

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0116210  
(43) 공개일자 2014년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C09B 67/20* (2006.01) *C09B 67/46* (2006.01)  
*C09D 17/00* (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01)  
*C09D 11/326* (2014.01)

(21) 출원번호 10-2014-7023152(분할)

(22) 출원일자(국제) 2007년10월04일

심사청구일자 2014년08월19일

(62) 원출원 특허 10-2009-7007438

원출원일자(국제) 2007년10월04일

심사청구일자 2012년08월10일

(85) 번역문제출일자 2014년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/003760

(87) 국제공개번호 WO 2008/043984

국제공개일자 2008년04월17일

(30) 우선권주장

0620089.3 2006년10월11일 영국(GB)

0710918.4 2007년06월07일 영국(GB)

(71) 출원인

후지필름 이미지징 컬러런츠 리미티드

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤  
타워 피오 박스 42

(72) 발명자

비쎌 에이드리언 피터

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤  
타워 피.오. 박스 42

맥킨타이어 찰스 루퍼트

영국 스틸링셔 에프케이3 8엑스퀴 그랜지머쓰 얼  
스 로드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **잉크 조성물 정제 방법 및 잉크 제조 방법**

**(57) 요약**

i) 안료 및 가교된 분산제를 포함하는 캡슐화제 물질을 포함하는 캡슐화된 안료;

ii) 액체 매질; 및

iii) 유리 분산제를 포함하는 조성물의 정제 방법으로서,

상기 방법은 가교전에 상기 분산제의 중량 평균 분자량의 3 배 내지 30배의 분자량 차단을 가지는 멤브레인을 사용하여 적어도 일부 유리 분산제를 상기 조성물로부터 제거하는 단계를 포함하고, 단 하기의 a), b) 및 c)의 1 이상의 조건을 만족시키는 방법:

a) 상기 안료는 이산화규소가 아니다;

b) 상기 가교된 분산제는 가교된 폴리에틸렌이민이 아니다; 및

c) 상기 가교된 분산제는 비스-에텐, 1,1'-[메틸렌 비스(술폰)]로 가교된 분산제가 아니다.

(72) 발명자

**커쓰버슨 개리**

영국 스티어링서 에프케이3 8엑스쥐 그랜지머쓰 얼  
스 로드

**코드웰 리차드 존 스튜어트 알란**

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하  
우스 피.오. 박스 42

**애나블 탐**

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하  
우스 피.오. 박스 42

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

i) 안료, 및 가교된 분산제를 포함하는 캡슐화제 물질을 포함하는 캡슐화된 안료;

ii) 액체 매질; 및

iii) 유리 분산제를 포함하는 조성물의 정제방법으로서,

상기 정제 방법은 가교전에 상기 분산제의 중량 평균 분자량의 3 배 내지 30배의 분자량 차단을 가지는 멤브레인을 사용하여 적어도 일부 유리 분산제를 상기 조성물로부터 제거하는 단계를 포함하고,

가교전에 상기 분산제는 중합체이며 중량 평균 분자량이 5,000 내지 100,000이며,

단, 하기의 a), b) 및 c)의 1 이상의 조건을 만족시키는 정제방법:

a) 상기 안료는 이산화규소가 아니다;

b) 상기 가교된 분산제는 가교된 폴리에틸렌이민이 아니다; 및

c) 상기 가교된 분산제는 비스-에텐, 1,1' -[메틸렌 비스(술폰닐)]로 가교된 분산제가 아니다.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 잉크 젯 프린팅 분야에서 캡슐화된 안료의 분산액의 안정성을 향상시키기 위한 방법, 상기 결과물인 안료 분산액을 포함하는 조성물 및 그러한 조성물의 다양한 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 잉크젯 프린팅(IJP)은 노즐을 기재에 접촉시키지 않고 많은 잉크 액적을 빠르게 프린트 헤드의 작은 노즐을 통해서 기재위로 분사시켜 상을 형성하는 비-충격 인쇄 기술이다. 잉크젯 프린팅 잉크는 전형적으로 액체 매질과 가용성 염료 또는 불용성 안료중 어느 하나를 포함한다.

[0003] 일반적으로, 가용성 염료를 포함하는 IJP 잉크는 안료계 잉크보다 더 좋은 안정성을 가진다. 따라서, 안료계 IJP 잉크의 경우, 안료가 액체매질에서 안정하게 분산되게 하는 것이 중요하다. 분산안정성이 부족하면 인쇄 전 잉크의 저장중에 및/또는 잉크젯 프린터의 작동 중에 안료의 응집 및/또는 침전을 일으키게 된다. 그러한 응집 또는 침전은 지나치게 큰 입자를 생성하여 잉크젯 프린터의 미세 노즐을 막는 경향이 있다. 이러한 경우 인쇄는 분사(firing)이 일정치 않고 불규칙하기 때문에 미싱라인(missing line)과 같은 바람직하지 않은 결점을 보여줄 수 있다. 분산 안정성의 부족은 저장 또는 인쇄하는 동안 잉크의 점도를 상승시키는 결과를 초래할 수 있다. 그와 같은 점도의 상승은 예를 들면 액적부피에 대하여 역효과를 가질 수 있다. 이 경우 더 작은 액적이 분사된다면, 인쇄물은 불량한 광학밀도를 나타낼 수 있다.

[0004] 경우에 따라서는, 노즐의 막힘 또는 점도 상승은 상을 적당한 품질로 인쇄하는 데 실패하게 할 수 있으며, 심한 경우에 이것은 회복 불능해지며 잉크 및 잉크젯 프린터 헤드를 쓸모 없게 만들 수 있다. 잉크 헤드가 카트리지가 아니라 프린터와 일체형인 경우, 복구 불가능하게 막힌 프린터 헤드의 비용은 매우 비쌀 수 있다. 인쇄동안 유지되는 인쇄 품질의 정도는 “작동성(operability)”으로 자주 언급되는 데 좋은 작동성은 인쇄품질이 연장된 사용기간 동안 유지되는 것을 의미한다.

[0005] 액체 매질에서 안료의 안정성을 향상시키려는 한가지 시도는 안료를 가교된 분산제로 캡슐화하는 것이다. 이러한 시도의 예는 EP 1,123,358, WO 2005/056700호 및 WO 2005/061087호에 기술되었다.

[0006] US 2005/0075416호, US2005/0176877호, US 2004/0229974호 및 US 2003/0195274호는 한외여과와 같은 기술로 정제될 수 있는 캡슐화된 안료계 잉크를 개시했다. US 2005/0075416호에 정제가 잉크의 점도와 인쇄 밀도를 향상시키는 것으로 언급되어있다. 그러나, 이들 문헌 어느 것도 사용된 울트라 필터 또는 채용된 조건을 배제하지 않는다.

