



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월11일
 (11) 등록번호 10-1726100
 (24) 등록일자 2017년04월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/101 (2014.01) *C09D 11/30* (2014.01)
C09D 11/322 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 11/101 (2013.01)
C09D 11/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7004424
- (22) 출원일자(국제) 2013년08월29일
 심사청구일자 2015년02월23일
- (85) 번역문제출일자 2015년02월23일
- (65) 공개번호 10-2015-0041636
- (43) 공개일자 2015년04월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2013/058114
- (87) 국제공개번호 WO 2014/033657
 국제공개일자 2014년03월06일
- (30) 우선권주장
 12182588.9 2012년08월31일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2008531779 A*
 KR1020030045174 A*
 JP2004518787 A
 JP2005023299 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 휴렛-팩커드 인더스트리얼 프린팅 리미티드
 이스라엘 42506 네타냐 8비 하초란 스트리트
- (72) 발명자
 브랜드스테인 오어
 이스라엘 42505 네탄야 뉴 인더스트리얼 에어리어
 피오 박스 8743 하초란 스트리트 8비
 리시트신 나탈리
 이스라엘 42505 네탄야 뉴 인더스트리얼 에어리어
 피오 박스 8743 하초란 스트리트 8비
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **광경화성 잉크 조성물**

(57) 요약

본 발명은 UV 경화성 폴리우레탄 분산액, 물, 광 개시제, 착색제 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 포함하는 광 경화성 잉크 조성물을 개시한다. 또한, 본 발명은 프린팅된 제품을 형성하는 방법 및 광경화성 잉크 조성물을 사용하는 잉크젯 프린팅 시스템을 개시한다.

(52) CPC특허분류
C09D 11/322 (2013.01)

(72) 발명자
칼리츠 말란

이스라엘 42505 네탄야 뉴 인더스트리얼 에어리어
피오 박스 8743 하초란 스트리트 8비

트루브니코브 알렉스

이스라엘 42505 네탄야 뉴 인더스트리얼 에어리어
피오 박스 8743 하초란 스트리트 8비

코헨 에이탄

이스라엘 42505 네탄야 뉴 인더스트리얼 에어리어
피오 박스 8743 하초란 스트리트 8비

명세서

청구범위

청구항 1

착색제, 물, 광 개시제, UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 포함하는 광경화성 잉크 조성물로서,

상기 잉크 조성물이 상기 소수성 방사선 경화성 단량체로서 비닐 카프로락탐을 포함하고, 상기 소수성 방사선 경화성 단량체가 상기 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 UV 경화성 폴리우레탄 분산액이 조성물의 총 중량의 1 내지 25 wt%를 나타내는 양으로 존재하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 UV 경화성 폴리우레탄 분산액이 수분산성 (메트)아크릴화된 폴리우레탄인, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 잉크 조성물이 상기 소수성 방사선 경화성 단량체로서 아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 아크릴레이트 단량체가 헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군중에서 선택되는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 방사선 경화성 단량체가 잉크 조성물의 총 중량의 20 wt% 내지 50 wt%를 나타내는 잉크 조성물내 비수성 상을 형성하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 물을 잉크 조성물의 총 중량의 10 내지 90 wt% 범위의 양으로 함유하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 수용성 또는 수혼화성 유기 용매를 추가로 함유하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 계면활성제, 분산제, UV 안정화제, 소포제, 유동성 개선제 및 살생물제로 이루어진 군중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 함유하는, 광경화성 잉크 조성물.

청구항 11

(a) 물, 착색제, 광 개시제, UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 광경화성 잉크 조성물을 제공하는 단계;

(b) 매체(media) 기판을 제공하는 단계;

(c) 상기 광경화성 잉크 조성물의 액적의 스트림을 상기 매체 기판상으로 투사하는 단계; 및

(d) 매체 기판상에 프린팅된 광경화성 잉크 조성물에, 상기 잉크 조성물을 경화시키기에 적합한 주파수 및 에너지 준위를 갖는 광 에너지를 적용하는 단계

를 포함하고,

상기 잉크 조성물이 상기 소수성 방사선 경화성 단량체로서 비닐 카프로락탐을 포함하고, 상기 소수성 방사선 경화성 단량체가 상기 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는,

프린팅된 제품의 형성 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 잉크 조성물의 액적의 스트림을 매체 기판상으로 투사하는 단계가 압전 프린트헤드를 통하여 수행되는, 프린팅된 제품의 형성 방법.

청구항 13

(a) 매체 기판;

(b) 착색제, 물, 광 개시제, UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 포함하는 적어도 하나의 광경화성 잉크 조성물; 및

(c) 기판상에 프린팅된 광경화성 잉크 조성물에, 상기 잉크 조성물을 경화시키기에 적합한 주파수 및 에너지 준위를 갖는 광 에너지를 적용하도록 구성된 광 에너지원

을 포함하고,

상기 잉크 조성물이 상기 소수성 방사선 경화성 단량체로서 비닐 카프로락탐을 포함하고, 상기 소수성 방사선 경화성 단량체가 상기 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는,

잉크젯 프린팅 시스템.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 광 에너지원이 UV 광원인, 잉크젯 프린팅 시스템.

청구항 15

(a) 착색제, 물, 광 개시제, UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 조합하여 제공하는 단계;

(b) 상기 조합물을 교반하여 잉크 조성물을 균일하게 하는 단계; 및

(c) 상기 조합물을 여과 처리하는 단계

를 포함하고,

상기 잉크 조성물이 상기 소수성 방사선 경화성 단량체로서 비닐 카프로락탐을 포함하고, 상기 소수성 방사선 경화성 단량체가 상기 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는, 광경화성 잉크 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광경화성 잉크 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 착색제, 물, 광 개시제, UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 광경화성 잉크 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 광경화성 잉크 조성물로 프린팅된 제품을 형성하는 방법 및 이러한 광경화성 잉크 조성물을 포함하는 잉크젯 프린팅 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 잉크젯 기술은 경제적이고 고품질의 다색 프린트에 대한 그의 능력으로 인하여 가정 및 사무 용도 이외에도 고속의 상업용 및 산업용 프린팅 분야로 그의 용도를 확장하여 왔다. 이러한 기술은 전자 신호를 제어하여 광범위한 다양한 기관상에 침착될 수 있는 잉크의 액적 또는 스트림을 안내하는 비-충격성 프린팅 방법이다. 이러한 기술에 사용되는 잉크는 액체 분산액, 용액, 또는 유화액일 수 있으며, 유성 잉크, 비수성 용매계 잉크, 수성 잉크 및 고체 잉크일 수 있다. 현재의 잉크젯 프린팅 기술은 열 방출(thermal ejection), 압전식 압력(piezoelectric pressure) 또는 진동에 의해 매체(media)의 표면상으로 작은 노즐을 통하여 잉크 액적을 강제하는 단계를 포함한다. 이어서, 침착된 잉크 액적은, 예를 들면, 열 또는 강제 공기(forced air)를 이용하여 건조하거나, 또는 주변 조건에서 건조한다.

[0003] 최근에는, 방사선에 의한 잉크의 경화 방법, 특히 자외선(UV) 경화 방법이 인기를 얻고 있다. 이들의 경우, 특수 잉크가 사용되며, 이미지는 방사선원에 노출됨으로써 경화된다. 이러한 방사선 경화성(또는 광경화성) 잉크 및 경화 공정의 이용은 확립된 통상의 건조 공정을 급속히 대체하고 있다.

[0004] 잉크젯 프린팅 산업은 유성 잉크, 용매계(비수성) 잉크, 수성 잉크, 및 (분배를 위하여 용융되는) 고체 잉크와 같은 상이한 타입의 기록 유체를 사용한다. 용매계 잉크는 신속하게 건조되며, 결과적으로 산업용 프린팅에 널리 이용된다. 결합제 및 기타 다른 성분들을 함유하는 용매계 잉크가 기관상에 분사되는 경우, 용매(들)은 잉크로부터 부분적이거나 완전히 증발하며 결합제 및 안료 입자와 같은 다른 성분들은 드라이 필름(dry film)의 형태로 프린팅된 기관상에 잔류한다. 건조 공정 도중, 종종 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound)(VOC)인 용매는 증기를 방출하므로 환경을 오염시킬 수 있다. 오염 문제는 더 높은 프린팅 속도와 다량의 잉크가 기관상에 침착되는 광범위한 포맷 이미지(wide format image)에 더욱 중요해진다.

