(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0141937
(43) 공개일자 2015년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/50 (2014.01) *C09D 11/023* (2014.01)
C09D 11/322 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/50 (2013.01)
C09D 11/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7023236
(22) 출원일자(국제) 2013년02월28일
심사청구일자 2015년08월26일
(85) 번역문제출일자 2015년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2013/001622
(87) 국제공개번호 WO 2014/133203
국제공개일자 2014년09월04일

(71) 출원인
주식회사 씨드
대구광역시 북구 대학로 80, 테크노빌딩 B206 (산격동, 경북대학교)
(72) 발명자
문동완
대구시 수성구 옥수천로 133 사월보성타운 101-505
임현균
대구시 동구 신암로20길 39 신암청아람아파트 103/603
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 포함하는 잉크의 조성물의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 디지털 프린트 위한 수계, 식물성 오일기반의 비수계 잉크 조성물에 필요한 발색체, 인광체, 형광체, 유기물, 무기물, 유기/무기 하이브리드 물질을 포함하는 잉크젯 잉크로 사용 가능한 자기 조립/자기 구조화/자기 분산성을 갖는 고분자량 유기/무기 하이브리드 폴리머 초 임계 유체의 제조 방법에 관한 것이고, 구체적으로는 인체, 환경에 유해한 화학물질을 포함하거나 발생시키지 않고, 다양한 도포 방식에 함께 사용 가능한 잉크 조성물 및 제조 방법에 관한 것이다. 또한 잉크 제조상의 문제점 외에도 헤드의 안정성에 영향을 미치는 자성 물질인 철분과 인산염은 계면활성제에 주로 쓰이는바 이러한 부분에서의 당사에서 출원 된 방법을 보완 해결책으로 제시되는 방안은 학계에서 논문으로 제시되거나 활용할 수 있는 수계 및 식물성 오일 계통의 용매를 바탕으로 한 서브 마이크로 에뮬젼과 서브 나노 서스펜션 상태의 중합을 바탕으로 진일보 한 상태의 발색체, 인광체, 형광체, 유기물, 무기물, 유기/무기 하이브리드 물질을 포함하는 잉크젯 잉크로 사용 가능한 (자기 조립성, 자기 구조화성, 자기 분산성)을 가지며 현탁 및 유화될 수 있는 서브 나노 크기를 가지며 3차원 스위칭 미셀 형태의 고분자량 유기/무기 하이브리드 폴리머 입자의 초임계 유체를 사용한 잉크 비히클의 제조 방법을 제시 하며 보다 안전하고 편한 생산 공정으로 매우 다양한 소재에 다양한 도포 기구를 사용하여 만들 수 있는 방법을 제시한다.

(52) CPC특허분류
C09D 11/322 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 포함하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법에 있어서,

고분자 재료를 선택하는 단계; 선택된 재료를 정제하는 단계; 정제된 재료를 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체로 중합하는 단계; 중합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 물성을 조절하는 단계; 물성이 조절된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질에서 선택된 1종 이상의 물질과 혼합하는 단계; 혼합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질에서 선택된 1종이상의 물질과 상온 상압 상태에서 균질된 분산을 하는 단계; 상기 분산된 물질에 실리카카바이드-지르코늄-하프니움-이리듐 얼로이 비드(bead)를 혼합하여 상기 분산된 물질의 분자를 재배열하여 마스터 원액을 제조하는 단계;를 포함하여 상기 유체를 제조하는 단계

를 포함하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 분산된 물질은 평균 입도가 0.7 내지 1 ㎚인 크기를 갖는 입자인 것을 특징으로 하는 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항의 제조 방법으로 제조되고, 환경에 유해한 화학물질을 생성하지 않는 것을 특징으로 하는 프린트 잉크 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서.

상기 초임계 서브나노 유화/현탁 유체는 합성된 안료, 염료, 천연색소, 식용색소 ,인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 5

고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 포함하는 잉크 조성물의 제조방법에 있어서, 그 제조방법은

제 1항의 제조방법으로 제조되는 잉크조성물을 마스터 원액을 희석 용매로 하여 희석하는 렛다운 단계; 첨가제의 첨가량에 따라 표면 장력 및 점도를 조절는 단계; 및 멤브레인 필터로 여과하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 5항의 제조 방법으로 제조되고, 프린트 공정에 이용되는 잉크.

청구항 7

고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체는 오일 인 워터(O/W), 워터 인 오일(W/O), 오일 인 워터 인 오일(O/W/O), 워터 인 오일 인 워터(W/O/W) 형태의 멀티 상을 갖는 것을 특징으로 하는 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체.

청구항 8

제 2항의 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 포함하는 잉크 조성물의 제조방법에 있어서,

스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 불포화폴리에스터, 실란, 아마이드, 이민, 아크릴릭산, 메타아크릴산, 요소 중에서 선택된 하나 이상의 단량체를 10 내지 20 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 9

제 2항의 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 포함하는 잉크 조성물의 제조방법에 있어서,

연속계와 불연속계 용매로서 30 내지 80 중량%의 증류수 또는 식물성 오일 및 1중량% 미만의 폴리에틸렌 옥사이드-블록-폴리프로필렌 옥사이드(PEO/PPO)로 구성된 2블록킹 또는 3블록킹 반응형 고분자 계면 활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 10

제 2항의 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 포함하는 잉크 조성물의 제조방법에 있어서,

벤질, 벤조닉, 페논 화합물, 파라-톨루엔설포네이트 화합물, 포스포네이트 화합물, 트리플레이트 화합물, 하이드레이트 화합물, 티오잔텐 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 광개시제를 1중량% 미만 및 공동용매로서 알코올 또는 디메틸 설폭사이드 1중량% 미만을 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 잉크 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 디지털 프린트를 하기 위한 수계과 식물성 오일기반의 비수계의 잉크 조성물에 필요한 합성된 안료, 염료, 안료화 염료, 염료-안료 공중합 색소, 천연색소, 식용색소, 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질을 포함하는 잉크젯 잉크로 사용 가능한 자기 조립·구조화·분산성을 갖는 고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체(고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 입자의 초임계 유체)의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 친환경적이며, 다양한 도포 방식과 함께 사용 가능한 잉크 조성물 및 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리소그라피, 디지털 잉크젯 잉크에 사용되는 합성된 안료, 염료, 천연색소, 식용색소, 인광물질, 발광물질, 합성된 안료, 염료, 안료화 염료, 염료-안료 공중합 색소, 천연색소, 식용색소, 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유기/무기 하이브리드 물질을 프린트하기 전에 수계 또는 식물성 오일기반의 비수계 잉크로 분산시킬 경우에 과량의 계면활성제나 강산 또는 강알칼리에 용해 또는 분산하여 프린트할 대상의 기판 표면 처리(산, 알카리, 용제, 플라즈마, 코로나, UV세정)를 통하여, 잉크와의 계면 장력을 완화 시켜 잉크의 접착과 색의 발현 등의 기능 요소를 향상시키는 것을 중점으로 두고 있다. 이러한 잉크 조성물은 사용하는 용매(Vehicle)에 따라서 특성 변화가 심하게 일어나기 때문에 이러한 문제를 보완하기 위해서는 다양한 종류의 계면활성제를 첨가하여 해결할 수 있으나, 이러한 경우에 계면활성제의 특성상 폐수 처리시 화학적산소요구량(COD), 생화학적 산소요구량(BOD)의 수치가 높아지고 부영양화에 의한 수질 오염을 초래한다. 이러한 문제는 수계이거나 식물성 오일기반의 잉크에서는 양성 전분을 사용하여 피해를 최소화 할 수는 있으나, 근본적인 문제를 해결하기는 어렵다. 또한 비수계의 주 비히클인 유기 솔벤트 기반과 석유계 오일 기반에서는 잉크 생산 공정에서도 문제가 일어날 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 휴렛팩커드(Hewlett Packard)는 미국공개특허 US4978969, US6057384, US6248805, US6866438, US7030175, US7119133호에서 비수계기반의 라텍스 잉크 조성 및 광경화 잉크의 제조를 해결책을 제시하고 있으나 다양한 소재에 적용할 수 있을 정도로 범용적이지 않고 특수한 처리를 한 소재에서만 가능하다. 또한, 캐논의 일본공개특허JP2007193253, JP2006055781호에서는 열역학적으로는 안정하나 화학적 안정성이 떨어지며 난분성을 가지는 수계 유화 방식의 잉크를 소개하고 있으며, 세이코 웹손(Seiko Epson)경우 유럽공개특허 EP1914279A2호, 미국공개특허 US2007213438호, 일본공개특허 JP2007092071호에서 자외선에 의한 광경화나 석유계 오일 기반의 잉크를 제시하는등 여러 가지의 시도를 하고 있으나 근본적인 해결책이 되지 않고 있다. 이러한 요구로 인해 미국의 소그라스사는 미국공개특허 US2010073408호, 국제공개특허 WO2005019943호 등

에 해결책을 제시하고 있으나, 상기 문제는 여전히 존재한다. 최근에는 열 경화 전사 방법에 대한 내용이 출원되어 있다. 그러나 원단에 대해 매질(인쇄 대상체) 표면의 전처리를 용제나 특수한 화학물(폴리비닐포말, 폴리부티랄)을 사용, 색상을 발현하는 원리를 설명하고 있다. 이는 용제나, 특수한 물질의 도포에 의한 전처리하여 매질에 대해 친화성을 가지도록 하여 고착력이나 색상력을 발현하는 방법을 사용 하고 있다. 그러나 전처리 물질을 사용 시에는 고착력이나 색상력을 향상을 위해서는 플라스틱에 주로 사용되는 폴리머 연결제, 가소제(아디프산,포름알데히드, 프탈레이트계)등의 사용한다. 그결과, 보존력은 대단히 높으나 경화 과정 중에 유해한 포름알데히드나 휘발성 유기 화합물로 인하여 상품적인 가지는 있으나 자원의 재활용 측면이나 환경, 인체에 대한 내용은 지극히 안전 하다고 볼 수가 없다.

