(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0046101
(43) 공개일자 2015년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/328 (2014.01) *C09D 11/38* (2014.01)
C09D 11/40 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/328 (2013.01)
C09D 11/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7006141
(22) 출원일자(국제) 2013년08월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년03월10일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/052086
(87) 국제공개번호 WO 2014/027179
국제공개일자 2014년02월20일
(30) 우선권주장
1214552.0 2012년08월15일 영국(GB)

(71) 출원인
후지필름 이미징 컬러런츠 아이엔씨.
미국 델라웨어 19720 뉴캐슬 체리 레인 233
(72) 발명자
더블 필립
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 브랙클리 헥사곤 타워 피오 박스 42
코드웰 자넷
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 브랙클리 헥사곤 타워 피오 박스 42
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **잉크젯 인쇄용 잉크**

(57) 요 약

잉크 조성물로서, a) 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 글리콜 0.2 내지 20부; b) 글리세롤 30 내지 50부; c) 2-피롤리돈 0.5 내지 10부; d) 착색제 0.5 내지 9부; e) 물 30 내지 70부; f) 계면활성제 0 내지 3부; g) 살생제 0 내지 5부를 포함하는 잉크 조성물이 개시되며, 모든 부는 중량부에 의한다. 또한, 잉크 세트, 인쇄 방법 및 인쇄된 재료를 개시한다.

(52) CPC특허분류
C09D 11/40 (2013.01)
(72) 발명자
홈즈 마리
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 브랙클리 헥사곤 타워 피오 박스 42
포팻 아제이
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 브랙클리 헥사곤 타워 피오 박스 42

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 성분들을 포함하는 잉크 조성물:

a) 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 글리콜 0.2 내지 20부;

b) 글리세롤 30 내지 50부;

c) 2-피롤리돈 0.5 내지 10부;

d) 착색제 0.5 내지 9부;

e) 물 30 내지 70부;

f) 계면활성제 0 내지 3부;

g) 살생제 0 내지 5부;

여기서, 모든 부는 중량 기준이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 잉크가 4 내지 8 cP의 점도를 갖는 잉크 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 a)는 2 내지 10 중량부의 양으로 존재하는 잉크 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 a)가 디에틸렌 글리콜인 잉크 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 35 내지 45 중량부의 양으로 존재하는 잉크 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 c)가 2 내지 7 중량부의 양으로 존재하는 잉크 조성물.

청구항 7

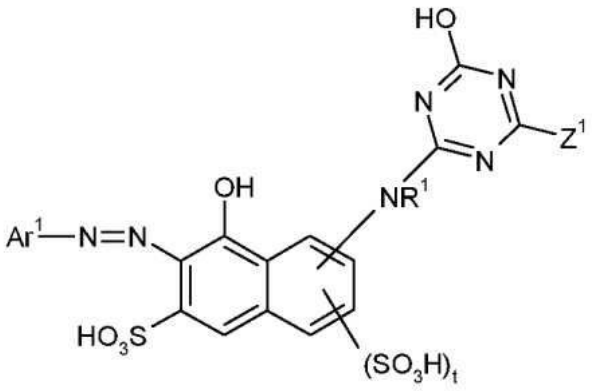
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)가 1 내지 7.5 중량부의 양으로 존재하는 잉크 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)는 C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 86, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 132, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 142, 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23 및 프로젯 옐로우(Pro-Jet Yellow) 746 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로 선택된 황색 착색제를 포함하는 잉크 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)는 애시드 레드(Acid Red) 249; 잔텐(xanthene) 염료; 및 화학식 (1)의 모노아조 염료 및 이의 염 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 마젠타 착색제를 포함하는 잉크 조성물:



화학식 (1)

상기 화학식 (1)에서,

Ar^1은 선택적으로 치환된 페닐 또는 선택적으로 치환된 나프틸이고;

Z^1은 선택적으로 치환된 질소 함유 헤테로사이클릭기이며, 상기 질소 함유 헤테로사이클릭기는 상기 헤테로사이클릭기에서 질소 원자로의 결합에 의해 트리아진 고리에 결합되며;

R^1은 H; 또는 -OH, -COOH 또는 $-SO_3H$로 선택적으로 치환된 C_{1-4} 알킬이며;

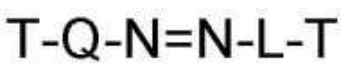
t는 0 또는 1이다.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)는 C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 86, C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 시안 착색제를 포함하는 잉크 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)가 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19, C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168, 모베이 블랙(Mobay Black) SP, 베이스크립트 블랙(Bayscript Black) SP, 스테이너 블랙(Steiner Black) SP, 또는 화학식 (3) 또는 (4)의 화합물(유리산 또는 염 형태) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 흑색 착색제를 포함하며, 화학식 (3) 및 (4)는 하기와 같은 잉크 조성물:



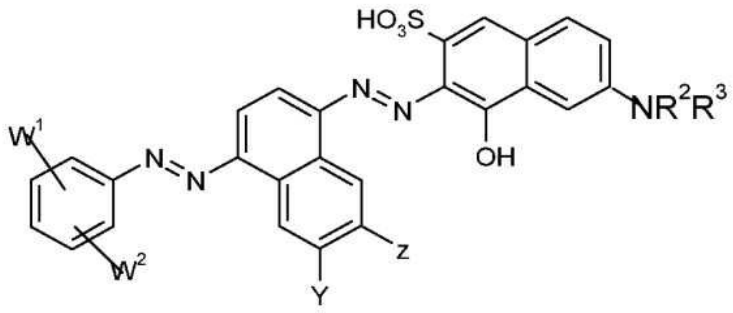
화학식 (3)