발명의 내용

[0005] 이러한 문제 및 다른 문제의 결과로서, 환경 친화적인 잉크를 제조하는 것과 관련된 노력은 수성 잉크의 방향으로 일부 연구가 이동하여 왔다. 그러나, 방사선 경화성(또는 광경화성) 수성 잉크 조성물은 그들의 특이한 기능으로 인하여 사용가능한 옵션들 사이에서 현저하게 제한된다. 따라서, 프린팅되었을 때, 예를 들면, 개선된 접착성 뿐만 아니라 분사 특성과 같은 특이하고 우수한 프린팅 특성을 나타내는 방사선 경화성 수성 잉크 조성물을 개발하려는 연구를 계속하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명의 특정 실시태양을 개시하고 기술하기 전에, 본 발명은 본원에서 개시된 특징의 공정 및 재료에 국한되는 것이 아니라는 것을 알아야 한다. 또한, 본원에서 사용된 용어들은 단지 특정 실시태양을 기술하는데 사용되고 국한하려는 의도가 아니며, 따라서 보호 범위는 특허청구범위 및 그의 등가물에 의해 정의될 것임을 알아야 한다. 조성물 및 방법을 기술하고 주장하는데 있어서, 하기의 용어가 사용될 것이다: 단수 형태는 문맥상 분명하게 달리 기술하지 않은 한은 복수의 대상물을 포함한다. 따라서, 예를 들면, "안료"에 대한 참조는 하나 이상의 그러한 재료들에 대한 참조를 포함한다. 농도, 양, 및 다른 수치 데이터는 본원에서는 범위 형식으로 제시될 수 있다. 이러한 범위 형식은 단지 편의성 및 간결성을 위해 사용되는 것이며, 범위의 한계로 명백하게 인용된

수치값을 포함할 뿐만 아니라 각각의 수치값 및 하위 범위가 분명하게 인용된 것처럼 그 범위에 포함된 모든 개개의 수치값 또는 하위 범위를 포함하는 것으로 유연하게 해석되어야 한다는 것을 알아야 한다. 예를 들면, 약 1 wt% 내지 약 20 wt%의 중량 범위는 약 1 wt% 내지 약 20 wt%의 명백하게 인용된 농도 한계를 포함할 뿐만 아니라, 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%와 같은 개개의 농도, 및 5 wt% 내지 15 wt%, 10 wt% 내지 20 wt% 등과 같은 하위 범위를 포함하는 것으로 해석되어야만 한다. 모든 백분율은 달리 지적되지 않는 한은 중량(wt%)을 기준으로 한다.

[0007] 본 발명은 착색제, 물, 광 개시제, UV 경화성 폴리우레탄 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 광경화성 잉크 조성물에 관한 것이다.

[0008] 또한, 상기 수성 광경화성 잉크 조성물로 프린팅된 제품을 형성하는 방법 및 상기 잉크 조성물을 포함하는 잉크젯 프린팅 시스템도 개시된다. 본 발명은 또한 UV 경화성 폴리우레탄 분산액, 물, 광 개시제, 착색제 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 광경화성 잉크 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0009] 본원에서 기술되는 광경화성 잉크 조성물은 가요성인 미처리 플라스틱 뿐만 아니라 종이, 판지, 폼 보드(foam board) 및 텍스타일과 같은 경질의 다공성 기판을 비롯한 광범위하게 선택된 기판에 프린팅될 수 있으며, 상기 다양한 기판에 대해 양호한 접착성을 갖는다. 광경화성 잉크 조성물은 양호한 프린팅 성능을 가능하게 하고 잉크젯 용도에 적합한 잉크를 제형화하는 능력을 가능하게 하는 양호한 점도를 갖는다. 따라서, 본 발명의 광경화성 잉크 조성물은 고속 프린팅을 가능하게 하며, 디지털 잉크젯 프린팅에 사용하기에 매우 적합하다.

[0010] 기판상에 프린팅되어 경화되었을 때, 상기 잉크 조성물은 비극성 표면에 대해 개선된 접착성을 갖는다. 이러한 조성물은 또한 양호한 내스크래치성 및 내후성을 가지고 있다. 이는 고속 경화를 지원할 수 있으며, 양호한 분사 특성을 가능하게 하는 점도를 갖는다. 따라서, 수성 광경화성 잉크 조성물은 신뢰할 만한 분사, 빠른 건조와 경화, 뛰어난 이미지 품질과 접착성을 갖는 동시에 다양한 매체 기판(media substrate)에 대한 프린팅이 가능하다.

[0011] 잉크 조성물은 광경화성(또는 UV-경화성 또는 방사선 경화성) 잉크 조성물이다. 이러한 잉크 조성물은 분사가 가능한 잉크 조성물로서, 이는 잉크가 잉크젯 프린팅 장치와 함께 사용될 수 있는 있다는 것을 의미한다. "경화(curing)"란 말은, 본 발명의 문맥에서는, 잉크와 같은 액체가 광-방사선, 예를 들면, 자외선(UV) 방사선과 같은 화학 방사선에 노출됨으로써 고체로 전환되는 공정을 지칭한다. 미경화된 상태에서, 잉크 조성물은 낮은 점도를 가지며, 쉽게 분사된다. 그러나, 경화 에너지의 적합한 공급원, 예를 들면 자외선(UV) 광선, 전자 빔 에너지 등에 노출될 때, 가교-결합된 중합체 네트워크가 형성된다. 이러한 잉크 조성물은 통상 그들을 "용매계(solvent-based)" 잉크와 구별하기 위해 "에너지-경화성(energy-curable)" 잉크라 지칭된다.

[0012] 잉크 조성물은 수성 광경화성 잉크 조성물로서, 이는 그것이 용매로서 특정량의 물을 함유한다는 것을 의미한다. 잉크 조성물중의 물의 양은, 예를 들면, 잉크 조성물의 다른 성분들의 양에 좌우된다. 잉크 조성물중의 물의 양은 첨가된 물의 양과 현탁액 및 잉크 조성물의 다른 성분들중의 물의 양을 포함한다. 일부 실시예에서, 잉크 조성물중의 물의 양은 잉크 조성물의 총 중량의 약 10 내지 약 90 wt%의 범위이고; 일부 다른 실시예에서는, 잉크 조성물의 총 중량의 약 20 내지 약 80 wt%의 범위이며; 일부 또 다른 실시예에서는, 약 30 내지 약 70 wt%의 범위이다.

[0013] 일부 실시예에서, 잉크 조성물은 25℃에서 약 70 cps(센티포이즈) 이하, 약 50 cps 이하, 또는 약 30 cps 이하의 점도를 갖는다. 일부 다른 실시예에서, 잉크 조성물의 점도는 약 20℃ 내지 약 55℃의 분사 온도에서 약 2 cps 내지 약 20 cps의 범위이다. 잉크 조성물은 25℃에서 약 40 dyne/cm 이하 또는 약 20 cps 내지 약 40 dyne/cm 범위의 정적 표면 장력을 가질 수 있다.

[0014] UV 경화성 폴리우레탄 분산액

[0015] 본 발명에 따른 잉크 조성물은 UV 경화성 폴리우레탄 분산액, 즉 UV-PUD를 포함한다. 폴리우레탄 분산액이란, 본원에서는 액체 비히클중에 분산된 폴리우레탄 입자를 의미한다. 특정 이론에 국한되는 것은 아니지만, 이러한 UV 경화성 폴리우레탄 분산액은 그 위에 잉크가 적용되는 매체에 개선된 잉크 필름 특성을 제공하는 것으로 생각된다. UV-PUD의 건조 및 가교결합에 의해 형성된 이러한 필름은 광택이 있고 경질이지만 아직도 유연하다.