[0007] PCT 특허공보 WO 2006/076636호는 생리적 조건하에서 안정한 캡슐화 입자를 기술한다.

[0008] 열 잉크젯 프린터에서 사용되는 잉크의 경우 열저항기(thermal resistor)의 코게이션양을 최소화하여 인쇄품

질을 더 장기간 유지시키는 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 인쇄물의 광학밀도는 높은 것이 바람직하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 우리는 분산제 분자량과 관련된 멤브레인 차단(cut-off) 분자량을 주의깊게 선택하여 많이 향상된 정제 속도와 몇몇 구현예에서는 향상된 정제 효율을 달성할 수 있음을 발견했다. 즉 유리(free) 분산제가 더 빨리 그리고 몇몇 구현 예에서 당해 기술분야에서 알려진 것보다 더 낮은 잔류 수준으로 제거될 수 있다.

[0011] 그러므로, 본 발명은 보다 더 효율적인 방법을 제공하며, 이에 의하여 위에서 언급한 하나 이상의 장점을 달성할 수 있다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 첫번째 측면에 의하면:

[0013] i) 안료 및 가교된 분산제를 포함하는 캡슐제 물질을 포함하는 캡슐화된 안료;

[0014] ii) 액체 매질; 및

[0015] iii) 유리 분산제를 포함하는 조성물의 정제 방법으로써,

[0016] 상기 방법을 가교전의 상기 분산제의 중량평균 분자량의 것의 3 내지 30배의 분자량 차단을 가지는 멤브레인을 사용하여 적어도 일부 유리 분산제를 상기 조성물로부터 제거하는 것을 포함하는 방법이 제공된다.

[0017] 본 명세서에서 사용되는 “가교가능한 분산제”라는 용어는 가교 전 분산제를 의미한다. 즉 가교되기 전의 분산제를 말하는 것이다.

[0018] 단수로 표현된 단어는 다른 방법으로 언급되지 않으면 “하나 이상”을 의미한다. 그러므로, “캡슐화된 안료”는 “하나 이상의 캡슐화된 안료” 및 “가교된 분산제”는 “하나 이상의 가교된 분산제”를 의미한다.

[0019] 바람직하게는, 멤브레인의 분자량 차단(molecular weight cut-off)은 상기 가교가능한 분산제의 중량평균 분자량의 3 내지 25, 더 바람직하게는 5 내지 20, 특히 더 바람직하게는 7 내지 20배이다. 몇몇 구현예에서 멤브레인의 MWC는 가교가능한 분산제의 평균분자량의 5 내지 30배가 바람직하며, 더 바람직하게는 7 내지 30배 및 특히 바람직하게는 10 내지 30배이다. 멤브레인의 MWC가 너무 높으면 안료가 멤브레인을 막고(즉 멤브레인의 구멍을 막음) 그것에 의해 조성물이 성공적으로 정제되는 것을 막거나 방해한다는 문제점을 발견했다. 또한, MWC가 가교가능 분산제의 중량 평균 분자량에 비해 너무 낮으면 가교 때문에 분자량이 커졌으나, 여전히 유리 분산제인 분산제의 일부가 상기 멤브레인을 막거나 멤브레인을 통과할 수 없다는 것을 발견하였다. 따라서, 이들 파라미터를 매우 주의깊게 선택하여 정제공정을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

[0020] 상기 멤브레인을 사용하여 유리 분산제를 제거하는 것은 조성물과 멤브레인을 접촉시켜 캡슐화된 안료를 멤브레인의 한쪽에 유지시키고, 유리 분산제를 멤브레인에 통과시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 바람직하게 수행된다. 이 구현예에서, 유리 분산제는 멤브레인을 통과하여 버려질 수 있는 투과물이 되며, 캡슐화된 안료는 잔류물로서 남게 된다. 바람직하다면, 잔류물은 추가 액체 매질로 희석시켜 상기 공정 중에 잔류물의 점성이 너무 높아지는 것을 피할 수 있다.

[0021] 바람직한 멤브레인은 특정한 MWC를 가지는 마이크로필터, 울트라필터 또는 나노필터이다.

[0022] 상기 MWC가 가교가능한 분산제의 중량평균 분자량에 대하여 위에서 언급한 관계를 가지는 조건으로, 상기 멤브레인은 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000 달톤, 더 바람직하게는 100,000 내지 700,000 달톤 및 특히 바람직하게는 200,000 내지 400,000 달톤의 MWC를 가진다. 몇몇 구현예에서 상기 멤브레인은 100,000 내지 1000,000의, 더 바람직하게는 200,000 내지 1000,000 및 특히 바람직하게는 300,000 내지 1000,000의 MWC를 가진다.

[0023] MWC 값은 종종 멤브레인 제조자에 의해 명기된다. MWC 값은 분자량이 알려진 화합물을 사용하여 실험적으로 결정할 수 있다. 그러한 분자량이 알려진 화합물은 단백질, 사카라이드 또는 더 바람직하게는 폴리아크릴산 중합체일 수 있다. 이들 화합물은 본질적으로 단분산된 분자량의 분포를 갖는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 이들 화합물은 단분자량 값에 의해 적당하게 특징지어 질 수 있다. 바람직한 방법에서 멤브레인의 MWC 값

은 분자량이 다른 폴리아크릴산 중합체를 함유하는 수용액을 멤브레인에 통과시켜 실험적으로 결정할 수 있다. 멤브레인의 MWC 값은 멤브레인에 의해 90중량% 이상이 유지된 폴리 아크릴산의 최저 분자량에 대응한다. 대안으로, the American Society for Testing and Materials (ASTM) 방법 E1343-90(2001)가 멤브레인의 MWC 값을 구하기 위해 사용될 수 있다. 몇몇 멤브레인 제조자들은 MWC 값보다 공극 크기를 인용한다. 공극크기와 MWC값의 상관관계는 복잡하며, 무엇보다도, 멤브레인 그 자체의 성질에 의해서 영향받는다. 대략적인 지침으로서 공극크기와 MWC 값의 상관관계의 표 1에 요약되어 있다.

표 1

MWC (대략 값)	공극크기/ 마이크론
10000	0.005
20000	0.01
100000	0.05
200000	0.1
500000	0.3

[0024]

[0025] 그러나, 우리는 위에서 기술된 방법을 사용하여 실험적으로 MWC 값을 구하는 것을 더 선호한다.

