지하고, 용융된 유기아미드를 알루미늄 파이 플레이트에 붓고 냉각 및 경화시켰다. 1,043.6 g의 유기아미드가 단리되었다.

[0091]

겔화제의 합성. 하기 반응 스킴에 따라 아미드 겔화제를 제조하였다.



[0092]



[0093]

[0094]

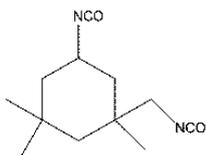
오버헤드 교반기(금속 스파이럴 믹서)가 장착된 20 리터의 반응 플라스크에 936 g(808 밀리몰)의 전술한 유기아미드를 넣고, 뜨거운 에어건(air gun)을 이용하여 상기 전달을 도와서 상기 물질을 유동가능 상태로 용융시켰다. 다음으로, 15 리터의 디클로로메탄을 첨가하고, 상기 혼합물을 밤새 침지시켜 믹싱하여 상기 유기아미드 출발 물질의 용해가 완료되도록 하였다. 다음으로, 400 g(1,940 밀리몰)의 디시클로헥실카보다이미드(DCC, 커플링제), 14.81 g(121 밀리몰)의 4-디메틸아미노피리딘(DMAP, 촉매), 278 g(808 밀리몰)의 SR495B®(카프로락톤아크릴레이트, Sartomer), 181 g(808 밀리몰)의 Orgacure® 2959(4-(2-히드록시에톡시)페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤 광개시제, Ciba Specialty Chemicals)를 실온에서 혼합하였다. 18시간 후, DCHU(디시클로헥실우레아) 부산물을 여과해내고, 상기 디클로로메탄 용매를 회전형 증발기로 증발시켜 제거하였다. 상기 생성물을 큰 호일 팬으로 전달하고, 진공 오븐 내에서 50℃에서 3시간 동안 건조시켰다. 산가: 0.65, 아민가: 3.87. 상기 생성물을 50℃에서 8시간 동안 추가로 건조시켰다. % 고체 분석(80℃에서 30분)은 2 중량%의 디클로로메탄이 존재한다는 것을 보여주었다. 1,438.3 g의 아미드 겔화제를 단리하였다.

[0095]

Unilin® 350 아크릴레이트는 Baker Petrolite로부터 입수가 가능한 경화형 단작용성 아크릴레이트 왁스이다(C22, C23, C24 혼합물, 약 78 내지 약 83℃의 용융점). Unilin® 350은 구입하거나, 그 내용 전체가 인용에 의해 본 발명에 포함되는 미국 특허 제7,559,639호에 개시되어 있는 바와 같이 합성하여 사용될 수 있다.

[0096]

유도체 A는 본 발명에서 개시된 에톡시화된 옥틸페놀 유도체이며, 다음과 같이 제조하였다. 교반 자석이 장착된 250 ml의 플라스크에 이전에는 Rhone-Poulenc Co.에 의해 제조되고 현재는 Rhodia에 의해 제조되는 에톡시화된 옥틸 페놀인 IGEPAL® CA210(MW=261) 70 g과 Baker Hughes로부터 입수가 가능한 완전히 포화된 장쇄의 선형 1차 알코올인 Unilin® 425(OH #95.3, MW=589) 80 g을 미리 용융된 혼합물을 충전하였다. 상기 플라스크를 온도계가 있는 140℃의 오일조에 넣고, 가열 및 교반하였다. 5분 후, 30 g의 하기 식의 IPDI를 첨가한 후, Arkema Inc.로부터 입수가 가능한 식 Bu₂Sn(OOC₁₂H₂₃)₂의 Fascat® 4202 디부틸틴 디라우레이트 촉매 3방울을 첨가하였다.



IPDI

[0097]

[0098]

발열반응이 관찰되었다. 약 1.5시간 후, 상기 반응 생성물에 대한 IR 스펙트럼을 얻었으며, 이소시아네이트 피크(약 2,230 cm⁻¹)는 관찰되지 않았다. 내용물을 알루미늄 주석에 붓고, 냉각 및 고체화되도록 하였다.

