



등록특허 10-2078423



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월17일

(11) 등록번호 10-2078423

(24) 등록일자 2020년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/38 (2014.01) B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0059628

(22) 출원일자 2014년05월19일

심사청구일자 2019년05월17일

(65) 공개번호 10-2014-0143089

(43) 공개일자 2014년12월15일

(30) 우선권주장

13/910,011 2013년06월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120121864 A

KR1020130020755 A

(73) 특허권자

제록스 코포레이션

미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505

(72) 발명자

켄타로 모리미츠

캐나다, 온타리오 엘5엠 7알8, 미시소거, 넘버
1102 4879 김버마운트 에버뉴

아델라 고어테마

캐나다, 온타리오 엘5에이치 3브이1, 미시소거,
130-1050 손마 로드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 7 항

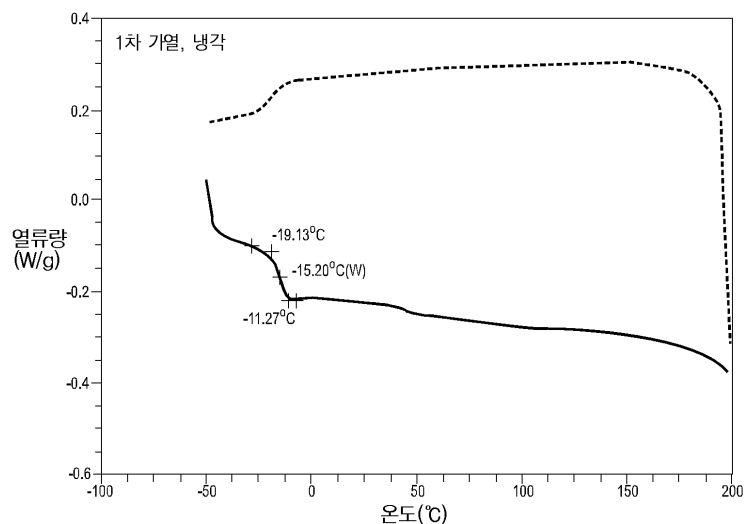
심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 비결정성 물질로서 타르타르산 에스테르 및 시트르산 에스테르의 혼합물을 포함하는 상 변화 잉크 조성물

(57) 요약

본 발명은 결정성 성분 및 비결정성 성분 물질로 구성되고, 상기 비결정성 성분 물질은 타르타르산 에스테르 및 시트르산 에스테르의 혼합물로 구성되는 상 변화 잉크를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나빈 초프라

캐나다, 온타리오 엘6에이치 5더블유4, 오크빌,
2071 스프러스테일 드라이브

데릴 더블유. 뎀비전

캐나다, 온타리오 엘7엘 6엘6, 벌링턴, 2249 패스
파인더 드라이브

명세서

청구범위

청구항 1

결정성 성분; 및

디시클로헥실 L-타르트레이트 및 트리시클로헥실 시트레이트의 혼합물을 포함하는 비결정성 성분 물질;을 포함하는 상 변화 잉크로서,

상기 디시클로헥실 L-타르트레이트 대 트리시클로헥실 시트레이트의 몰% 비는 50:50 내지 75:25이고, 상기 비결정성 성분 물질은 -11°C 내지 -14°C 의 유리전이온도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 비결정성 성분 물질은 상 변화 잉크 총 중량의 5 중량% 내지 40 중량%의 양으로 존재하는 상 변화 잉크.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 결정성/비결정성 비는 60/40 내지 95/5인 상 변화 잉크.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

안료, 염료 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 착색제를 추가로 포함하는 상 변화 잉크.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

140°C 의 온도에서 22cps 미만의 점도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

실온에서 10^6 cps 보다 큰 점도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

100 내지 140°C 의 분사 온도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 실시태양들은 비결정성 물질로서 타르타르산 에스테르 및 시트르산 에스테르를 포함하는 상 변화 잉크 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 잉크는 제한적이지는 않지만 실온 (예를들면, 20-27 °C)에서는 고체이고 용융 잉크가 기재에 적용되는 상승 온도에서는 용융 상태인 상 변화 잉크 조성물을 포함한다. 이들 상 변화 잉크 조성물은 잉크젯 프린팅에 사용될 수 있다.

[0003] 잉크젯 인쇄 방법은 실온에서 고체이고 상승 온도에서 액체인 잉크를 이용한다. 이러한 잉크를 고체 잉크, 핫멜트 잉크, 상 변화 잉크 및 기타 등으로 부른다. 핫멜트 잉크를 적용하는 압전 잉크젯 인쇄 방법에서, 상 변화 잉크는 인쇄장치에서 히터에 의해 용융되어 압전 종래 잉크젯 프린팅과 유사한 방식으로 액체로서 적용 (분사)된다. 인쇄 기록매체와 접촉하면, 용융 잉크는 신속하게 고화되어, 착색제는 모세관 작용에 의해 기록매체 (예를들면, 용지)내로 이동되지 않고 실질적으로 기록매체 표면에 잔류하여, 일반적으로 액체 잉크에 의한 것보다 고밀도의 인쇄가 가능하다. 따라서 잉크젯 인쇄에서 상 변화 잉크를 사용하면 취급 과정에서 잠재적인 잉크 유출을 없애고, 광범위한 인쇄 밀도 및 품질을 얻을 수 있고, 용지 주름 또는 뒤틀림이 최소화되고, 심지어 노즐 뚜껑을 사용하지 않고도 노즐 막힘 위험 없이 비-인쇄 상태 기간을 무한으로 유지할 수 있다.

[0004] 일반적으로, 상 변화 잉크 (“핫멜트 잉크”라고도 칭함)는 주변 온도에서는 고상이지만, 잉크젯 프린트 장치의 상승 작동온도에서는 액상으로 존재한다. 분사 온도에서, 액체 잉크 액적은 인쇄 장치에서 토출되고, 직접 또는 중간 가열 이송 벨트 또는 드럼을 통하여 잉크 액적이 기록 매체 표면에 접촉될 때, 액적들은 신속하게 고화되어 고화 잉크 방울들의 예정된 패턴을 형성한다.