[0003] 이러한 내용을 바탕으로 당사에서 출원, 공개, 등록된 특허(KR/2004/26504, KR/2006/92861, PCT/KR2010/6401, PCT/KR2010/7024, PCT/KR2010/7192, PCT/KR2010/7343, PCT/KR2010/7802, PCT/KR2011/6232, PCT/KR2011/6235, PCT/KR2011/6236, PCT/KR2011/6241, PCT/KR2011/6237)에 의해 지적되거나 해결된 잉크 제조상의 문제점인 헤드의 안정성에 영향을 미치는 자성 물질인 철분과 인산염은 계면활성제에 주로 쓰이며, 이러한 부분을 당사에서는 출원을 통해 제시되거나 활용할 수 있는 수계 및 식물성 오일 계통의 용매를 바탕으로 한 서브 마이크로 에뮬젼과 서브 나노 서스펜션 상태의 중합을 바탕으로 진일보 한 상태로 최근에 출원된 특허의 내용인 섬유와 색상간의 친화력을 가지는 잉크 비히클 보다 안전한 폴리머와 친화력을 가지는 잉크 비히클을 설계, 제조하여 안전하고 낮은 에너지에서 반응하며 인체나 환경, 자원의 재활용 측면에서 우수한 잉크 비히클의 제조법인 다양한 합성 안료, 염료, 염료-안료 공중합 색소, 천연색소, 식용색소, 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유기/무기 하이브리드 물질을 사용, 포함하는 프린팅 잉크젯 잉크로 사용 가능한(자기 조립성, 자기 구조화성, 자기 분산성)을 가지며 현탁 및 유화될 수 있는 서브 나노 크기를 가지며 3차원 스위칭 미셀 형태의 고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체(약어: 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 입자의 초임계 유체)를 사용한 잉크 비히클의 제조 방법을 제시하며 보다 안전하고 간편한 생산 공정으로 매우 다양한 소재에 다양한 도포 기구를 사용하여 만들 수 있는 방법을 제시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 통상의 고전적인 아날로그, 현대적인 디지털 프린트를 위한 잉크의 제조 방법과 그 잉크의 이동 및 고착제 및 광 경화, 열 경화 등의 프린트 후 가공 방법인 전사, 승화, 직접적인 프린트에 대한 합성안료, 염료, 염료-암료 공중합 색소, 천연색소, 식용색소, 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질을 포함하는 잉크젯 잉크로 사용 가능한 자기 조립/구조화/분산성을 갖는 고분자량의 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 중합 제조 방법과 상기 초임계 유체를 포함하는 친환경적이고 다양한 도포 방식에 사용 가능한 잉크 조성물을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 포함하는 잉크 조성물의 제조방법은 유체는 고분자 재료를 선택하는 단계; 선택된 재료를 정제하는 단계; 정제된 재료를 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체로 중합하는 단계; 중합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 물성을 조절하는 단계; 물성이 조절된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질등과 선택적으로 혼합하는 단계; 혼합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질등과 상온 상압 상태에서 균질되게 분산하는 단계; 분산된 물질을 실리카카바이드-지르코늄-하프니움-이리듐 얼로이 비드(bead)를 넣어 분자를 재배열하여 마스터 원액을 제조하는 단계; 를 포함하여 이루어지는 프린트 잉크 조성물 제조방법에 관한 것으로 상기 분산된 물질은 평균 입도가 0.7 내지 1 ㎚인 크기를 갖는 입자이고 환경에 유해한 화학물질을 생성하지 않으며, 최종 중합된 유체는 합성된 안료, 염료, 천연색소, 식용색소 ,인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질 등을 사용하는 다양한 프린트 잉크의 제조방법에 적용된다.

[0006] 본 발명의 또 다른 방법으로는, 고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 포함하는 잉크는 제조되는 잉크조성물을 마스터 원액을 희석 용매로 희석하는 랫다운 단계; 첨가제의 첨가량에 따라 표면 장력 및 점도를 조절하여 잉크 조성물을 제조하는 단계; 및 제조된 잉크 조성물을 멤브레인 필터로 여과하는 단계;를 포함하는 프린트 잉크의 제조 방법 일수 있다. 그리고 이러한 방식으로 제조

된 잉크는 프린트 공정에 이용될 수 있다.

[0007] 본 발명의 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체는 오일 인 워터(O/W), 워터 인 오일(W/O), 오일 인 워터 인 오일(O/W/O), 워터 인 오일 인 워터(W/O/W) 형태의 멀티 상을 갖는 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체로서 상기 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 제조하는데 있어서, 스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 불포화폴리에스터, 실란, 아마이드, 이민, 아크릴릭산, 메타아크릴산, 요소 등으로 구성된 화학적 기능 그룹으로부터 선택된 단량체를 10 내지 20 중량%를 이용하며, 연속계와 불연속계 용매로서 30 내지 80 중량%의 증류수 또는 식물성 오일, 폴리에틸렌 옥사이드-블록-폴리프로필렌 옥사이드(PEO/PPO)로 구성된 2블록킹 또는 3블록킹 반응형 고분자 계면 활성제 1중량% 미만을 포함하고, 벤질, 벤조닉, 페논 화합물, 파라-톨루엔설포네이트 화합물, 포스포네이트 화합물, 트리플레이트 화합물, 하이드레이트 화합물, 티오잔텐 화합물 등의 광개시제 1중량% 미만 및 공용매로는 알코올, 디메틸 설폭사이드를 1중량% 미만을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 잉크 조성물의 제조 방법은 잉크 제조에 첨가되는 화학 물질의 사용을 최소화하여 다양한 방식의 잉크 조성물을 제조할 수 있도록 한다. 제조된 잉크 조성물은 제조 시 유해한 화학물질을 생성 및 배출 하지 않는 친환경적 물질이며, 다양한 도포 방식의 잉크에 적용될 수 있다는 이점과 동시에 현재 존재하는 경화 방식인 열경화 방식 외에 광경화 방식인 자외선, 적외선, 가시광선, 방사선, 마이크로웨이브, 라디오웨이브 등의 광경화 방식과 pH, 온도, 습기에 의해서도 경화 될 수 있는 이점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 이용 잉크 제조 공정을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0011] 본 발명의 적절한 실시예에 따르면,고분자량 유-무기 하이브리드 다층벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 포함하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법으로 고분자 재료를 선택하는 단계; 선택된 재료를 정제하는 단계; 정제된 재료를 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체로 중합하는 단계; 중합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 물성을 조절하는 단계; 물성이 조절된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질에서 선택된 1종 이상의 물질과 혼합하는 단계; 혼합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질에서 선택된 1종이상의 물질과 상온 상압 상태에서 균질된 분산을 하는 단계; 상기 분산된 물질에 실리카카바이드-지르코늄-하프니움-이리듐 얼로이 비드(bead)를 혼합하여 상기 분산된 물질의 분자를 재배열하여 마스터 원액을 제조하는 단계;를 포함하여 상기 유체를 제조하는 단계 를 포함하는 프린트 잉크 조성물의 제조방법으로 간단한 예시로 렛다운 승화 전사 염료 액 250g과 Diethylene glycol 50g, Glycerin: 80g, 초순수 620g를 혼합하여 표면장력 35 dyne/cm; 점도 2.8 cPs; 및 pH 8.7으로 제조한여 엡손(Epson)사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard Designer jet z2100, 캐논(Canon)사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 30m 출력하는 제조단계이다.

[0012] **발명의 실시를 위한 형태**

[0013] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 다양한 잉크를 사용하기 위한 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 만들기 위해 재료를 선택하는 단계; 선택된 재료를 정제하는 단계; 정제된 재료를 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체로 중합하는 단계; 중합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 물성을 조절하는 단계; 물성이 조절된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 형광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질 등과 선택적으로 혼합하는 단계; 혼합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 형광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질 등과 상온 상압 상태에서 균질되게 분산하는 단계; 분산된 물질을 밀링 기계 내에 0.03㎜ 내지 0.3 ㎜의 지르코늄/실리카/하프늄 얼로이 비드(bead)를 넣어 평균 입도가 0.7 내지 1 ㎚의 분자를 재배열 하여 마스터 원액을 제조하는 단계; 마스터 원액을 희석 용매로 희석하는 렛다운 단계; 잉크 첨가제의 첨가량에 따라 표면 장력 및 점도를 조절하여 잉크 조성물을 제조하는 단계; 및 제조된 잉크 조성물을 멤브레인필터로 여과하는 단계이며, 제조된 잉크는 프린트공정에 사용된다. 또한

제조된 잉크는 공정 과정에서 친환경적 물질로 유해 화학물질을 생성, 배출하지 않는다.

[0014] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 본 발명의 분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 중합 제조하는 단계는 증류수 또는 식물성 오일에 중합 분산 계면활성제를 포함 할 수 있다.

[0015] 본 발명의 아래의 상세한 실시 형태에 따르면, 오일 인 워터(O/W), 워터 인 오일(W/O), 오일 인 워터 인 오일(O/W/O), 워터 인 오일 인 워터(W/O/W) 형태의 멀티 상(Multi phase)을 갖는 고분자량 유-무기 하이브리드 다층 벽 캡슐화 폴리머 입자의 초임계 서브 나노 유화/현탁 유체를 중합 제조하기 위하여 단량체인 스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 불포화폴리에스터, 실란, 아마이드, 아민, 아크릴릭산, 메타아크릴산, 요소 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 물질을 10 내지 20 중량%의 단량체에 연속계와 불연속계 용매로서 30 내지 80 중량%의 증류수 또는 식물성 오일 기반(대두 기름, 참기름, 들기름, 아마인유, 송진유 등의 천연 기름을 포함)과 1 미만의 혼합 중량%를 가지는 폴리에틸렌 옥사이드-블록-폴리프로필렌 옥사이드(PEO/PPO)로 구성된 2블록킹 또는 3블록킹 반응형 고분자 계면 활성제와 라우릴황산나트륨, 소듐 비스(2-에틸헥실)(디,모노)설포썩시네이트등의 반응형 음이온 계면활성제와 헥사데실트리메틸암모늄 브롬(DTAB), 도데실 벤조닉산(DBA), 테트라데실트리메틸암모니늄 브롬화물(TTAB) 등의 반응형 양이온 계면활성제와 레시틴, 소듐 클로라이드 등의 반응형 양쪽성 계면활성제와 친수성과 친유성을 공통으로 가지는 유화제인 글리세린 디올류 그룹을 1 내지 10 중량% 미만 구성하며, 대표적인 친수성 라디칼 중합 개시제 2,2-아조비스(2-메틸프로리온)디하이드로디클로로이드: V-50, 2,2-아조비스(2-메틸프로피온산: V-501), 아미노 퍼설페이트(APS), 포타슘 퍼설페이트(KPS)등과 2-(도데실티오카보노티욜티오)-2-메틸프로피오닉산, 2-시아노-2-프로필 도데실 트리티오카보노네이트, 시아노메틸 메틸(페닐)카바모티오에이트, 4-시아노-4-(페닐카보노티욜티오)펜타노닉산 등의 가역적 첨가-분절 연쇄 이동(RAFT: Reversible AdditionFragmentation chain Transfer) 중합 연쇄제 혼합물 1중량% 미만과 비닐 아세테이트(VAc), N-비닐피롤리돈(NVP) 및 N-비닐카바졸(NVC)등의 1중량% 미만을 가지는 특수 단량체와 원자 전이 라디칼 중합(ATRP:Atom transfer radical polymerization)를 위한 1중량% 미만를 가지는 열 라디칼 개시제인 2,2-이조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN), 벤조닐 퍼옥사이드(BPO), 2,2-아조비스(2-메틸프로판) 등의 유기 과산화 개시제 대표적인 광 개시제인 2,4,6-트리메틸노조닐디펜닐펜시페닉산와 트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드 등과 같은 아세토페논, 벤질, 벤조닉, 페논 화학물, 파라-톨루엔설포네이트 화학물, 포스퍼네이트 화학물, 트리플레이트 화합물, 하이드레이트 화합물, 티오잔테인 화학물의 1중량% 미만를 가지는 광 개시제 또는 급속 산화질소 라디칼중합(NMP: Nitroxide-mediated radical polymerization)과 알킬옥시아민계열의 개시제로서 N-테트라부틸-N-(2-메틸-1-페닐프로필)-O-(1-페닐에틸)하이드록시아민, 2,2,5-트리에틸-4-페닐-3-아자헥산-3-니트록사이드, 2,2,6,6,-테트라메틸-1-피퍼리디닐록시, N-테트라부틸-O-(1-클로로메틸페닐에틸)-N-(2-메틸-1-페닐에틸)하이드록시아민, 4-메타크릴로록시-2,2,6,6- 테트라메틸피퍼리딘-1-옥실 및 공용매로는 1중량% 미만를 갖는 알코올, 디메틸 설폭사이드를 포함한다. 또한, 중합 과정과 후가공 공정에서 유해 물질의 생성 및 배출하지 않는다.