[0026]

바람직하게는 상기 멤브레인은 1,000,000이하의 MWC를 가지며, 공극크기는 0.5 마이크론 이하, 더 바람직하게는 0.3 마이크론 이하 및 특히 바람직하게는 0.2 마이크론 이하이다. 우리는 이러한 제한이 안료가 멤브레인을 막는 것을 예방 또는 금지시키는 것에 매우 많이 도움된다는 것을 발견하였다.

[0027]

위에서 기술된 가교가능 분산제의 중량 평균 분자량에 대한 관계 외에도, 캡슐화된 안료의 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상, 특히 바람직하게는 99% 및 가장 바람직하게는 99.5 중량% 이상이 멤브레인에 의해 보유되도록 선택된 MWC를 가지는 멤브레인이 선호된다. 이런 방식으로 캡슐화된 안료가 멤브레인을 통과하면서 더 적은 양이 손실되었고 따라서 더 높은 수율의 정제된 캡슐화 안료가 얻어진다.

[0028]

바람직한 멤브레인이 Alfa-Laval/DSS, Sartorius, Whatman, GE Osmonics 및 ITT Sanitaire와 같은 공급자로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0029]

상기 멤브레인은 임의의 적합한 형태일 수 있는데, 예를 들면 튜브나 평평한 시트의 형태일 수 있다.

[0030]

바람직하게는, 멤브레인은 세라믹, 폴리에스테르, 플루오로중합체, 폴리아미드 또는 더 바람직하게는 폴리에테르 술폰 또는 폴리술폰층이거나 또는 포함한다.

[0031]

캡슐화된 안료를 제조하는 방법은 본 발명 또는 청구범위에 의해 요구되지는 않는다.

[0032]

바람직하게는, 캡슐화된 안료는 가교가능한 분산제를 안료의 존재하에서 가교함으로써, 더 바람직하게는 가교가능한 분산제를 안료 및 액체매질의 존재하에서 가교함으로써 얻어진다. 바람직하게는 상기 안료는 액체 매질 중에서 가교 가능한 분산제와 균일하게 분산된다. 가교되는 동안 분산제 껍질(shell)이 안료 주변에 형성된다.

[0033]

한 구현예에서 캡슐화된 안료를 제조하는 방법은 본 발명의 첫번째 측면에 따른 상기 방법의 일부를 구성한다.

[0034]

바람직하게는, 캡슐화된 물질은 가교되어 어떤 용매에서도 실질적으로 불용성이 된다. 바람직하게는, 상기 캡슐화된 물질은 테트라하이드로퓨란에서 10% 미만의 용해도를, 더 바람직하게는 5% 미만의 용해도를 갖는다. 바람직하게는, 상기 캡슐화된 물질은 선형 중합체가 아니다. 바람직하게는, 상기 캡슐화된 물질은 분자량을 측정하기에 너무 높은 분자량을 가지는 가교된 중합체이다. 예로서, 그것은 겔 투과 크로마토그래피로 분자량을 측정할 수 없을 정도까지 가교된다.

[0035]

바람직하게는, 캡슐화된 안료는 10nm 내지 1000nm, 더 바람직하게는 20 내지 300nm, 특히 바람직하게는 50nm 내지 200nm의 d90 부피평균 입자크기를 가진다.

[0036]

상기 조성물에서 유리 분산제는 전형적으로 캡슐화된 물질을 형성하기 위해 사용된 분산제이거나 및/또는 이 분산제로부터 유도된다. 상기 가교는 사용 조건과 사용된 시약에 따라 선형 또는 분지형 구조 또는 심지어는 마이크로-겔 구조를 형성하는 것으로 믿어진다. 상기 유리 분산제의 일부는 가교되지 않을 수 있는데, 왜냐하면, 예를 들면, 분산제 전부가 가교제와 반응하지는 않기 때문이다.

- [0037] 어떤 한가지 이론에 제한되는 것을 바라지 않지만, 안료를 캡슐화하기 위하여 가교되지 않은 분산제를 가교제로 처리하면, 반응하지 않고, 가교되지 않은 분산제와 실제로 안료를 캡슐화하지 않으면서 다양한 정도로 가교된 분산제를 포함하는 원치않은 유리 분산제와 함께 소망하는 캡슐화 안료를 얻는 결과가 될 수 있다. 우리는 안료가 캡슐화된 후에 유리 분산제를 효율적으로 제거하기 위해 멤브레인의 MWC를 주의깊게 선택하는 것이 중요하다는 것을 발견하였다.
- [0038] 바람직하게는 캡슐화된 안료는 액체 매질 중에서 균일하게 분산된다. 상기 안료(즉, 캡슐화된 안료의 안료부)는 무기 또는 유기 안료 또는 2종 이상의 그러한 안료를 포함하는 혼합물을 포함할 수 있거나 바람직하게는 무기 또는 유기 안료 또는 2종 이상의 그러한 안료를 포함하는 혼합물이다. 상기 안료는 액체 매질에서 실질적으로 불용성이며, 바람직하게는 액체 매질 중에서 1 중량% 미만의 용해도를 가진다.
- [0039] 상기 안료는 바람직하게, the Colour Index International 에 리스트된 것으로부터 선택된다.
- [0040] 바람직한 유기 안료는 아조(디아조 및 축합된 아조), 티오인디고, 인단트론, 이소인단트론, 안탄트론, 안트라퀴논, 이소디벤즈안트론, 트리펜디옥사진, 퀴나크리돈 및 프탈로시아닌 안료, 특히 구리 프탈로시아닌 안료 및 그들의 핵 할로겐화 유도체를 포함한다. 바람직한 유기 안료는 프탈로시아닌(특히 구리 프탈로시아닌 안료), 아조 안료, 인단트론, 안트라트론 및 퀴나크리돈 안료이다.
- [0041] 바람직한 무기 안료는 카본 블랙, 이산화 티타늄, 산화 알루미늄, 이산화 규소, 산화크롬, 산화철, 산화코발트 및 철 황화물을 포함한다.
- [0042] 한 구현예에서, 안료는 이산화 규소가 아니다.
- [0043] 안료는 바람직하게는 색상이 시안(cyan), 옐로우, 마젠타색, 또는 블랙이다.
- [0044] 바람직하게는, 캡슐화 전 안료는 10nm 내지 1000nm, 더 바람직하게는 20nm 내지 300nm, 특히 바람직하게는 50nm 내지 200nm의 d90 부피 평균 입자크기를 가진다. 상기 입자크기를 측정하는 바람직한 방법은 레이저 산란에 의한 방법이다. 평균 입자 크기를 측정하는 적합한 장치는 Malvern 및 Coulter와 같은 제조자로부터 입수 가능하다.
- [0045] 액체 매질은 비극성일 수 있으나 바람직하게는 극성이다.
- [0046] 적합한 극성 액체 매질의 예들은 에테르, 글리콜, 알코올, 폴리올, 아마이드, 물, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0047] 바람직하게는 액체 매질은 물이거나 물을 포함하는데 왜냐하면 이것이 자주 특히 안정하고 미세한 캡슐화된 안료를 낳기 때문이다. 바람직하게는, 액체 매질은 1 내지 100 중량%, 더 바람직하게는 7 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 90 내지 100 중량%의 물을 포함한다. 액체 매질의 나머지는 바람직하게 1종 이상의 극성 유기 액체를 포함하며, 바람직하게는 수-혼화성 유기 액체로부터 선택된다.
- [0048] 더 바람직하게는 액체 매질에서 유일한 액체는 물이다.
- [0049] 액체 매질은 다중상 액체(예를 들면, 액체-액체 에멀전)의 형태일수 있으나 바람직하게는 단일상 (균질) 액체의 형태이다.
- [0050] 바람직한 수-혼화성 유기 액체는 C<sub>1-6</sub>-알칸올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 시클로펜탄올 및 시클로헥산올; 선형 아마이드, 바람직하게는 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 수-혼화성 에테르, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 및 디옥산; 디올, 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자수를 갖는 디올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 티오디글리콜; 올리고- 및 폴리-알킬렌글리콜, 바람직하게 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜; 트리올, 바람직하게 글리세롤 및 1,2,6-헥산트리올; 디올의 모노- C<sub>1-4</sub>-알킬 에테르, 바람직하게, 2 내지 12개의 탄소원자를 갖는 디올의 모노- C<sub>1-4</sub>-알킬 에테르, 특히 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)-에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에탄올, 2-[2-(2-에톡시에톡시)-에톡시]-에탄올 및 에틸렌글리콜 모노알릴에테르; 시클릭 아마이드, 바람직하게 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 카프로락탐 및 1,3-디메틸이미다졸리돈; 및 상기의 것 2종 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다.
- [0051] 한 구현예에서 상기 액체 매질은 물 및 2종 이상의, 특히 2종 내지 8종, 수-혼화성 유기 액체를 포함한다.