[0005] 컬러 인쇄용 상 변화 잉크는 전형적으로 상 변화 잉크 상용성 착색제와 조합되는 상 변화 잉크 담체 조성물을 포함한다. 특정 실시태양에서, 잉크 담체 조성물과 상용성 감법원색 착색제 (subtractive primary colorant)를 조합하여 일련의 컬러 상 변화 잉크를 형성한다. 감법원색의 컬러 상 변화 잉크는 4종의 성분 염료 또는 안료, 즉, 시안, 마젠타, 황색 및 검정색으로 구성되지만 잉크는 이들 4종의 색상에 국한되지 않는다. 이들 감법원색 잉크는 단일 염료 또는 안료 또는 염료 또는 안료의 혼합물을 이용하여 형성된다. 예를들면, 마젠타는 Solvent Red Dyes 혼합물로 획득되거나 복합 블랙은 여러 염료들을 혼합하여 수득될 수 있다.

[0006] 상 변화 잉크는 배송, 장기 보관 및 기타 등의 과정에서 실온에서는 고상이기 때문에 잉크젯 프린터용으로 적합하다. 또한, 액체 잉크젯 잉크에서 잉크 증발로 인한 노출 막힘 관련 문제들이 대부분 없어지므로, 잉크젯 인쇄 신뢰성이 개선된다. 또한, 잉크 액적이 최종 기록 매체 (예를들면, 용지, 투명 재료, 및 기타 등)에 직접 인가되는 상 변화 잉크젯 프린터에서, 액적은 기록 매체에 닿자마자 즉시 고화되어, 인쇄 매체를 따라 잉크가 흐르는 것이 방지되고 도트 품질이 개선된다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 미국 공개특허공보 제2012/0274716호

(특허문헌 0002) 미국 공개특허공보 제2012/0277462호

(특허문헌 0003) 미국 특허공보 제8,741,040호

(특허문헌 0004) 미국 특허공보 제8,784,547호

(특허문헌 0005) 미국 특허공보 제8,814,999호

발명의 내용

해결하려는 과제

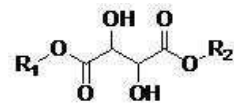
[0007] 종래 상 변화 잉크 기술은 선명한 이미지를 제공하고 경제적 젯 및 다공성 용지들인 기재 사용을 가능하게 하지만, 이러한 기술은 코팅 용지 기재에는 만족스럽지 않았다. 따라서, 공지 조성물 및 방법이 이들의 목적에는 적합하지만, 코팅지에 대한 이미지 또는 인쇄를 위한 추가 수단의 필요성은 여전히 있다. 따라서, 바람직한 잉크로서

사용에 적합한 상이한 물질 군을 선택하고 식별하는 것을 포함하여, 모든 기재들에 우수한 화상 품질을 제공할 수 있는 상 변화 잉크 조성물에 대한 대안적 조성물 및 미래 인쇄 기술이 요망된다.

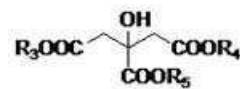
과제의 해결 수단

본원에 개시된 실시태양들에 의하면, 결정성 성분 및 비결정성 성분 물질로 구성되는 상 변화 잉크가 제공되고, 상기 비결정성 물질은 타르타르산 에스테르 및 시트르산 에스테르의 혼합물로 구성되고; 상기 비결정성 성분 물질의 유리전이온도는 약 -20°C 내지 약 50°C 이다.

특히, 본 실시태양들은 결정성 성분 및 비결정성 성분 물질로 구성되는 상 변화 잉크를 제공하며, 상기 비결정성 성분 물질은, 하기 식의 타르타르산 에스테르

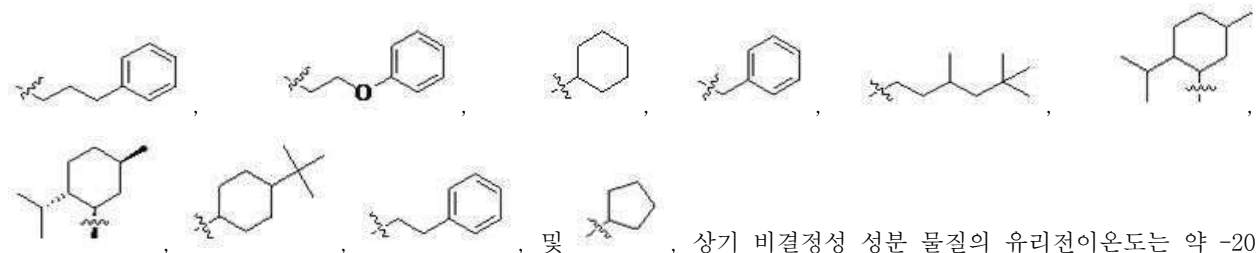


및 하기 식의 시트르산 에스테르의 혼합물로 구성되고,



식 중 각각의 R_1 및 R_2 는 독립적으로 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 타르타르산 골격은 L-(+)-타르타르산, D-(-)-타르타르산, DL-타르타르산, 메조타르타르산, 및 이들의 혼합물에서 선택되고;

식 중 각각의 R_3 , R_4 및 R_5 은 독립적으로 다음으로 이루어진 군에서 선택되고,



상기 비결정성 성분 물질의 유리전이온도는 약 -20°C 내지 약 50°C 이다.

일 실시태양에서, 본 실시태양들은 결정성 성분 및 비결정성 성분 물질로 구성되는 상 변화 잉크를 제공하며, 상기 비결정성 성분 물질은 디시클로헥실 L-타르트레이트 및 트리시클로헥실 시트레이트의 혼합물로 구성된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 실시태양들에 의한 비결정성 특성들을 확인하기 위한 비결정성 물질의 시차주사열량측정 (DSC) 데이터이다 (DSC 데이터는 -50 내지 200 내지 -50°C 로 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 속도로 Q1000 시차주사열량측정계 (TA Instruments)로 얻었다).

도 2는 본 실시태양들에 의한 비결정성 물질의 유변학 데이터를 보이는 그래프이다.

도 3은 본 실시태양들에 따른 비결정성 물질로 구성되는 잉크 샘플들의 유변학 데이터를 보이는 그래프이다.

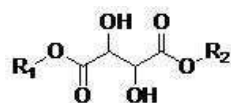
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 실시태양들은 (1) 타르타르산 에스테르 및 (2) 시트르산 에스테르가 각각 대체로 약 10:90 내지 약 90:10의 몰% 비율의 혼합물로 구성되는 상 변화 잉크의 비결정성 성분으로서의 물질을 제공한다. 더욱 상세한 실시태양들에서, 타르타르산 에스테르 대 시트르산 에스테르의 몰% 비율은 약 15:85 내지 약 85:15, 또는 약 20:80 내지 약 80:20, 또는 약 25:75 내지 약 75:25이다.

