



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 11/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년08월22일 10-0751165 2007년08월14일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2001-0017706 2001년04월03일 2006년03월27일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0095281 2001년11월03일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	09/543,382	2000년04월05일	미국(US)
(73) 특허권자	휴렛-팩카드 캄파니 미합중국 캘리포니아주 (우편번호 94304) 팔로 알토 하노버 스트리트 3000		
(72) 발명자	세이더리차드에이 미국캘리포니아주92117샌디에고시옥스애비뉴3853		
	브윈스마폴제이 미국캘리포니아주92129샌디에고파토스레인12565		
	채터지아미야케이 미국캘리포니아주92128샌디에고오크뷰웨이12241		
	듀목스하워드에이 미국캘리포니아주92127샌디에고카랜자드라이브17184		
	기어매튜디 미국캘리포니아주92129샌디에고세고비아코트15240		
	라썸노아씨 미국캘리포니아주92107샌디에고산타크루즈4957		
(74) 대리인	김창세 장성구		

(56) 선행기술조사문헌 JP57036170 A	KR1020010015481 A
-------------------------------	-------------------

심사관 : 김봉기

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 잉크젯 펜에서 코게이션을 방지하고 레지스터 수명을 연장시키는 잉크젯 잉크

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 착색제, 및 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 포함하는 수성 비이클을 포함하는 잉크 조성물; 및 이를 사용하는 인쇄방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 착색제; 및 수성 비이클을 포함하는 잉크젯 잉크 조성물에 있어서,

상기 비이클이, 상기 잉크 조성물이 잉크젯 펜에 사용되는 경우, 잉크젯 펜의 레지스터 표면의 외층에 보호성 박층을 형성하기에 충분한 양인 잉크 조성물의 0.1 내지 3중량%의 양으로 포스페이트 에스테르를 포함하는 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 하나 이상 포함하고, 여기서 상기 외층이 티탄, 지르코늄, hafnium, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 내화성 금속 또는 귀금속을 포함하는, 코계이션을 감소시키고 잉크 젯 펜의 수명을 연장시키는 잉크젯 잉크 조성물.

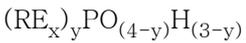
청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

포스페이트 에스테르가 하기 화학식의 화합물인 잉크젯 잉크 조성물.



상기 화학식에서,

R은 탄소수 8 이상의 분지된 탄화수소, 비분지 탄화수소 또는 과불소화 탄화수소이고;

E는 에틸옥시(-CH₂CH₂O-)기이며;

x는 0 이상의 정수이고

y는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

포스페이트 에스테르가 잉크 조성물의 0.2 내지 0.5중량%를 구성하는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

포스페이트 에스테르가 잉크 조성물의 0.5 내지 3중량%를 구성하는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

레지스터 표면의 외층에 피복되는 내화성 금속 또는 귀금속이 탄탈인 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

잉크젯 펜이 1 내지 10pℓ(picoliter)의 최소 소적 용적을 갖는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

잉크젯 펜이 3 내지 6pℓ의 최소 소적 용적을 갖는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

잉크젯 펜이 교체없이 50,000,000회 이상 분사될 수 있는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

잉크젯 펜이 교체없이 100,000,000회 이상 분사될 수 있는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 12.

제 10 항에 있어서,

잉크젯 펜 중의 잉크가 교체될 수 있는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 착색제가 염료 및 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

수성 비이클이 하나 이상의 킬레이트제를 추가로 포함하는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

하나 이상의 킬레이트제가 단순 금속 킬레이트제 및 오가노금속 킬레이트제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

단순 금속 킬레이트제가 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 디에틸렌테트라민펜타아세트산(PTPA), 트란스-1,2-디아미노사이클로헥산테트라아세트산(CDTA), (에틸렌디옥시)디에틸렌 디니트릴로테트라아세트산(EGTA), 말론산 및 살리실산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 17.

제 15 항에 있어서,

오가노금속 킬레이트제가 2,6-피리딘디카복실산, 1,2-피리딜아조-2-나프톨 및 피로카테콜 바이올렛으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 18.

제 15 항에 있어서,

하나 이상의 킬레이트제가 잉크 조성물의 0.1 내지 1중량%를 구성하는 잉크젯 잉크 조성물.

청구항 19.

하나 이상의 착색제; 및 수성 비이클을 포함하는 잉크 조성물을 배출시키는 단계를 포함하되, 상기 잉크 조성물에서, 비이클은, 상기 잉크 조성물이 잉크젯 펜에 사용되는 경우, 잉크젯 펜의 레지스터 표면의 외층에 보호성 박층을 형성하기에 충분한 양인 잉크 조성물의 0.1 내지 3중량%의 양으로 포스페이트 에스테르를 포함하는 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 하나 이상 포함하고, 상기 외층이 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 내화성 금속 또는 귀금속을 포함하는, 잉크젯 인쇄방법.

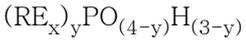
청구항 20.

삭제

청구항 21.

제 19 항에 있어서,

포스페이트 에스테르가 하기 화학식의 화합물인 잉크젯 인쇄방법.



상기 화학식에서,

R은 탄소수 8 이상의 분지된 탄화수소, 비분지 탄화수소 또는 과불소화 탄화수소이고;

E는 에틸옥시(-CH₂CH₂O-)기이며;

x는 0 이상의 정수이고

y는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 22.

삭제

청구항 23.

제 19 항에 있어서,

포스페이트 에스테르가 잉크 조성물의 0.2 내지 0.5중량%를 구성하는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 24.

제 19 항에 있어서,

포스페이트 에스테르가 잉크 조성물의 0.5 내지 3중량%를 구성하는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 25.

제 19 항에 있어서,

레지스터 표면의 외층에 피복되는 내화성 금속 또는 귀금속이 탄탈인 잉크젯 인쇄방법.

청구항 26.

제 19 항에 있어서,

잉크젯 펜이 1 내지 10 pℓ의 최소 소적 용적을 갖는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

잉크젯 펜이 3 내지 6pℓ의 최소 소적 용적을 갖는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 28.

제 19 항에 있어서,

잉크젯 펜이 교체없이 50,000,000회 이상 분사될 수 있는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서,

잉크젯 펜이 교체없이 100,000,000회 이상 분사될 수 있는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 30.