- [0052] 물 대 수-혼화성 유기 액체의 중량비는, 모두 액체 매질에 존재할 때, 바람직하게는 99:1 내지 5:95, 더 바람직하게는 95:5 내지 50:50, 특히 바람직하게는 95:5 내지 75:25이다.
- [0053] 가교된 분산제를 포함하는 캡슐화제 물질은 안료의 존재하에서 가교 가능한 분산제를 가교함으로써 형성될 수 있다. 이 가교 가능한 분산제는 자기 가교 분산제, 또는 더 바람직하게는, 가교제로 가교될 수 있는 기를 가지는 분산제로부터 유도되는 것이 바람직하다. 예를 들면 자기 가교 가능한 분산제는 추가 가교제의 도움없이 분산제의 분자들을 분산제의 다른 분자들과 가교되게 하는 관능기나 관능기의 조합을 포함할 수 있다. 이들 분산제는 예를 들면 가열 등에 의해 스스로 가교될 수 있다.
- [0054] 더 바람직하게는, 가교 분산제는 가교 가능한 기를 가진 가교 가능 분산제와 가교제의 반응으로부터 유도된다. 그러한 가교 가능한 기의 예는 EP 1,123,358호 제 5페이지, 표 1 및 WO 2005/061087호 제 6 페이지 및 표 1에 개시되어있다. 바람직하게, 상기 가교 가능한 기는 히드록시, -C(O)- (특히 케톤, 알데히드 및 베타-디케토에스테르) 및 더 바람직하게는, 카르복실산기로부터 선택된다.
- [0055] 위에서 언급된 두개의 가교 접근방법 중 어느 쪽이든, 가교 가능한 분산제는 바람직하게는 한 분자당 두개 이상의 가교 가능한 또는 자기 가교 가능한 기를 가진다.
- [0056] 바람직하게는 상기 가교된 분산제는 비스-에텐, 1,1'-[메틸렌 비스(술포닐)]로 가교된 분산제는 아니다.
- [0057] 특히 우리는 유사한 조성물로부터 저분자량의 반응성 계면활성제를 제거할 수 있었던 용이함과 비교하면, 우리는 처음에 우리의 연구에서 멤브레인 정제에 의해 유리 분산제를 제거하는 것이 놀라울 정도로 어렵다는 것을 발견했다. 이러한 이유는 아마도 가교 가능한 분산제의 분자량이 크면 더 작은 안료 입자 및/또는 더 큰 분자량의 가교 유리 분산제로 막히지 않는 적합한 MWC를 가지는 멤브레인을 선택하는 것이 더 힘들어지기 때문인 것 같다. 그러나 MWC와 가교된 분산제의 중량 평균 분자량 사이의 위에서 언급한 관계를 가지는 멤브레인을 선택함으로써 유리 분산제의 제거가 훨씬 쉬워진다는 것이 발견되었다.
- [0058] 가교 가능한 분산제는 성질상 단량체일 수 있으나 바람직하게는 중합체이다. 바람직하게는, 가교 분산제는 1,000 내지 100,000, 더 바람직하게는 5,000 내지 100,000, 특히 바람직하게는 5,000 내지 70,000 및 가장 바람직하게는 10,000 내지 50,000 중량 평균 분자량을 가진다. 바람직하게는, 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해서 측정된다. 바람직하게는, GPC에 사용되는 분자량 표준은 폴리스티렌 표준이다. GPC에서 사용되는 용매는 바람직하게 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 디메틸 포름아미드(DMF)이다.
- [0059] 가교 가능한 분산제는 바람직하게는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 또는 더 바람직하게는 폴리비닐 중합체이거나 또는 포함한다. 바람직하게, 가교 가능한 분산제는 (메트)아크릴레이트, 스티렌 또는 (메틸)아크릴레이트-코-스티렌 중합체 이거나 또는 포함한다.
- [0060] 바람직하게는 가교 가능한 분산제는 자유 라디칼에 노출되었을 때 중합되지 않으며, 더 바람직하게는 가교 가능한 분산제는 불포화기(예를 들면, 알켄 및/또는 알킨기)를 포함하지 않는다.
- [0061] 가교 가능한 분산제는 단일 중합체일 수 있으나 바람직하게는 공중합체이다. 가교 가능한 분산제는 1종 이상의 친수성기(특히 -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OH 또는 폴리에틸렌옥사이드)를 포함하는 1종 이상의 단량체와 그런 친수성기가 없는 1종 이상의 단량체를 중합함으로써 얻어지는 공중합체가 바람직하다. 상기 분산제가 산성기(예를 들면, -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)를 갖는 경우, 이들은 유리산의 형태 또는 더 바람직하게는 염의 형태일 수 있다. 바람직한 염의 형태는 금속 이온(특히 알칼리 금속 이온), 암모늄 및 치환된 암모늄 이온을 가진 형태이다.
- [0062] 가교가능한 분산제는 바람직하게 교호 또는 랜덤 중합체(예를 들면, 통계적으로 짧은 블록 또는 세그먼트를 가지는) 또는 블록 또는 그래프트 중합체(예를 들면, 더 긴 블록 또는 세그먼트를 가지는)이다. 가교 가능한 분산제는 가지형 또는 스타 중합체일 수 있으나 바람직하게는 선형 중합체이다. 가교 가능한 분산제는 2 이상의 세그먼트를 가지는 중합체일 수 있으나, 바람직하게는 세그먼트가 없는 중합체이다.
- [0063] 가교 가능한 분산제는 양이온기를 가질수 있으나 바람직하게는 음이온기 및/또는 비이온기를 가진다. 구현예에서, 가교 가능한 분산제는 양이온기가 없다. 구현예에서, 가교 가능한 분산제는 아민기가 없다. 구현예에서, 가교 가능한 분산제는 폴리에틸렌아민이 아니다.
- [0064] 바람직하게는, 상기 분산제는 음이온기 특히 -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H 및 -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 및 이들의 혼합물로부터 선택된 기를 포함한다.