일반적으로, 본 실시태양들의 비결정성 물질은 전형적인 비결정성 특징을 보인다. 예를들면, 비결정성 물질의 유리전이온도 (T_g)는 약 -20°C 내지 약 50°C , 약 -17°C 내지 약 40°C , 또는 약 -15°C 내지 약 30°C 이다.

[0020] 비결정성 물질은 분사 온도 ($\leq 140^{\circ}\text{C}$, 또는 약 100 내지 약 140°C , 또는 약 105 내지 약 140°C) 근처에서는 상대적으로 낮은 점도 (< 200 센티포아즈 (cps), 또는 약 1 내지 약 200 cps, 또는 약 5 내지 약 150 cps), 그러나 실온에서는 매우 높은 점도 ($> 10^5$ cps)를 보인다.

[0021] 본 실시태양들의 비결정성 물질에 존재하는 타르타르산 에스테르는 하기 식을 가질 수 있다:



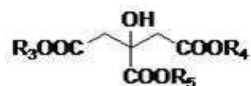
[0022]

[0023] 식 중 각각의 R_1 및 R_2 는 독립적으로 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이다. 알킬기는 선형, 분지형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환되는, 1 내지 약 40 개의 탄소원자들, 또는 1 내지 20 개의 탄소원자들일 수 있다. 알킬기는 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환될 수 있다. R_1 및 R_2 의 아릴 또는 헤테로아릴기는 치환 또는 미치환될 수 있다. 아릴 또는 헤테로아릴기는 약 4 내지 약 40 개의 탄소원자들 또는 약 5 내지 약 20개의 탄소원자들을 가질 수 있다. 타르타르산 골격은 L-(+)-타르타르산, D-(-)-타르타르산, DL-타르타르산, 또는 메조타르타르산, 및 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다. 일 실시태양에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 알킬기이다. 특정 실시태양에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 시클로헥실기일 수 있다.

[0024] 특정 실시태양들에서, 타르타르산 에스테르는 디벤질 L-타르트레이트, 디펜에틸 L-타르트레이트, 비스(3-페닐-1-프로필) L-타르트레이트, 비스(2-페녹시에틸) L-타르트레이트, 디페닐 L-타르트레이트, 비스(4-메틸페닐) L-타르트레이트, 비스(4-메톡실페닐) L-타르트레이트, 비스(4-메틸벤질) L-타르트레이트, 비스(4-메톡실벤질) L-타르트레이트, 디시클로헥실 L-타르트레이트, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) L-타르트레이트, 및 임의의 입체이성질체들 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[0025] 타르타르산 에스테르는 타르타르산의 에스테르화 반응을 통해 합성될 수 있다.

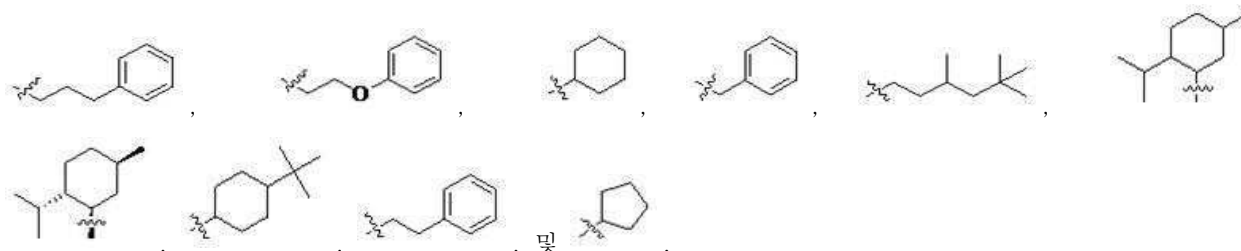
[0026] 본 실시태양들의 비결정성 물질에 존재하는 시트르산 에스테르는 하기 식을 가질 수 있다:



[0027]

[0028] 각각의 R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다. 알킬기는 선형, 분지형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환되는, 1 내지 약 40 개의 탄소원자들, 또는 1 내지 20 개의 탄소원자들일 수 있다. 알킬기는 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환될 수 있다. R_3 , R_4 및 R_5 의 아릴 또는 헤테로아릴기는 치환 또는 미치환될 수 있다. 아릴 또는 헤테로아릴기는 약 4 내지 약 40 개의 탄소원자들 또는 약 5 내지 약 20개의 탄소원자들을 가질 수 있다. 일 실시태양에서, 각각의 R_3 , R_4 및 R_5 알킬기. 특정 실시태양에서, 각각의 R_3 , R_4 및 R_5 는 시클로헥실기일 수 있다. 소정의 실시태양들에서, 각각의 R_3 , R_4 및 R_5 는 다음으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택될 수 있다

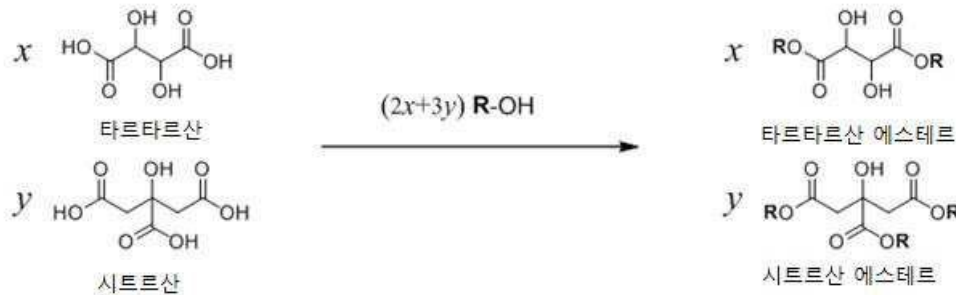
[0029]



[0030] 특정 실시태양들에서, 시트르산 에스테르는 트리스(3-페닐프로필) 시트레이트, 트리스(2-페녹시에틸) 시트레이트, 트리시클로헥실 시트레이트, 트리벤질 시트레이트, 트리스(3,5,5-트리메틸헥실) 시트레이트, 트리-DL-멘틸 시트레이트, 트리-L-멘틸 시트레이트, 트리스(4-tert-부틸시클로헥실) 시트레이트, 트리스(2-페닐에틸) 시트레이트, 트리시클로펜틸 시트레이트, 및 임의의 입체이성질체들 및 이들의 혼합물일 수 있다.