[0016] 일부 실시예에서, 폴리우레탄 분산액(PUD)은 약 20 내지 약 200nm 범위의 크기를 갖는 폴리우레탄 중합체 입자의 안정한 수중 분산액이다. 폴리우레탄 분산액은 약 1,000 내지 100,000 범위, 또는 약 5,000 내지 약 50,000 범위의 Mw를 가질 수 있다. 폴리우레탄 중합체 입자는 일부 실시예에서는 잉크 조성물의 총 중량의 약 1 wt% 내

지 약 25 wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 20 wt%를 나타내는 양으로 존재할 수 있다.

- [0017] 폴리우레탄 중합체 입자는 분지된 내부 코어 구조(branched inner core structure)를 가진 코어-셸 구조(core-shell structure)를 가질 수 있으며, 이때 코어는 아민 가교결합체를 약 0.1 wt% 내지 약 1 wt%의 양으로 포함하며, 셸은 폴리올 가교결합체를 약 0.5 wt% 내지 약 2 wt%의 양으로 포함한다.
- [0018] 분지된 내부 코어 구조는 사이클릭 디이소시아네이트일 수 있는 분지된 디이소시아네이트에 의해 제공될 수 있다. 분지된 내부 코어 구조는 또한 분지된 디올 또는 사이클릭 디올에 의해 제공될 수도 있다. 폴리우레탄 입자는 폴리올, 분지된 디이소시아네이트, 및 산 폴리올을 비롯한 중합된 단량체를 더 함유할 수 있다. 폴리우레탄 중합체 입자는 (디이소시아네이트를 포함하는) 경질 세그먼트와 연질 세그먼트를 포함할 수 있으며, 또한 쇠 증량제(chain extender)를 포함할 수도 있다. 쇠 증량제는 디이소시아네이트와 중합됨으로써 쇠 증량제가 폴리우레탄의 경질 세그먼트내에 잔류할 수 있는 특정 화합물일 수 있다.
- [0019] 폴리우레탄 중합체 입자는 폴리우레탄 입자의 경질 세그먼트내에서 중합된 디올로서 존재할 수 있는 다양한 폴리올을 포함한다. 일부 실시예에서, 폴리올은 사이클릭 디올; 1,3-사이클로헥산디메탄올; 1,4-사이클로헥산디메탄올; 지방족 폴리카보네이트 디올; 폴리에테르 디올; 폴리에틸렌 글리콜; 폴리프로필렌 글리콜; 폴리테트라메틸렌 글리콜; 폴리(에틸렌 옥사이드) 중합체; 폴리(프로필렌 옥사이드) 중합체; 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 중합체; 디올을 포함하는 다가 화합물로부터 유도된 말단 하이드록실기를 갖는 이들의 공중합체; 이들의 조합으로 이루어진 군중에서 선택되는 디올일 수 있다. 하나의 양태에서, 디올은 사이클릭 디올일 수 있다. 다른 양태에서, 디올은 지방족 사이클릭 디올일 수 있다. 또 다른 양태에서, 디올은 1,4-사이클로헥산디메탄올일 수 있다. 디이소시아네이트는 지환족 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이트사이클로헥실) 메탄, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, m-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, 비톨릴렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 메틸렌-비스(4-사이클로헥실)디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. 하나의 양태에서, 디이소시아네이트는 지환족 디이소시아네이트일 수 있다. 산 폴리올은 구조식 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n(\text{CR}_1\text{R}_2)_m(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 를 가질 수 있으며, 여기서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 H, 하이드록실, 알킬기, 또는 산기(acid group)이고; n 은 0 내지 20의 범위이고; p 는 0 내지 20의 범위이고; m 은 1 내지 20의 범위이며; R_1 및 R_2 중의 적어도 하나는 산기이다.
- [0020] 폴리우레탄 중합체 입자는 (경질 및 연질 세그먼트 모두에서의) 폴리올, 산 폴리올, 및 디이소시아네이트의 다양한 농도를 가질 수 있다. 디이소시아네이트는 약 10 wt% 내지 약 70 wt%의 양으로 폴리우레탄 입자내에 존재할 수 있다. 산 폴리올은 약 1 wt% 내지 약 40 wt%의 양으로 폴리우레탄 입자내에 존재할 수 있다. 더 상세하게, 디올은 약 1 wt% 내지 약 3 wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0021] 일부 실시예에서, UV-PUD는 수-분산성 아크릴 작용성 폴리우레탄 분산액이다. 일부 다른 실시예에서, UV-PUD는 수-분산성 (메트)아크릴화된 폴리우레탄 분산액이다. 수-분산성 (메트)아크릴화된 폴리우레탄이란 본원에서는 물과 혼합되었을 때 물중에 분산된 작은 입자들의 2-상계를 형성할 수 있는 중합체를 의미한다.
- [0022] 이러한 폴리우레탄 분산액은 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 화합물; 임의적으로는, 적어도 하나의 폴리올; 적어도, 이소시아네이트기와 반응할 수 있고, 직접 또는 중화제와 반응한 후에 폴리우레탄을 수성 매질중에 분산시켜 염을 제공할 수 있는 하나의 반응기를 함유하는 적어도 하나의 친수성 화합물; 및, 적어도, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나의 반응기를 함유하는 적어도 하나의 (메트)아크릴화된 화합물의 반응으로부터 수득될 수 있다.
- [0023] 수-분산성 (메트)아크릴화된 폴리우레탄은, 예를 들면, 사이텍(Cytec)사로부터 우세코트(Ucecoat)[®] 6558, 우세코트[®] 6559, 에베크릴(Ebecryl)[®] 2002 및 에베크릴[®] 2003 이란 상품명으로 시판되고 있는 화합물과 같은 수-분산성 수지일 수 있다. 이러한 수-분산성 수지는 물과 적절한 용해도 비로 혼합하였을 때, 예를 들면 10 wt% 이하의 물과 90 wt%의 중합체를 함유하는 용액과 같은 수중 용액을 형성할 수 있다.
- [0024] 일부 실시태양에서, UV 경화성 폴리우레탄 분산액(UV-PUD)은 네오레진스(NeoResins)(Avecia)사에서 네오래드(NeoRad)[®] R441이란 상품명으로 시판되는 수분산성 (메트)아크릴화된 폴리우레탄이다. UV-PUD의 다른 대표적인 비제한적인 예로는 (사이텍사에서 시판하는) 우세코트[®] 7710, 우세코트[®] 7655, (DSM 네오레진스사에서 시판하는) 네오래드[®] R440, 네오래드[®] R441, 네오래드[®] R447, 네오래드[®] R448, (바이엘(Bayer)사에서 시판하는)

베이하이드릴(Bayhydrol)[®] UV 2317, 베이하이드릴[®] UV VP LS 2348, (앨버딩크 볼레이(Alberdingk Boley)사에서 시판하는) 룩스(Lux)[®] 430, 룩스[®] 399, 룩스[®] 484, (바스프(BASF)사에서 시판하는) 라로머(Laromer)[®] LR8949, 라로머[®] LR8983, 라로머[®] PE22WN, 라로머[®] PE55WN, 라로머[®] UA9060을 포함한다.

[0025] 소수성 방사선 경화성 단량체

[0026] 본원에서 기술되는 광경화성 잉크 조성물은 하나 이상의 소수성 방사선 경화성 단량체를 포함할 수 있다. 원하는 성능 표준을 전제로, 충분한 가수분해 안정성을 가진 특성의 소수성 방사선 경화성 단량체들 또는 이들의 조합이 본원에서 기술된 잉크 조성물중에 혼입될 수 있다. 따라서, 잉크 조성물은 특성의 그러한 성능 조건이 만족되는 한은 다양한 양태에서 특정한 종류의 소수성 방사선 경화성 단량체들로 국한되지 않는다.

[0027] 소수성 방사선 경화성 단량체는 방사선 경화성 잔기 면에서는 일작용성, 이작용성, 삼작용성, 사작용성 또는 달리는 다작용성일 수 있다. 일부 실시예에서, UV 경화성 폴리우레탄 분산액 및 소수성 단량체는, 잉크 조성물중에서, 잉크 조성물의 총 중량의 약 20 wt% 내지 약 50 wt%를 나타낼 수 있는 비-수성 상을 형성한다.