제 28 항에 있어서,

잉크젯 펜 중의 잉크가 교체될 수 있는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 31.

제 19 항에 있어서,

하나 이상의 착색제가 염료 및 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 32.

제 19 항에 있어서,

수성 비이클이 하나 이상의 킬레이트제를 추가로 포함하는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 33.

제 32 항에 있어서,

하나 이상의 킬레이트제가 단순 금속 킬레이트제 및 오가노금속 킬레이트제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 34.

제 33 항에 있어서,

단순 금속 킬레이트제가 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 디에틸렌테트라민펜타아세트산(PTPA), 트란스-1,2-디아미노사이클로헥산테트라아세트산(CDTA), (에틸렌디옥시)디에틸렌 디니트릴로테트라아세트산(EGTA), 말론산 및 살리실산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 35.

제 33 항에 있어서,

오가노금속 킬레이트제가 2,6-피리딘디카복실산, 1,2-피리딜아조-2-나프톨 및 피로카테콜 바이올렛으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 잉크젯 인쇄방법.

청구항 36.

제 32 항에 있어서,

하나 이상의 킬레이트제가 잉크 조성물의 0.1 내지 1중량%를 구성하는 잉크젯 인쇄방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 열 잉크젯 인쇄에 적합한 잉크 조성물, 보다 특히 잉크젯 펜에서 코게이션(kogation)을 방지하고 레지스터 수명을 연장시키는 잉크 조성물에 관한 것이다.

최근 들어 잉크젯 인쇄 시스템은 그 사용이 급격하게 증가하고 있다. 이러한 잉크젯 인쇄 시스템의 사용 증가로 인해 인쇄 해상력 및 총괄적인 인쇄 품질의 현저한 개선에 기여할 수 있으며, 이것은 관련 비용의 감소와도 결부되어 있다. 최근의 잉크젯 프린터는 불과 몇 년 전에 이용되던 대등한 제품보다 저렴한 비용으로 많은 상업용, 사무용 및 가정용으로 허용가능한 인쇄 품질을 제공하고 있다. 이러한 최근의 성공에도 불구하고, 소비자들에게 보다 저렴한 가격대의 인쇄 시스템을 제공하면서 잉크젯 인쇄 품질은 더욱 개선시키고자 하는 집중적인 연구 개발이 계속되고 있다.

잉크젯 이미지는 정확한 도트 패턴이 "인쇄헤드"로 알려져 있는 소적 생성 장치로부터 인쇄 매체 상으로 분사될 때 형성된다. 전형적인 잉크젯 인쇄헤드는 노즐판에 위치하고 잉크젯 인쇄헤드 기관에 부착된 정밀하게 형성된 노즐의 배열을 갖는다. 기관에는 하나 이상의 잉크 저장조에 연결되어 있는 유체 수송부를 통해 액체 잉크(용매에 용해되거나 분산되어 있는 착색제)를 수용하는 일련의 분사 챔버(firing chamber)가 설치되어 있다. 각 챔버는 노즐에 마주하여 위치한 "분사 레지스터"로 알려져 있는 박막 레지스터를 가져서 잉크는 분사 레지스터와 노즐 사이에서 수거될 수 있다. 특별하게는, 전형적으로 저항성 물질의 패드인 레지스터 요소의 크기는 각각 약 $35\ \mu\text{m} \times 35\ \mu\text{m}$ 이다. 인쇄헤드는 인쇄 카트리지, 즉 잉크젯 펜으로 지칭되는 외부 포장재에 의해 유지되고 보호된다.

특정한 레지스터 요소를 활성화할 때, 잉크의 소적은 노즐을 통해 종이, 투명박 등의 인쇄 매체를 향해 배출된다. 잉크 소적의 분사는 전형적으로 마이크로프로세서에 의해 제어되며, 그의 신호는 전기적 경로에 의해 레지스터 요소로 전달되어 문자 숫자식 및 다른 문자를 인쇄 매체 상에 형성시킨다.

전형적으로는 직경이 10 내지 40 μm 인 짧은 길이의 노즐은 잉크가 노즐을 막지 않는 것을 요구한다. 더구나, 상업적으로 실용화하기 위해 잉크 카트리지의 사용기간 내내 많은 분사 횟수에 견뎌야 하는 레지스터 요소의 반복된 분사는 레지스터 요소를 오염시키고 펜 성능을 손상시킬 수 있다. 이와 같은 레지스터 요소 상에 잔류물이 축적되는 것은 열 잉크젯 프린터의 경우에만 국한된 것이고, 이러한 현상을 코게이션이라 일컬으며 레지스터 표면 상의 잔류물[코가(koga)] 축적량으로서 정의된다.

코게이션 문제와는 별도로 열 잉크젯 레지스터는 캐비테이션(cavitation), 오염 및 다른 많은 원인에 의해 불활성화 층이 손상되기 쉽다. 이러한 불활성화 층의 손상은 레지스터 표면에 극히 미세한 구멍을 생성하여 레지스터의 수명을 현저히 단축시키게 된다.

소비자의 요구 및 경제성의 관점에서 보다 작은 소적 용적, 칼라-레이저형 잉크 성능 및 "영구적인" 인쇄 헤드를 필요로 한다. 소적 용적이 작을수록 보다 탁월한 공간 및 채도 해상력을 제공한다. 또한, 소적 용적이 작다는 것은 각각의 레지스터가 같은 양의 잉크로 페이지 조판으로 전달하기 위해서는 아주 많은 횟수로 분사하여야 함을 의미한다. 레지스터에 요구되는 분사 횟수를 많게 하는 경우 더 많은 불활성화 층 손상이 초래된다.