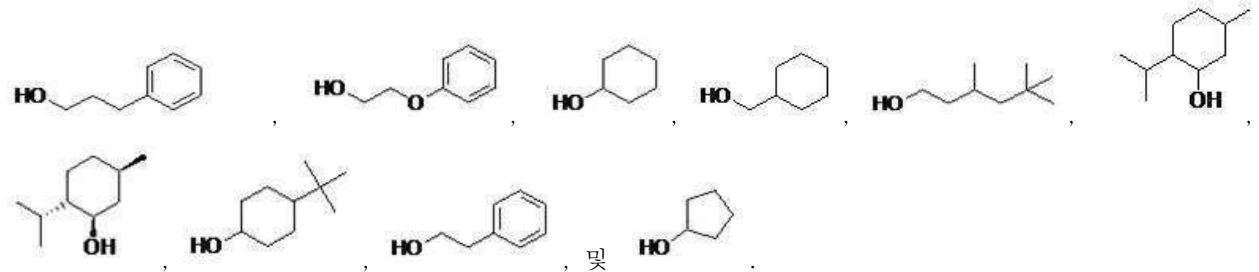
[0031] 타르타르산 및 시트르산의 에스테르들의 혼합물은 본 발명의 소정 실시태양들의 비결정성 물질 제조를 도시킨

반응식 1에서 제시되는 간단한 원-포트 반응에서 타르타르산 및 시트르산을 알코올을 반응시켜 제조한다.



반응식 1

본 실시태양들에서 사용되는 적합한 알코올들은 알킬 알코올로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 이때 알코올에서 알킬은 선형, 분지형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환되는, 1 내지 약 40 개의 탄소원자들, 또는 치환 또는 미치환 방향족 또는 헤테로방향족기, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 실시태양들에서, 알코올들은 다음을 포함할 수 있다



실시태양들에서, 타르타르산 및 시트르산의 에스테르들의 혼합물 제조 반응에 사용되는 알코올 함량은 출발 물질, 즉, 타르타르산 및 시트르산의 합과 동일 또는 이상의 몰 당량 (즉, $2x+3y$ 이상)이다.

실시태양들에서, 비결정성 물질은 결정성 물질과 배합되어 상 변화 잉크 조성물을 형성한다. 잉크 조성물은 양호한 유변학적 프로파일을 보인다. K-프루프에 의한 코팅지 상의 상 변화 잉크 조성물 이미지 샘플들은 놀라운 견뢰성 (robustness)을 보인다.

K-프루퍼는 인쇄소에서 일반적인 테스트 고정구 (fixture)이다. 이 경우, K-프루퍼는 상 변화 잉크 용융을 위하여 인쇄판이 가열되도록 변형된다. 사용되는 K-프루퍼는 각각 대략 9.4×4.7 cm인 3종의 직사각형 그라비아 패턴을 가진다. 제1 직사각형 패턴의 셀 밀도는 명목상 100%, 제2는 80%, 및 제3은 60%이다. 실제로 본 K-프루프 판은 약 5 미크론 두께 (또는 높이)의 필름 (또는 픽셀)을 만든다. 테스트 잉크를 가열된 그라비아 판 위에 펼치고 테스트 용지가 고정된 판 표면으로 와이핑 블레이드로 끌어 내리고 즉시 고무 롤을 통과시킨다. 용지 롤이 통과할 때 그라비아 셀에서 용지로 잉크가 전달된다.

실시태양들에서, 상 변화 잉크 조성물은 타르타르산 및 시트르산 혼합물 및 알코올의 에스테르화 반응으로 합성되는 본 발명의 비결정성 물질을 이용하여 획득된다. 상 변화 잉크 조성물은 본 실시태양들의 비결정성 물질 및 결정성 물질과 선택적인 착색제로 구성된다.

상 변화 잉크 조성물은, 대략 중량비로 각각 약 60:40 내지 약 95:5인, 결정성 성분, 및 본 실시태양들인 타르타르산 에스테르 및 시트르산 에스테르를 포함하는 비결정성 성분으로 구성된다. 더욱 상세한 실시태양들에서, 결정성 대 비결정성 성분의 중량비는 약 65:35 내지 약 95:5, 또는 약 70:30 내지 약 90:10이다. 다른 실시태양들에서, 결정성 및 비결정성 성분들은 약 1.5 내지 약 20 또는 약 2.0 내지 약 10의 중량비로 혼합된다.

실시태양들에서, 결정성 물질은 잉크 조성물 총 중량의 약 60 중량% 내지 약 95 중량%, 또는 약 65 중량% 내지 약 95 중량%, 또는 약 70 중량% 내지 약 90 중량%로 존재한다. 실시태양들에서, 비결정성 물질은 잉크 조성물 총 중량의 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 35 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%로 존재한다.

본 실시태양들은 비결정성 및 결정성 물질의 균형을 통해 액체에서 고체로의 급격한 상 전이를 실현하고 강성의 견고한 인쇄 화상을 가능하게 하면서, 원하는 점도 수준을 유지한다. 본 잉크로 인쇄된 인쇄물은 상업적으로 입

수 가능한 잉크들에 비하여 예를들면, 스크래치에 대한 개선된 견고성과 같은 이점들을 보인다. 따라서, 상 변화 잉크의 비결정성 성분들인 본원의 타르타르산 에스테르 및 시트르산 에스테르의 혼합물은, 바람직한 유연학적 프로파일을 가지고 잉크젯 인쇄 요건을 충족하는 강건한 잉크를 제조할 수 있다.

[0043] 예시적 잉크는 통상의 첨가제와 관련된 공지 기능성을 이용하기 위하여 종래 첨가제를 더욱 포함한다. 이러한 첨가제는, 예를들면, 적어도 하나의 산화방지제, 소포제, 평활성 및 표면 조정제 (slip and leveling agent), 청징제, 점도 조정제, 점착제, 가소제 및 기타 등을 포함한다.