[0028] 소수성 방사선 경화성 단량체는 광 개시제용의 용매로서, 점도 개선제로서, 경화되었을 때의 결합체로서 및/또는 가교결합체로서 작용할 수 있다. 잉크중에 혼입되는 이러한 소수성 방사선 경화성 단량체의 양은 생성되는 조성물의 의도된 용도에 따라 광범위한 범위내에서 변할 수 있다. 소수성 단량체는 잉크 조성물의 총 중량을 기준하여 약 1 내지 약 15 중량%의 수준으로 존재할 수 있다. 일부 실시예에서, 소수성 단량체는 잉크 조성물의 총 중량을 기준하여 약 3 내지 약 8 wt%를 나타내는 양으로 존재한다. 소수성 단량체는 잉크 조성물중에서 유화될 수 있다.

[0029] 일부 실시예에서, 소수성 방사선 경화성 단량체는 소수성 일작용성 방사선 경화성 단량체이다. 일부 다른 실시예에서, 소수성 방사선 경화성 단량체는 아크릴레이트 단량체 또는 비닐 단량체이다.

[0030] 일작용성 소수성 방사선 경화성 단량체는 아크릴레이트 단량체일 수 있다. 아크릴레이트 단량체는 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 이소포틸 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 2-(2-에톡시-에톡시)에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 프로폭실화된 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이들중 2가지 이상의 조합으로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. 일작용성 소수성 방사선 경화성 단량체는 비닐 단량체일 수 있다. 비닐 단량체는 비닐 카프로락탐, 비닐 에테르 및 이들의 특정 조합으로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 본원에서 사용되는 소수성 방사선 경화성 단량체는 Xi 또는 특성의 다른 위험 기호로 표시될 필요가 없는 단량체, 예를 들면, 사르토머(Sartomer)사에서 상품명 SR339C로 입수할 수 있는 2-페녹시-에틸아크릴레이트와 같은 단량체이다.

[0031] 일부 실시태양에서, 소수성 방사선 경화성 단량체는 비닐 카프로락탐, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군중에서 선택된다. 일부의 다른 실시태양에서, 소수성 방사선 경화성 단량체는 비닐 카프로락탐이다.

[0032] 소수성 방사선 경화성 단량체는 소수성 다작용성 방사선 경화성 단량체일 수 있다. 이러한 더 높은 작용성의 방사선 경화성 단량체의 예로는 헥산디올 디아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 이들의 조합 등을 포함한다. 일부 실시예에서, 본원에서 사용되는 다작용성 방사선 경화성 단량체는 Xi 또는 특성의 다른 위험 기호로 표시될 필요가 없는 단량체, 예를 들면, 사르토머사에서 상품명 SR 9003으로 입수할 수 있는 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트와 같은 단량체이다.

[0033] 광 개시제

[0034] 본원에서 기술되는 광경화성 잉크 조성물은 광 개시제를 포함한다. 광 개시제 또는 UV 개시제는, 본원에서 기술되어 있는 바와 같이, 잉크-수용 재료 또는 기판에 적용한 후, 목적하는 파장의 UV 광선에 노출되었을 때 반응을 개시하여 잉크 조성물을 경화시키는 시약이다. 일부 실시예에서, 광 개시제는 라디칼 광 개시제이다. 광 개시제는 단일 화합물이거나 2가지 이상 화합물의 혼합물일 수 있다. 이는 적용된 잉크 조성물을 경화시키는데 충분한 양으로 잉크 조성물내에 존재할 수 있다. 일부 실시예에서, 광 개시제는 잉크 조성물의 총 중량을 기준하여 약 0.01 내지 약 10 wt%, 또는 약 1 내지 약 5 wt%를 나타내는 양으로 존재한다.

[0035] 광 개시제는 수용성 또는 수분산성 광 개시제일 수 있으며, 잉크 조성물의 수성 상내로 혼입될 수 있다. 일부

실시예에서, 광 개시제는 소수성 광 개시제이며, 소수성 방사선 경화성 단량체내로 혼입된다. 소수성 단량체는 합성 도중에 UV-PUD 내로 혼입되고/되거나 유화 반응에 의해 잉크로 혼입될 수 있다. 일부 다른 실시예에서, 광 개시제는 소수성 방사선 경화성 단량체내에 용해된다. 광 개시제는 상이한 과정에서 흡수하는 몇 가지 광 개시제의 조합일 수 있다.

[0036] 라디칼 광 개시제의 예로는, 예시적이고 비제한적이지만, 1-하이드록시-사이클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판, 벤질-디메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 또는 상기의 것들중 2가지 이상의 조합을 포함한다. 예를 들면, 에틸-4-디메틸아미노 벤조에이트, 2-에틸헥실-4-디메틸아미노 벤조에이트와 같은 아민 상승제(synergist)도 또한 사용될 수 있다.

[0037] 광경화성 잉크 조성물은 UV 안정제, 즉 유리 라디칼의 소거를 지원할 수 있는 시약을 포함할 수 있다. UV 안정제의 예로는, 예시적이고 비제한적이지만, 퀴닌 메타이드(BASF 코포레이션의 어가스탭(Irgastab)[®]UV 22) 및 제노라드(Genorad)[®]16(란 유에스에이 코포레이션) 및 이들의 조합을 포함한다.

[0038] 일부 실시예에서는, 감광제가 잉크 조성물의 총 중량을 기준하여 약 0.01 내지 약 10 wt%, 또는 약 1 내지 약 5 wt% 범위의 양으로 광 개시제와 함께 사용될 수 있다. 감광제는 에너지를 흡수한 다음, 그것을 또 다른 분자, 일반적으로는 광 개시제로 전달한다. 감광제는 때로는 시스템의 광 흡수 특성을 이동시키기 위하여 첨가된다. 감광제의 적합한 예로는 티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤 및 4-이소프로필티옥산톤을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다.

[0039] 착색제

[0040] 본원에서 기술되는 광경화성 잉크 조성물은 착색제로서 안료 또는 염료를 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 잉크 조성물은 착색제로서 하나 이상의 안료를 포함한다. 불용성 안료 착색제는 우수한 이미지 성능의 달성을 지원할 수 있다. 안료는, 예를 들면, 자가-분산된 안료, 중합체-코팅된 안료, 또는 분쇄된 안료와 같은 통상의 안료일 수 있다. 잉크 조성물내에 안료를 적절하게 현탁시키기 위하여 별개의 분산제가 사용될 수 있다. 미립상 안료는 무기 또는 유기 안료일 수 있다. 안료는 흑색, 청색, 갈색, 시안색, 녹색, 백색, 보라색, 마젠타색, 적색, 오렌지색 및 황색을 포함한 특정 색상 뿐만 아니라 이들의 혼합물로부터 얻어지는 스폿 컬러(spot color)일 수 있다.

[0041] 광경화성 잉크 조성물내에 존재할 수 있는 유기 안료의 예로는, 예시적이고 비제한적이지만, 페릴렌, 프탈로시아닌 안료(예를 들면, 프탈로 그린, 프탈로 블루), 시아닌 안료(Cy3, Cy5, 및 Cy7), 나프탈로시아닌 안료, 니트로소 안료, 모노-아조 안료, 디-아조 안료, 디-아조 축합 안료, 염기성 염료 안료, 알칼리 블루 안료, 블루 레이크 안료, 프록신 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소-인돌리논 안료, 디-옥사진 안료, 카바졸 디-옥사진 바이올렛 안료, 알리자린 레이크 안료, 프탈록시 아민 안료, 카민 레이크 안료, 테트라클로로이소인돌리논 안료, 페리논 안료, 티오-인디고 안료, 안트라퀴논 안료 및 퀴노프탈론 안료, 및 상기 안료들중 2가지 이상의 혼합물 및 상기 안료의 유도체를 포함한다. 잉크 조성물내에 존재할 수 있는 무기 안료는, 예를 들면, 금속 산화물(예를 들면, 이산화티타늄, 전기전도성 이산화티타늄, 산화철(예를 들면, 적색 산화철, 황색 산화철, 흑색 산화철 및 투명 산화철), 산화알루미늄, 산화규소), 카본블랙 안료(예를 들면, 퍼니스 블랙(furnace black)), 금속 황화물, 금속 염화물, 및 이들중 2가지 이상의 혼합물을 포함한다.