- [0065] 가장 바람직하게는 상기 분산제는  $-CO_2H$ 기를 포함한다.
- [0066] 가교가능한 분산제가 비이온기를 포함할 때 바람직하게  $-OH$  및/또는 폴리에틸렌옥사이드기이다.
- [0067] 바람직하게는 상기 가교 분산제는 PCT 특허 출원 WO 2006/064193에서 기술된 바와 같다.
- [0068] 상기 가교제는, 사용될 때, 가교 가능한 분산제와 반응할 수 있는 가교기를 가진다. 상기 가교제가 지니는 가교기 및 상기 분산제 상의 양립가능한 가교 가능한 기의 적합한 쌍의 예가 EP 1,123,358호 5 페이지 및 표 1 및 WO 2005/061087호 6 페이지 표1에 개시되어 있고, 이는 참조에 의하여 본 명세서에 통합된다.
- [0069] 가교기 및 가교 가능한 기의 바람직한 쌍은 표 2에 나타나있다.

표 2

가교가능한 분산제중의 가교기	가교가능한 분산제중의 가교기
카르복실산	에폭시
하이드록시	이소시아네이트
케토, 알데히드 및 베타-디케토	아민, 이민, 히드라진 및 히드라지드

- [0071] 바람직하게는, 가교제는 비닐기를 포함하지 않으며, 특히 비닐 술폰닐기를 포함하지 않는다. 바람직하게는, 상기 가교제는 비스-에텐, 1,1' -[메틸렌비스(술폰닐)]이 아니다.
- [0072] 상기 가교제는 액체 매질에서 불용성이거나 부분적으로 용해될 수 있으나, 바람직하게는, 그것은 액체 매질에서 실질적으로 가용성이다. 실질적으로 가용성이란 소량(예를 들면, 가교제의 1중량% 미만)은 액체매질에서 불용성일 수 있다는 것을 의미한다.
- [0073] 상기 가교제는 바람직하게는 한 분자당 2 이상(바람직하게는 2, 3, 또는 4)의 가교기를 가진다. 바람직한 가교제는 디-, 트리 및 테트라-아민, 이소시아네이트 및 에폭시드를 포함한다.
- [0074] 상기 가교제는 바람직하게 분산제는 아니다. 즉 가교제는 액체 매질중에서 안료를 분산하는 데 적합하게 사용될 수 없을 것이다.
- [0075] 바람직한 일 구현예에서 가교 가능한 분산제는 5,000 내지 100,000 중량 평균 분자량을 가지며 그안에 캡슐화된 안료는 50 내지 200nm의 d90 부피 평균 입자 크기를 가진다.
- [0076] 더 바람직한 일 구현예에서 가교 가능한 분산제는 5,000 내지 70,000 중량 평균 분자량을 가지며, 그안에 캡슐화된 안료는 50 내지 200nm의 d90 부피 평균 입자 크기를 가지며 멤브레인의 MWC는 가교전 분산제의 중량 평균 분자량의 5 내지 20 배이다.
- [0077] 바람직하게는, 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법에서 다음의 조건 a), b), 및 c)의 적어도 하나 또는 더 바람직하게는 모두가 만족된다:
- [0078] a) 안료는 이산화 규소가 아니다;
- [0079] b) 가교된 분산제는 가교된 폴리에틸렌이민이 아니다; 및
- [0080] c) 가교된 분산제는 비스-에텐, 1,1' [메틸렌 비스(술폰닐)]로 가교된 분산제가 아니다.
- [0081] 바람직하게는, 상기 캡슐화된 안료는 안료, 가교 가능한 분산제, 가교제 및 액체 매질을 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 얻어진다. 선택적으로, 필수적이지는 않지만, 캡슐화된 안료를 형성하는 이 단계는 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법의 일부이다.
- [0082] 이 캡슐화 방법에서 안료 대 액체 매질의 중량비는 바람직하게는 1:100 내지 1:2.5, 더 바람직하게는 1:100 내지 1:3, 특히 바람직하게는 1:100 내지 1:5가 되게 선택한다. 바람직하게는, 캡슐화 방법에서 사용되는 가교가능한 분산제 대 액체 매질의 바람직한 중량비는 1:1,000 내지 1:2.5, 더 바람직하게는 1:100 내지 1:3.3, 특히 바람직하게는 1:100 내지 1:5이다.
- [0083] 전형적으로 상기 캡슐화 방법에서 사용되는 가교제 대 액체 매질의 중량비는 1:10,000 내지 1:10, 더 바람직하게는 1:2,000 내지 1: 20이다.
- [0084] 바람직하게는 가교제가 액체 매질중에 존재도록 가교제 중의 가교기 대 가교 가능한 분산제중의 가교 가능한



기의 몰비가 2:1 내지 1:20이며, 더 바람직하게는 1:1 내지 1:10 및 특히 바람직하게는 0.6:1 내지 1:10 이 되도록 하는 농도로 캡슐화 방법이 수행된다.