[0016] 본 발명의 보다 상세한 실시 형태에 따르면, 오일 인 워터 형태의 멀티 상을 갖는 중합 제조는 스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 불포화폴리에스터, 실란, 아마이드, 아민, 아크릴산, 메타아크릴산, 요소 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 단량체가 10 내지 20 중량%의 연속계이며, 불연속계 용매로는 30 내지 80 중량%의 증류수로 1중량% 미만를 가지는 폴리에틸렌 옥사이드-블록-폴리프로필렌 옥사이드(PEO/PPO)로 구성된 2 블록킹 또는 3 블록킹 반응형 고분자 계면 활성제와 라우릴황산나트륨, 소듐 비스(2-에틸헥실)(디,모노)설포썩시네이트, 베타인 등의 반응형 음이온 계면활성제와 유화제로서 글리세린, 디올 으로 구성된 1 내지 10 중량% 미만을 갖는 그룹으로부터 선택된 이들의 혼합물과 1중량% 미만의 수계 라디칼 중합 개시제 2,2-아조비스(2-메틸프로피온)디하이드로디클로라이드:V-50, 2,2-아조비스(2-메틸프로피온산: V-501), 아미노 퍼설페이트(APS), 포타슘 퍼설페이트(KPS)등과 2-(도데실티오카보노티욜티오)-2-메틸프로피오닉산, 2-시아노-2-프로필 도데실 트리티오카보네이트, 시아노메틸 메틸(페닐)카바모디티오에이트, 4-시아노-4-(페닐카보노티욜티오)펜타노닉산 등의 가역적 첨가-분절 연쇄이동(RAFT) 중합 연쇄제와 비닐아세테이트(VAc), N-비닐피롤리돈(NVP), N-비닐카바졸 (NVC) 등의 1중량% 미만를 가지는 특수 모노머와 원자전이 이동 중합 (ATRP)를 위한 1중량% 미만를 가지는 열 라디칼 개시제인 2,2-아조비스(2-메틸프로피온나이트리렌): AIBN, 벤조닐 퍼옥사이드(BPO)등의 과산화 개시제 와 대표적인 광개시제인 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드등과 같은 아세토페논, 벤질, 벤조인, 페논 화학물, 파라-톨루엔설포네이트 화학물, 인산염 화학물, 트리플레이트 화학물, 하이드레이트 화학물, 티오잔텐 화학물등의 1중량% 미만를 가지는 광개시제 또는 급속산화질소라디칼중합(NMP)을 위한 알킬옥시아민계열의 개시제로서 N-테트라부틸-N-(2-메틸-1-페닐프로필)-O-(1-페닐에틸)하이드록시아민, 2,2,5-트리에틸-4-페닐-3-아자헥산-3-니트록사이드, 2,2,6,6,-테트라메틸-1-피퍼리디닐록시, N-테트라부틸-O-(1-클로로메틸페닐에틸)-N-(2-메틸-1-페닐에틸)하이드록시아민, 4-메타크릴로록시-2,2,6,6- 테트라메틸피퍼리딘-1-옥실 및 공용매로서 1중량% 미만를 갖는 디

메틸 설폭사이드를 포함한다.

[0017] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 워터 인 오일 형태의 멀티 상 중합 제조는 스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 불포화폴리에스터, 실란, 아마이드, 아민, 아크릴릭산, 메타아크릴산, 요소 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 단량체는 10 내지 20 중량%의 연속계 용매로서 30 내지 80 중량%의 식물성 오일과 1중량% 미만를 가지는 폴리에틸렌 옥시드-블록-폴리프로필렌 옥사이드(PEO/PPO)로 구성된 2 블록킹 또는 3 블록킹 반응형 고분자 계면 활성제와 라우릴황산나트륨, 소듐 비스(2-에틸헥실)(디,모노)설폰닉썩시네이트, 베타인 등의 반응형 음이온 계면활성제와 유화제로서 글리세린, 디올 으로 구성된 1 내지 10 중량% 미만을 갖는 그룹으로부터 선택된 혼합물과 1중량% 미만의 수계 라디칼 중합 개시제 (2,2-아조비스(2-메틸프로피온)디하이드로디클로라이드: V-50), 2,2-아조비스(2-메틸프로피온산: V-501), 아미노 퍼설페이트(APS), 포타슘 퍼설페이트(KPS) 등과 2-(도데실티오카보노티욜티오)-2-메틸프로피오닉산, 2-시아노-2-프로필도데실 트리티오카보네이트, 시아노메틸 메틸(페닐)카바모디티오에이트, 4-시아노-4-(페닐카보노티욜티오)펜타노닉 산등의 가역적 첨가-분절 연쇄이동(RAFT) 중합 연쇄제와 비닐아세테이트(VAc), N-비닐피롤리돈(NVP), N-비닐카바졸(NVC) 등의 1중량% 미만를 가지는 특수 단량체와 원자전이 이동 중합 (ATRP)를 위한 1중량% 미만를 가지는 열 라디칼 개시제인 2,2-아조비스(2-메킬프로피온나이트리렌): AIBN, 벤조닐 퍼오사이드(BPO)등의 과산화 개시제와 대표적인 광 개시제인 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드 등과 같은 벤질, 벤조인, 페논 화학물, 파라-톨루엔설포네이트 화학물, 인산염 화학물, 트리플레이트 화학물, 하이드레이트 화학물, 티오잔텐 화학물의 1중량% 미만를 가지는 광 개시제 또는 급속산화질소라디칼중합(NMP)을 위한 알킬옥시아민계열의 개시제로서 N-테트라부틸-N-(2-메틸-1-페닐프로필)-O-(1-페닐에틸)하이드록시아민, 2,2,5-트리에틸-4-페닐-3-아자헥산-3-니트록사이드, 2,2,6,6,-테트라메틸-1-피퍼리디닐록시, N-테트라부틸-O-(1-클로로메틸페닐에틸)-N-(2-메틸-1-페닐에틸)하이드록시아민, 4-메타크릴로록시-2,2,6,6-테트라메틸피퍼리딘-1-옥실 및 공용매로서 1 미만의 중량%를 갖는 알코올를 포함한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 중합된 워터 인 오일 형태인 중합 제조된 이들을 멀티 상을 가지며 가역적인 상이 워터 인 오일, 오일 인 워터 또는 오일 인 워터 인 오일을 하기 위하여 10 내지 20 중량%의 스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 불포화폴리에스터, 실란, 아마이드, 아민, 아크릴산, 메타아크릴산, 요소 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 단량체에 연속계, 불연속계 용매로서 30 내지 80 중량%의 식물성 오일과 1중량% 미만를 가지는 폴리에틸렌 옥사이드-블록-폴리프로필렌 옥사이드(PEO/PPO)로 구성된 2 블록킹 또는 3 블록킹 반응형 고분자 계면 활성제와 라우릴황산나트륨, 소듐 비스(2-에틸헥실)(디,모노)설폰닉썩시네이트, 베타인, 등의 반응형 음이온 계면활성제와 1 내지 10 중량% 미만을 갖는 유화제로서 글리세린, 디올으로 구성된 그룹으로부터 선택된 이들의 혼합물과 1 미만의 의 수계 라디칼 중합 개시제 (2,2-아조비스(2-메틸프로피온)디하이드로디클로라이드: V-50), 2,2-아조비스(2메틸프로피온 액시드: V-501), 아미노 퍼설페이트(APS), 포타시움 퍼설페이트(KPS) 등과 2-(도데실티오카보노티욜티오)-2-메틸프로피오닉산, 2-시아노-2-프로필 도데실 트리티이오카보네이트, 시아노 메틸 메틸(페닐)카바모디티오에이트, 4-시아노-4-(페닐카보노티욜티오)펜타노닉산 등의 가역적 첨가-분절 연쇄이동(RAFT) 중합 연쇄제와 비닐아세테이트(VAc), N-비닐피롤리돈(NVP), 그리고 N-비닐카바졸(NVC)등의 1중량% 미만를 가지는 특수 단량체와 원자전이 이동 중합 (ATRP)를 위한 1중량% 미만를 가지는 열 라디칼 개시제인 2,2-아조비스(2-메킬프로피온니트릴): AIBN, 벤조닐 퍼옥사이드(BPO)등의 과산화 개시제와 대표적인 광 개시제인 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드등과 같은 벤질, 벤조인, 페논 화학물, 파라-톨루엔설포네이트 화학물, 인산염 화학물, 트리플레이트 화학물, 하이드레이트 화학물, 티오잔텐 화학물의 1중량% 미만를 가지는 광 개시제 또는 급속산화질소라디칼중합(NMP)을 위한 알킬옥시아민계열의 개시제로서 N-테트라부틸-N-(2-메틸-1-페닐프로필)-O-(1-페닐에틸)하이드록시아민, 2,2,5-트리에틸-4-페닐-3-아자헥산-3-니트록사이드, 2,2,6,6,-테트라메틸-1-피퍼리디닐록시, N-테트라부틸-O-(1-클로로메틸페닐에틸)-N-(2-메틸-1-페닐에틸)하이드록시아민, 4-메타크릴로록시-2,2,6,6- 테트라메틸피퍼리딘-1-옥실 및 공용매로서 1중량% 미만를 갖는 알코올 포함한다.