[0042] 사용될 수 있는 안료 착색제의 예로는, 예시적이고 비제한적이지만, 하기의 황색 안료 색지수(Yellow Pigment color index) PY 83, PY 151, PY 150, PY 155, PY 139, PY120, PY180, PY 129 및 PY 154, PY213를 갖는 황색 안료를 포함한다. PR 202, PR 254, PR 122, PR149, PR185, PR255, PR146의 색지수를 갖는 적색 안료, 및 PV 19, PV 23, PV37 및 PV 29의 색지수를 갖는 보라색 안료로 이루어진 마젠타 안료가 사용될 수 있다. PB 15:3, PB 15:4, PB15:2 및 PB15:1 의 색지수를 갖는 청색 안료, 뿐만 아니라 PBL 블랙 7의 색지수를 갖는 흑색 안료도 또한 사용될 수 있다. TiO₂ 타입의 백색 안료와 같은 무기 안료도 또한 사용될 수 있다. P046, P064, P034의 색지수를 갖는 오렌지색 안료 뿐만 아니라 PG7의 색지수를 갖는 녹색 안료도 또한 사용될 수 있다.

[0043] 안료 성분은, 예를 들면, 팔리톨(Palitol)[®], 헬리젠(Heliogen)[®], 크로모프탈(Chromophtal)[®], 어가라이트(Irgalite)[®], 신콰시아(Cinquasia)[®](BASF사로부터 입수가능), 호스테퍼م(Hostaperm)[®], 노보퍼م(Novoperm)[®](클라

리언트(Clariant)사로부터 입수가능), 선패스트(Sunfast)[®], 퀴도(Quindo)[®](선케미칼(Sun Chemical)사로부터 입수가능), 스페셜 블랙(Special Black)(테구사(Degussa)로부터 입수가능), 크로노스(Kronos)[®](크로노스(Kronos)사로부터 입수가능), 케미라(Kemira)[®](케미라 피그먼트스(Kemira Pigments)사로부터 입수가능)와 같은 분산성 안료일 수 있다.

[0044] 광경화성 잉크 조성물내의 안료의 양은 여러 인자들, 예를 들면, 안료의 특성, 잉크 조성물의 사용 특성, 잉크를 위한 분사 메카니즘의 특성, 및 특정 첨가제의 특성에 의존한다. 잉크 조성물은 20 wt% 이하의 안료를 함유할 수 있다. 일부 실시예에서, 광경화성 잉크 조성물내의 안료의 양은 약 0.1 내지 약 20 wt%, 또는 약 1 내지 약 15 wt%, 또는 약 5 내지 약 10 wt%이다.

[0045] 용매

[0046] 본원에서 기술되는 광경화성 잉크 조성물은 유기 용매를 함유할 수 있다. 유기 용매는 물중에서 가용성(수용성)이거나 혼화성(수혼화성)일 수 있다. 이러한 수용성 또는 수혼화성 용매는 안료 분산, 발색, 및 안정성을 최적화하기 위하여 안료 농축물을 분쇄하면서 잉크 조성물에 첨가될 수 있다. 잉크 조성물내의 유기 용매의 양은, 예를 들면, 필름 형성 공정의 최적화, 분사 신뢰성, 및 잉크 조성물의 낮은 VOC 함량을 유지하는 것과 같은 많은 인자에 의존한다.

[0047] 존재하는 경우, 잉크 조성물내의 유기 용매의 양은 잉크 조성물의 총 중량의 약 0.1 wt% 내지 약 5 wt%이다. 유기 용매의 특성은, 예를 들면, 유기 용매의 증발량 또는 휘발성에 의존한다. 단일의 유기 용매가 사용될 수 있거나, 또는 2가지 이상의 유기 용매의 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 유기 용매는 탄소 원자 및 헤테로 원자를 갖는 극성 유기 용매이다. 예를 들면, 유기 용매는 약 2개 내지 약 50개의 탄소 원자, 또는 약 10개 내지 약 30개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 헤테로 원자는, 예를 들면, 하나 이상의 알콜 잔기, 에테르 잔기, 케톤 잔기, 알데히드 잔기, 아민 잔기, 및 아마이드 잔기의 형태일 수 있다. 유기 용매는, 예를 들면, 약 170℃ 내지 약 250℃, 또는 약 190℃ 내지 약 220℃의 비점을 가질 수 있다.

[0048] 유기 용매는, 예시적이고 비제한적이지만, 알콜; 다가 알콜; 예를 들면, 에테르 또는 에스테르와 같은 글리콜 유도체; 아민; 아마이드; 및, 예를 들면, 디메틸 설폭사이드, 설포란, 2-피롤리돈, 20옥사졸리돈, 1,3-디메틸-2-이미디졸리디논과 같은 다른 유기 용매일 수 있다. 상기 언급된 유기 용매는 이들중 2가지 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 유기 용매는 글리콜, 글리콜 에테르, 알콜, 또는 헤테로사이클릭 케톤, 또는 이들중 2가지 이상의 조합이다. 특정 유기 용매의 일부 예로는, 예를 들면, 예시적이고 비제한적이지만, 글리콜 에테르 용매, 예를 들면, 트리-프로필렌 글리콜 에테르(다워놀(Dowanol)[®]TPM), 디프로필렌 글리콜 에테르(다워놀[®]DPG), 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르(다워놀[®]DMM)(이들은 모두 미국 미시건주 미들랜드에 소재한 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)로부터 입수가능함)를 포함한다.

[0049] 다른 성분 및 첨가제

[0050] 잉크 특성 및 성능을 개선하기 위하여 다른 성분 및 첨가제가 광경화성 잉크 조성물내에 존재할 수 있다. 첨가제로는 하나 이상의 계면활성제, 분산제, 유동성 개선제, 살생물제, 소포제, 및 UV 안정화제를 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 일부 실시예에서, 본 발명의 광경화성 잉크 조성물은 계면활성제, 분산제, UV 안정화제, 소포제, 유동성 개선제 및 살생물제로 이루어진 군중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 함유한다. 잉크 조성물내의 첨가제의 총 중량은, 예를 들면, 약 0.1 내지 약 1 wt%, 또는 약 0.2 내지 약 0.5 wt%이다.

[0051] 계면활성제는, 예를 들면, 하기 브랜드명으로 시판되고 있는 것들을 포함한다: WET[®] 및 GLIDE[®](독일 에센에 소재한 에보닉 테고 케미 게엠베하(Evonik Tego Chemie GmbH)사 제품); BYK[®](독일 베젤에 소재한 비와이케이 케미 게엠베하(BYK Chemie GmbH)사 제품); 다이넥스(Dynax)[®](미국 뉴욕주 파운드 릿지에 소재한 다이넥스 코포레이션(Dynax Corp.)사 제품); 3M 노백(Novec)[®](미국 미네소타주 세인트 폴에 소재한 3M 에너지 앤드 어드밴스드 머티리얼즈(3M Energy and Advanced Materials)사 제품); 및 조닐(Zonyl)[®] FSO (미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 듀폰 드 네무와 캄파니(DuPont de Nemours Company)사 제품).

[0052] 소포제의 예는 하기 브랜드명으로 시판되고 있는 것들이다: 포맥스(Foamex)[®] 트윈(Twin)[®](에보닉 테고 케미 서비스 게엠베하(Evonik Tego Chemie Service GmbH)사 제품); BYK[®](비와이케이 케미 게엠베하사 제품); 및 셀

피놀(Surfynol)[®](에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc.)사 제품).