[0099]

겔화제와 비-경화형 성분을 갖는 4가지 상이한 제형의 경화형 고체 잉크를 하기 표 1에 따라 제조하였다.

표 1

[0100]

샘플 성분(g)	G1	G2	G3	G4
모노머				

CD406	6.334	6.299	6.264	6.351
SR368	0.683	0.648	0.613	0.700
CD587	0.683	0.648	0.613	0.700
경화형 왁스				
Unilin 350 아크릴레이트	1.067	1.067	1.067	1.067
비-경화형 왁스				
유도체 A	0.053	0.158	0.263	0.000
아미드 겔화제	0.686	0.686	0.686	0.686
양이온성 경화형 광개시제				
I819	0.160	0.160	0.160	0.160
I184	0.231	0.231	0.231	0.231
EI907	0.103	0.103	0.103	0.103
합계(g)	10.00	10.00	10.00	10.00

[0101] **경도 측정**

[0102] 표 2에 나타난 바와 같이 상기 잉크 전색제의 경화 전 및 경화 후 경도를 PTC 경도계를 이용하여 얻었다. 참고로, 상기 기구에서, 시판되는 고체 잉크의 경도는 약 67이다.

표 2

[0103]

반응	범위
경화 전 경도	0.1-0.5
경화 후 경도	91.8-93.7
초기 기율기(ft/s)	176.5-253.1

[0104] **경화 속도 측정**

[0105] 경도의 변화 대 UV 광 노출을 측정함으로써 경화 속도를 얻었다. D-bulb가 장착된 600W Fusion UV Systems Inc. 라이트해머(lighthammer)를 이용하여 상기 전색제를 조사하였고, 특정 노출 시간 후 경도를 측정하였다. 경도 대 경화 시간(s/ft) 플롯을 사용하여 상기 잉크 전색제에 대한 초기 경화 속도를 얻었다.

[0106] 상기 겔화제 및 비-경화형 성분을 포함하는 경화형 고체 잉크는 90 이상의 경도로 제형화될 수 있음이 실증되었는데, 이는 70 이하의 경도를 갖는 종래 고체 잉크에 대해 현저하게 개선된 것이다.

[0107] 상기 잉크 제형 중 하나에 대한 전형적인 점도 대 온도 커브를 도 3에 나타내었으며, 본 발명의 구현예의 고체 잉크는, 예를 들면, 제록스 코포레이션의 피에조(piezo) 프린트헤드와 같은 잉크젯 프린터에 대한 분사 요구사항을 충족시킨다는 것을 명확하게 보여주었다. 상기 잉크는 63.34% CD406; 6.83% SR368; 6.83% CD587; 및 0.53% Igepal A를 함유하며, 모든 다른 성분들은 하기 표에 개시된 양으로 존재한다.

[0108] 또한, 표 3에 개시된 바와 같이, 표 1에 기반하는 겔화제를 갖지만 다른 비-경화형 성분은 갖지 않는 경화형 고체 잉크는 높은 경화 속도를 유지하면서 뛰어난 경화 후 경도(93.8)를 나타내었다.

표 3

[0109]

성분	중량(g)
모노머	
CD406	6.351
SR368	0.561
CD587	0.561
경화형 왁스	
Unilin 250 아크릴레이트	1.067
아미드 겔화제	0.686
광개시제	
Irgacure 819	0.160
Irgacure 184	0.231

Irgacure 907	0.103
합계	10

[0110] 도 4에 나타낸 바와 같이, 유동학(rheology) 데이터는 상기 잉크가 종래 제형(90℃ 분사)과 비교하여 심지어 70-80℃에서도 분사가가능하다는 것을 제시한다. 상기 잉크의 측정된 경도는 표 4에 나타나 있다.