이와 같이 코게이션 및 불활성화 층 손상에 대한 압력이 증가함에도 불구하고, 교체가능한 잉크 공급원, 제한되지는 않으나 예를 들어 호스에 의해 펜에 연결되는 오프-축(off-axis) 잉크 저장조, 및 인쇄 헤드로 스냅핑(snapping)시키는 잉크 저장조를 갖는 펜을 사용하여 인쇄 헤드의 수명을 연장시키는 경향이 있다. 레지스터의 수명 연장으로 인쇄 헤드의 교체 필요성이 줄게 되어 비용을 절약할 수 있고 소비자의 서비스 요구를 감소시킬 수 있다. 미래형 제품으로서 채택될 수 있는 고속이고 높은 처리용량을 갖는 사진복사형 제품의 경우 잉크 사용량을 크게 증가시키게 되고 인쇄 헤드의 수명 문제에 대한 추가의 요구에 직면하게 된다. 펜 대 종이의 상대 속도를 빠르게 하면 고 처리용량의 제품은 코게이션 유도 소적 속도 변화에 보다 민감해진다.

옥시 음이온, 특히 포스페이트가 코게이션을 감소시킨다는 것은 선행 기술에 개시되어 있다. 이러한 메카니즘은 염료 및/또는 분해 생성물이 흡착되는 것을 없애거나 감소시키는 첨가제에 의한 것이다. 추가로, 코게이션 제어 목적으로 개시된 포스페이트 에스테르는 단쇄 포스페이트 에스테르, 본 발명에서와 같은 장쇄가 아닌 표면 활성 포스페이트 에스테르가 있다. 또한, 코게이션을 감소시킬 목적으로 유기산 설포네이트, 예를 들어 나트륨 메탄 설포네이트 및 담즙 염(나트륨 초콜레이트) 첨가제가 사용될 수 있다. 이와 다르게 개시된 코게이션을 억제할 수 있는 방법은 예를 들어 잉크젯 잉크 조성물 중의 양이온을 착물화시키는 거대 환식 폴리에테르 사용법; 잉크 포말로부터 포스페이트 대전 방지 물질을 제거하는 이소프로판올/수 세정법; 및 잉크젯 펜의 채널에 압력을 가하거나 레지스터를 건식 분사하는 것과 같은 다양한 기계적 수단에 의해 코가를 제거하는 방법이 있다. 최근에 잉크젯 분사 헤드의 표면에 외부 이물질이 침착되는 것을 감소시키기 위해서 잉크젯 잉크 중의 피티산을 사용하는 것이 개시되어 있다.

잉크젯 잉크 중의 포스페이트 에스테르의 사용 또한 개시되어 있다. 그러나, 이러한 선행 기술은 계면활성제 효과, 이를테면 수 견뢰도의 개선을 목적으로 한 포스페이트 에스테르의 일반적인 유용성을 나타내는 것에 불과하고 코게이션 또는 불활성화 층 손상 문제에 대한 해결책으로서 포스페이트 에스테르의 사용을 제안하고 있지는 않는다.

잉크젯 잉크 중의 크러스팅(crusting)/캡핑 분해(decapping)(즉, 펜 노즐에서 또는 잉크의 공기 노출시 펜 바로 바깥쪽에서 일어나는 잉크 침전물의 형성) 문제를 개선시키기 위해 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)를 사용하여 칼슘을 포착하는 기술 또한 개시되어 있다. 또한, 상기 EDTA 100ppm을 사용하면 레지스터 피막을 침식시키는 것으로 밝혀졌으나, EDTA를 미량 사용하면 다량의 코가가 레지스터 피막에 부착되는 것을 방지하는데 긍정적인 효과를 갖는 것으로 평가된 바 있고, 따라서 레지스터 표면을 평활 상태로 유지시킬 수 있다.

코게이션을 방지하기 위해 잉크젯 잉크 조성물에 니트레이트 및 포스페이트 이온을 사용하여 왔다. 현재 시판 중인 잉크젯 펜에 있어서, 상기 두가지 용액은 극히 적은 이점과 상당히 많은 단점을 갖는 것으로 입증되었다. 니트레이트 및 포스페이트 이온은 인체 및 환경에 대한 잠재적인 위협 요소로 작용하고 포스페이트 이온은 잉크젯 펜에서 레지스터의 탄탈 표면을 부식시키는 단점이 있는 것으로 밝혀졌다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

잉크젯 펜에서 일부 코게이션 및/또는 불활성화 층 손상 억제 방법이 공지되어 있으나, 이들 방법은 모두 그 효과에 있어 일정한 한계를 지니며, 경제적인 측면에서도 적당하지 않거나 긴 레지스터 수명을 요구하는 펜에 대해서도 바람직하지 않은 악영향을 주는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 잉크젯 레지스터에서의 코게이션 및 불활성화 층 손상 문제를 효과적으로 다룰 수 있는 방법이 요구되고 있다.

발명의 구성

본 발명은 하나 이상의 착색제; 및 수성 비이클을 포함하는 잉크젯 잉크 조성물에 관한 것으로, 상기 비이클은, 조성물이 잉크젯 펜에 사용되는 경우, 잉크젯 펜의 레지스터 표면의 외층에 보호성 박층을 형성하기에 충분한 양의 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 포함하고, 상기 외층은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 내화성 금속 또는 귀금속을 포함한다.

본 발명은 하나 이상의 착색제; 및 수성 비이클을 포함하는 잉크[여기서, 비이클은, 조성물이 잉크젯 펜에 사용되는 경우, 잉크젯 펜의 레지스터 표면의 외층에 보호성 박층을 형성하기에 충분한 양의 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 포함하고, 상기 외층은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 내화성 금속 또는 귀금속을 포함한다]를 배출시키는 단계를 포함하는 잉크젯 인쇄방법에 관한 것이다.

본 발명은 미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재 휴렛-팩커드 캄파니(Hewlett-Packard Company; Palo Alto, California)에서 제조되는 HP 데스크젯(상표명) 프린터와 같은 상업적으로 시판되는 잉크젯 프린터를 이용하여 잉크젯 이미지를 인쇄하기 위한 잉크젯 잉크에 관한 것이다. 본 발명의 잉크는 광범위한 인쇄 매체, 특히 사무용 및 가정용 컴퓨터에 통상적으로 사용되는 평면 백색 8 1/2 × 11", 20 lb 중량의 인쇄 용지에 거의 유착되지 않고, 수건되도가 탁월하며, 건조 시간이 단축되며 거의 사진에 흡사한 이미지의 생성을 가능하게 한다.