[0019] 또한 서브나노 서스펜션 형태의 중합 실시 형태에 따르면, 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 중합하기 위하여 스티렌, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 아크릴릭산, 메타아크릴릭산 등의 단량체를 10 내지 40 중량%의 모노머와 연속계 용매인 식물성 오일/ 증류수 혼합액 60 내지 80 중량%에 식물성 오일 1중량% 미만과 유화제로서 글리세린, 디올로 구성된 그룹으로부터 선택된 1 내지 10 중량% 미만을 갖는 혼합물과 1중량% 미만의 수계 라디칼 중합 개시제 (2,2-아조비스(2-메틸프로피온)디하이드로디클로라이드: V-50), 2,2-아조비스(2-메틸프로피온산: V-501), 아미노 퍼설페이트(APS), 포타슘 퍼설페이트(KPS)등과 2-(도데실티오카보노티욜티오)-2-메틸프로피오닉산, 2-시아노-2-프로필도데실 트리티오카보네이트, 시아노메틸 메틸(페닐)카바모디티오에이트, 4-시아노-4-(페닐카보노티욜티오)펜타노닉산 등의 가역적 첨가-분절 연쇄이동(RAFT) 중합 연쇄제와 비닐아세테이트 (VAc), N-비닐피롤리돈 (NVP), N-비닐카바졸 (NVC)등의 1 미만의 중량%를 가지는 특수 단량체와 원자전이

이동 중합 (ATRP)를 위한 1중량% 미만을 가지는 열 라디칼 개시제인2,2-아조비스(2-메킬프로피온나이트리렌): AIBN, 벤조닐 퍼오사이드(BPO)등의 과산화 개시제 와 대표적인 광 개시제인 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀옥사이드등과 같은 벤질, 벤조인, 페논 화학물, 파라-톨루엔설포네이트 화학물, 인산염 화학물, 트리플레이트 화학물, 하이드레이트 화학물, 티오잔텐 화학물의 1중량% 미만를 가지는 광 개시제또는 급속산화질소라디칼중합(NMP)을 위한 알킬옥시아민계열의 개시제로서 N-테트라부틸-N-(2-메틸-1-페닐프로필)-O-(1-페닐에틸)하이드록시아민, 2,2,5-트리에틸-4-페닐-3-아자헥산-3-니트록사이드, 2,2,6,6,-테트라메틸-1-피퍼리디닐록시, N-테트라부틸-O-(1-클로로메틸페닐에틸)-N-(2-메틸-1-페닐에틸)하이드록시아민, 4-메타크릴로록시-2,2,6,6-테트라메틸피퍼리딘-1-옥실 및 공용매로서 1중량% 미만를 갖는 알코올과 디메틸 설폭사이드(DMSO)를 포함한다.

[0020] 상기에 기술한 식물성 오일의 경우 야자, 콩, 유채 씨, 해바라기씨, 목화씨, 야자 알맹이, 코코넷 열매, 올리브, 옥수수 오일, 포도씨 오일, 헤이즐럿 등과 다른 견과류 오일 등이 사용된다. 성분으로는 리놀레산, 알파-리놀레산, 올레산으로 구성된 유지를 포함한다. 디올의 경우 선형 구조인 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올, 6-헥산디올 등과 가지 구조인 1,2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 파라-메탄-3,8-디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올 등을 포함한다. 중합에 사용되는 알코올의 경우 에틸(메틸, 프로필, 부틸)알콜등의 1차 알콜과 이소프로필 알콜등의 2차 알콜과 테트라 부틸 알콜과 같은 3차 알콜과 폴리하이드릭 알콜, 불포화 지방족 알코올, 포화 지방족 알코올을 포함한다. 또한 유화제로 사용 되는 글리세린과 디올의 대체물로는 수화 검화(Hydroxysis value) 값이 80 내지 100%인 폴리비닐 알코올 전구체인 폴리비닐 알콜을 사용하거나 폴리에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 글리세롤(에톡시,프로)폭실레이트, 폴리아미드-그레이프-아크릭산, 폴리 아크릴산등과 셀룰로즈인 수 용해형 다당류, (메틸, 에틸, 프로필)셀루로즈, 카복시메틸셀루로즈-칼슘(CMC-Ca), 카복시메틸셀루로즈-나트륨(CMC-Na), 덱스트린, 사이크로덱스트린 등의 셀룰로즈 등의 같은 다당류, 펙틴, 아라비아 검, 구아 검, 메이 검, 알긴산 나트륨 등의 천연 화학물질이나 키토산과 키토산의 전구체인 키틴이나 글루코사민, 하이 루론산, 폴리 젖산, 폴리 글루타민산 등과 스팬 20, 40, 60, 80, 트윈 20, 40, 60, 80, 85, 엑스트리온사의 엑스(X) 시리즈 등의 비이온성 계면활성제, 미쳴맨사의 39235,64840,93320,D310과 바스프사의 플루로닉 시리즈나 사이텍사의 에어로졸 시리즈를 사용 할 수 있다. 중합 종결제로는 소듐 하이드로시메탄설피네이트 하이드레이트(SFS), 테트라-부틸 하이드로퍼옥시드(TBHP), 하이드로젠 퍼옥사이드(HPO), 벤조닉 엑시드등을 포함하며 pH 조절제로는 구연산, 붕산, DL-사과산, 소듐 제(1, 2, 3) 인산염 , 칼륨 제(1, 2, 3) 인산염, 소듐 비스카본에이트, 황산나트륨, 탄산 리튬이 포함된다.

[0021] 중합된 중합체가 수계나 식물성 오일계 용매에서 안정화를 이루기 위해 안정제로 특수한 무기 화합물, 유기 단량체나 올리고머, 프리폴리머, 폴리머를 사용을 할 수도 있다. 중합 과정에 첨가되는 무기 화합물은 리튬, 소듐, 포타슘, 붕산, 요오드, 은, 금, 스트론듐, 알루미늄, 구리, 마그네슘, 텅스텐, 아연, 티타늄, 실리카 등의 전이 금속 이온 화합물와 톨루엔 설포네이트 화합물, 말레이트 화합물 등의 유기 단량체도 포함된다. 올리고머로는 폴리에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, (디, 트리)에틸렌 글리콜 (메타, 페닐)아크릴레이트류, 프리폴리머는 불포화 폴리에스터, 폴리 우레탄이며 폴리머의 경우 폴리 스티렌 설포닉산, 폴리스티렌 말레산, 폴리디메틸실리옥산 하이드로 터미네이트를 사용한다. 감광형 폴리머 중합 연쇄제로 사용되는 신나믹산과 폴리신나믹산도 포함된다.산화(열화) 방지제는 천연 물질인 토코페롤 화합물이며 폴리머 가소제로 식품이나 의약품에 사용되는 폴리에틸렌 글리콜 썩시네이트, 폴리 비닐 피롤리돈이 포함된다. 표면 장력 조절제로서 수화 하이드로카본플루오르, 수화 다공성 실리카, 수화 다공성 알루미나가 포함 된다. 또한 중합체의 가공 요소 중 광택성과 투명성을 부여하기 위하여 비닐 부티랄, 비닐 포말을 사용하였다. 중합체의 부가적인 첨가제인 중합 종결제,산화방지제, 안정제, 감광형 폴리머 중합 연쇄제, pH 조절제, 표면 장력 조절제, 광택성 투명성 조절제의 혼합 중량은 0.1 내지 100ppb이다. 본 상기 발명의 실시 형태에 따르면, 완성된 중합체 표면 장력이 10 내지 40 dyne/cm2; 점도가 300 내지 1500 cPs; 그리고 pH 7 내지 11이 된다.

[0022] 아래에서 본 발명은 첨부된 도면에 제시된 실시 예를 참조하여 상세하게 설명이 된다. 제시된 실시 예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

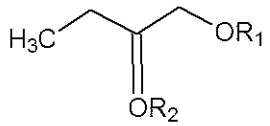
[0023] 본 발명에 따른 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 중합 제조는 친환경적인 물질을 사용하고, 열이나 빛에 생분해성 가지는 원료의 순도를 높이는 고 순도 정제 과정을 포함한다. 이와 같이 화학물질을 사용하여 제조된 본 발명에 따른 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체는 공정 과정에서 친환경적인 물질을 배출하고 이로 인하여 작업자를 보호하고 아울러 환경을 보호할 수 있도록 한다.

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 이용 잉크 제조 공정을 개략적으로 도시한 것이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 잉크 조성물의 제조 공정은 재료 선택 단계(P11); 정제 단계(P12); 중합 단계(P13); 물성 조정 단계(P14); 선택적 재료와 혼합 단계(P15); 상온 상압하 균질화 분산 단계(P16); 밀링 재 배열 분산 단계(P17); 렛다운 단계(P18); 잉크 포뮬라 단계(P19); 잉크 여과 단계(P20); 및 프린팅 단계(P21)를 포함할 수 있다.

[0026] 1. 재료 선택 단계

[0027] 고분자량 유기/무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 유화 및 현탁 중합체의 동역학적 안정된 중합체와 화학적 동적 평형을 얻기 위하여 본 발명에서는 다음의 분자 구조식 기반으로 한 고분자량 유기/무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 디자인 하였다. 먼저 유기/무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 유화 및 현탁 중합체에서 접착제의 능력을 위하여 분자식-1 같은 점착제 요소를 구성하였다.