표 4

반응	범위
경화 전 경도	1.3
경화 후 경도	93.8
초기 기울기(ft/s)	240.8

[0112] 경도 및 경화 속도 데이터는 하기 식을 사용하여 경도 대 노출 시간 플롯으로부터 얻었다:

[0113] $y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$

[0114] 초기 경도 = m_1

[0115] 초기 기울기 = $m_2 \cdot m_3$

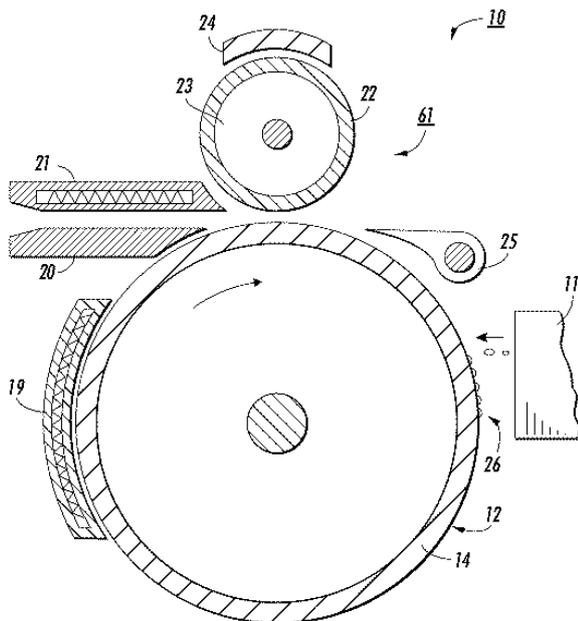
[0116] 최종 경도 = $m_1 + m_2$

[0117] 인쇄 실증:

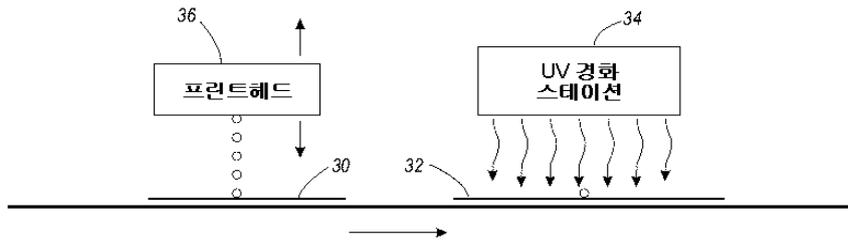
[0118] 본 발명의 구현예의 잉크는 고체 잉크 프린트헤드(주파수 = 36 kHz, 분사 온도 = 95℃, 355×464 dpi)가 장착된 변형된 XEROX PHASER 프린터에서 분사성에 대한 점도 요구조건을 충족하였다.

도면

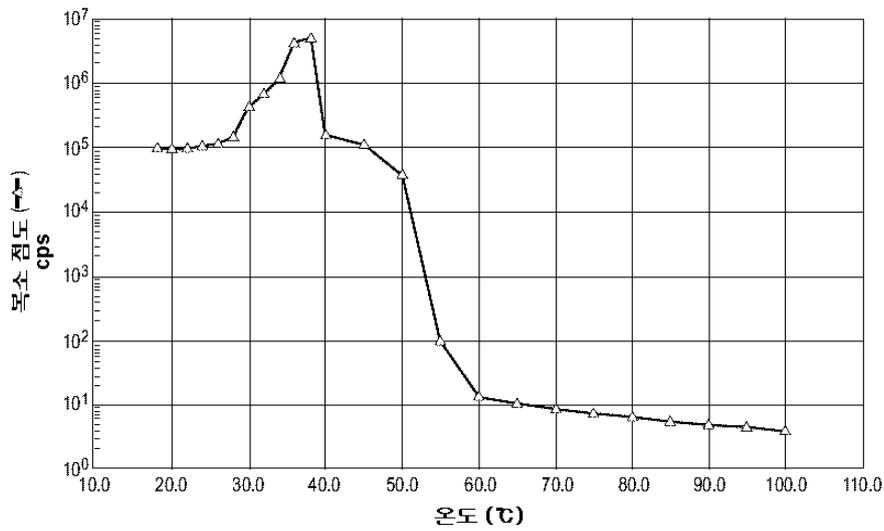
도면1



도면2



도면3



도면4