- [0053] 분산제의 예로는 안료에 대한 친화력을 갖는 기를 가진 고분자량 공중합체를 포함한다. 분산제의 구체적인 예로는 비와이케이 케미 게엠베하사에서 BYK[®]란 브랜드명으로 시판하고 있는 것들을 포함한다.
- [0054] 유동성 개선제의 예로는 하기 브랜드명으로 시판되고 있는 것들을 포함한다: 아크리졸(Acrysol)[®](롬 앤드 하아스(Rohm & Haas)사 제품); 보르치겔(Borchigel)[®](독일 랑겐켈트에 소재한 OMG 보체스 게엠베하(OMG Borchers GmbH)사 제품); BYK[®](비와이케이 케미 게엠베하사 제품); 및 DSX[®](독일 만하임 암 레인에 소재한 코그니스 게엠베하(Cognis GmbH)사 제품).
- [0055] 프린팅된 제품을 형성하는 방법 및 프린팅 시스템
- [0056] 일부 실시태양에서, 프린팅된 제품을 형성하는 방법은 하기 단계들을 포함한다: 착색제, UV 경화성 폴리우레탄 분산액, 물, 광 개시제 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 광경화성 잉크 조성물을 제공하는 단계; 매체 기관을 제공하는 단계; 상기 광경화성 잉크 조성물의 액적의 스트림을 상기 매체 기관상으로 투사(또는 분사)하는 단계; 및 광경화성 잉크 조성물을 경화하기에 적합한 주파수 및 에너지 준위를 갖는 광 에너지를 상기 잉크 조성물에 적용하는 단계.
- [0057] 일부 실시예에서, 매체 기관상에 잉크 조성물의 액적의 스트림을 투사하는 단계는 잉크젯 프린팅 기법을 통하여 실시된다. 잉크 조성물은 특정의 적합한 프린팅 기법을 통하여 재료상에 설정될 수 있으며, 이러한 프린팅 기법으로는 열처리, 음향(acoustic), 연속식 및 압전식 잉크젯 프린팅을 포함한다. 잉크젯 프린팅 장치에서, 잉크 액적은 잉크젯 프린팅 장치 또는 잉크젯 프린터의 프린트헤드내의 다수의 노즐, 또는 오리피스(orifice)로부터 잉크 액적을 분사함으로써 제어된 양식으로 잉크-수용 기관, 또는 매체 기관에 적용된다. 드롭-온-디맨드 시스템(drop-on-demand system)에서, 잉크의 액적은, 예를 들면, 압전 장치, 음향 장치, 또는 디지털 데이터 신호에 따라 제어된 열 공정에 의해 생성된 압력에 의해 오리피스로부터 잉크-수용 기관 또는 매체 기관의 표면상의 위치로 직접 분사된다. 잉크젯 프린팅의 경우, 잉크 조성물은 잉크 조성물이 기관의 표면으로 분사되기 전에 적절한 시행 온도로 가열되거나 냉각될 수 있다. 일부 실시예에서, 매체 기관상으로 잉크 조성물의 액적의 스트림을 분사하는 단계는 압전식 프린트헤드를 통하여 실시된다.
- [0058] 잉크젯 프린팅의 경우, 잉크 조성물은, 예를 들면, 잉크 조성물이 기관의 표면으로 분사되기 전에 적절한 시행 온도로 가열되거나 냉각된다. 잉크 조성물의 특정 온도 및 점도는, 예를 들면, 잉크젯 프린팅을 실시하기 위한 특정의 방법 및 장치에 의존한다. 잉크 조성물의 온도 및 점도와 관련하여 고려할 사항은, 예를 들면, 액적 크기 및 액적 분사 속도에 대한 효과와 관련이 있다. 일부 실시예에서, 온도는 비교적 일정하게 유지되며, 이는 온도 변화가 제어됨으로써 그 변화가, 예를 들면, 단지 $\pm 1^{\circ}\text{C}$, 또는 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 또는 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$, 또는 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 라는 것을 의미한다. 온도 제어는, 예를 들면, 적절한 온도 센서를 사용하여 달성한다.
- [0059] 본 발명의 프린팅되거나 분사된 잉크는 잉크의 수분 함유량의 증발을 감안하여 매체 기관상에서 소정의 패턴으로 건조 공정(130)에서 건조될 수 있다. 건조 단계는, 예시적이고 비제한적이지만, 열풍, 전기 히터 또는 광 조사(예를 들면, IR 램프)에 의해, 또는 이러한 건조 방법의 조합에 의해 실시될 수 있다. 목표하는 성능 수준을 달성하기 위해서는, 기관의 변형없이 양호한 이미지 품질을 가능하게 하여 기관이 허용하는 최대 온도에서 잉크를 건조하는 것이 바람직하다. 건조에 사용되는 온도는 다양한 플라스틱 기관 재료가 승온에서 굴곡되거나 변형되는 경향이 있다는 사실을 고려하여 선택되어야만 한다. 결과적으로, 건조하면서 기관 변형 온도를 초과해서는 안된다. 건조중의 온도의 예로는, 예를 들면, 약 40°C 내지 약 150°C , 또는 약 50°C 내지 약 80°C 를 포함한다. 본 발명에서의 원리에 따른 잉크 조성물은, 예를 들면, 약 40°C 내지 약 70°C , 또는 약 50°C 내지 약 60°C 의 비교적 낮은 온도에서 건조하는 동시에 빠른 건조 시간 및 양호한 이미지 품질을 달성하면서 플라스틱 재료상에 프린팅할 수 있다.
- [0060] 일부 실시태양에서, 프린팅되거나 분사된 잉크 조성물은 잉크 조성물에 광 에너지를 적용함으로써 경화되는데, 이때 상기 광 에너지는 잉크 조성물을 경화하는데 적합한 주파수 및 에너지 준위를 갖는다. 이러한 경화 단계에서, 매체 기관에 잉크 조성물을 완전히 경화시켜 가교결합시키기 위하여 수은 램프 또는 그와 유사한 램프가 사용될 수 있다. 광 에너지를 적용하는 경우, 광경화성 잉크 조성물은 매체 기관상에서 본원에서 기술된 원리에 따라 잉크 조성물을 경화하기에 적합한 광원으로 처리될 수 있다. 자외선(UV) 방사선이 상술된 바와 같은 잉크 조성물을 경화시키는데 사용될 수 있다. 경화 방사선은, 예를 들면, UV 램프, 청색 레이저, UV 레이저, 또는 자외선 LED에 의해 방사되는 UV 방사선일 수 있다. 경화 방사선은 연속 양식으로 동작하는 자외선 방사선의 공급

원에 의해 제공될 수 있다. 경화 방사선은 또한 플래시 또는 펄스 양식으로 동작하는 자외선의 공급원에 의해 제공될 수 있다. 일부 실시예에서, 잉크 조성물은, 예를 들면, 잉크를 완전히 경화시키고 가교결합시키기 위하여 광범위한 아크 수는 램프를 사용하여 경화시킨다.

[0061] 본원에서 기술된 원리에 따르면, 광경화성 잉크 조성물은 잉크젯 프린터용의 잉크 조성물로서의 용도가 확인된다. 일부 실시예에서, 광경화성 잉크 조성물은 잉크젯 기술 및 장치를 사용하는 광범위한 기관의 표면에 제공될 수 있다. 본 발명의 방법에 따른 적합한 잉크젯 프린터는 프린팅 및 잉크 경화 공정을 수행하도록 구성된 장치이다. 프린터는 단일 통과식 잉크젯 프린터(single pass inkjet printer) 또는 다회 통과식 잉크젯 프린터(multi-pass inkjet printer)일 수 있다. 프린터는 잉크 분사 온도 범위를 반드시 유지하도록 작동하는 온도 안정화 모듈을 포함한다.

[0062] 일부 실시예에서, 광경화성 잉크 조성물은 전처리된 매체 표면에 적용된다. 잉크 리시버 층(ink-receiver layer)은 필요한 이미지 품질을 얻기 위하여 이미지를 분사하기 전에 전처리 단계에서 소정의 기관에 적용될 수 있다. 예를 들면, 잉크 수용층(ink-receiving layer)은 전처리 단계에서 잉크-리시버 층에 압전 프린트헤드를 디지털 방식으로 적용함으로써 적용될 수 있거나, 또는 잉크 수용층은 전처리 단계에서 스프레이 건 또는 롤러 코터(roller coater)와 같은 아날로그 방법에 의해 적용될 수 있다. 잉크 리시버 층은 기관상에서 네거티브 이미지 품질 효과를 유발할 수 있는 잉크 액적의 이동을 방지하는 부분에서 기관의 표면에 분배된 잉크 조성물을 위한 픽서(fixer)로서 기능할 수 있다.