상기 화학식 (3)에서,

각각의 T는 독립적으로 아조 함유기이고;

Q는 선택적으로 치환되고 선택적으로 금속화된 1,8-디하이드록시나프틸기이고; 및

L은 2가 유기 링커기이고;



화학식 (4)

상기 화학식 (4)에서,

W^1이 카르복시이고;

W^2가 H, 카르복시, 술포, 할로, 하이드록시, C_{1-4} 알콕시 또는 C_{1-4} 알킬이고;

Y 및 Z가 각각 독립적으로 H, 카르복시 또는 술포이고;

R^2 및 R^3가 각각 독립적으로 H; C_{1-4} 알킬; 또는 카르복시 또는 술포기를 수반하는 C_{1-4} 알킬이다.

청구항 12

황색 잉크, 마젠타 잉크, 시안 잉크 및 1종 이상의 흑색 잉크를 포함하는 잉크 세트(ink-set)로서, 각각의 잉크가 독립적으로 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기술된 것과 같은 잉크 세트.

청구항 13

제12항에 있어서,

(i) C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 86, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 132, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 142, C.I. 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23, 프로젯 옐로우(Pro-Jet Yellow) 746 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 혼합물을 포함하는 황색 잉크;

(ii) C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249, C.I. 애시드 레드(Acid Red) 52, 제9항에 정의된 화학식 (1)의 모노아조 염료(유리산 또는 염 형태) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 마젠타 잉크;

(iii) C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 86 또는 C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 시안 잉크; 및

(iv) C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19, C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168, 모베이 블랙(Mobay Black) SP, 베이스크립트 블랙(Bayscript Black) SP, 스테이너 블랙(Steiner Black) SP, 또는 제11항에서 기술된 화학식 (3) 또는 (4)의 염료(유리산 또는 염 형태), 또는 이들의 혼합물을, 1종 초과의 잉크가 존재하는 경우에는 독립적으로, 포함하는 1종 또는 2종의 흑색 잉크;

를 포함하는 잉크 세트.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 잉크 또는 제12항 또는 제13항에 따른 잉크 세트를 잉크젯 프린터로 기재에 도포하는 단계를 포함하는 기재상의 이미지 프린팅 방법.

청구항 15

제14항에 따른 방법으로 프린팅된 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 잉크 및 잉크 세트 및 잉크젯 인쇄, 특히 상업적 인쇄 분야에서 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 잉크젯 인쇄(IJP: Ink-jet printing)는 노즐을 기재에 접촉시키지 않고 잉크 액적을 미세 노즐을 통해서 기재로 분사하는 비충격(non-impact) 인쇄 기술이다.

[0003] 데스크탑 프린터는 일반적으로 가정 및 소형 사무소에서 사용되어, 예를 들어, 가족 사진, 아동의 숙제, 및 편지와 같은 작은 수의 페이지를 갖는 문서를 인쇄한다.

[0004] 반대로, 상업적 인쇄 분야는 보다 큰 잉크젯 프린터를 사용한다. 이러한 프린터들은 전화요금 청구서, 공과금 청구서, 신문 및 책과 같은 대량의 문서들을 찍어낸다.

[0005] 상업적인 인쇄 분야에서 사용되는 프린트 헤드는 일반적으로 넓은 단일 어레이에 위치하고 1회 통과로 기재를 프린팅한다. 상업적 프린터는 장기간 동안 연속적으로 작동하며 이에 따라, 하나의 노즐이라도 차단(blocked)되는 경우 다량의 문서에 빈 영역(blank band)이 발생할 수 있고, 프린트 헤드가 세척되는 동안에는 프린터가 오프라인(off line) 상태가 되므로, 잉크는 특히 안정할 필요가 있다. 반대로, 데스크탑 프린터는 일반적으로 매우 좁은 프린트 헤드 및 다수회 통과되는 프린트 기재를 가져, 하나의 노즐이 막히게 되더라도 덜 눈에 띈다.

[0006] 상업적 분야에서의 잉크젯 프린터는 고속으로 인쇄할 수 있으며, 예를 들어, 200 m/min를 초과하는 속도에서 600 x 600 dpi 해상도를 인쇄할 수 있는 프린터가 존재한다. 이는 1분당 단지 몇 페이지만을 처리하는 데스크탑 프린터에 존재하지 않는 기술적 요구를 부과한다. 종종 인쇄 속도를 증가시키는 것은 잉크젯 잉크가 바람직하게는 더욱 빨리 건조되어 최종 프린트가 겹쳐 쌓이는 경우 번지지 않아야 함을 의미한다. 그러나, 매우 빠른 건조 시간을 갖는 잉크는, 프린터가 활동적으로 프린팅하지 않는 동안에는, 잉크 건조 및 노즐 상의 크러스팅(crusting over)의 위험을 증가시킨다. 또한, 이러한 프린터가 이러한 고속으로 작업하는 것이 가능하기 위해서, 사용된 잉크가 낮은 발포 가능성 및 우수한 액적 형성을 나타내야한다.