상기 배경 기술란에서 논의한 바와 같이, 니트레이트 및 포스페이트 이온을 동반하는 음화 효과를 갖지 않는 잉크젯 레지스터상의 코게이션을 감소시키기 위해서는 무엇인가가 필요하다. 본 출원인은 잉크젯 잉크중의 포스페이트 에스테르가 잉크젯 레지스터의 탄탈층상에 유익한 미세표면을 생성시킨다는 사실을 밝혀냈다. 이 미세표면은 코게이션을 방지할 뿐만 아니라 레지스터 표면상의 피팅 및 에칭을 감소시켜 레지스터의 불활성화층 손상을 방지하는 효과를 갖는다. 코게이션을 방지할 뿐만 아니라 에칭 및 피팅으로부터 레지스터 표면을 보호하는 방법의 조합은, 특히 포스페이트, 니트레이트 이온을 사용하는 경우 및 이들 이온을 전혀 사용하지 않는 경우와 비교하여 레지스터의 조기 수명 단축에 대한 저항력을 개선시키는 전체적인 효과를 증진시킨다. 포스페이트 에스테르와 킬레이트제의 조합은 펜중에 포스페이트 에스테르 계면활성제와 유리 금속 이온의 침전물이 형성되는 것을 방지하고 착색제와 유리 금속의 침전을 방지하여 보다 큰 코게이션 방지력을 제공한다.

포스페이트 에스테르 단독 또는 이와 킬레이트제를 조합하여 사용함으로써 최적의 코게이션 저항력을 제공하고, 지금까지 통상의 잉크 성분에 첨가제를 포함시키던 모든 공지된 방법에서의 레지스터 실패율이 개선되었다. 누구나 수용성이거나 습윤 조건하에서 이미지 내구성을 감소시키는 단점을 갖지 않는 염료를 선택함으로써 코게이션을 감소시킬 수 있다.

코게이션은 열-잉크젯 펜중의 잉크 성분이 레지스터 표면상에서 "혹화"되어 레지스터상에 광학 현미경으로 볼 수 있는 침착물이 성장되는 것이라고 여겨진다. 이러한 침착물, 또는 "코가"는 소적 속도 및 소적 중량 모두의 손실을 가져온다. 코가는 저 에너지 응집 부위를 제공하여 증기-구동 버블의 성장을 파괴시키거나, 단열재로서 작용하여 열 전달을 방해한다. 펜의 사용 기간 동안의 소적 중량 손실은 용지상의 크로마 또는 광학 밀도를 감소시켜 인쇄 품질을 떨어뜨린다. 펜의 전체 사용 기간 동안의 소적 중량의 감소는 용지상의 소적 필라멘트의 정밀도를 감소시켜 인쇄 품질을 떨어뜨린다.

표면-활성 포스페이트 에스테르를 열-잉크젯 잉크에 가함으로써 코게이션 및 페시베이션층 손상을 방지 또는 감소시키고 레지스터 수명을 연장시킬 수 있다. 그러나, 표면-활성 포스페이트 에스테르의 코게이션 방지/불활성화층 손상 방지 작용은 EDTA와 같은 금속 킬레이트제와 조합하는 경우 보다 커진다. 또한, 표면-활성 포스페이트 에스테르는 약 1 ppm의 낮은 벌크 농도에서조차도 금속 이온, 특히 알루미늄 및 3가 철 이온과 함께 고무질의 침전물을 형성하는 경향이 있다. 금속 이온의 킬레이트화에 의하여 표면-활성 포스페이트 에스테르의 포스페이트 헤드-기를 갖는 염의 형성이 방지되고, 잉크가 금속 이온으로 오염될 여지가 보다 감소된다. 더욱이, 표면-활성 포스페이트 에스테르는 오가노주석 화합물, 특히 디옥틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 디라우레이트와 함께 점성 침전물을 형성한다. 오가노주석 화합물을 2,6-피리딘디카복실산(a.k.a. 디피콜린산), 아미노디아세트산 및 2-피리딘 카복실산(피콜린산)구조식은 도 17에 도시하였다)와 같은 킬레이트제로 킬레이트화 시킴으로써, 점성 침전물의 형성을 방지한다.

열-잉크젯 펜중의 레지스터는 우선 이를 잉크로부터 전기화학적으로 보호하는 불활성화층으로 코팅한다. 이들 불활성화층의 상부는 경질 내화성 금속 또는 귀금속층, 예를 들어 티탄, 지르코늄, 하프늄, 마나뎀, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금, 바람직하게는 탄탈층이며, 이는 증기구동-버블이 붕괴되는 동안 레지스터의 캐비테이션 손상을 최소화시킨다. 탄탈 표면을 표면-활성 포스페이트 에스테르를 함유하는 잉크에 담근 후, 수 세정으로 최초 표면 보다 수 겹 촉각이 큰 표면을 생성시킨다. 이는 아마도 포스페이트 헤드기가 탄탈에 화학적으로 흡수되어 탄탈로부터 "나온" 탄화수소 테일을 남긴다. 코게이션 방지에 대한 정확한 메커니즘을 확신하는 것이 어려움에도 불구하고, 표면-활성 포스페이트 에스테르가 염료 및 다른 잉크 성분이 탄탈 레지스터 코팅으로 흡착되는 것을 방지한다고 여겨진다. 이는 불용성 침착물, 예를 들어, 코가로 잉크 성분이 흡착되는 것을 떨어뜨릴 수 있는 탄탈상에서의 표면 반응을 방지한다. 또한, 이는 탄탈층이 닳아서 불활성화층이 손상되는 것을 방지함으로써 레지스터의 수명을 연장시킨다.

금속 이온은 염료 또는 다른 잉크 성분과 침전물을 형성하거나 분해 반응에서 촉매로서 작용하여 코게이션을 촉진시킨다. 3가 철, 3가 알루미늄 및 3가 크롬과 같은 3가 금속 이온에서 강한 효과가 나타난다. 3가 철 및 3가 알루미늄의 코게이션 효과는 대부분 금속과 포스페이트 헤드기의 강한 상호작용에 기인하여 표면-활성 포스페이트 에스테르의 존재하에 보다 강한 것으로 나타난다.