[0044] 잉크는 산화로부터 이미지를 보호하고 잉크 저장소에서 가열 용융 상태로 존재할 때 산화로부터 잉크 성분을 보호하기 위하여 선택적으로 산화방지제를 포함한다. 적합한 산화방지제의 예시로는 N,N'-헥사메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시 히드로신남아미드) (IRGANOX 1098, BASF에서 입수); 2,2-비스(4-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신남오일옥시)) 에톡시페닐)프로판 (TOPANOL-205, Vertellus에서 입수); 트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸 벤질)이소시아우레이트 (Aldrich); 2,2'-에틸리덴 비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로 포스포나이트 (ETHANOX-398, Albermarle Corporation에서 입수); 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐 디포스포나이트 (Aldrich 46); 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (TCI America); 트리부틸암모늄 히포포스파이트 (Aldrich); 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀 (Aldrich); 2,4-디-tert-부틸-6-(4-메톡시벤질)페놀 (Aldrich); 4-브로모-2,6-디메틸페놀 (Aldrich); 4-브로모-3,5-디디메틸페놀 (Aldrich); 4-브로모-2-니트로페놀 (Aldrich); 4-(디에틸 아미노메틸)-2,5-디메틸페놀 (Aldrich); 3-디메틸아미노페놀 (Aldrich); 2-아미노-4-tert-아밀페놀 (Aldrich); 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레졸 (Aldrich); 2,2'-메틸렌디페놀 (Aldrich); 5-(디에틸아미노)-2-니트로소페놀 (Aldrich); 2,6-디클로로-4-플루오로페놀 (Aldrich); 2,6-디브로모 플루오로 페놀 (Aldrich); α-트리플루오로-o-크레졸 (Aldrich); 2-브로모-4-플루오로페놀 (Aldrich); 4-플루오로페놀 (Aldrich); 4-클로로페닐-2-클로로-1,1,2-트리-플루오로에틸 술폰 (Aldrich); 3,4-디플루오로 페닐 아세트산 (Aldrich); 3-플루오로페닐아세트산 (Aldrich); 3,5-디플루오로 페닐아세트산 (Aldrich); 2-플루오로 페닐아세트산 (Aldrich); 2,5-비스(트리플루오로메틸) 벤조산 (Aldrich); 에틸-2-(4-(4-(트리플루오로메틸)페녹시)페녹시)프로피오네이트 (Aldrich); 테트라키스 (2,4-디-tert-부틸 페닐)-4,4'-비페닐 디포스포나이트 (Aldrich); 4-tert-아밀 페놀 (Aldrich); 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시 페네틸알코올 (Aldrich); NAUGARD 76, NAUGARD 445, NAUGARD 512, 및 NAUGARD 524 (Chemtura Corporation 제조); 및 기타 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 산화방지제는, 존재하는 경우, 잉크에서 임의의 바람직하거나 유효한 함량, 예컨대 잉크의 약 0.25 중량% 내지 약 10 중량% 또는 잉크의 약 1 중량% 내지 약 5 중량% 존재한다.

[0045] 실시태양들에서, 본원의 상 변화 잉크 조성물은 또한 착색제를 포함할 수 있다. 착색제가 잉크 담체에 용해 또는 분산된다면 염료, 안료, 이들의 혼합물, 및 기타 등을 포함한 임의의 바람직하거나 유효한 착색제가 상 변화 잉크 조성물에 적용된다. 잉크 담체에 분산 또는 용해되고 다른 잉크 성분들과 상용성이 있다면 임의의 염료 또는 안료가 선택된다. 상 변화 담체 조성물은 종래 상 변화 잉크 착색제 물질들, 예컨대 색지수 (C.I.) Solvent Dyes, Disperse Dyes, 개질 Acid 및 Direct Dyes, Basic Dyes, Sulphur Dyes, Vat Dyes, 및 기타 등과 조합되어 사용된다. 적합한 염료의 예시로는 Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanone Yellow 2G (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Black CN (Pylam Products); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Thermoplast Blue 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB543 (BASF, C.I. Solvent Red 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Lampronol Black BR (C.I. Solvent Black 35) (ICI); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); 금속 프탈로시아닌 착색제, 및 기타 등을 포함한다. 예를들면, Milliken & Company에서 상업적으로 입수되는 Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, uncut Reactint Orange X-38, uncut Reactint Blue X-17, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44, 및 언컷 Reactint Violet X-80와 같은 중합체 염료가 사용될 수도 있다.

- [0046] 안료 역시 상 변화 잉크용 적합한 착색제이다. 적합한 안료의 예시로는 PALIOGEN Violet 5100 (BASF); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASE); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant); Hostaperm Blue B4G (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); ORACET Pink RF (BASF); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (Clariant); IRGALITE Blue GLO (BASF); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant); Toner Yellow HG (Clariant); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355, D1351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); 및 카본 블랙 예컨대 REGAL 330™ (Cabot), Nipex 150 (Evonik) Carbon Black 5250 및 Carbon Black 5750 (Columbia Chemical), 및 기타 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0047] 잉크 베이스에서 안료 분산액은 상승제 및 분산제에 의해 안정화된다. 일반적으로, 적합한 안료는 유기 물질 또는 무기 물질일 수 있다. 자기 물질-기재의 안료는, 예를들면, 견고한 자기 잉크 문자 식별 (MICR) 잉크 제조에 적합하다. 자기 안료는 자기 나노입자, 예컨대 예를들면, 강자성 나노입자를 포함한다.
- [0048] 실시태양들에서, 용제 염료들이 적용된다. 본원에서 사용에 적합한 예시적 용제 염료는 본원에 개시되는 잉크 담체와 상용성이 있으므로 주정용 (spirit soluble) 염료를 포함한다. 예시적으로 적합한 주정용 염료는 Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Pergasol Yellow 5RA EX (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Savinyl Black RLS (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm and Haas); Orasol Blue GN (Pylam Products); Thermoplast Blue 670 (BASF); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue E (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (C.I. 용매 Black, C.I. 12195) (BASF); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 260501) (BASF), 이들의 혼합물 및 기타 등을 포함한다.
- [0049] 착색제는 상 변화 잉크에 원하는 컬러 또는 색상을 획득하기 위하여 임의의 바람직한 또는 유효 함량으로 존재 하며 예컨대, 예를들면, 잉크의 적어도 약 0.1 중량% 내지 잉크의 약 50 중량%, 잉크의 적어도 약 0.2 중량% 내지 잉크의 약 20 중량%, 및 잉크의 적어도 약 0.5 중량% 내지 잉크의 약 10 중량%로 존재한다.
- [0050] 실시태양들에서, 용융상태에서, 상 변화 잉크용 잉크 담체의 점도는 분사 온도에서 약 1 내지 약 22 cps, 또는 약 4 내지 약 15 cps, 또는 약 6 내지 약 12 cps이다. 분사 온도는 전형적으로 약 100 °C 내지 약 140°C이다. 실시태양들에서, 실온에서 상 변화 잉크의 점도는 약 $> 10^6$ cps이다. 실시태양들에서, 10 °C/분 속도로 DSC에서 측정될 때 상 변화 잉크의 용점 (T_{melt})은 약 65 내지 약 140°C, 또는 약 70 내지 약 140°C, 약 80 내지 약 135 °C이고 결정 온도 (T_{cryst})는 약 40 내지 약 140°C, 또는 약 45 내지 약 130°C, 약 50 내지 약 120°C이다.
- [0051] 실시태양들에서, 생성된 상 변화 잉크의 점도는 약 100 °C 내지 약 140 °C의 분사 범위에서 약 1 내지 약 22 cps, 또는 약 4 내지 약 15 cps, 또는 약 6 내지 약 12 cps이다. 실시태양들에서, 상 변화 잉크의 점도는 실온에서 약 $> 10^6$ cps이다. 실시태양들에서, 10 °C/분 속도로 DSC에서 측정될 때 상 변화 잉크의 T_{melt} 은 약 65 내지 약 150 °C, 또는 약 70 내지 약 140°C, 약 80 내지 약 135°C이고 T_{cryst} 는 약 40 내지 약 140 °C, 또는 약 45 내지 약 130 °C, 약 50 내지 약 120°C이다.
- [0052] 잉크 조성물은 임의의 바람직한 또는 적합한 방법으로 제조될 수 있다. 예를들면, 각각의 잉크 담체 성분을 합