[0007] 또한, 상업적 프린터 분야에서 사용되는 기재는 데스크탑에서 사용되는 것보다 훨씬 더 다양하다. 데스크탑 분야에서, 사진 및 때때로 짧은 문서를 프린팅하는 경우, 값비싼 광택의 특수 코팅된 종이가 사용된다. 그러나, 상업적 인쇄 분야에서, 예를 들어, 공과금 청구서의 큰 부피의 프린팅은 비싸지 않은 기재, 예를 들어, 백지(plain paper), 신문 및 오프셋 매체(offset media)에서 사용되는 종류의 박엽지(thin paper)를 요구하며, 이러한 백지 및 박엽지는 수성 잉크로 효과적으로 프린팅하기 어려울 수 있다. 상업적 인쇄 분야에서의 고객은 잉크가 매우 얇은 흡수성 기재부터 흡수성이 훨씬 낮은 기재까지의 다양한 범위의 기재에 적합할 것으로 기대한다. 신문에 사용되는 것과 같은 얇은 기재는 종이에 걸친 잉크의 "페더링(feathering)"으로 인해 열악한 점 선명도(dot definition)를 겪을 수 있다. 또한, 잉크가 얇은 종이를 관통하여 침투되어 다른 면에서 보이게 되는 종래의 잉크로는, "투과 번짐(strike through)"이 문제가 될 수 있다. 양호한 액적 선명도 및 모서리 정확도(edge acuity)가 상업적 인쇄 분야에서 높은 우선 순위를 갖는다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 하기 성분들을 포함하는 잉크 조성물이 제공된다:

[0009] a) 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 글리콜 0.2 내지 20부;

[0010] b) 글리세롤 30 내지 50부;

[0011] c) 2-피롤리돈 0.5 내지 10부;

[0012] d) 착색제 0.5 내지 9부;

[0013] e) 물 30 내지 70부;

[0014] f) 계면활성제 0 내지 3부;

[0015] g) 살생제(biocide) 0 내지 5부;

[0016] 여기서 모든 부는 중량부이다.

[0017] 바람직하게는, 잉크 조성물이 2.5 내지 11 cP, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 cP, 특히 3.5 내지 9 cP, 더욱 특히 4 내지 8 cP, 특히 4 내지 7 cP 및 더욱 특히 4 내지 6 cP의 점도를 갖는다. 점도는 60 rpm에서 브룩필드 스핀들(Brookfield spindle) 18을 사용하여 32℃에서 측정된다.

[0018] 바람직하게는, 잉크 조성물이 22℃에서 25 내지 45, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 및 특히 33 내지 37 dyne/cm의 표면 장력을 갖는다. 잉크 조성물의 표면 장력은 바람직하게는 Kibron Aquapi를 사용하여 측정된다.

[0019] 바람직하게는, 잉크 조성물은 6 내지 10, 더욱 바람직하게는 6.5 내지 9.5 및 특히 7 내지 8.5의 pH를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서에서, "중량부"는 어떠한 의미 변화없이 단지 "부"로 종종 축약된다.

[0021] 성분 a)는 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 중량부 및 특히 3 내지 8 중량부의 양으로 잉크 조성물에 존재한다.

[0022] 성분 a)는 바람직하게는 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 이의 혼합물이고, 더욱 바람직하게는 성분 a)는 디에틸렌 글리콜이다.

[0023] 성분 b)는 바람직하게는 35 내지 45 중량부 및 더욱 바람직하게는 36 내지 42 중량부의 양으로 잉크 조성물에 존재한다.

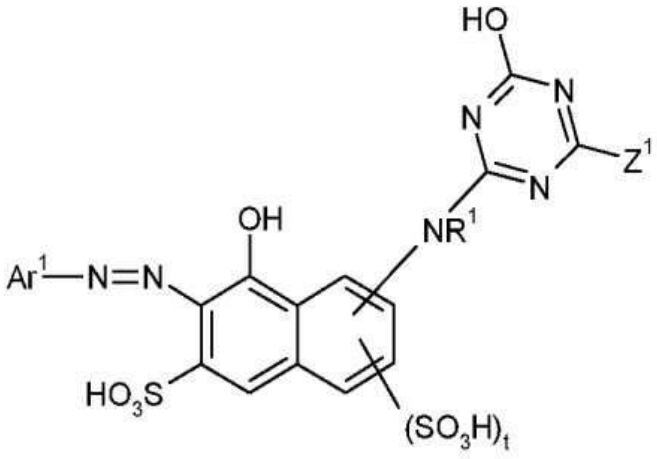
[0024] 성분 c)는 바람직하게는 1 내지 8 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 중량부, 특히 3 내지 6 중량부 및 더욱 특히 4 내지 6 중량부의 양으로 존재한다.

[0025] 잉크 조성물에 포함되는 성분 d)의 양은 잉크에 요구되는 색상 강도에 어느 정도 의존할 것이다. 그러나, 통상적으로, 성분 d)는 0.6 내지 8 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 7.5 중량부, 및 특히 2 내지 5 중량부의 양으로 존재한다. 성분 d)는 단일 착색제 또는 착색제 혼합물일 수 있다.

[0026] 바람직한 착색제는 염료, 특히 수용성 염료이다. 애시드(Acid) 및 다이렉트 염료(Direct dye)가 특히 바람직하며 Colour Index International에 나열된 염료가 예시로 언급될 수 있다.

[0027] 성분 d)가 황색 착색제를 포함하는 경우, 바람직하게는, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 86, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 132, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 142, 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23 및 프로젯 옐로우(Pro-Jet Yellow) 746 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 특히 C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 132이다.