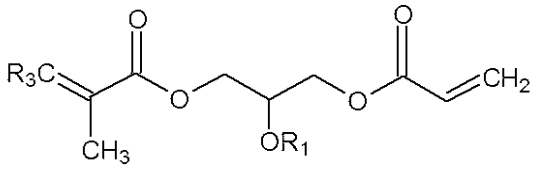
[0028]

[0029] <분자 식-1>

[0030] 분자 식-1은 R1의 관능기에 아크릴레이트 계열이나 아크릴릭산 계열 으로 사용하였고 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0031] 에틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 아크릴릭산, 메타아크릴릭산, 하이드로시에틸아크릴레이트, 하이드로시프로필아크릴레이트, 하이드로시부틸아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 펜타에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 트리아크릴이트, 트리프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트 R2관능기에 주로 메트아크릴레이트계열이며 다른 단량체도 중합에 사용되었고 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0032] 메틸 메트아크릴레이트, 스티렌, 하이드로시엑틸메트아크릴레이트, 하이드로시프로필메트아크릴레이트, 하이드로시부틸메트아크릴레이트, 이소부틸메트아크릴레이트, N-메틸-이소-아크릴아미드, N-(이소-부톡시메틸)아크릴아미드, 부틸메트아크릴레이트, 클리시딜메틸메트아크릴레이트



[0033]

[0034] <분자식-2>

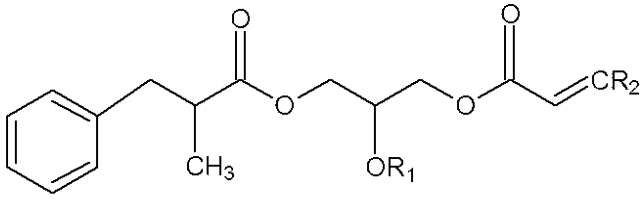
[0035] 분자식-2은 R1의 관능기에 아크릴레이트으로 주로 사용하였고 가지형태의 점착제로 구성 하였다. 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0036] 에틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 하이드로시엑틸아크릴레이트, 하이드로시프로필아크릴레이트, 하이드로시부틸아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 펜타에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 트리에틸렌

글리콜 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 아크릴레이트,에틸렌 글리콜 메틸 에터 아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 트리아크릴레이트이다.

[0037] R2, R3관능기의 경우에 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0038] 메틸메타아크릴레이트, 하이드록시에틸메타아크릴레이트, 하이드록시프로필메타아크릴레이트, 하이드록시부틸메타아크릴레이트, 이소부틸메타아크릴레이트, N-메틸-이소-아크릴로아미드, N-(이소-부톡시메틸)아크릴아미드, 부틸메타아크릴레이트, 글리시디메틸메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타아크릴레이트이다.



[0039]

[0040] <분자 식-3>

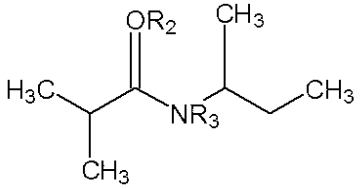
[0041] 분자 식-3은 주로 고온 경화 접착 소재로 구성 되었다. R1의 관능기에 사용된 올리고머의 폴리 아크릴레이트, 폴리아크릭산로 주로 사용하였고 Silsesquioxanes :POSS, Tetraethyl orthosilicate 등의 실리카와 클레이((Clay)(Bentonite, Kaolin, Kaolinite, Montmorillonite))를 중합에 이용 하였다. 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0042] 에틸렌 페닐 아크릴레이트, 폴리에틸렌 아크릴레이트, 폴리디에틸렌 아크릴레이트, 폴리트리에틸렌 아크릴레이트, 폴리에틸렌 디아크릴레이트, 폴리디에틸렌 디아크릴레이트, 폴리트리에틸렌 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 아크릴레이트, 폴리디프로필렌 아크릴레이트, 폴리트리프로필렌 아크릴레이트, 폴리프로필렌 디아크릴레이트, 폴리디프로필렌 디아크릴레이트, 폴리트리프로필렌 디아크릴레이트, 폴리에틸 아크릴릭산, 폴리에틸 메타아크릴릭산, 폴리메틸 아크릴릭산, 폴리메틸 메타아크릴릭산, 폴리실세스퀴옥산, 테트라에틸 오르쏘실리케이트, 지르코늄 아크릴레이트, 하프늄 아크릴레이트, 폴리프로필아크릴릭산, 비스페놀 A 아크릴레이트, 폴리 (D,L-락티드), 히알루로닉산이다.

[0043] R2의 관능기에는 폴리메틸메타아크릴레이트와 하이드로카본플루오르를 사용하였다.

[0044] 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0045] 폴리에틸렌 페닐 메타아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 메타아크릴레이트, 폴리디에틸렌 글리콜 아메트크릴레이트, 폴리트리에틸렌 글리콜 메타아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리디에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리트리에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 메타아크릴레이트, 폴리디프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 폴리트리프로필렌 글리콜 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리디프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리트리프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리에틸 아크릴아미드, 폴리에틸 메타아크릴아미이드 , 아크릴릭 액시드, 폴리메틸 메타아크릴릭산, 비스페놀 A 디메타아크릴레이트, 플루오렌 메타아크릴레이트, 폴리 (플루오로) 메타아크릴레이트, 인듐 틴 메타아크릴레이트, 이리듐 메타아크릴레이트, 시클로 펜타 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 카보네이트, 폴리스티렌-그래프트-메타아크릴레이트, 폴리부틸릭산, 폴리이소필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리 이소시아네이트, 폴리헥사디시아네이트, 벤질 메타아크릴레이트이다.

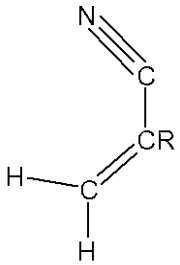


[0046]

[0047] <분자 식-4>

[0048] 분자 식-4은 초 고 내열성, 초 전자기성 고분자기를 사용하기 위하여 R1, R2의 관능기에 사용된 프리폴리머는 폴리 불포화 에스터으로 주로 사용하였고 은, 금, 백금, 팔라듐 금속 촉매를 중합에 이용 하였다. 단량체로 사용 가능한 항목은 다음과 같다.

[0049] 수용성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, R3는 폴리피로메탈릭아믹산, N-메틸올아크릴아마이드, 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 이미다졸, 우레아, 우라실, 멜라민, 폴리에틸렌글리콜-그래프트-에폭시, 폴리이미드, 폴리페닐설파이드, N-이소프로필아크릴아미드이다.



[0050]

[0051] <분자 식-5>

[0052] 분자 식-5은 내 충격성을 강화를 목적으로 사용 되었다. R의 관능기에 사용된 프리폴리머는 주로 아크릴나이트릴을 스티렌 또는 부탄디엔과 혼용하여 중합 하였다.

[0053] 그 외 중합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 유화 및 현탁 중합체의 성능을 확인 하기 위해 합성안료, 염료, 천역색소, 식용색소, 인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질을 사용하여 잉크를 제조하였다. 성능 확인이 가능한 재료의 항목은 다음과 같다.

[0054] 파랑

[0055] 안료 인광(형광)체: C.I. Pigment Blue 15; C.I. Pigment Blue 15:1 ; C.I. Pigment Blue 15:2; C.I. Pigment Blue 15:3; C.I. Pigment Blue 15:4

[0056] 염료 인광(형광)체: C.I. direct Blue 190; C.I. direct Blue 191; C.I. 디rect Blue 192

[0057] 천연 인광(형광)체: Anthocyanin, Fe-Phtalocyanine, Luminol

[0058] 빨강

[0059] 안료 인광(형광)체: C.I. Pigment Red 48; C.I. Pigment Red 48:1; C.I. Pigment Red 48:2; C.I. Pigment Red 122; C.I. Pigment Violet19

[0060] 염료 인광(형광)체: C.I.산 Red 84; C.I.산 Red 87; C.I. Reactive Red 23

[0061] 천연 인광(형광)체: Carmine A; Carmine B

[0062] 초록

[0063] 안료 인광(형광)체: C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36, Cu-Phtalocyanine,

[0064] 천연 인광(형광)체: Luciferin

[0065] 검정

[0066] 안료: C.I. Pigment Black 7, 직접 염료: 폴리 azo; 폴리 Phenol, 천연 염료: Sepia color, 폴리피롤, 그라핀, 풀러렌, 흑연, 탄노나노튜브

[0067] 백색

[0068] C.I. Pigment White 6(Rutile형 이산화티탄(Titanium 디oxide), C.I. Pigment White 7(Anatase형 이산화티탄(Titanium 디oxide), C.I. Pigment White 31

[0069] 그 외

[0070] 안료: 바이올렛 염료 23(C.I. Pigment Violet 23), 오렌지 염료 36(C.I. Pigment Orange 36), 오렌지 염료 43(C.I. Pigment Orange 43), 그린염료 7(C.I. Pigment Green 7), 그린염료 36(C.I. Pigment Green 36), 프탈로씨아닌(Phtalocyanine), 염료(Basic Nile 4, Basic Violet 3, 10b, 디sperse Red 1, 19, disperse Yellow 3, 7 disperse Orange 3, 7), 퀴나크리돈, 비 선형 광학 폴리머와 중간체, 아연, 설파이드(Sulfide), 플루오로신, 폴리머와 중간체, 인돌폴리머와 중간체, 화이트카본, 리쏘폰, 철, 구리, 은, 금, 아연(프탈로씨아닌), 루미놀, 카민 A, 카민B, 루시페린, 폴리아조폴리페, 티타늄다이옥사이드, 징크 옥사이드, 인듐 틴옥사이드, 틴옥사이드, 안티모니, 게르마늄, 카본, 리토폰, 알루미늄옥사이드), 금, 은, 구리,산화철, 리튬, 마그네슘, 바륨설파이드, 카본나노튜브(CNT(이중벽카본나노튜브DWCNT, 단일벽카본나노튜브SWCNT, 다중벽카본나노튜브MWCNT)), 나노와이어(Nanowire), 덴드라이머(Dendrimer), 그래핀, 풀러렌C60, 61, 70, 74, 84, 90, 폴리티오펜 그룹(PEDOT, PEDOTPOSS/PSS, PADOT,PT, P3HT, F8T2), 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌 그룹, 폴리바이닐카바졸, 폴리스프라졸, 폴리아신, 폴리아닐린, 폴리 L-글루타메이트, 이리듐, 하프늄, 폴리이미드, 폴리페닐설파이드, 플루오르세인(Fluorescein), 테트라시아노파라퀴노디메탄(TCNQ), 테트라시아노파라퀴노디메탄테트라시오풀피렌(TCNQTTF), 전이금속 그룹, 알칼리 금속염(Alkali Metallic Salt), 쿠마린(Cumarin), 신나메이트(Cinnamate), 비선형 폴리머, 포토 크로믹(Photo Chromic), 일렉트로 크로믹(Electro Chromic), 케미칼 크로믹(Chemical Chromic), 폴리이, 폴리 N-이소아미드(나일론), 폴리설폰, 폴리설파이, 펜타센, 저마늄, 갈륨이다.

[0071] 2. 정제 단계

[0072] 중합된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체의 유화 및 현탁 중합체를 정밀중합하기 위해서는 투입되는 물질의 고 순도를 유지하여야 한다. 사용된 단량체의 경우 매우 극단적인 순도를 유지해야 하기 때문에 일반적인 정제 과정인 분별 증류 하기 전 시샌드(Sea sand)컬럼(지름: 15㎜, 길이: 300㎜)을 통과 시키고 면화 컬럼(지름: 15㎜, 길이: 300㎜)으로 이송한 후 중합 억제제를 제거하기 위하여 Inhibite remover 컬럼(시그마알드리치사의 306312, 306320)사용 중합 억제제를 제거하고 광선이 차폐된 3중 분별 증류 장치(시그마알드리치사의 Z748293, Z748307, Z748135)를 이용 순도 99.999999999%가 되도록 하며 추출을 위해 시그마알드리치사의 64824, 64825, 64826를 이용 추출한다.