게 혼합하고, 혼합물을 적어도 융점, 예를들면 약 60 °C 내지 약 150 °C, 80 °C 내지 약 145 °C 및 85 °C 내지 약 140 °C로 가열한다. 착색제는 잉크 성분이 가열되기 전에 또는 잉크 성분이 가열된 후에 첨가될 수 있다. 안료가 선택된 착색제인 경우, 용융 혼합물은 아트리토 또는 볼 분쇄 장치에서 분쇄하여 잉크 담체 중 안료를 분산시킨다. 이후 가열된 혼합물을 약 5 초 내지 약 30 분 또는 이상 교반하여 실질적으로 균질의 균일 용융물을 얻고 잉크를 주변 온도 (전형적으로 약 20 °C 내지 약 25 °C)로 냉각시킨다. 잉크는 주변 온도에서 고체이다. 특정 실시태양에서, 형성 과정에서, 용융상태의 잉크를 몰드에 붓고 냉각 고화시켜 잉크 스틱들을 형성한다. 적합한 잉크 제조방법은 본원에 전체가 참고문헌으로 통합되는 미국특허번호 제7,186,762호에 기재된다.

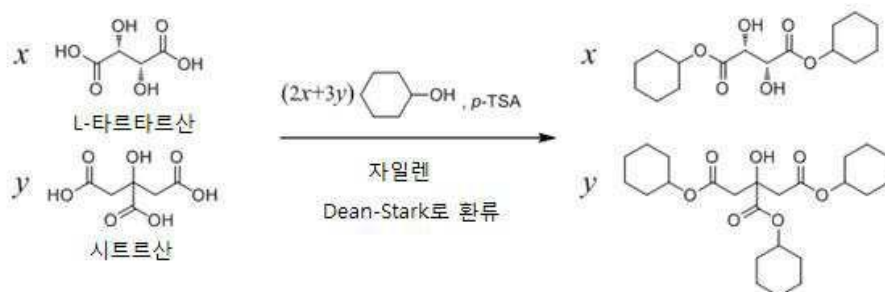
[0053] 잉크는 직접 프린트 잉크젯 프로세스 및 간접 (옵셋) 프린트 잉크젯 분야의 장치에 이용될 수 있다. 본원의 다른 실시태양은 본원의 잉크를 잉크젯 인쇄장치에 통합시키는 단계, 잉크 용융 단계, 및 용융된 잉크의 액적을 이미지 방식 패턴으로 기록 기재에 분사하는 단계로 구성되는 방법에 관한 것이다. 본원의 또 다른 실시태양은 본원의 잉크를 잉크젯 인쇄장치에 통합하는 단계, 잉크 용융 단계, 용융된 잉크의 액적을 이미지방식 패턴으로 중간 이송부재에 분사하는 단계, 및 이미지방식 패턴의 잉크를 중간 이송부재에서 최종 기록 기재로 이송하는 단계로 구성되는 방법에 관한 것이다. 특정 실시태양에서, 중간 이송부재는 최종 기록 시트 온도 이상으로 가열되고 인쇄장치의 용융 잉크 온도 이하로 가열된다. 또 다른 특정 실시태양에서, 중간 이송부재 및 최종 기록 시트 모두가 가열되고; 본 실시태양에서, 중간 이송부재 및 최종 기록 시트 모두 인쇄장치의 용융 잉크 온도 이하로 가열되고; 본 실시태양에서, 중간 이송부재 및 최종 기록 시트의 상대 온도는 (1) 중간 이송부재가 최종 기록 기재 온도 이상으로 및 인쇄장치의 용융 잉크 온도 이하로 가열되고; (2) 최종 기록 기재가 중간 이송부재 온도 이상으로 및 인쇄장치의 용융 잉크 온도 이하로 가열되고; 또는 (3) 중간 이송부재 및 최종 기록 시트는 대략 동일 온도로 가열될 수 있다. 특정 실시태양에서, 인쇄장치는 압전 인쇄방식을 적용하여 압전 진동 요소에 의해 잉크 액적이 이미지방식 패턴으로 분사된다. 본원에 기재된 잉크는 다른 핫멜트 인쇄 방법, 예컨대 핫멜트 음향 잉크젯 프린팅, 핫멜트 열적 잉크젯 프린팅, 핫멜트 연속 스트림 또는 편향 잉크젯 프린팅 및 기타 등으로 적용될 수도 있다. 본원에 기재된 상 변화 잉크는 핫멜트 잉크젯 프린팅 방법 이외의 프린팅 방법으로도 적용될 수 있다.