[0063] 언급된 바와 같이, 광경화성 잉크 조성물은 매체 기관상에 분사된다. 매체 기관은 매끄럽거나 거친 평면일 수 있거나, 또는 채용되는 특정 목적에 적합한 특성의 다른 형상을 가질 수 있다. 매체 기관은 약 0.1mm 내지 약 10mm의 범위, 또는 약 1mm 내지 약 5mm의 범위의 두께를 가질 수 있다. 매체 기관은, 예를 들면, 다공성 또는 비다공성, 강성, 반강성, 또는 가요성일 수 있다. 평면 매체 기관은, 예시적이지 제한적인 것은 아니지만, 예를 들면, 필름, 플레이트, 보드, 또는 시트의 형태일 수 있다.

[0064] 매체 기관의 예로는 플라스틱 기관(예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 및 아크릴릭), 종이, 플라스틱(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 폴리스티렌)과 적층된 종이, 판지(cardboard), 보드지(paperboard), 발포 판지(foam board), 및 텍스타일을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 매체는 또한 강성 PVC(폴리비닐클로라이드 강성 기관) 또는 PETG(폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜-개질된 기관)일 수도 있다. 일부 실시예에서, 매체 기관은 비다공성이며, 낮은 표면장력을 갖는다. 비제한적 예로는 플라스틱, PVC, 배너지(banner paper) 및 폴리프로필렌, 및 유포(Yupo)[®] 합성지와 같은 합성지를 포함한다. 배너지는 구체적으로는 배너를 프린팅하도록 구성되고, 평활한 표면을 가지며, 때로는 컬러 프린팅용으로 설계된다. "비-다공성(non-porous)"이란 용어는 비교적 열악한 투수성, 흡수성, 및/또는 흡착성을 가질 수 있는 표면들을 포함한다. 비닐 및 다른 플라스틱 시트 또는 필름, 금속, 코팅된 오프셋 매체(coated offset media), 유리, 및 다른 유사한 기관은 비다공성으로 간주된다. 일부 실시태양에서, 매체 기관은 플라스틱 기관일 수 있다. 일부 다른 실시태양에서, 매체 기관은 강성 플라스틱 기관일 수 있다. 일부 실시예에서, 매체 기관은 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드(PVC), 아크릴릭 또는 폴리카보네이트 기관이다. 일부 다른 실시예에서, 매체 기관은 폴리비닐 클로라이드(PVC) 또는 폴리카보네이트 기관이다. 매체 기관은 비팽윤성이고/이거나 비극성일 수 있다. 비팽윤성이란, 기관 표면이 잉크의 특정 성분들에 의해 팽윤되지 않으며, 화학 결합이 잉크와 기관 사이에서 전혀 형성되지 않는다는 것을 의미한다. 비극성이란, 기관 표면이 전하-중립이며, 따라서 그에 대한 접촉을 달성하기가 어렵다는 것을 의미한다.

[0065] 일부 실시태양에서, 본 발명은 매체 기관; UV 경화성 폴리우레탄 분산액, 물, 광 개시제, 착색제 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 적어도 하나의 광경화성 잉크 조성물; 및 기관상에 프린팅 되자마자 광 경화성 잉크 조성물을 경화시키기에 적합한 주파수 및 에너지 준위를 갖는 광 에너지를 잉크 조성물에 적용하도록 구성된 광 에너지원을 포함하는 잉크젯 프린팅 시스템을 나타낸다. 일부 실시예에서, 광 에너지원은 잉크 조성물을 경화시키기에 적합한 주파수 및 에너지 준위를 갖는 UV 광원이다.

[0066] 일부 다른 실시태양에서, 본 발명은 상기에서 언급된 광경화성 잉크 조성물을 제조하는 방법을 나타낸다. 이러한 방법은 UV 경화성 폴리우레탄 분산액(UV-PUD), 물, 광 개시제, 착색제 및 소수성 방사선 경화성 단량체를 함유하는 광 경화성 잉크 조성물을 조합으로 제공하는 단계; 상기 잉크 조성물이 실질적으로 균일하게 되고 분사에 적합한 점도 및 표면장력을 갖는 조건과 조합하여 처리하는 단계; 및 여과와 조합하여 처리하는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 예를 들면, 잉크 조성물을 실질적으로 균일한 분산액으로 만들기 위한 조건은, 예를 들면, 혼합, 교반, 진탕, 균질화, 음파 처리, 초음파 처리, 미세유동화, 비드 밀링(bead milling), 및 블렌딩 또

는 이들의 조합중의 하나 이상과 같은 교반을 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 절차 도중의 온도는, 예를 들면, 약 10℃ 내지 약 40℃, 또는 약 20℃ 내지 약 30℃일 수 있다. 일부 실시예에서, 온도는 주변온도이다.

"실질적으로 균일한(substantially uniform)"이란 어구는, 예를 들면, 가시적인 상 분리가 전혀 없으며, 강하에 의해 적용된 잉크 조성물이 탈습윤(de-wetting), 클러스터링, 또는 기포와 같은 가시적인 결함없이 균일한 필름을 생성한다는 것을 의미한다. 잉크 조성물은 안정적인 분사를 방해할 수 있는 커다란 입자를 제거하기 위하여 여과할 수 있다. 여과는, 예를 들면, 예시적이고 비제한적이지만, 막 여과, 표면 여과, 심층 여과, 스크린 여과(screen filtration), 및 여과 보조제(filtration aid)중의 한 가지 이상을 이용하여 실행할 수 있다.

[0067] 실시예

[0068] 1 - 성분 목록

[0069] 표(a)

성분명	공급자	성분 유형
네오레드 [®] R441 [지방족 아크릴화된 우레탄 분산액]	DSM	UV-PUD
어가큐어(Irgacure) [®] 819 [비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀옥사이드]	BASF	광 개시제
어가큐어 [®] 2959 [(2-하이드록시에톡시)페닐-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판]	BASF	광 개시제
옵니레드(Omnirad) [®] ITX [2-이소프로필 티옥산톤]	IGM	광 개시제
N-비닐카프로락탐	BASF	소수성 단량체
SR285 [®] [테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트]	사르토머	소수성 단량체
호스타파인(Hostafine) [®] 블루 B2G	클라리언트	안료 제제
Byk [®] 348	Byk 케미	계면활성제

[0070]

[0071] 2 - 시험 절차

[0072] **점도 시험 절차:** 잉크 조성물의 점도는 HAAKE RS-600 유량계(뉴햄프셔주 뉴잉턴에 소재한 써모 일렉트론(Thermo Electron)사 제품) 및 TCP/P 펠티에 제어 장치(TCP/P Peltier controlled unit)(써모 일렉트론사 제품)를 사용하여 측정한다. 점도는 25℃의 온도에서 측정하며, 그 결과는 4000 1/sec의 전단속도에서 기록한다.

[0073] **경화속도 시험 절차:** 잉크 조성물 샘플의 경화속도는 라이트 해머 6 UV 경화 시스템(미국 메릴랜드주 게이더스 버그에 소재한 퓨전 UV 시스템즈 인코포레이티드(Fusion UV systems Inc.)사 제품)을 가진 LC6B 벤치 톱 컨베이어(bench top conveyer)를 사용하여 측정한다. 잉크 샘플은 K 컨트롤 코터(K Control Coater)(영국 리틀링톤 소재의 RK 프린트 코트 인스트루먼트스 리미티드(RK Print Coat Instruments Ltd)사 제품)를 이용하여 12 마이크로(μm)의 두께로 드로 다운(draw down)시킴으로써 기판에 적용된다. 샘플을 1분 동안 약 50℃의 온도에서 고온 기류하에 건조시킨다. 건조 후, 잉크를 다양한 컨베이어 속도에서 UV 램프 아래에서 한 번 조사한다. 경화된 잉크 필름을 그라드코/호프만 커터(Gradco/Hoffman cutter)가 장착된 에스.에이.엠 호프만 테스터(S.A.M Hoffman Tester)로 시험한다. (호프만 측정기의 "블레이드(blade)"는 실린더 형상으로 성형되고 실린더의 축이 미끄럼추(sliding weight)를 운반하는 빔에 의해 45도로 유지되는 경화된 공구강(hardened tool steel)으로 제조된다. 빔은 힌지 장치를 통하여 소형 사륜 트롤리(small four wheel trolley)에 연결되어 있다. 트롤리의 충분한 접지력은 빔상의 중량의 위치에 비례하여 시험편에 대해 커터상에 힘을 부과하는 중량을 이동시킨다. 이어서, 시험 샘플을 가로질러 잡아 당기며, 경우에 따라서는, "블레이드"의 효과를 관측한다.) 호프만 테스터는 250g 하중 이하의 낮은 범위에서 사용된다. 시험의 목적은 LC6B의 소정의 경화속도에서 시험편을 스크래칭없이 테스터와 함께 사용될 수 있는 최대 중량을 결정하는데 있다. 특정의 컨베이어 속도에서의 경화도는 최대 중량에 정비례한다. 지지 중량이 더 높아지면 그 결과가 더 양호해진다.