[0028] 성분 d)가 마젠타 착색제를 포함하는 경우, 바람직하게는 Acid Red 249; 잔텐(xanthene) 염료, 예를 들어, C.I. Acid Red 52; 및 화학식 (1)의 모노아조 염료 및 이의 염, 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0029]

[0030] 화학식 (1)

[0031] 상기 화학식 (1)에서,

[0032] Ar^1은 선택적으로 치환된 페닐 또는 선택적으로 치환된 나프틸이고;

[0033] Z^1은 선택적으로 치환된 질소 함유 헤테로사이클릭기이며, 상기 질소 함유 헤테로사이클릭기는 상기 헤테로사이클릭기에서 질소 원자로의 결합에 의해 트리아진 고리에 결합되며;

[0034] R^1은 H 또는 -OH, -COOH 또는 $-SO_3H$로 선택적으로 치환된 C_{1-4} 알킬이며;

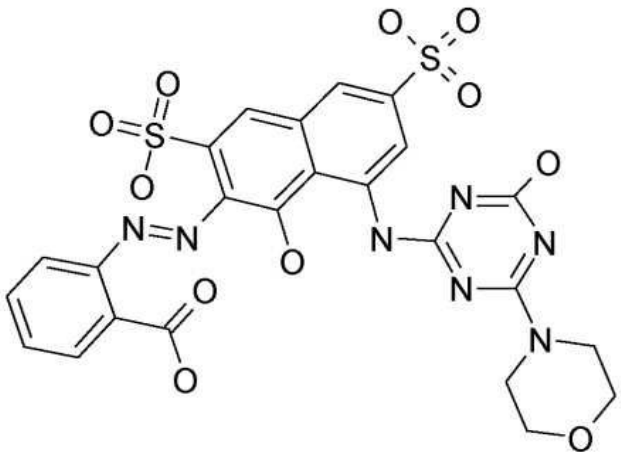
[0035] t는 0 또는 1이다.

[0036] 바람직하게는 Z^1은 선택적으로 치환된 5- 또는 6-원 헤테로사이클릭기이다. Z^1는 1차 또는 2차 아미노기가 없는 것이 특히 바람직하다. 더욱 특히, Z^1은 모르폴리노 또는 피롤리디닐이며, 이들의 각각은 C_{1-4} 알킬, 카르복시 또는 술포로 선택적으로 치환된다.

[0037] Ar^1로 나타내는 기의 바람직한 예는 2-카르복시페닐, 3,5-디카르복시페닐, 2-술포페닐, 3-술포페닐, 2-카르복시-4-술포페닐, 3,4-디메틸-6-술포페닐, 4-아미노-2-하이드록시페닐, 4-카르복시-2-하이드록시페닐, 1,5-디술포나프트-2-일, 1-술포나프트-2-일, 3,6,8-트리술포나프트-2-일, 8-하이드록시-2,4-디술포나프트-1-일, 1-아미노-8-하이드록시-3,6-디술포나프트-2-일, 2-아미노-8-하이드록시-6-술포나프트-1-일, 2-아미노-8-하이드록시-6-술포나프트-7-일, 2-아미노-8-하이드록시-3,6-술포나프트-1-일 또는 6-술포-인단-5-일을 포함한다. Ar^1이 페닐 또는 나프틸인 것이 특히 바람직하며, 이들의 각각은 -OH, $-SO_3H$, -COOH, $-NH_2$, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시 또는 니트로 중 하나 이상으로 선택적으로 치환된다.

[0038] t가 1인 경우, 화학식 (1)에서 유동적(floating) 술포기가 바람직하게는 나프탈렌 고리에서 3- 또는 4-위치에서 결합된다. 더욱 바람직하게는, t가 1이고, 유동적 술포기가 3-위치에 결합된다.

[0039] 화학식 (1)의 특히 바람직한 염료는 화학식 (2)의 화합물 또는 이의 염이다:



[0040]

[0041] 화학식 (2)

[0042] 화학식 (1)의 화합물은 US 6,635,747에 기술된 바와 같이 제조될 수 있고, 여기서, 화학식 (2)의 화합물은 염료 6이고, 이의 제조는 실시예 3에서 기술되며, 상기 문헌은 참조로서 본 명세서에 통합된다.

[0043] 또한, 애시드 레드(Acid Red) 249; 잔텐 염료, 예를 들어, C.I. 애시드 레드(Acid Red) 52; 및 화학식 (1)의 모노아조 염료 및 이의 염 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0044] 성분 d)가 시안 착색제를 포함하는 경우, 바람직하게는, C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 86, C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 특히 C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199이다.

[0045] 성분 d)가 흑색 착색제를 포함하는 경우, 바람직하게는 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19, C.I. 다이렉트

블랙(Direct Black) 168, 모베이 블랙(Mobay Black) SP, 베이스크립트 블랙(Bayscript Black) SP, 스테이너 블랙(Steiner Black) SP, 또는 화학식 (3) 또는 (4)의 화합물(유리산 또는 염 형태) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 화학식 (3)은 하기와 같다:

[0046] T-Q-N=N-L-T

[0047] 화학식 (3)

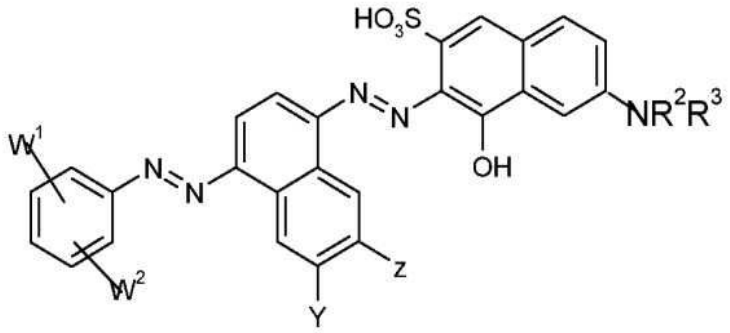
[0048] 상기 화학식 (3)에서,

[0049] 각각의 T는 독립적으로 아조 함유기이고;