금속 이온의 공급원은 원료 물질중의 불순물, 염료 합성에 사용되는 촉매,]펜 충전 장치의 부식물 및 펜내의 금속 부분의 부식물로부터 유래한다. 부식물이 국소적으로 높은 금속 농도를 가져와 표면-활성 포스페이트를 침전시킬 수 있기 때문에 특히 고려된다. 이들 침전물은 인쇄-헤드 노즐을 막히게 할 수 있다.

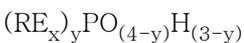
오가노주석 화합물은 표면-활성 포스페이트 에스테르와 점성 침전물을 형성함으로써 노즐의 막힘을 촉진시킨다. 오가노주석 화합물의 공급원은 중합체 펜 물질 및 중합체 접착제의 합성에 사용되는 촉매를 포함한다.

본 발명의 하나의 실시 양태는 하나 이상의 착색제; 및 수성 비이클을 포함하는 잉크젯 잉크 조성물에 있어서, 상기 비이클이, 조성물이 잉크젯 펜에 사용되는 경우, 잉크젯 펜의 레지스터 표면의 외층에 보호성 박층을 형성하기에 충분한 양의 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 포함하고, 상기 외층이 티탄, 지르코늄, 하프늄, 마나뎀, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 내화성 금속 또는 귀금속을 포함함을 특징으로 하는 잉크젯 잉크 조성물에 관한 것이다.

잉크젯 잉크 조성물의 바람직한 실시 양태에 있어서, 코게이션을 방지하고 레지스터 수명을 연장시키기 위한 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 잉크 조성물의 0.1 내지 3 중량%이다. 코게이션을 방지하기 위한 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 잉크 조성물의 0.2 내지 0.5 중량%이다. 레지스터 수명을 연장시키기 위한 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 잉크 조성물의 0.5 내지 3 중량%이다.

잉크젯 조성물의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 상기에 언급한 잉크젯 잉크 조성물중의 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 포스페이트 에스테르를 포함한다.

잉크젯 잉크 조성물의 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 포스페이트 에스테르는 하기의 화학식을 갖는다.



상기 식에서,

R은 탄소수 8 이상의 분지된 탄화수소, 비분지된 탄화수소, 또는 과불소화된 탄화수소이고,

E는 에톡시기 (-CH₂CH₂O-)이고,

x는 0 이상의 정수이고,

y는 1 내지 3의 정수이다.

잉크젯 잉크의 또다른 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 레지스터 표면의 외부층을 코팅하는 내화성 금속 또는 귀금속은 탄탈이다.

본 출원인은 작은 소적 영역이 보다 크게이전되기 용이하다는 사실을 밝혀냈다. 작은 소적 부피 펜의 작용 및 수명에 대한 포스페이트 에스테르, 금속 킬레이트제 및(또는) 오가노금속 킬레이트제를 사용하여 크게이전을 조절하는 것의 잇점이 특히 현저하다. 따라서, 잉크젯 잉크 조성물의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 1 내지 10 μl 의 최소 소적 부피 범위를 갖는다. 잉크젯 잉크 조성물의 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 3 내지 6 μl 의 최소 소적 부피를 갖는다.

잉크젯 잉크 조성물의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 교체하지 않고 5천만회 이상 분사될 수 있고, 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 교체되지 않고 1억회 이상 분사될 수 있다. 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜중의 잉크는 재충전가능하다.

잉크젯 잉크 조성물의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 하나 이상의 착색제가 염료 및 안료로 구성된 군으로부터 선택된다.

잉크젯 잉크 조성물의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 수성 비히클은 하나 이상의 킬레이트제를 추가로 포함하고, 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 하나 이상의 킬레이트제는 잉크 조성물의 0.1 내지 1 중량%를 구성한다.

잉크젯 잉크 조성물의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 하나 이상의 킬레이트제는 간단한 금속 킬레이트제 및 오가노금속 킬레이트제로 구성된 군으로부터 선택된다.

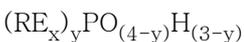
가장 바람직한 실시 양태에 있어서, 간단한 금속 킬레이트제는 EDTA, 디에틸렌테트라민펜타아세트산(PTPA), 트란스-1,2-디아미노사이클로헥산테트라아세트산(CDTA), (에틸렌디옥시) 디에틸렌 디니트로테트라아세트산(EGTA), 말론산 및 살리실산으로 구성된 군으로부터 선택된다. 또다른 가장 바람직한 실시 양태에 있어서, 오가노금속 킬레이트제는 2,6-피리딘디카복실산, 1,2-디피리딜아조-2-나프톨 및 피로카테콜 바이올렛으로 구성된 군으로부터 선택된다.

별개의 실시 양태에 있어서, 본 발명은 하나 이상의 착색제; 및 수성 비이클을 포함하는 잉크[여기서, 비이클은, 조성물이 잉크젯 펜에 사용되는 경우, 잉크젯 펜의 레지스터 표면의 외층에 보호성 박층을 형성하기에 충분한 양의 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분을 포함하고, 상기 외층은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 은 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 내화성 금속 또는 귀금속을 포함한다]를 분사하는 단계를 포함하는 잉크젯 인쇄 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법의 바람직한 실시 양태에 있어서, 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 잉크 조성물의 0.1 내지 3 중량%이다. 크게이전을 방지하기 위한 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 잉크 조성물의 0.2 내지 0.5 중량%이다. 레지스터 수명을 연장시키기 위한 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 잉크 조성물의 0.5 내지 3 중량%이다.

본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 상기에 언급한 잉크젯 잉크 조성물중의 하나 이상의 내화성 금속 또는 귀금속-반응성 성분은 포스페이트 에스테르를 포함한다.

본 발명의 방법의 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 포스페이트 에스테르는 하기의 화학식을 갖는다.



상기 식에서,

R은 탄소수 8 이상의 분지된 탄화수소, 비분지된 탄화수소, 또는 과불소화된 탄화수소이고,

E는 에톡시기 (-CH₂CH₂O-)이고,

x는 0 이상의 정수이고,

y는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 방법의 또다른 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 레지스터 표면의 외부층을 코팅하는 내화성 금속 또는 귀금속은 탄탈이다.

본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 1 내지 10 pℓ의 최소 소적 부피 범위를 갖는다. 본 발명의 방법의 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 3 내지 6 pℓ의 최소 소적 부피를 갖는다.