[0085] 따라서 바람직하게는 캡슐화된 안료는 다음의 성분을 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 준비되었다.

[0086] a) 액체 매질;

[0087] b) 중량비 1:100 내지 1:3 의 안료, 더 바람직하게는 1:100 내지 1:5의 안료;

[0088] c) 중량비 1:100 내지 1:3.3, 더 바람직하게는 1:100 내지 1:1.5의 가교 가능한 분산제; 및

[0089] d) 중량비 1:10,000 내지 1:10, 더 바람직하게는 1:2000 내지 1:20의 가교제;

[0090] 여기에서 모든 중량비는 액체 매질의 중량에 대한 것이다.

[0091] 상기 안료, 가교 가능한 분산제, 가교제 및 액체 매질의 혼합은, 가교된 안료를 얻기 위해, 적합한 방법 예를 들면 기계적 진동, 교반 등으로 수행될 수 있다. 낮은 온도에서의 혼합이 바람직한데 이는 응집 및 액체 매질에서 캡슐화된 안료의 입자 크기의 성장이 낮은 수준이 되도록 하기 때문이다. 상기 혼합은 바람직하게는 100°C 미만의 온도에서, 더 바람직하게는 80°C 미만의 온도에서, 특히 바람직하게는 60°C 미만, 더 특히 바람직하게는 40°C 미만에서 수행된다. 저온 한계는 액체 매질의 빙점 및 바람직한 가교속도에 의해 결정되나 바람직한 저온 한계는 0°C이다.

[0092] 혼합 시간은 온도, 가교제와 가교 가능한 분산제의 반응성 및 촉매의 존재에 어느 정도 의존한다. 그러나, 바람직한 시간은 1 내지 24시간, 더 바람직하게는 1 내지 8시간이다. 바람직하다면 촉매가 반응 속도를 올리기 위해 첨가될 수 있다.

[0093] 본 발명의 첫번째 측면에 따른 정제방법은 바람직하게는 0 내지 100°C, 더 바람직하게는 0 내지 50°C, 특히 더 바람직하게는 10 내지 30°C 의 온도에서 수행된다. 바람직하게는 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법에서 정의된 조성물은 특히 유리 분산제가 음이온성일 때 pH 7 내지 13, 더 바람직하게는 pH 7 내지 11을 가진다.

[0094] 바람직하다면 본 발명의 방법은 적어도 일부 유리 분산제를 본 발명의 방법에 의해 제거하기 전에 상기 조성물을 본 발명 이외의 방법으로 예비-정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 예비-정제 단계는 캡슐화된 안료를 분산제가 없는 액체 매질로 필터 세척하는 단계를 포함할 수 있으며 이어서 세척되고 캡슐화된 안료를 액체 매질과 혼합한다.

[0095] 상기 유리 분산제 대부분 또는 전부는 MWC 및 상기 분산제의 중량 평균 분자량 사이의 상기한 특정 관계를 가지는 멤브레인에 의해 제거되는 것이 바람직하다.

[0096] 본 발명의 방법에 의해서 제조된 정제된 조성물은 잉크젯 프린팅 잉크를 제조하는 데 사용될 수 있다. 몇몇 구현예에서 그러한 잉크젯 프린팅 잉크는 열 잉크 젯 프린터로부터 인쇄될 때 더 적은 코게이션 문제를 나타낸다. 코게이션은 열 잉크젯 프린팅 헤드에서 열 저항기가 잉크에 있는 불순물로 코팅되거나 오염되는 방법이다. 코게이션은 잉크젯 프린터의 인쇄품질을 손상시키는 경향이 있으며 노즐이 적절히 분사되지 못하게 하거나 아예 분사되지 않게 할 수 있다. 그러므로, 코게이션 문제는 최종 인쇄물에서 미싱 라인 또는 밴드를 낳을 수 있으며 이는 인쇄 수가 증가함에 따라 발현되어 악화될 수 있다.

[0097] 본 발명의 방법에 의해 제조된 정제된 조성물은 잉크를 제조하는 데 사용될 수 있다. 몇몇 구현예에서 그러한 잉크는 향상된 안정성 특히 안료의 응집과 침전에 향상된 안정성을 보인다. 그러한 향상된 안정성은, 존재한다면, 상승된 온도에서 저장에 대한 잉크의 안정성, 잉크에서 염의 존재 및/또는 잉크 중의 유기 수-혼화성 공용매의 존재 차이로 감지될 수 있다. 몇몇 구현예에서 그러한 잉크는 향상된 광학밀도를 가지는 인쇄물을 제공한다. 광학밀도의 향상은, 존재한다면, 평지(plain paper) 위에서 더 뚜렷해지는 경향이 있다.

[0098] 본 발명의 두번째 측면에 따르면 액체 매질, 캡슐화된 안료 및 중량당 5,000 중량 ppm 미만 더 바람직하게는 1000 중량 ppm 미만, 특히 바람직하게는 500 중량 ppm 미만 및 가장 바람직하게는 100 중량 ppm 미만의 유리 분산제를 포함하는 정제된 조성물이 제공되며, 상기 중량 ppm을 캡슐화된 안료를 제외한 모든 성분의 중량에 기초한 것이다.

[0099] 캡슐화된 안료를 제외한 모든 성분에 대한 유리 분산제의 잔류량을 측정하는 바람직한 방법은 다음의 순서로 i) 내지 iii)의 단계를 포함한다:

- [0100] i) 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 정제된 조성물의 샘플을 초원심분리하고 그것에 의해 잔류되어 있는 유리 분산제를 포함하는 액체 매질을 캡슐화된 안료로부터 분리하는 단계;
- [0101] ii) 상기 유리 분산제를 포함하는 상기 액체 매질을 단계 i)에서 제조된 초-원심 분리된 샘플로부터 제거하는 단계;
- [0102] iii) 단계 ii)에서 제거된 상기 액체 매질에서 유리 분산제의 양을 측정하는 단계
- [0103] 단계 i)은 고속 에어 원심분리기(high speed air centrifuges)를 사용하여 바람직하게 수행된다.
- [0104] 단계 ii)는 캡슐화된 안료가 없는 유리 분산제를 포함하는 액체매질을 디켄팅(decanting) 또는 피펫팅 아웃(pipetting out)함으로써 바람직하게 수행된다.
- [0105] 단계iii)은 굴절을 검출기를 사용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해서 바람직하게 수행된다.
- [0106] 바람직하게는, 본 발명의 두번째 측면에 따른 조성물은 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법에 의해서 얻어진 다.
- [0107] 조성물의 순도를 모니터링하는 간편한 방법은 투과물 중의 유리 분산제의 양을 측정하고 투과물이 위에서 언급한 유리 분산제의 양보다 적은 양을 가질 때까지 본 발명의 방법을 계속하는 것이다. 투과물 중의 유리 분산제의 양을 측정하는 적합한 방법은 고성능 액체 크로마토그래피, 전도성 측정 및 중량 측정을 포함한다. 유리 분산제의 양은 가교전에 분산제의 양을 ppm 단위로 전도성과 같은 상기의 특성에 대해 플롯한 검량선 곡선을 그림으로써 대략적으로 측정된다.
- [0108] 지금까지 우리는 특히 높은 분자량(위에서 언급된 것과 같은)을 가지는 가교 가능한 분산제가 안료를 캡슐화 하는데 사용되었을 때 이와 같은 낮은 수준의 유리 분산제는 얻어지기 어렵다는 것을 발견했다.
- [0109] 본 발명의 방법이 수행된 후 조성물에 존재하는 유리 분산제의 양은 멤브레인과 조성물의 접촉시간에 어느정도 의존한다. 일반적으로 말하면, 더 긴 접촉 시간은 유리 분산제가 더 많이 제거되게 한다.
- [0110] 상기 방법은 투과물로서 멤브레인을 통과하면서 소실된 액체 매질을 대체하기 위해 분산제가 없는 액체 매질을 조성물에 더 첨가하는 단계를 선택적으로 더 포함한다. 상기 구현예에서 캡슐화된 안료는 바람직하게 분산제가 없는 액체 매질을 사용하여 조성물 부피의 5배 이상 더 바람직하게는 10배 이상 특히 바람직하게는 20배 이상으로 액체 매질로 세척된다.
- [0111] 바람직하게는, 분산제가 없는 액체 매질은 물, 특히 순수한 물이다. 물은 예를 들면 증류, 탈이온 수지, 역삼투 등으로 정제될 수 있다.
- [0112] 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법은 또한 상기 조성물로부터 액체 매질의 일부 또는 전부를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 정제 공정동안 투과물로서 소실된 액체 매질의 전부 또는 일부를 대체하지 않음으로써 액체 매질의 일부는 조성물로부터 편리하게 제거될 수 있다. 이 구현예는 보다 더 경제적인 수송을 가능하게 하는 농축물과 “건조된(dry)” 조성물을 제공하는 장점이 있다.
- [0113] 본 발명의 세번째 측면에 따르면 1종 이상의 잉크 첨가제를 본 발명의 두번째 측면에 의한 조성물 또는 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법에 의해서 얻어진 조성물과 혼합하는 단계를 포함하는 잉크 제조하는 방법이 제공된다.
- [0114] 바람직한 잉크 첨가제는 수-혼화성 유기 액체, 계면활성제, 안티-코게이션제, 소포제, 점도 개질제, 살생물제(biocides), 부식 방지제, 주름 방지제(anti-cockle agents), 완충액, 염료 및/또는 바인더(binders)이다.
- [0115] 바람직하게는, 전술된 잉크 첨가제는 1종 이상의 수-혼화성 유기 용매, 더 바람직하게는 1종 이상의 수-혼화성 유기 용매 및 1종 이상의 계면활성제를 포함한다.
- [0116] 본 발명의 세번째 측면에 따른 방법에 의해 제조된 캡슐화된 안료를 함유하는 잉크는 특히 유리 분산제의 양이 매우 적을 때 자주 좋은 광학밀도를 가진다.
- [0117] 본 발명의 네번째 측면에 의하면 본 발명의 두번째 측면에 따른 조성물 또는 본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법에 의해 얻어진 조성물을 포함하는 잉크가 제공된다.
- [0118] 바람직하게는, 25°C 온도에서 측정했을 때, 상기 잉크는 50mPa.s 미만의 점도를 가지며, 더 바람직하게는 30mPa.s미만의 점도를, 특히 바람직하게는 10mPa.s미만의 점도를 가진다