[0050] Q는 선택적으로 치환되고 선택적으로 금속화된 1,8-디하이드록시나프틸기이고; 및

[0051] L은 2가 유기 링커기이며;

[0052] 화학식 (4)는 하기와 같다:

[0053] 

[0054] 화학식 (4)

[0055] 상기 화학식 (4)에서,

[0056] W^1이 카르복시이고;

[0057] W^2가 H, 카르복시, 술포, 할로, 하이드록시, C_{1-4} 알콕시 또는 C_{1-4} 알킬이고;

[0058] Y 및 Z가 각각 독립적으로 H, 카르복시 또는 술포이고;

[0059] R^2 및 R^3가 각각 독립적으로 H; C_{1-4} 알킬; 또는 카르복시 또는 술포기를 수반하는 C_{1-4} 알킬이다.

[0060] 화학식 (3)의 화합물에서, T로 나타나는 바람직한 아조기는 화학식 A-N=N-로 표시되며, 여기서, 각각의 A는 독립적으로 선택적으로 치환된 페닐 또는 선택적으로 치환된 나프틸이다. 이러한 기의 예는 Ar^1에 대해 앞서 나열되었다.

[0061] 화학식 (2)에서, L은 바람직하게는 화학식 (5)로 표시된다:

[0062] $-L^1(-G-L^2)_x-$

[0063] 화학식 (5)

[0064] 상기 화학식 (5)에서,

[0065] L^1은 단일 공유 결합 또는 선택적으로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

[0066] L^2는 선택적으로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

[0067] G는 -O-, -NR^4-, -N=N-, -NR^4-CO-, NR^4CONR^4-, -S-, -SO-, -SO_2-, -SO_2NR^4 또는 CR^4=CR^4-이고, 여기서, 각각의 R^4는 독립적으로 H 또는 C_{1-4} 알킬이고; X는 0, 1 또는 2이다.

[0068] A, L, L^1, L^2 및 Ar^1상의 바람직한 선택적 치환기는 할로겐(특히, F 및 Cl), 니트로, 시아노, -CF_3, -OR^5, -SR^5, -NR^6R^7, -C(O)R^5, -C(O)OR^5, -SO_2R^5, -SOR^5; 또는 -OH, -SO_3H, -COOH, -PO_3H_2, C_{1-4} 알콕시 또는 하이드록시-C_{1-4}-알킬렌-옥시로 선택적으로 치환된 C_{1-6} 알킬이고;

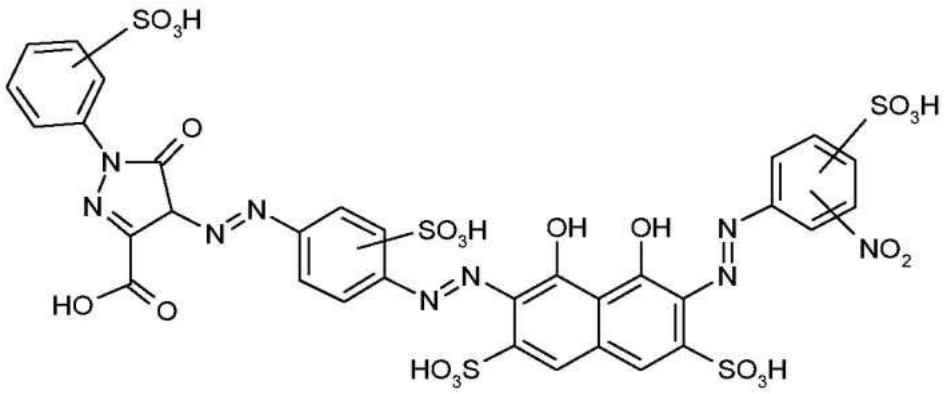
[0069] 여기서, R^5은 H; -OH, -SO_3H 또는 -COOH로 선택적으로 치환된 C_{1-6} 알킬; 또는 C_{1-4} 알킬, -OH, -SO_3H, -COOH, -NH_2 또는 -NO_2로 선택적으로 치환된 페닐이고;

[0070] R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 H, -CO(C_{1-6}-알킬), -$CONH_2$; -OH, -SO_3H 또는 -COOH로 선택적으로 치환된 C_{1-6}-알킬; 또는 C_{1-4}-알킬, -OH, -SO_3H, -COOH, -NH_2 또는 -NO_2로 선택적으로 치환된 페닐이고;

[0071] R^6 및 R^7은 이들이 결합한 질소와 함께 5- 또는 6-원 고리(바람직하게는 모르폴린 또는 피페라진)을 형성한다.

[0072] A, L, L^1, L^2 및 Ar^1 상의 특히 바람직한 선택적 치환기는 C_{1-4}-알킬, C_{1-4}-알콕시, -OH, -COOH, -PO_3H_2, -SO_3H, 니트로, -Cl, -F, -CF_3, 아미노 및 -$COOC_{1-4}$-알킬 중 하나 이상을 포함한다.

[0073] 바람직하게는 화학식 (3)의 화합물은 하기의 화합물이다:



[0074]

[0075] 화학식 (3)의 화합물은 US 7,056,376에 기술된 바와 같이 제조될 수 있으며, 이 문헌은 본 명세서에 참조로써 통합된다.

[0076] 바람직하게는, 화학식 (4)의 화합물은 적어도 설포기 개수만큼의 카르복시기를 포함한다.