본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 교체하지 않고 5천만회 이상 분사될 수 있고, 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜은 교체되지 않고 1억회 이상 분사될 수 있다. 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 잉크젯 펜중의 잉크는 재충전가능하다.

본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 하나 이상의 착색제가 염료 및 안료로 구성된 군으로부터 선택된다.

본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 수성 비히클은 하나 이상의 킬레이트제를 추가로 포함하고, 보다 바람직한 실시 양태에 있어서, 하나 이상의 킬레이트제는 잉크 조성물의 0.1 내지 1 중량%를 구성한다.

본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 하나 이상의 킬레이트제는 간단한 금속 킬레이트제 및 오가노금속 킬레이트제로 구성된 군으로부터 선택된다.

가장 바람직한 실시 양태에 있어서, 간단한 금속 킬레이트제는 EDTA, 디에틸렌테트라민펜타아세트산(PTPA), 트란스-1,2-디아미노사이클로hexan테트라아세트산(CDTA), (에틸렌디옥시) 디에틸렌 디니트로테트라아세트산(EGTA), 말론산 및 살리실산으로 구성된 군으로부터 선택된다. 또다른 가장 바람직한 실시 양태에 있어서, 오가노금속 킬레이트제는 2,6-피리딘디카복실산, 1,2-디피리딜아조-2-나프톨 및 피로카테콜 바이올렛으로 구성된 군으로부터 선택된다.

본 명세서에서 사용된 모든 농도는 다른 지시가 없는 한 총 잉크 조성물의 중량%이다. 모든 성분의 순도는 잉크젯 잉크에 대해 통상적인 상업적 실시에서 사용되는 것이다.

계면활성제

본 발명의 실시예에 적절하게 사용되는 계면활성제는 음이온성 및 비이온성 계면활성제를 포함한다. 음이온성 계면활성제의 예는 술포숙시네이트[사이텍(CYTEC)에서 시판되는 에어로졸(Aerosol) OT, A196, AY 및 GP] 및 술포네이트[사이텍에서 시판되는 에어로졸 DPOS-45; 위트코(WITCO)에서 시판되는 위트코네이트(Witconate) C-50H; 다우(DOW)에서 시판되는 다우팩스(Dowfax) 8390]와 같은 술포네이트 계면활성제; 및 플루오로 계면활성제[3M에서 시판되는 플루오라드(Fluorad) FC99C]를 포함한다. 비이온성 계면활성제의 예는 플루오로 계면활성제(3M에서 시판되는 플루오라드 FC170C); 알콕실레이트 계면활성제[유니온 카바이드(Union Carbide)에서 시판되는 터기톨(Tergitol) 시리즈 15S-5, 15S-7 및 15S-9]; 및 오가노실리콘 계면활성제[위트코에서 시판되는 실웨트(Silwet) L-77 및 L-76-9]를 포함한다. 이들 계면활성제는 탁월한 화상 품질을 제공하기 위하여 평면 용지 및 특정 매체, 예를 들어, 광기재 광택 용지상에 필수적인 도트 스프레드를 제공한다.

착색제

본 발명에 따라 제조된 잉크는 하나 이상의 착색제, 바람직하게는 하나 이상의 염료를 포함한다. 선행 조성물의 비히클에 첨가되는 염료의 양과 본 발명의 조성물의 비히클에 첨가되는 염료의 양은 의도된 목적에 따라 결정되는 경향이 있고, 대개는 비히클에서의 염료 용해도 및 염료의 색상 강도에 따라 좌우된다. 통상적인 염료 양은 잉크 조성물의 약 0.1 내지 약 10중량%이고, 바람직하게는 약 0.1 내지 5중량%이다. 본 발명의 조성물중에서 염료는 바람직하게는 흑색보다는 컬러 색상이지만, 잉크젯 프린터용 잉크에서 사용되는 임의의 염료를 사용할 수 있다. 적합한 염료의 예로는 다이렉트 블루(Direct Blue) 199(아베시아(Avecia)에서 프로젝트 시안 스페셜(Projet Cyan Special)로 구입), 아시드 블루(Acid Blue) 9, 다이렉트 레드 9, 다이렉트 레드 227, 마젠타(Magenta) 377(스위스 체하-1700 프리보르그 루 데 인더스트리 소재의 일포드 아게(Ilford AG)에서 구입), 아시드 옐로우 23, 다이렉트 옐로우 132, 다이렉트 옐로우 86, 옐로우 104(일포드 아게), 다이렉트 옐로우 4(BASF), 옐로우 PJY H-3RNA(아베시아) 및 다이렉트 옐로우 50(아베시아)가 포함된다. 더욱 바람직하게는, 다이렉트 블루 199, 마젠타 377 및 일포드 옐로우 104가 하늘색, 진홍색 및 노랑색 착색제로서 사용된다. 바람직한 양태에서 본 발명은 염료 잉크에 관한 것이지만, 계면활성제인 포스페이트 에스테르의 첨가는 안료 잉크에도 이점을 제공할 수 있다.

기타 성분

본 발명의 잉크는 잉크젯 잉크 배합물 분야에서 널리 공지된 바와 같이 완충제, 금속 킬레이트제 및 살균제와 같은 구성성분을 임의로 포함할 수 있다.

완충제

본 발명의 실시에서 pH 조절을 위해 임의로 사용되는 완충제는 생물학적 유기물 완충제 또는 무기물 완충제일 수 있으며, 바람직하게는 유기물 완충제이다. 또한, 사용되는 완충제는 본 발명의 실시에서 pH를 약 3 내지 약 9의 범위, 바람직하게는 약 4 내지 약 6의 범위, 가장 바람직하게는 약 4 내지 약 5의 범위로 만든다. 바람직하게 사용되는 완충제의 예로는 숙신산, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼(Aldrich Chemical) 같은 회사로부터 구입가능한 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄, 4-모폴린에탄설폰산(MES) 및 4-모폴린프로판설폰산(MOPS)이 포함된다. 가장 바람직하게는 숙신산이 본 발명의 실시에서 사용된다.

본 발명의 잉크는 완충제 0 내지 약 1.5중량%를 임의로 포함한다. 더욱 바람직하게, 잉크는 완충제 약 0.1 내지 약 0.5중량%를 포함하며, 약 0.1 내지 약 0.3중량%의 농도가 가장 바람직하다.