[0054] 임의의 적합한 기재 또는 기록 시트가 사용될 수 있고, 보통 용지 예컨대 XEROX® 4200 용지, XEROX® Image Series 용지, Courtland® 4024 DP 용지, 노트 캐지, 본드지, 실리카 피복지 예컨대 Sharp Company 실리카 피복지, JuJo 용지, HAMMERMILL LASERPRINT® 용지, 및 기타 등, 광택 코팅지 예컨대 XEROX® Digital Color Gloss, Sappi Warren 용지 LUSTROGLOSS®, 특수지 예컨대 Xerox DURAPAPER® 및 기타 등, 투명재료, 섬유, 직접제품, 플라스틱, 고분자 필름, 무기질 기록매체 예컨대 금속 및 목재, 및 기타 등이 포함된다.

[0055] 본원의 잉크들을 하기 실시예들에서 더욱 설명한다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0056] 실시예 1

[0057] 비결정성 물질의 합성



[0058]

[0059] 반응식 2

[0060] 본 발명의 소정 실시태양들에 의한 비결정성 물질을 반응식 2에 따라 합성하였다. 간단한 윈-포트 반응을 통해 알코올 및 L-타르타르산 및 시트르산의 혼합물 간의 에스테르화 반응들을 수행하였다. 시클로헥산을 여러 비율의 산들 (즉, L-타르타르산 및 시트르산)과 반응시켜 해당 에스테르를 합성하였다. 생성된 에스테르의 물성을 표 1에 제시한다.

표 1

샘플 ID	L-타르타르산 비율 x (몰%)	시트르산 비율 y (몰%)	산가(mgKOH/g)	Tg (°C)	점도 @ 140 °C (cps)
K-68	75	25	2.27	-13	ND*
K-71	60	40	4.06	-14	13
K-74	55	45	5.48	-12	198
K-65	50	50	11.76	-11	3425
K-66	25	75	13.41	-15	ND*

*ND - 결정하지 않음

실시예 2

샘플 K-71 합성

Dean-Stark 트랩이 장착된 500 mL 플라스크에, L-타르타르산 (12.0 g, 80 mmol), 시트르산 (10.24 g, 53.3 mmol), 시클로헥산올 (32.0 g, 320 mmol), 및 자일렌 (200 mL)을 첨가하여 현탁액이 되었다. *p*-톨루엔설폰산 일수화물 (0.61 g, 3.2 mmol)을 첨가하고 혼합물을 3 시간 동안 환류하면서 물을 공비 제거하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 NaHCO₃ aq. (1x) 및 염수 (1x) 세척한 후, MgSO₄에서 건조시켰다. 여과 및 용매 제거 후, 잔류물을 100 °C에서 교반하면서 진공 건조하여 34.0 g의 비결정성 고체를 얻었다 (수율: 72%). ¹H NMR 측정으로 원하는 생성물이 형성된 것을 확인하였다.

표 1에 제시된 몰% 비율로 L-타르타르산 및 시트르산의 함량을 변경시킨 것 외에는 샘플 K-71 합성 방법과 동일하게 샘플들 K-68, K-74, K-65 및 K-66을 제조하였다.

실시예 3

물질 특성들

도 1은 샘플 K-71의 시차주사열량측정 (DSC) 데이터를 보인다. DSC 데이터는 샘플 K-71의 유리전이온도 (Tg)가 -14 °C라는 것을 보이고, 결정 피크는 기록되지 않았고, 이는 본 물질이 비결정성 고체라는 것을 의미한다. 표 1에 제시된 바와 같이, 다른 샘플들 역시 비결정성 고체들의 특징인 유리전이들을 보였다.

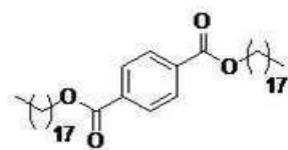
펄티어 가열판이 장착된 RFS3 제어 변형 유동계 (TA instruments) 및 25 mm 평행판을 이용하여 도 2에 도시된 바와 같이 샘플 K-71의 유변학적 특성을 측정하였다. 각각의 온도 사이에 120초 동안 1 Hz 주파수로 일정하게 유지 (평형)하면서 고온에서 저온으로 온도 단계를 5 °C로 일소하여 측정하였다.

샘플 K-71의 유변학 곡선은 고온 (> 100 °C)에서 상대적으로 낮은 점도 (< 200 cps)를 가지지만, 실온에서는 매우 높은 점도 (> 10⁵ cps)를 가진다. 비결정성 성분이 잉크조성물의 약 20%이므로 샘플들 K-65 및 K-74은 샘플 K-71에 비하여 더 높은 점도를 가지며, 이러한 점도 범위는 적합한 잉크 조성물에 분사 가능한 잉크 특성을 부여한다.

실시예 4

잉크 특성

비결정성 물질 (샘플들 K-71, K-74, 및 K-65), 결정성 물질 즉 하기 식의 디스테아릴테레프탈레이트 (DST), 및 안료 농축물로부터 잉크 샘플들을 배합하였다.



DST

표 2에 조성을 제시하고 각각의 잉크 샘플들을 잉크 A, 잉크 B, 및 잉크 C로 표기하였다. 안료 농축물은 DST 결정질, 시안 안료 B4G, 미국특허 제 7,973,186호에 기재되는 폴리에틸렌이민 (PEI) 분산액, 및 SunFlo SFD-B124 상충제를 함유하였다. 안료 농축물 중 안료 함량은 20%이었다. 이러한 비율은 각각 형성된 잉크에 2% 안료 로딩

에 해당되었다.

표 2

성분	잉크 A		잉크 B		잉크 C	
	상대 중량 (wt%)	중량 (g)	상대 중량 (wt%)	중량 (g)	상대 중량 (wt%)	중량 (g)
DST (결정성)	70	7	70	7	70	7
K-71	20	2				
K-74			20	2		
K-65					20	2
시안 안료 농축물 (B4G)	10	1	10	1	10	1
총	100	10	100	10	100	10

실시예 5

도 3은 잉크 A, 잉크 B, 및 잉크 C의 유변학 데이터를 보인다. 잉크들은

85 - 90 °C 근처에서 $>10^6$ cps로의 급격한 상 변이를 보였다. 잉크 A 및 잉크 B의 140 °C에서의 점도는 각각 약 5.75 cps 및 7.42 cps이고 이는 허용 가능한 분사 점도 (10 cps) 이하이다. 유변학적 특성에 기초한 기대 분사 온도는 각각 105 °C 및 120 °C이었다. 잉크 C는 동일 온도에서 더 높은 점도 (17.20 cps)를 보였고; 점도 조정제 또는 비결정성 물질 함량 감소를 통하여 점도 저하를 달성할 수 있다.