- [0119] 바람직하게는, 상기 점도는 원뿔 및 플레이트 기하를 사용한 보린 리오미터(Bohlin rheometer)에 의해서 측정된다. 바람직하게는, 점도는 10rpm의 회전 속도에서 측정된다. 바람직하게는, 잉크의 점도는 실질적으로 뉴턴 거동(Newtonian)이다.
- [0120] 바람직하게는, 상기 잉크는 입자상 물질을 제거하기 위해 원심분리되거나 필터를 통하여 여과되었으며, 이들 입자상 물질은 그렇지 않다면 잉크젯 프린트 헤드에서 사용되는 미세 노즐을 막을 수 있다. 적합한 필터는 평균 공극 크기가 10 마이크로미터 미만, 더 바람직하게는 5 마이크로미터 미만 및 특히 바람직하게는 1 마이크로미터 이하를 가진다. 바람직하게는 상기 잉크는 평균 공극 크기가 10 내지 0.5 마이크로미터, 더 바람직하게는 5 내지 0.5 마이크로미터 및 특히 바람직하게는 2 내지 0.5 마이크로미터인 필터를 통하여 여과되었다.
- [0121] 본 발명의 다섯번째 측면에 의하면 기재 위에 화상을 인쇄하는 방법이 제공되는 데, 이는 본 발명의 네번째 측면에 의한 잉크를 기재 위에 도포하는 것을 포함한다.
- [0122] 본 발명의 여섯번째 측면에 의하면 본 발명의 네번째 측면에 의한 잉크로 인쇄된 기재가 제공된다.
- [0123] 본 발명의 일곱번째 측면에 의하면 챔버 및 잉크를 포함하는 카트리지가 제공되는 데 상기 잉크는 상기 챔버 안에 있으며, 상기 잉크는 본 발명의 네번째 측면에 따른 잉크이다.
- [0124] 본 발명의 여덟번째 측면에 의하면 카트리지를 포함하는 프린터가 제공되는 데, 상기 프린터 카트리는 본 발명의 일곱번째 측면에 의한 것이다. 바람직하게는, 상기 프린터는 잉크젯 프린터이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0125] 본 발명은 이하의 비한정적인 예들로서 상술될 것인데, 여기서 달리 명기되지 않으면 모든 부는 중량부이다.
- [0126] 가교 가능한 분산제의 제조(1)
- [0127] 메타아크릴산(236부), 메틸 메타아크릴레이트(413부), 2-에틸헥실메타아크릴레이트(350부) 및 이소프로판올(375부)를 혼합하여 단량체 공급 조성물을 제조하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (22.05 부) 및 이소프로판올 (187.5 부)를 혼합하여 개시제 공급 조성물을 제조하였다.
- [0128] 이소프로판올(187.5부)을 반응용기에서 80°C 로 가열하였고, 계속하여 교반하고 질소 가스 분위기로 퍼지하였다. 단량체 공급 조성물 및 개시제 공급 조성물을 내용물을 교반하면서 천천히 반응용기에 공급하고, 온도를 80°C 로 유지하며 질소 분위기를 유지하였다. 단량체 공급물 및 개시제 공급물을 모두 2시간에 걸쳐서 반응기로 공급하였다. 반응 용기 내용물을 25°C 로 식히기전에 80°C 에서 4시간 더 유지하였다. 분산제를 그리고 나서 감압하에 회전 증발에 의해 반응 용기의 내용물로부터 분리하였다. 이것을 분산제(1)로 지정하였다. 분산제(1)은, GPC에 의해 측정된 수평균 분자량 17,119, 중량 평균 분자량 30,048 및 다분산도가 1.75인 아크릴 공중합체이었다.
- [0129] 분산제(1)
- [0130] 분산제 (1) (150부)를 물(470부)에 용해하였고 수산화 칼륨 수용액으로 중화하여 분산제 용액(1)로 표시된 pH 8.7인 수용액을 얻었다.
- [0131] 밀-베이스(1)
- [0132] Sunfast Cyan<sup>TM</sup> 안료(260부)를 분산제 용액(1)(117부) 및 물(221부)과 혼합하였다. Sunfast Cyan<sup>TM</sup> 는 C.I Pigment Blue 15:4의 상품 등급이다. 상기 혼합물은 Mini-Zeta mill에서 3시간 동안 분쇄하였다. 이로서 101nm의 d90 부피 평균 입자크기, 76nm의 d50 부피 평균 입자크기, pH 9.7 및 15중량% 안료 함량을 가지는 분쇄된 안료를 포함하는 밀-베이스(1)로 표시되는 밀-베이스를 얻었다.
- [0133] 조성물(1)
- [0134] 물(1부)중의 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (가교제) (1.89부 알드리치에서 공급)를 약 25°C 의 온도에서 밀-베이스(1) (150 부)에 천천히 첨가하였으며, 그 결과 혼합물을 그 후 40 내지 50°C의 온도에서 6시간 동안 가열하고 교반하였다. 가교 반응동안 상기 혼합물의 pH는 약 10이었다. 상기 결과의 캡슐화된 안료 분산액은 조성물 (1)로 지정되었다.

[0135] 적어도 일부 유리분산제의 제거

[0136] 캡슐화된 안료, 액체 매질 및 유리 분산제를 포함하는 조성물(1)을 분자량 차단 300,000 달톤(Daltons)을 가지는 폴리에테르 술폰 멤브레인이 장착된 Whatman Ultram Miniflex<sup>TM</sup> 멤브레인 장치를 사용하여 한외여과하였다. 이 MWC는 분산제의 중량 평균 분자량 가교(30,048)전의 약 10배에 상응한다. 탈이온수의 10 부피를 한외여과 방법에서 사용하였다. 이것이 조성물(1)보다 훨씬 적은 유리 분산제를 가지는 PEPD (1)으로 지정된 정제된 캡슐화된 안료 조성물을 낳았다.

[0137] 잉크

[0138] 표 3 및 표 4에 기술된 잉크는 본 발명에 의해 정제된 캡슐화된 안료를 포함하여 제조될 수 있다. 컬럼에서 인용된 숫자는 상응하는 성분의 부의 수에 관한 것이며 모든 부는 중량부이다. 첫번째 컬럼은 고체 캡슐화된 안료의 양에 기초한 중량당 PEPD (1)의 부의 수를 나타낸다. 상기 잉크는 열 또는 피에조(piezo) 잉크젯 프린팅에 의해 종이에 도포될 수 있다.

[0139] 하기의 약어가 표 3 및 표 4 에서 사용된다:

[0140]	PG	=	폴리프로필렌 글리콜
[0141]	DEG	=	디에틸렌 글리콜
[0142]	NMP	=	N-메틸 피롤리돈
[0143]	DMK	=	디메틸케톤
[0144]	IPA	=	이소프로판올
[0145]	MEOH	=	메탄올
[0146]	2P	=	2-피롤리돈
[0147]	MIBK	=	메틸이소부틸 케톤
[0148]	P12	=	프로판-1,2-디올
[0149]	BDL	=	부탄-2,3-디올
[0150]	CET	=	세틸 암모늄 브로마이드
[0151]	PHO	=	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
[0152]	TBT	=	3급 부탄올
[0153]	TDG	=	티오디글리콜

표 3

PEPD (1) 함량	물	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na 스테아 레이트	IPA	MEOH	2P	MIBK
2.0	80	5		6	4					5	
3.0	90		5	5		0.2			5	1	1
10.0	85	3		3	3						5
2.1	91		8				0.2	4			5
3.1	86	5				0.5	0.5	6	10	9	4
1.1	81			9				10		5	
2.5	60	4	15	3	3						
5	65		20								
2.4	75	5	4		5			6			5
4.1	80	3	5	2	10		0.3				
3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
5.1	96							5	4		
10.8	90	5									
10.0	80	2	6	2	5			1		4	
1.8	80		5							15	
2.6	84			11					2	5	
3.3	80	2			10						6
12.0	90				7	0.3		3			
5.4	69	2		2	1					3	3
6.0	91		20	4						5	

표 4

PEPD (1) 합량	물	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
3.0	80	15	5		0.2				1.2	5	5
9.0	90		5		0.15	5.0	0.2		0.12		
1.5	85	5	5								
2.5	90		6	4	0.3			5	0.2		6
3.1	82	4	8								
0.9	85		10					5			
8.0	90		5	5			0.3				
4.0	70		10	4				1		4	11
2.2	75	4	10	3				2		6	
10.0	91			6						3	
9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
5.0	78	5	11							6	
5.4	86			7						7	
2.1	70	5	5		0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
2.0	90		10								
2	88						10			5	
5	78			5			12			5	
8	70	2		8			15			5	
10	80						8			12	
10	80		10								