금속 킬레이트제

본 발명의 실시에서 임의로 사용되는 금속 킬레이트제는 잉크에 있을 수 있는 전이 금속 양이온을 결합하는데 사용된다. 바람직하게 사용되는 금속 킬레이트제의 예로는 EDTA, 디에틸렌테트라민펜타아세트산(PTPA), 트랜스-1,2-디아미노사이클로헥산테트라아세트산(CDTA), (에틸렌디옥시)디에틸렌 디니트릴로테트라아세트산(EGTA), 말론산, 살리실산, 또는 전이 금속 양이온을 결합시킬 수 있는 기타 킬레이트제가 포함된다. 더욱 바람직하게는 EDTA 및 DTPA가 본 발명의 실시에서 사용되고, 가장 바람직하게는 이나트륨 염 형태의 EDTA가 사용된다.

본 발명의 잉크는 금속 킬레이트제 0 내지 약 1.5중량%를 임의로 포함한다. 더욱 바람직하게, 상기 잉크는 금속 킬레이트제 약 0.1 내지 약 0.5중량%를 포함하며, 약 0.1 내지 약 0.3중량%의 농도가 가장 바람직하다.

오가노주석 킬레이트제

본 발명의 실시에서 임의로 사용되는 오가노주석 킬레이트제는 잉크에서 침출될 수 있는 오가노주석 화합물을 결합하는데 사용된다. 바람직하게 사용되는 오가노주석 킬레이트제의 예로는 2,6-피리딘카복실산, 1,2-피리딘아조-2-나프톨 및 피로카테콜 바이올렛, 및 오가노주석 화합물을 결합시킬 수 있는 기타 킬레이트제를 포함한다. 가장 바람직하게는 2,6-피리딘카복실산이 본 발명의 실시에서 사용된다.

살균제

잉크젯 잉크에서 통상적으로 사용되는 임의의 살균제, 예컨대 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 훌스 아메리카(Huls America)에서 구입가능한 누오셉트(Nuosept) 95, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 제네카(Zeneca)에서 구입가능한 프록셀 지엑스엘(Proxel GXL) 및 미국 뉴저지주 바운드 브룩 소재의 유니온 카바이드 캄파니(Union Carbide Company)에서 우카사이드(Ucarcide) 250의 상품명으로 시판되는 글루타르알데하이드 등이 본 발명의 실시에서 임의로 사용될 수 있다. 프록셀 지엑스엘이 바람직한 살균제이다.

본 발명의 잉크는 살균제 0 내지 약 1.5중량%를 임의로 포함한다. 더욱 바람직하게, 잉크는 살균제 약 0.1 내지 약 0.5중량%를 포함하며, 약 0.1 내지 약 0.3중량%의 농도가 가장 바람직하다.

[실시예]

다른 언급이 없는 한, 하기 실시예의 "%"는 "중량%"를 의미한다.

실시예 1

다우팩스(상표명)(Dowfax) 8390 1%, 2-에틸-2-하이드록시메틸 1,3-디프로필렌 글리콜(EHPD) 1.88%, M008-AR52 Na Salt 6.13%, 1,5-펜탄디올(96%) 8.33%, 2-피롤리디논 8.84%, S175517 PTD 19/120 47.2%, 숙신산 1.87%, 터지톨(상표명)(Tergitol) 15-S-5 논이오닉(Nonionic) 0.94%, 터지톨 15-S-7 논이오닉 0.56% 및 잔량의 물을 포함하는 대조용 잉크를 제조하였다.

표 1에 따르는 여러 잉크를 제조하였다. 모든 잉크와 대조용 잉크는 선택한 잉크 색상에 대해 적절한 색조를 갖도록 착색제 약 0.1 내지 약 5중량%를 추가로 포함하였다.

[표 1]

잉크 ID	수성 비히클 첨가제	첨가제 (중량%)
761 대조용 잉크(C)	다우팩스(상표명)8390;	1.0%
	EHPD;	1.9%
	M008-AR52 Na Salt;	6.1%
	1,5-펜탄디올 96%;	8.3%
	2-피롤리디논;	8.8%
	S175517 PTD 19/120;	47%
	숙신산;	1.9%
	터지톨(상표명) 15-S-5 논이오닉; 터지톨(상표명) 15-S-7 논이오닉	0.94% 0.56%
762	C + EDTA	0.10%
763	C + 포스페이트 에스테르 계면활성제	3.0%
764	C + 폴리포스페이트	0.12%
765	C + EDTA + 폴리포스페이트	0.10%; 0.12%
766	C + EDTA + 포스페이트 에스테르 계면활성제	0.10%; 3.0%
767	C + 포스페이트 에스테르 계면활성제 + 폴리포스페이트	3.0%; 0.12%
768	C + 포스페이트 에스테르 계면활성제 + 폴리포스페이트+ EDTA	3.0%; 0.12%; 0.10%

실시예 2

잉크 ID No. 761(대조용 잉크)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% 오버에너지(Over Energy: OE)에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴 온 에너지 곡선을 측정하였다. 도 1은 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN(Million Drops Per Nozzle) 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 2ng 잉크 소적 질량 이상에서의 초기 곡선에서부터, 2ng 이하의 잉크 소적 질량을 나타내는 100M 및 200M 곡선에 이르는 전체 사용수명동안 잉크 소적의 질량 감소를 나타낸다.

실시예 3

잉크 ID No. 762(대조용 잉크 + EDTA)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 2는 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 2ng 잉크 소적 질량 이상의 초기 곡선으로부터, 약 1ng의 잉크 소적 질량을 나타내는 100M 및 200M 곡선에 이르는 전체 사용수명동안의 잉크 소적의 질량 감소를 나타낸다.

실시예 4

잉크 ID No. 763(대조용 잉크 + 포스페이트 에스테르 계면활성제)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 3은 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 2ng 미만의 잉크 소적 질량의 초기 곡선, 2ng 보다 큰 잉크 소적 질량의 100M 및 2ng 바로 미만의 잉크 소적 질량의 200M 곡선을 나타낸다.