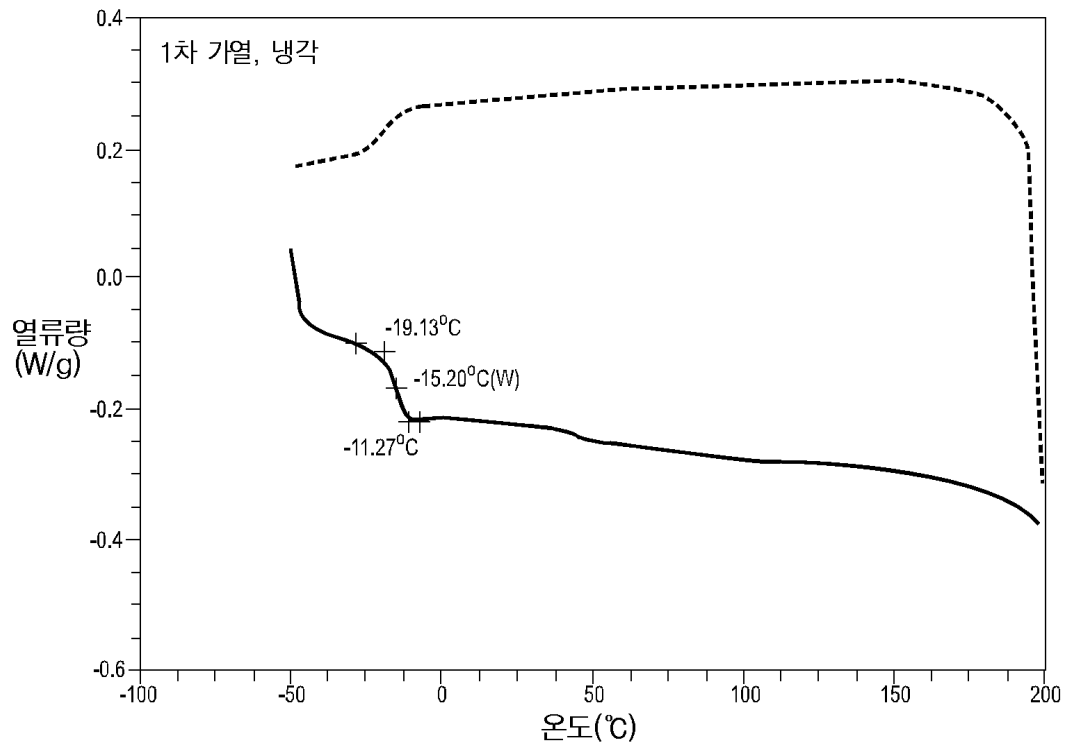
실시예 6

견뢰 성능

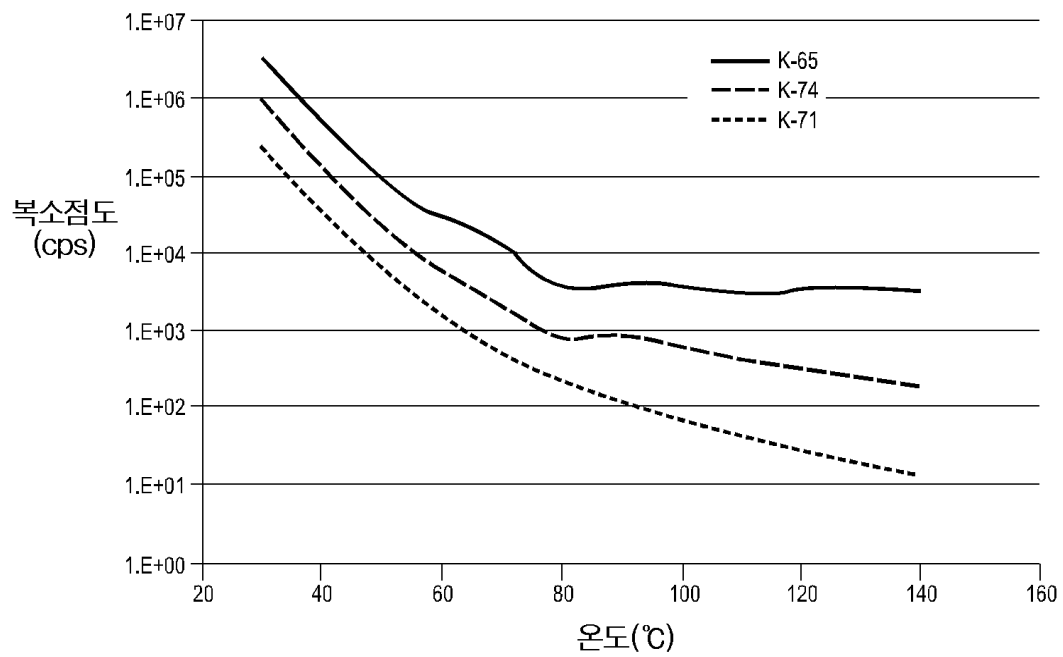
잉크 A, B, 및 C 를 Xerox® Digital Color Elite Gloss, 120gsm (DCEG) 코팅지에 낮은 압력으로 설정된 가압 롤로 설치된 K-프루퍼 그라비아 인쇄판을 사용하여 인쇄하였다. 그라비아 판 온도를 142°C로 설정하였지만, 판 실제 온도는 약 134°C이다. K-프루퍼 장치 (RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 00Z, U.K. 제작)는 다양한 잉크들을 소규모로 스크린하고 다양한 기재에서 이미지를 평가하기 위한 유용한 인쇄 도구이다. 잉크는 기재에서 쉽게 떨어지지 않는 견고한 이미지를 제공하였다. 수직에서 약 15° 각도로 만곡된 팁을 가지는 금속 팁으로, 528 g 하중을 적용하여, 대략 13 mm/s 속도로 이미지를 횡단하여 끌어도 육안으로는 이미지로부터 잉크는 떨어지지 않았다. 팁은 대략 12mm 곡률의 선반 원형 노오즈 절단 비트와 유사하다.

도면

도면1



도면2



도면3