[0073] 추출된 고 순도 단량체를 분자 체 (시그마알드리치사의 334448)을 이용 직사광선이 차폐된 글라스 용기에 담아 냉장 보관하였다. 올리고머의 정제를 위한 과정은 과도한 정제는 올리고머 자체 물성의 변화를 일으키므로 단량체와는 다른 과정인 시샌드(Sea sand) 컬럼(지름: 15㎜, 길이: 300㎜)을 통과 시키고 면화 컬럼(지름: 15㎜, 길이: 300㎜)으로 이송한 후 중합 억제제를 제거하기 위하여 인히비티드 리무버(Inhibite remover) 컬럼(시그마알드리치사의 306312, 306320)사용 중합 억제제를 제거하고 광선이 차폐된 용기에 Molecular sieve(합성 제올라이트 입자)와 함께 담아 냉장 보관 하였다.

[0074] 프리올리머의 경우 시샌드(Sea sand) 컬럼(지름: 15㎜, 길이: 300㎜)을 통과 시키고 면화 컬럼(지름: 15㎜, 길이: 300㎜)으로 만 사용 분자 체와 함께 냉장 보관 하였다.

[0075] 폴리머의 경우 인라인화 된 폴리프로필렌 멤브레인 필터(GE사 polycap HD)를 사용 하여 여과 후 분자 체와 함께 광선이 차폐된 상태에서 실온에서 보관 하였다.

[0076] 수계에 용해되는 개시제의 경우 메탄올에 개시제를 용해하여 추출장치를 (시그마알드리치사의 64824, 64825, 64826)이용 재결정화를 시켜 냉장 보관 하였다.

[0077] 수계에 용해되지 않는 개시제의 경우 n-헥산에 용해하여 추출장치(시그마알드리치사의 64824, 64825, 64826)이용 재결정화 하여 냉장 보관 하였다. 나머지 중합 첨가제는 시그마알드리치사에서 고순도 시약을 사용 하였다.

[0078] 3. 중합 단계

[0079] 수계, 비수(식물성 오일)계에서 중합체의 회수 또는 세척 과정 없이 매질을 직접으로 분산 하기 위해 O/W, W/O, W/O/W, O/W/W 형태의 유화, 현탁 중합하기 위해 자동화 고속 반응기(IKA PREMIX Reactor)세트를 이용 컴퓨터에 의해 중합 과정을 하였다. 중합 과정은 5가지의 다른 상태를 가지는 정밀 중합 반응이 리빙 이온 중합(원자전이 이동중합(ATRP), 역불규칙세크먼트부가중합(RAFT), 산화금속질소중합(NMO))법들을 사용하였다. 2Kg을 가지는 중합체를 얻기 위한 절차 다음과 같다.

[0080] **중합 예 1**

[0081] 본 발명의 상세한 방법인 수계 오일 인 워터(O/W)형태의 멀티 상을 가지는 유체를 중합 제조하기 위하여 단량체인 스티렌(2.5중량%), 아크릴로니트릴(0.5중량%), 메틸메타아크릴레이트(1중량%), 테트라 에틸 오르토실리케이트(TEOS)(100ppb), 하이드록시에틸메타아크릴레이트(8중량%), 아크릴릭산(4중량%) 등으로 구성된 단량체를 혼합한 후 미리 준비하고 5℃ 고순도 질소와 고순도 아르곤이 가스제거 하는 가운데 연속계, 불연속계 용매로 초 순수 (80중량%) 중합 전체 를 반응기에 넣고 바스프사 Pluornic L-31(PEO/PPO) 반응형 고분자 계면 활성제(0.65중량%)와 라우릴황산나트륨(0.35중량%) 반응형 음이온 계면활성제를 반응기에 투입한 후 30분간 가스제거을 유지하면서 유화제인 1,2-프로필렌 글리콜(10중량%)을 투입한다. 유화제가 투입 된 후 반응기의 온도를 65로 30분간 상승 시킨 후 미리 혼합된 단량체와 함께 반응기 온도가 65에 안정화가 되면 (디2,2-아조비스(2-메틸프로피온) 디하이드로디클로라이드: V-50(0.05중량%), 비닐아세테이트(0.1중량%) 벤조닐 퍼옥사이드(0.025중량%)등의 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드(0.025중량%), 디메틸 설폭사이드(2.7249999중량%)를 첨가하고 320분동안 반응기의 임필러 속도를 8000rpm으로 유지한다. 중합된 유체의 유화액은 120분간 서서히 냉각 하여 중합을 종료한다.

[0082] **중합 예 2**

[0083] 본 발명의 다른 실시 형태에 따르면, W/O 형태의 멀티 상을 갖는 유체를 중합 제조하기 위하여 단량체인 스티렌(2.5중량%), 아크릴로니트릴(0.5중량%), 메틸메타아크릴레이트(1중량%), 폴리다이메틸실록세인(PDMS)(100ppb), 하이드록시에틸메타아크릴레이트(8중량%), 메타아크릴릭산(4중량%) 등으로 구성된 단량체를 혼합 한 후 미리 준비하고 5℃ 반응기 온도를 유지하고 고순도 질소와 고순도 아르곤이 가스 가스제거 하는 가운데 연속계, 불연속계 용매로 콩기름을 중합 전체 80중량%로 반응기에 넣고 바스프사 플루오닉 L-10R5(PEO/PPO) 반응형 고분자 계면 활성제(0.65중량%)와 포소듐 비스(2-에틸헥실)(디,모노)설포닉썩시네이트 (0.35중량%) 반응형 음이온 계면활성제를 반응기에 투입한 후 30분간 가스제거을 유지 하면서 유화제인 글리세롤(10중량%)을 투입한다. 유화제가 투입 된 후 반응기의 온도를 65℃로 30분간 상승 시킨 후 미리 혼합된 단량체와 함께 반응기 온도가 65℃에서 안정화가 되면 (디2,2-아조비스(2-메틸프로피온)디하이드로디클로라이드: V-50(0.05중량%), 비닐아세테이트(0.1중량%) 2,2,-아조비스부틸니트릴(0.025중량%)등과 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드(0.025중량%), n-프로판 알콜(2.7499999중량%)를 첨가하고 320분동안 반응기의 임필러 속도를 8000rpm으로 유지한다. 중합된 유체의 유화액은 120분간 서서히 냉각 하여 중합을 종료한다.

[0084] **중합 예 3**

[0085] 본 발명의 다른 실시 형태에 따르면, 중합된 O/W 형태의 멀티 상을 갖는 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 중합 제조된 가역상(Reverse phase)을 멀티 상인 W/O/W과 중합을 하기 위하여 중합 예2 방법을 수행 후 최종 완료된 중합 액은 연속해서 중합 예1의 방법을 시도하고 단계도 동일 방법을 하였다. 또한, 각 수행 단계 별 투입량은 각 수행 단계 투입량의 1/2량 이다.

[0086] **중합 예 4**

[0087] 또 다른 적절한 본 발명의 실시 형태에 따르면, 수계의 서브나노 서스펜션 형태의 유체를 중합하기 위하여 단량체인 스티렌(2.5중량%), 아크릴로니트릴(0.5중량%), 메틸메타아크릴레이트(1중량%), TEOS(100ppb), 하이드록시에틸메타아크릴레이트(8중량%), 아크릴릭산(4중량%) 등으로 구성된 단량체를 혼합 한 후 미리 준비하고 5℃ 로 고순도 질소와 고순도 아르곤이 가스제거 하는 가운데 용매로 초 순수 (80중량%) 중합 전체 비율에 공용매인 디메틸 설포옥시드(2.6749999중량%)와 빈 용매인 티오바르비툴산(TBA)(0.025중량%)를 반응기에 넣고 30분간 가스제거을 유지 하면서 반응기의 온도를 65℃로 30분간 상승 시키는 과정에서 혼합된 단량체와 함께 반응기 온도가 65℃에서 안정화가 되면 (디2,2-아조비스(2메틸프로피온)디하이드로디클로라이드: V-50(0.05중량%), 비닐아세테이트(0.1중량%) 벤조닐 퍼오사이드(0.025중량%)등과 2,4,6-트리메틸벤조닐디페닐포스핀 옥사이드(0.025중량%)를 함께 첨가하고 160 분동안 반응기의 임필러 속도를 8000rpm으로 유지한다. 중합된 유체의 유화액은 80분간 서서히 냉각 하여 중합을 종료한다.

[0088] **중합 예 5**

[0089] 또 다른 적절한 본 발명의 다섯 번째 실시 형태에 따르면, 중합 예4의 수계의 서브나노 서스펜션 형태의 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체를 중합된 중합 액에 선택적 재료인 합성된 안료, 염료, 천연색소, 식용색소 ,인광물질, 발광물질, 유기물, 무기물, 유-무기 하이브리드 물질 중 승화성 염료(C. I. disperse blue 60)를 선택하여 전체 중합 투입비의 1/4 한 후 중합 예2를 중합 방법을 수행하고 중합 예1을 중합 방법을 수행하여 중합 제조하였다. 중합 예3과 동일 방법과 투입량은 각 수행 단계 투입량의 1/3량 이며 중합 예5의 전체 중합 투입비는 3/4 이다.

[0090] 5가지의 각기 중합이 실온까지 냉각 되면 중합 종결제로 SFS : TBHP의 조합을 사용하거나 HPO: 아스코르빈산 조합을 사용하여 중합을 완전 종료한다. SFS : TBHP, HPO: 아스코르빈산의 조합비는 1:1 이며 중합 혼합액의 전체 중합비 대비 0.05 내지 0.1중량%로 중합 액에 더 투입 하여 중합 반응을 종결한다.

[0091] 최종된 반응 중합 액의 유체의 입자는 평균 1 내지 2nm의 균일한 크기 이며 분산 지수는 1.00 내지1.01의 분산된 3차원 입자 형태를 띄며 GPC 측정에 의한 평균 중량 분자량은 150,000을 가지고 분자량 범위는 120,000 내지 200,000을 가진다.