[0077] 화학식 (4)의 화합물은 US 5,203,912에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0078] 흑색 착색제는 바람직하게는 다이렉트 블랙(Direct Black) 168 및/또는 다이렉트 블랙(Direct Black) 19를 포함한다. 또한, 흑색 착색제는 명암(shading)의 목적으로 다른 착색된 염료를 소량으로 포함할 수 있다. 바람직한 일 구현예에서, 흑색 착색제는 다이렉트 블랙(Direct Black) 168이며, 다른 바람직한 구현예에서 흑색 착색제는 다이렉트 블랙(Direct Black) 19 및 앞서 기술되고 바람직한 것으로 언급된 화학식 (1)의 마젠타 착색제의 혼합물이다.

[0079] 성분 e) 물은 바람직하게는 35 내지 55부 및 더욱 바람직하게는 40 내지 50부의 양으로 조성물에 존재한다. 물은 바람직하게는 탈이온된다.

[0080] 성분 f)로 사용되는 계면 활성제는 이온성, 또는 더욱 바람직하게는 비이온성일 수 있다. 아세틸렌 디올 계면활성제(특히, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신(decyne)-4,7-디올 및 이의 에틸렌 옥사이드 축합물(condensate))가 바람직하며, 예를 들어, Air Products로부터 입수가능한 Surfynol® 계면활성제 및 특히 Surfynol® 465이다.

[0081] 성분 f)는 바람직하게는 0.001 내지 2.5부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부 및 더욱 특

히 0.1 내지 0.5부의 양으로 조성물에 존재한다.

[0082] 성분 g)의 경우, 잉크에서 안정한 임의의 살생제(또는 살생제의 혼합물)은 예를 들어, Lonza로부터 입수가능한 Proxel® GXL가 사용될 수 있다. 성분 g)는 바람직하게는 0.001 내지 1.5부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5부, 특히 0.01 내지 0.3부의 양으로 조성물에 존재한다.

[0083] 상술한 성분에 추가로, 잉크 조성물은 1종 이상의 잉크 첨가제를 선택적으로 포함할 수 있다. IJP 잉크에 적합한 바람직한 첨가제는 pH 조절제 및/또는 완충제, 코게이션(kogation) 방지제, 유동성 개질제, 부식 억제제 및 킬레이트제 및 추가 염료이다. 바람직하게는, 이러한 모든 첨가제의 총량은 10 중량부를 초과하지 않는다.

[0084] 일 구현예에서, 잉크는 안료가 없다. 추가의 구현예에서, 잉크는 아크릴계 결합제가 없다.

[0085] 상술한 것들을 고려하여, 특히 바람직한 잉크는 하기 성분들을 포함한다:

[0086] a) 디에틸렌 글리콜 2 내지 10부;

[0087] b) 글리세롤 35 내지 45부;

[0088] c) 2-피롤리디논 2 내지 7부;

[0089] d) 수용성 염료 0.6 내지 8부;

[0090] e) 물 35 내지 55부;

[0091] f) 비이온성 계면활성제 0.05 내지 1부;

[0092] g) 살생제 0.01 내지 0.5부;

[0093] 여기서, 모든 부는 중량부이다. 이러한 잉크에서, 점도가 3 내지 10 cP이며, 표면 장력이 25 내지 45 dyne/cm이고, pH는 6 내지 10인 것이 바람직하다.

[0094] 상술한 것들을 고려할 때, 특히 바람직한 잉크는 하기를 포함한다:

[0095] a) 디에틸렌 글리콜 3 내지 8부;

[0096] b) 글리세롤 36 내지 42부;

[0097] c) 2-피롤리디논 4 내지 6부;

[0098] d) 수용성 염료 1.5 내지 7부;

[0099] e) 물 40 내지 50부;

[0100] f) 비이온성 계면활성제 0.1 내지 0.5부;

[0101] g) 살생제 0.01 내지 0.3부;

[0102] 여기서, 모든 부는 중량부이다. 이러한 잉크에서, 점도가 4 내지 7 cP이며, 표면 장력이 30 내지 40 dyne/cm이고, pH는 7 내지 9.5인 것이 바람직하다.

[0103] 바람직하게는, a) 내지 g)의 부의 수들은 합쳐서 100이 된다. 이는 추가적 성분이 존재할 수 없다는 것을 의미하는 것이 아니며, 이는 단지 상기 지정된 성분들의 서로에 대한 상대적인 함량을 정의한다. 그러나, 바람직한 일 구현예에서, 추가 성분이 존재하지 않는다.

[0104] 바람직하게는, 본 발명의 잉크는 에틸렌 글리콜 모노 부틸 에테르 3부 미만, 더욱 바람직하게는 2부 미만, 특히 1부 미만으로 포함하며, 더욱 특히 에틸렌 글리콜 모노 부틸 에테르가 없다.

[0105] 바람직하게는, 잉크 조성물은 10 마이크론 미만, 더욱 바람직하게는 5 마이크론 미만 및 특히 1 마이크론 미만의 평균 기공 크기를 갖는 필터를 통해 여과된 것이다.

[0106] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 황색 잉크, 마젠타 잉크, 시안 잉크 및 1종 또는 2종의 흑색 잉크를 포함하는 잉크 세트가 제공되며, 여기서 각각의 잉크는 독립적으로 본 명세서에서 앞서 기술된 바와 같다.

[0107] 잉크 세트의 황색 잉크, 마젠타 잉크, 시안 잉크 및 흑색 잉크에서 사용되는 착색제는 바람직하게는 본 발명의 제1 측면에 관하여 위에서 기술되고 바람직한 것으로 언급된 것과 같다.