[0074] **접착력 시험 절차:** 접착력 시험은 "테이프 시험에 의해한 접착력을 측정하는 방법"인 ASTM 3359에 따라 실시된다. 절단부는 엘코미터(Elcometer)[®] 1542 크로스 해치 접착력 테스터(미국 미시간주 로체스터 힐스에 소재한 엘코미터 인코포레이티드(Elcometer Inc.)사 제품)와 같은 크로스 해치 커터를 사용하여 프린팅된 샘플로 제조한

다. 접착 테이프(3M 스카치(Scotch)[®] 테이프 250)를 절단 영역상에 배치하여 매끄럽게 만든다. 이어서, 테이프를 한 번의 이동으로 신속하게 제거한 다음, 절단 영역을 검사한다. 그 결과를 기관으로부터 잉크가 제거되는 정도에 따라 기록한다. 점수는 0 내지 5의 범위내에서 제공된다(5점은 우수한 접착 성능을 나타내며, 0점은 매우 좋지 못한 결과를 나타낸다).

[0075] 3 - 잉크 조성물 제형

[0076] 상이한 수성 광 경화성 잉크 조성물을 제조한다. 잉크 제형 #1은 본 발명의 실시태양에 따른다. 잉크 제형 #2는 비교용 잉크 조성물이다. 모든 잉크 제형은 하기 표(b)에 예시되어 있다. 모든 백분율은 총 조성물의 wt%로 표시된다.

[0077] 잉크 제형 I 은 하기 2개의 상이한 파트를 혼합함으로써 제조된다: 파트 A(소수성 상) 및 파트 B(수상). 파트 A 는 N-비닐카프로락탐, SR285, 어가큐어[®] 819 및 옴니레드[®] ITX를 함유한다. 균일한 용액이 달성될 때까지 파트 A 의 성분들을 (Byk사에서 시판하는) 디스퍼멧(Dispermat)[®] 믹서로 약 30분 동안 혼합한다. 파트 B는 네오레드[®] R441, SR415[®] 및 물을 함유한다. 이어서, 균일한 분산액이 달성될 때까지 파트 A를 디스퍼멧[®] 믹서내에서 약 1 시간 동안 파트 B와 혼합하고, 안료 제제 및 계면활성제를 첨가한 후 추가로 15분 동안 혼합한다. 이어서, 1.2 미크론 고효율 박막 필터를 통하여 잉크를 여과한다. 하케(Haake)[®] RS-600 유량계(미국 뉴햄프셔 뉴잉턴에 소재한 써모 일렉트론(Thermo Electron)사 제품)를 사용하여 잉크 점도를 측정하며, 점도는 20℃에서 약 3 cps 이다. 잉크 표면장력은, 라우다(Lauda)[®] 표면장력계(tensiometer)(미국 뉴저지주 델란에 소재한 라우다 브링크만 엘피(LAUDA Brinkmann LP)사 제품)로 측정하였을 때, 실온에서 약 30 dyne/cm이다.

[0078] 잉크 제형 #2는 소수성 단량체를 함유하지 않은 비교용 잉크 제형이다. 네오레드[®] R441, 어가큐어[®] 2959 및 물을 균일한 분산액이 달성될 때까지 디스퍼멧[®] 믹서내에서 1시간 동안 파트 혼합하고, 안료 제제 및 계면활성제를 첨가한 후 추가로 15분 동안 혼합한다. 이어서, 1.2 미크론 고효율 박막 필터를 통하여 잉크를 여과한다. 하케[®] RS-600 유량계를 사용하여 잉크 점도를 측정하며, 점도는 20℃에서 약 2.5 cps 이다. 라우다[®] 표면장력계에 의해 측정된 잉크 표면장력은 실온에서 약 30 dyne/cm이다.

[0079] 표(b)

성분명	잉크 #1	잉크 #2
물	46.3%	53.05%
네오레드 [®] R441	42.5%	42.5%
N-비닐카프로락탐	3.45%	-
SR285 [®]	3.45%	-
어가큐어 [®] 819	0.45%	-
어가큐어 [®] 2959	-	0.75%
옴니레드 [®] ITX	0.15%	-
호스타파인 [®] 블루 B2G	3.4%	3.4%
Byk [®] 348	0.3%	0.3%

[0080]

[0081] 4 - 잉크 조성물 성능

[0082] 경화속도 성능: 잉크 제형 #1 및 #2의 경화속도는, 0.5 m/s 및 1 m/s의 컨베이어 속도에서, 경질 PVC 및 폴리카보네이트 기관 시트(팔람 인터스트리즈 리미티드(PALRAM Industries Ltd)사로부터 입수가 가능)상에서 상술된 절차에 따라 시험한다. 그 결과는 하기 표(c)에 예시되어 있다.

[0083] 접착 성능: 잉크 제형 #1 및 #2의 접착성은 상술된 절차에 따라 0.5 m/s 및 1 m/s의 컨베이어 속도에서 PVC 및 폴리카보네이트 시트에 대해 시험한다. 잉크 제형 #1은 제거하지 않고 0.5 m/s 및 1 m/s의 컨베이어 속도에서 5의 최대 점수로 PVC상에 대한 시험을 통과한다. 잉크 제형 #1은 최소의 제거로 1 m/s의 속도에서 4의 점수로, 0.5 m/s의 속도에서 5의 최대 점수로 폴리카보네이트에 대한 시험을 통과한다. 잉크 제형 #2는 65% 이상의 제거로 1 m/s의 컨베이어 속도에서 0의 점수로, 0.5 m/s의 컨베이어 속도에서 2의 점수로 PVC에 대한 시험에 실패한다.

다. 잉크 제형 #2는 65% 이상의 제거로 1 m/s 및 0.5 m/s의 속도에서 0의 점수로 폴리카보네이트에 대한 시험에 실패한다. 상세한 결과가 하기 표(c)에 요약되어 있다.

[0084] 표(c)

측정치 및 성능	잉크 #1	잉크 #2
20℃에서의 잉크 점도(cps)	3	2.5
20℃에서의 잉크 표면장력(dyne/cm)	30	30
최대 경화속도에서의 지지 중량		
- 0.5m/s & 1m/s 컨베이어 속도에서 PVC	250g	100g
- 0.5m/s 컨베이어 속도에서 폴리카보네이트	250g	75g
- 1m/s 컨베이어 속도에서 폴리카보네이트	180g	50g
접착력 점수		
- 0.5m/s 컨베이어 속도에서 PVC에 대해	5	2
- 1m/s 컨베이어 속도에서 PVC에 대해	5	0
- 0.5m/s 컨베이어 속도에서 폴리카보네이트에 대해	5	0
- 1m/s 컨베이어 속도에서 폴리카보네이트에 대해	4	0

[0085]

[0086] 이러한 결과는 본 발명에 따른 잉크 제형이 개선된 기계적 필름 특성(접착 성능) 및 우수한 경화속도 특성을 갖는다는 것을 입증한다. 이러한 결과는 또한 본 발명에 따른 잉크 제형이 미처리된 플라스틱에 대한 잉크 접착성을 개선한다는 것을 입증한다. 실제로, 소수성 단량체 및 UV-PUD를 함유하는 잉크 제형 #1은 동일한 양의 UV-PUD를 함유하지만 특정의 소수성 단량체가 없는 잉크 제형 #2에 비해 우수한 경화 특성 및 접착 특성을 나타낸다.