[0092] **4. 물성 조정 단계**

[0093] 본 발명에서 최종적인 물성적인 영향을 미치는 단계 중 세 번째 중요한 단계 절차이다. 중합단계에서 중합된 중합 액은 최종 pH가 1.0 ~ 5.0인 강산성이기 때문에 특성을 알아보기 위하여 pH를 조정하여 정적점도(Static Viscosity), 동적 점탄성의 복잡성(Dynamic Viscoelastic complexity) 조정한다. 또한, 초 극 미세화 된 고분자량 유기/무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 입자 간의 수소 결합 또는 산성 분위기하 자체적인 응집의 요소를 제거하기 위하여 소듐 포스페이트나 포타슘 포스페이트 등의 화합물을 단독으로 초순 수에 0.1~1N 용해하여 사용하거나 두 가지를 혼합하여 초순 수에 0.1~1N 용해 사용 할 수도 있다. pH의 미세 조정은 붕산, 시트르산 등의 무기산 이나 유기 카르보닐 또는 카르복시산을 사용하며 무수물로 주로 사용된다. pH의 미세 조정에 사용되는 산 무수물은 pH 조절액으로 혼용이 가능하다. 단, pH 범위가 8.2 ~ 10.2에서 미세조정을 하고 산 무수물의 pH 조절액에 사용되는 범위는 소듐 포스페이트나 포타슘 포스페이트 대비하여 5 ~ 10 (v/v %) 내에서 사용이 가능하다.

[0094] **5. 선택적 재료와 혼합 단계**

[0095] 선택적 재료의 혼합 단계는 본 발명 출원 외에 등록, 출원, 공개된 출원특허의 분산원액 제조 방법과 동일하다.

[0096] 중합 단계에서 제조된 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체와 아래와 같은 조성비의 중합된 유체의 특성을 보기 위하여 아래의 6가지 선택적 요소 재료와 혼합 용액을 각 1Kg씩 제조한 예를 포함 한다.

[0097] **제조 예 1**

[0098] 승화성 전사 염료(C. I. disperse blue 359): 250g

[0099] O/W형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0100] 서스펜션 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체: 125g

[0101] 초순수: 발란스를 맞춤.

[0102] **제조 예 2**

[0103] 안료(C. I. Pigment blue 15:3): 250g

[0104] W/O형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0105] 서스펜션 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체: 125g

[0106] 초순수: 발란스를 맞춤.

[0107] **제조 예 3**

[0108] 염료-안료 공중합 색소체(New Colorant: C. I. Driect blue 192, C. I. disperse blue 72 ,C. I. Pigment blue 15:3): 250g

[0109] W/O/W형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0110] 서스펜션 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체: 125g

[0111] 초순수: 발란스를 맞춤.

[0112] **제조 예 4**

[0113] 은: 250g

[0114] W/O/W형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0115] 서스펜션 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체: 125g

[0116] 초순수: 발란스를 맞춤.

[0117] **제조 예 5**

[0118] PEDOT/pss: 250g

[0119] W/O/W형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0120] 서스펜션 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체: 125g

[0121] 초순수: 발란스를 맞춤.

[0122] **제조 예 6**

[0123] 3D 그래핀: 250g

[0124] O/W형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0125] W/O/W형 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체 : 125g

[0126] 서스펜션 고분자량 유-무기 하이브리드 폴리머 초임계 유체: 125g

[0127] 초순수: 발란스를 맞춤.

[0128] 혼합 단계는 14 내지 24시간 동안에서 실온 10℃에서 에어프로덕트사의 99.99%의 질소 하 가스제거와 함께 제조된다.

[0129] **6. 상온 상압 하 균질화 분산 단계**

[0130] 균질화기인 IKA UD-200를 사용하여 혼합 단계에서 혼합된 5가지를 각기 에어프로덕트사의 99.99%의 아르곤하 가스제거과 함께 26,000rpm으로 고속 교반 제조된다.

[0131] **7. 밀링 재 배열 분산 단계**

[0132] 선택적 재료의 밀링 재 배열 분산 단계는 본 발명 출원 외에 등록, 출원, 공개된 출원특허의 분산 마스터 원액 제조 방법과 동일하다.

[0133] 밀링기계 내에 0.03 내지 0.1 mm의 지르코늄-실리카바이드-하프니움비드(bead)를 넣어 2000 내지 16000RPM의 속도로 회전시켜 상기 색소체 및 고분자 균일하게 분산되도록 한다(밀링시간90 min / 1Kg). 이와 같은 밀링공정을 통하여 단분산 분포를 가진 분산 마스터원액을 제조된다. 본 공정에서 비드는 밀링기의 챔버 전체부피에 대하여 60 내지 90 %정도로 투입되는 것이 바람직하다. 밀링작업을 위하여 상업적으로 구입 가능한 나노인테크(Nano in-Tech)사의 수퍼나노밀(Super Nano mill) 등과 같은 실험용 습식 분쇄 장비에 지르코늄-실리콘 카바이드-하프니움비드(Beads)를 이용해서 초고속 밀링하는 구조를 가진 기계를 사용할 수 있다.

[0134] 최종 완료된 각 마스터 원액의 입자의 평균 0.7내지1nm의 균일한 크기 이며 분산 지수는 1.00 내지1.03의 매우 단 분산된 3차원 타원 입자 형태를 띄며 GPC 측정에 의한 평균 중량 분자량은 180,000을 가지며 분자량 범위는 150,000 내지 230,000을 가진다.

[0135] **8. 렛다운 단계**

[0136] 이전 단계에서 제조된 마스터 분산 원액을 IKA Inline T-65에서 혼합하여 제조하였고, 아래와 같은 조성비로 희석하였다.

[0137] 아래의 선택적 요소 재료와 렛다운액 1.20 내지 1.5Kg 제조 예를 포함 한다.

[0138] **제조 예 7**

[0139] 마스터 승화 전사 염료 원액: 1000g

[0140] 초순수: 500g

[0141] **제조 예 8**

[0142] 마스터 안료 공중합 색소체 원액: 1000g

[0143] 초순수: 250g

[0144] **제조 예 9**

[0145] 마스터 염료-안료 공중합 색소체 원액: 1000g

[0146] 초순수: 250g

[0147] **제조 예 10**

[0148] 마스터 은 원액: 1000g

[0149] 초순수: 200g

[0150] **제조 예 11**

[0151] 마스터 PEDOT/pss 원액: 1000g

[0152] 초순수: 500g

[0153] **제조 예 12**

[0154] 마스터 3D 그래핀 원액: 1000g

[0155] 초순수: 500g

[0156] 최종 완료된 각 렛다운 액의 입자의 평균 1 내지 5nm의 균일한 크기 이며 분산 지수는 1.00 내지 1.005의 분산된 3차원 타원 입자 형태를 띄며 점도는 50 내지 150 cPs, pH는 8.6 내지 9.6이다.

[0157] **9. 잉크 포뮬라 단계**

[0158] 이전 단계에서 제조된 렛다운 액을 IKA Eurostar 메카닉스티러를 이용 잉크로 제조하였다. 아래와 같은 조성비로 제조하였다.

[0159] 아래의 선택적 요소 재료와 잉크를 제조 예를 포함 한다.

[0160] **제조 예 13**

[0161] 렛다운 승화 전사 염료 액: 250g

[0162] 디에틸렌 글리콜: 50g

[0163] Glycerin: 80g

[0164] 초순수: 620g

[0165] **제조 예 14**

[0166] 렛다운 안료 액: 250g

[0167] 트리에틸렌 글리콜: 50g

[0168] Glycerin: 80g

[0169] 2-피놀리돈: 20g

[0170] 초순수: 600g

[0171] **제조 예 15**

[0172] 렛 염료-안료 공중합 색소체 액: 300g

[0173] 디에틸렌 글리콜 메트아크릴레이트: 100g

[0174] 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에터 메트아크릴레이트 용액: 80g

[0175] 하이드로시엑틸 메트아크릴레이트: 320g

[0176] 초순수: 300g

[0177] **제조 예 16**

[0178] 렛다운 은 액: 250g

[0179] 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에터 메트아크릴레이트 용액: 100g

[0180] 하이드로시엑틸 메트아크릴레이트: 320g

[0181] 초순수: 330g

[0182] **제조 예 17**

[0183] 렛다운 PEDOT/pss 액: 200g

[0184] 폴리에틸렌 옥시드 1중량% 이 포함된 수용액: 400g

[0185] 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에터 메트아크릴레이트 용액: 60g

[0186] 하이드로시엑틸 메트아크릴레이트: 240g

[0187] 초순수: 100g

[0188] **제조 예 18**

[0189] 렛다운 3D 그래핀 액: 200g

[0190] 폴리에틸렌 옥시드 1중량% 이 포함된 수용액: 400g

[0191] 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에터 메트아크릴레이트 용액: 60g

[0192] 하이드로시엑틸 메트아크릴레이트: 240g

[0193] 초순수: 100g

[0194] **제조 예 19**

[0195] 중합 예5 액: 100g

[0196] 디에틸렌 글리콜: 50g

[0197] 글리세린: 80g

[0198] Hosta copy Chage N4P M101 (Clariant GmBH): 30g

[0199] 초순수: 840g

[0200] **제조 예 20**

[0201] 중합 예5 액: 100g

[0202] 폴리에틸렌 옥시드 1중량% 이 포함된 수용액: 400g

[0203] 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에터 메트아크릴레이트 용액: 60g

[0204] 하이드로시엑틸 메트아크릴레이트: 240g

[0205] Hosta copy Chage N4P (Clariant GmBH): 30g

[0206] 초순수: 270g

[0207] **10. 잉크 여과 단계**

[0208] 본 발명의 제조된 잉크 구성물은 여과공정에 의해 제조 공정 과정에서 발생되거나 또는 혼합된 불순물을 제거하고 그리고 일정 수준 이상의 크기를 가지는 입자를 걸러낸다. 여과 공정은 밀리포아사 또는 그라핀 엘트릭사의 제품을 이용 한외여과(3이하), 정밀여과(500이하), 선택적 초 정밀 여과(100이하)에 의하여 행하여지며 감압(1 ATM) 진공 펌프에 의해 여과 된다. 그리고 여과 공정을 통하여 잉크 구성물은 전체적으로 균일 하며 안정된 입자 크기를 가지게 된다.

[0209] **11. 프린팅**

[0210] 프린팅 방법은 스크린 프린팅, 플렉소 프린팅, 나노임플린트, LIFT, LCVD, CVD, PECVD, TFT-CVD, DOD 잉크젯, 연속적인 잉크젯, 스핀코팅, 일렉트로 토너, 리퀴드 일렉트로 토너등 현존 프린팅 방법과 잉크 경화를 위한 소스인 열 , 방사선, 극자외선, 자외선, 가시광선, 적외선, 마이크로파, 라디오파를 사용 가능하고 잉크 경화 소스의 광원 형태는 코일, 플랫, 램프, LED, 레이져등의 광원 형태를 다양하게 사용이 가능하게 적용 할 수 있다.