[0108] 바람직하게는, 본 발명의 제2 측면에 따른 잉크 세트는 하기 성분을 포함한다:

[0109] (i) C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 86, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 132, C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 142, 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23, 프로젯 옐로우(Pro-Jet Yellow) 746 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 혼합물, 특히 C.I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 132를 포함하는 황색 잉크;

[0110] (ii) C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249, C.I. 애시드 레드(Acid Red) 52, 앞서 정의된 바와 같은 화학식 (1)의 모노아조 염료(유리산 또는 염 형태) 또는 이의 혼합물을 포함하는 마젠타 잉크. 마젠타 잉크는 C.I.애시드 레드(Acid Red) 249 및/또는 화학식 (1)의 모노아조 염료를 포함하는 것이 특히 바람직하다;

[0111] (iii) C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 86 또는 C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199, 특히 C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199, 또는 이의 혼합물을 포함하는 시안 잉크; 및

[0112] (iv) C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19, C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168, 모베이 블랙(Mobay Black) SP, 베이스크립트 블랙(Bayscirpt Black) SP, 스테이너 블랙(Steiner Black) SP, 또는 화학식 (3) 또는 (4)의 염료(유리산 또는 염 형태) 또는 이의 혼합물, 특히, 화학식 (2) 및 (5)(유리산 또는 염 형태)의 염료의 혼합물 또는 이의 혼합물을, 1종 초과의 잉크를 포함하는 경우에는 독립적으로, 포함하는 1종 또는 2종의 흑색 잉크. 바람직한 일 구현예에서, 흑색 잉크는 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19를 포함한다. 바람직한 두번째 구현예에서, 흑색 잉크는 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168 및 C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249를 포함한다. 2종의 흑색 잉크가 존재하는 경우, 바람직하게는 이들은 상이한 착색제들을 포함하거나, 또는 착색제들의 상이한 혼합물들을 포함한다.

[0113] 본 발명의 제2 측면에 따른 더욱 바람직한 잉크 세트는 하기 성분을 포함한다:

[0114] (i) C.I. 다이렉트 옐로우(direct yellow) 132를 포함하는 황색 잉크;

[0115] (ii) C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249, C.I. 애시드 레드(Acid Red) 52, 앞서 정의된 바와 같은 화학식 (2)의 모노아조 염료(유리산 또는 염 형태) 또는 이의 혼합물을 포함하는 마젠타 잉크. 마젠타 잉크는 C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249 및/또는 화학식 (2)의 모노아조 염료를 포함하는 것이 특히 바람직하다;

[0116] (iii) C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199를 포함하는 시안 잉크; 및

[0117] (iv) C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19, C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168, 모베이 블랙(Mobay Black) SP 또는 이의 혼합물을 포함하는, 1종 초과의 잉크를 포함하는 경우에는 독립적으로, 1종 또는 2종의 흑색 잉크. 바람직한 일 구현예에서, 흑색 잉크는 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19를 포함한다. 바람직한 두번째 구현예에서, 흑색 잉크는 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168 및 C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249를 포함한다. 2종의 흑색 잉크가 존재하는 경우, 바람직하게는, 이들은 상이한 착색제들을 포함하거나, 또는 착색제들의 상이한 혼합물들을 포함한다.

[0118] 잉크 세트의 잉크는 각각 독립적으로 본 발명의 제1 측면과 관련하여 앞서 기술되고 바람직한 것으로 언급된 바와 같다.

[0119] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 잉크 또는 본 발명의 제2 측면에 따른 잉크 세트를 잉크 젯 프린터로 기재에 도포하는 단계를 포함하는 기재상의 이미지 프린팅 방법이 제공된다.

[0120] 기재는 바람직하게는 종이, 플라스틱 필름 또는 직물(textile) 재료이다. 종이는 미처리(plain) 또는 처리된 종이일 수 있고, 산, 알칼리 또는 중성 특성을 가질 수 있다.

[0121] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 본 발명의 제3 측면에 따른 방법으로 프린팅된 재료가 제공된다.

[0122] 이 재료는 바람직하게는 종이, 플라스틱 필름 또는 직물 재료이다. 종이는 미처리 또는 처리된 종이일 수 있고, 산, 알칼리 또는 중성 특성을 가질 수 있다.

[0123] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 하나 이상의 잉크 용기를 포함하는 잉크젯 프린터가 제공되며, 하나 이상의 잉크 용기는 각각 챔버 및 본 발명의 제1 측면에 따른 잉크 또는 본 발명의 제2 측면에 따른 잉크 세트를 포함하고, 여기서, 상기 잉크는 1개 이상의 챔버에 존재한다.

[0124] 본 발명의 잉크는 상업적 프린터, 특히 피에조(piezo) 잉크젯 프린터에 특히 유용하다. 이들은 노즐을 차단하는 경향성이 낮고 매우 다양한 기재에 적합하다. 양호한 적하 선명도(drop definition)가 낮은 투과번짐 속도(strike-through rate)로 달성될 수 있다. 이는 잉크가 가벼운 및/또는 얇은 기재에 사용되기에 적합하다는 것

을 의미한다.

[0125] 본 발명은 하기 실시예들에 의해 추가로 설명되며 하기 실시예에서 모든 부 및 백분율은 달리 기재되지 않는 한, 중량 기준이다.