[0211] **실시 예 1**

[0212] 제조 예13은 표면장력 35 dyne/cm^2; 점도 2.8 cPs; 및 pH 8.7이 되었다. Epson사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard Designer jet z2100, Canon사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 30m 출력하였다.

[0213] **실시 예 2**

[0214] 제조 예14는 표면장력 32 dyne/cm^2; 점도 2.5 cPs; 및 pH 8.3이 되었다. Epson사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard Designer jet z2100, Canon사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 30m 출력하였다.

[0215] **실시 예 3**

[0216] 제조 예15는 표면장력 30 dyne/cm^2; 점도 2.4 cPs; 및 pH 8.8이 되었다. Epson사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard사 Designer jet z2100, Canon사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 30m 출력하였다.

[0217] **실시 예 4**

[0218] 제조 예16은 표면장력 30 dyne/cm^2; 점도 2.4 cPs; 및 pH 8.8이 되었다. Epson사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard사 Designer jet z2100, Canon사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 10m 출력하였다.

[0219] **실시 예 5**

[0220] 제조 예17은 표면장력 28 dyne/cm^2; 점도 2.4 cPs; 및 pH 7.8이 되었다. Epson사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard사 Designer jet z2100, Canon사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 10m 출력하였다.

[0221] **실시 예 6**

[0222] 제조 예18은 표면장력 26 dyne/cm; 점도 2.73 cPs; 및 pH 8.8이 되었다. Epson사의 Stylus Pro 9400, Hewlett Packard사 Designer jet z2100, Canon사의 Canon IPF 700 등의 출력장비에서 10m 출력하였다.

[0223] **실시 예 7**

[0224] 제조 예19은 표면장력 27 dyne/cm^2; 점도 2.73 cPs; 및 pH 8.8이 되었다. Epson사의 SureLab D3000, Hewlett Packard사의 Indigo digitalpress 3550 출력장비에서 A4 1000매를 여백 없이 출력하였다.

[0225] **실시 예 8**

[0226] 제조 예20은 표면장력 27 dyne/cm^2; 점도 2.73 cPs; 및 pH 8.8이 되었다. Epson사의 SureLab D3000, Hewlett Packard사의 Indigo digitalpress 3550 출력장비에서 A4 1000매를 여백 없이 출력하였다.

[0227] **비교예 1**

[0228] 증류수 750 g에 스티렌/아크릴레이트 폴리머 50g, C.I. 디rect Blue 190, 250g을 넣어 용액를 비드 밀링기에 투입하여 약 8시간 동안 밀링을 하여 약 70nm의 평균 입자 크기를 가지는 반응형 염료 분산 원액을 제조하였다. 얻어진 블루 분산 원액에 아래와 같은 반응성 화학 물질을 투입하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[0229] 반응성 염료 분산 원액 16 중량% 내지 20 중량%;

[0230] 에틸렌글리콜 16 중량% 내지 20 중량%;

[0231] DMSO 2중량%;및

[0232] 증류수 46 중량% 내지 54중량%;

[0233] 제조된 반응성 염료 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon 사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 약간의 노즐이 빠짐이 발생하였고, 경화 과정 후에 수세 공정에서 실시 예 1,7,8 항 보다 색 재현(국제조명학회 CIE Lab 1976기준) 이나 내구성이 매우 떨어졌다.

[0234] **비교예 2**

[0235] 증류수 750 g에 나프탈렌 공중합체 50g, C.I. 디sperse Blue 60, 를 각기 250g을 넣어 각기 충분히 교반 시켰다. 제조된 분산 용액를 비드 밀링기에 투입하여 약 8시간 동안 밀링을 하여 약 100nm의 평균 입자 크기를 가지는 블루 분산 원액을 제조하였다. 얻어진 CDP형 분산 승화 염료 분산 원액에 아래와 같은 반응성 화학 물질을 투입하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[0236] CDP형 분산 승화 염료 분산 원액 18 중량% 내지 20 중량%;

[0237] 디에틸렌글리콜 18중량% 내지 20 중량%;

[0238] DMSO 2중량%;

[0239] NaOH 4 중량%; 및

[0240] 증류수 50 중량%

[0241] 제조된 전사 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 약간의 노즐이 빠짐은 없었고, 경화 과정 중 유해물질은 배출은 아니나 소량의 메탄가스의 발생으로 피 인쇄체의 황변 및 실내 공간의 공기 오염도를 증가 시켰다. 후에 수세 공정에서 실시 예 1,7,8항 보다 색 재현은 비슷하였으나 내구성 테스트에서 기준보다 많이 떨어 졌다.

[0242] **비교예 3**

[0243] 증류수 600g에 스티렌/아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트 폴리머와 Airproduct surfynol-CT 171, BYK 디sper-180, Degussa tego-750, 760을 50 중량% 200g, C.I. Pigment Blue 15:3 250g을 넣어 충분히 교반 시켰다. 제조된 분산 용액를 비드 밀링기에 투입하여 약 8시간 동안 밀링을 하여 약 50nm의 평균 입자 크기를 가지는 안료 분산 원액을 제조하였다. 얻어진 안료 분산 원액에 아래와 같은 반응성 화학 물질을 투입하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[0244] 안료 분산 원액 24 중량%;

[0245] 디에틸렌글리콜 10중량%;

[0246] 디프로필렌글리콜 20 중량%;

[0247] 글리세롤 6중량%;및

[0248] 증류수 50 중량%

[0249] 제조된 전사 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 약간의 노즐이 빠짐은 없었고, 경화 과정 중 유해물질은 배출은 아니나 소량의 메탄가스의 발생으로 피 인쇄체의 황변 및 실내 공간의 공기 오염도를 증가시켰다. 후에 수세 공정에서 실시 예 2항 보다 색 재현, 내마찰성 에서 기준보다 많이 떨어 졌다.

[0250] **비교예 4**

[0251] C.I. Pigment Blue 15:3 250g을 넣어 충분히 교반 시켰다. 약 50nm의 평균 입자 크기를 가지는 분산 원액을 제조하였다. 얻어진 안료 분산 원액에 아래와 같은 반응 화학 물질을 투입하여 석유계 희석 자외선 경화 잉크 조성물을 제조하였다.

[0252] 안료 분산 원액 12 중량%;

[0253] 아릴글리콜 50중량%;

[0254] 덴드리머 7 5중량%;

[0255] Irgacure 819 5중량%;및

[0256] N-비닐플로우덴 28 중량%

[0257] 제조된 석유계 희석 자외선 경화 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 약간의 노즐이 빠짐은 없었고, 경화 과정 중 유해물질은 배출은 아니나 소량의 메탄, 이산화탄소 가스의 발생으로 실내 공간의 공기 오염도를 증가 시켰다. 수세 공정에서 실시예 3과 비교하여 내세탁성, 내광성 테스트는 매우 좋았으나 색 재현이나 내마찰성이 좋지 않았다.

[0258] **비교 예 5**

[0259] Clevios GmBH의 수계 희석 전자 잉크젯 프린트용 전자 잉크 구성물을 비교하였다.

[0260] PEDOTpss 40 중량부

[0261] 에틸알콜:12중량부

[0262] DMSO 5 중량부

[0263] DMF: 2 중량부

[0264] Dynol604: 2 중량부

[0265] D. I. Water 발란스를 맞춤.

[0266] 제조된 석유계 희석 전자 잉크젯 프린트용 전자 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 일반 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌 필름 위에 출력하여 약간의 노즐이 빠짐은 있었고, 잉크의 번짐 현상도 일어 났으며, 잉크 헤드의 잉크 서포트 부분의 EVA 부직포를 용해 하였으며 유해물질은 배출은 아니나 잉크 내부의산 발생으로 인한 잉크젯 헤드 손상을 증가 시켰다. 실시 예5과 동일한 경화과정을 거친 후에 품질 테스트 과정에서 습기에 대한 저항 변화율 또한 심각한 수준 이였다.

[0267] **비교 예 6**

[0268] Alfa Aesaer의 석유계 희석 전자 잉크젯 프린트용 전자 잉크 구성물을 비교하였다.

[0269] silver solution 40 중량부

[0270] 메틸메트아크릴레이트 10 중량부

[0271] DMF: 5 중량부

[0272] Dynol604 2 중량부

[0273] 시렌 발란스를 맞춤.

[0274] 제조된 석유계 희석 전자 잉크젯 프린트용 전자 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 일반 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌 필름 위에 출력하여 약간의 노즐이 빠짐은 있었고, 잉크의 번짐 현상도 일어 났으며, 잉크 헤드의 잉크 서포트 부분의 EVA 부직포를 시l렌에 의해 용해 하였으며 유해물질은 배출은 아니나 실시예4. 과 동일한 경화과정을 거친 후에 품질 테스트 과정에서 은의산화에 대한 면 저항 변화율이 많았다.

[0275] **비교 예 7**

[0276] Dow Chemicals의 석유계 희석 전자 잉크젯 프린트용 전자 잉크 구성물을 비교하였다.

[0277] ITO isoprophly alcohol in 30중량% solution: 40 중량부

[0278] Methyl Methacrylate: 10 중량부

[0279] DMF: 5 중량부

[0280] Dynol604 2 중량부

[0281] DMSO 발란스를 맞춤.

[0282] 제조된 석유계 희석 전자 잉크젯 프린트용 전자 잉크에 대하여 Epson 사의 Stylus Pro 7900, Hewlett Packard Designer jet z3200, Canon사의 Canon IPF 8000 등의 출력장비에서 출력시험을 하였다. 시험 과정에서 일반 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌 필름 위에 출력하여 약간의 노즐이 빠짐은 없었고, 잉크의 번짐 현상이 일어났으며, 잉크 헤드의 잉크 유해물질은 배출은 아니나 실시예4, 5, 6 과 동일한 경화과정을 거친 후에 품질 테스트 과정에서 굴곡이나 비틀림에 대한 3D 저항 변화율이 많았다.

[0283] 본 발명은 실시 예를 제시하여 상세하게 설명이 되었다. 제시된 실시 예는 예시적인 것으로 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 아니하고 제시된 실시 예에 대한 다양한 변형 및 수정 발명을 만들 수 있을 것이다. 본 발명은 이러한 변형 및 수정 발명에 의하여 제한되지 아니하며 다만 아래에 첨부된 청구범위에 의하여 제한이 된다.

산업상 이용가능성

[0284] 본 발명의 프린트 잉크 조성물의 제조방법은 산업상 이용가능 한 것이다.

도면

도면1