[0126] 실시예 1 내지 4

[0127] 잉크 1 내지 4를 표 1에서 특정된 성분을 기재된 부로 혼합함으로써 제조하였다. 착색제 칸(column)은 포함된 브래킷된(bracketed) 착색제(들)의 부의 숫자, 및 1종 초과의 착색제가 포함되는 경우 중량비를 기술한다.

[0128] 표 1 - 황색 및 시안 잉크

[0129] 실시예 1 - 황색 잉크

[0130] 실시예 2 - 시안 잉크

표 1

[0131]

잉크 성분	실시예 1	실시예 2
염료	DY 132	DB 199
디에틸렌 글리콜	5%	5%
글리세롤	40.83%	40.5%
2-피롤리돈	5%	5%
Surfynol 465*	0.864%	0.458%
Proxel GXL	0.1%	0.1%
염료	2.7%	3%
물	총 100%가 되도록	총 100%가 되도록

[0132] 각주:

[0133] Surfynol® 465는 Air Products로부터의 계면활성제이다.

[0134] DY 132는 C.I. 다이렉트 옐로우(direct yellow) 132이다.

[0135] DB 199는 C.I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 199이다.

[0136] 표 2 - 마젠타 잉크

[0137] 실시예 3 - 마젠타 잉크 1

[0138] 실시예 4 - 마젠타 잉크 2

표 2

[0139]

잉크 성분	실시예 3	실시예 4
염료	AR 249	화학식 (2)의 염료
디에틸렌 글리콜	5%	5%
글리세롤	41%	42.5%
2-피롤리돈	5%	5%
Surfynol 465*	0.8%	0.4%
Proxel GXL	0.1%	0.1%
염료	3%	1.8%
물	총 100%가 되도록	총 100%가 되도록

[0140] AR249는 C.I. 애시드 레드(Acid Red) 249이다.

[0141] 표 3 - 흑색 잉크

[0142] 실시예 5 - 흑색 잉크 1

[0143] 실시예 6 - 흑색 잉크 2

[0144] 실시예 7 - 흑색 잉크 3

표 3

[0145]

잉크 성분	실시예 5	실시예 6	실시예 7
염료	DB168 + AR 249	DB 19	Mobay Black
디에틸렌 글리콜	5%	5%	5%
글리세롤	36.7%	36%	?
2-피롤리돈	5%	5%	5%
Surfynol 465*	0.7%	0.64%	
Proxel GXL	0.1%	0.1%	0.1%
염료	DB168 3.85% AR 249 0.5%	4.2%	
물	총 100%가 되도록	총 100%가 되도록	총 100%가 되도록

[0146] DB 19는 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 19이다.

[0147] DB 168은 C.I. 다이렉트 블랙(Direct Black) 168이다.

[0148] 표 4

[0149] 실시예 8 - 잉크 세트 1

[0150] 실시예 9 - 잉크 세트 2

표 4

[0151]

잉크 성분	실시예 7	실시예 8
황색 잉크	황색 잉크	황색 잉크
시안 잉크	시안 잉크	시안 잉크
마젠타 잉크	마젠타 잉크 1	마젠타 잉크 2
흑색 잉크	흑색 잉크 1	흑색 잉크 2

[0152] 잉크젯 프린팅 성질

[0153] 실시예 잉크 1, 2, 4 및 6은 하기 프린팅 종이에 잉크젯 프린터로 프린팅되었다: 100% 깊이에서 측정된 상대 광학밀도(ROD: Relative Optical Density) 및 CIE L*a*b* 색상 공간 파라미터

[0154] Canon® GF500

[0155] UPM Brite 65C

[0156] Xerox® 4200

[0157] 이러한 프린트의 100% 깊이에서 측정된 상대흡광도(ROD) 및 CIE L*a*b* 색상 공간 파라미터를 측정하였다.

표 5

[0158] Canon GF 500 상의 프린트 성질

실시예 잉크	ROD	L	a	b
1	1.64	83.72	3.17	98.36
2	1.57	47.83	-22.9	-41.83
4	1.43	46.21	70.45	-0.35
6	1.61	18.28	-1.64	-4.42

표 6

[0159] UPN Brite 65C 상의 프린트 성질

실시예 잉크	ROD	L	a	b
1	1.4	79.78	-0.14	82.07
2	1.38	50.49	-26.95	-33.73
4	1.35	45.45	64.79	-3.85
6	1.58	19.19	-1.94	-5.56

표 7

[0160] Xerox 4200 상의 프린트 성질

실시예 잉크	ROD	L	a	b
1	1.52	84.77	2.27	95.77
2	1.45	50.42	-20.36	-44.93
4	1.33	47.66	69.13	-1.97
6	1.5	21.23	-1.89	-5.47

[0161] 성능 특성

[0162] 사용하지 않는 기간 이후 상업적 프린터의 잉크 크러스팅(crusting over) 및 노즐 차단 가능성을 평가하기 위해서, 스탠딩(standing) 이후 노화된(aged) 잉크의 재용해 가능성을 하기와 같이 평가할 수 있다.

[0163] 평가 대상 잉크는 개방 공기에서 40℃로 가열하고 이 온도에서 24 시간 동안 유지시킬 수 있다. 남은 잔여물(0.2g)은 칭량하여, 물(2 cm^3)을 함유하는 용량 10 cm^3의 바이알 내로 투입되어야 한다. 이 바이알은 이후 1분당 120 사이클의 빈도로 진탕시키고 잔여물이 재용해되는데 걸리는 시간을 기록할 수 있다. 재용해의 더 긴 시간은 크러스팅 및 노즐 차단의 더 높은 가능성을 나타낸다.