실시예 5

잉크 ID No. 764(대조용 잉크 + 폴리포스페이트)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 4는 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 2ng 보다 약간 큰 잉크 소적 질량을 갖는 초기 곡선, 및 약 1ng의 잉크 소적 질량을 갖는 100M 및 200M 곡선을 나타낸다.

실시예 6

잉크 ID No. 765(대조용 잉크 + EDTA + 폴리포스페이트)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 5는 초기 펜(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 약 2ng에서의 초기 곡선, 100M 곡선 및 200M 곡선을 나타낸다.

실시예 7

잉크 ID No. 766(대조용 잉크 + EDTA + 포스페이트 에스테르 계면활성제)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 6은 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 약 2ng에서의 초기 곡선, 100M 곡선 및 200M 곡선을 나타낸다.

실시예 8

잉크 ID No. 767(대조용 잉크 + 포스페이트 에스테르 계면활성제 + 폴리포스페이트)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 7은 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 약 2ng에서의 초기 곡선, 100M 곡선 및 200M 곡선을 나타낸다.

실시예 9

잉크 ID No. 768(대조용 잉크 + 포스페이트 에스테르 계면활성제 + 폴리포스페이트 + EDTA)을 사용하여 2.7ng 잉크젯 펜(30% OE에서 2.7ng 잉크 소적의 질량)의 턴-온 에너지(TOE) 곡선을 측정하였다. 도 8은 펜의 초기(펜이 새 것일 때), 100 MDPN 이후 및 200 MDPN 이후의 TOE 곡선을 나타낸다. 상기 펜은 약 2ng에서의 초기 곡선, 100M 곡선 및 200M 곡선을 나타낸다.

실시예 10

0.10%의 EDTA를 첨가하여, 약 2 내지 3ppm 과량의 크롬을 갖는 HR4C의 "불량" 롯트에서의 코게이션 문제점을 실질적으로 해소하였다. EDTA 첨가는 일반적으로 여러 전이 금속에 대한 잉크 허용치를 증가시킨다. HR4C는 하늘색 염료 이외에 (통상적인 비제한적인 양태에서) 숙신산 4.00%, 마캄(상표명) OCT50(맥인타이어 그룹 리미티드 코포레이션 (McIntyre Group Limited Corp.)) 2.50%, 포스페이트 에스테르 계면활성제 N-3 산 0.50%, 터지톨(상표명) 15-S-5(유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱 캄파니의 상품명) 0.50%, 펜탄 디올 10.19%, 2-피롤리돈 9.56%, 테트라에틸렌 글리콜 4.25% 및 잔량의 물을 포함하는 잉크이다. HR4C는 EDTA와 같은 금속 킬레이트제를 함유하지 않는다. HR4C의 특정 롯트에서 종래의 예외적인 코게이션은 염료 농축물중의 과량의 크롬에 의한 것이었다. 잉크중의 크롬 순함량은 2 내지 3ppm이었다. 염료 합성에 사용되는 촉매가 크롬 공급원이다.

코게이션의 금속 민감도 때문에, 잉크중의 유리 금속 농도가 제한되어야 한다. 그러나, 펜 충전 설비(예: 부식되는 금속 부품)의 의도하지 않은 오염 방지 및 펜 내부 부식 방지의 곤란성 때문에, 상기 금속 농도 제한을 위해 잉크 순도의 규격조건을 엄격히 하는 것은 제조단가를 상승시킨다.

잉크의 금속 허용치를 증가시키기 위해 0.10%의 EDTA를 HR4C의 "불량" 롯트에 첨가한다. 계획적인 잉크 내로의 오염물 첨가[또는 "스파이킹(spiking)"]에 의해서가 아니라, "불량" 롯트의 크롬 오염에 의해 잉크 제조의 진정한 변수가 다시 정해진다. 상기 실험 결과는 EDTA가 "불량" 하늘색 롯트에서의 코게이션을 크게 억제함을 나타낸다. EDTA를 사용하지 않은 경우, 적은 횟수의 분사만으로도 잉크 소적 속도가 크게 감소된다. EDTA를 사용하는 경우, 잉크 소적 속도는 비교적 일

정하였으며, 코게이션에 의해 감소되지 않았다. 4개의 상이한 펜을 사용한 레지스터 분사된 최대 200MD상에서 코게이션이 실질적으로 제거되었다(도 9 참조). 대조적으로, EDPA를 사용하지 않은 대조용 펜은 심한 코게이션 누적을 나타내었다(도 10 참조). 도 11은 EDTA를 사용하지 않은 HR4C의 레지스터 분사된 200MD 사진이다. 도 12는 0.10% EDTA를 함유한 HR4C의 레지스터 분사된 200MD 사진이다.

실시에 11

스파이킹 실험은 배합물중에 불순물로서 첨가되거나 제조중에 운반되거나 펜 및 잉크 공급중에 부식 생성물로서 생성될 수 있는 다양한 금속에 대한 민감도를 결정하는데 유용하다. 펜의 전체 사용수명동안에 잉크 소적 질량이 감소되는 것은 용지에 잉크 소적이 떨어지는 위치의 정확성을 감소시키고, 그 결과 인쇄 품질을 열화시킨다. 따라서, 잉크 소적 속도의 일관성이 잠재적인 인쇄 품질의 척도로서 사용될 수 있다. 금속 민감도를 정량화하기 위하여, 금속 스파이킹된 HR4M 잉크로부터 레지스터 분사된 50 MDPN, 100 MDPN 및 200 MDPN에서의 평균적인 잉크 소적 속도 데이터에 선형 회귀법을 적용하였다. HR4M은 진홍색 염료 이외에 (통상적인 비제한적인 양태에서) 숙신산 5.00%, 마캄(상표명) OCT50 2.50%, 포스페이트 에스테르 계면활성제 N-3 산 0.50%, 터지톨 15-S-5 0.50%, 펜탄 디올 9.6%, 2-피롤리돈 7.00%, 테트라에틸렌 글리콜 2.50% 및 잔량의 물을 함유하는 잉크이다. HR4M은 EDTA와 같은 금속 킬레이트제를 함유하지 않는다. Cr 0.2ppm, Al 1.3ppm 및 Fe 2.5ppm의 금속 농도에서 1m/s의 속도 감소가 예상되었다. 따라서, 금속 허용치는 낮았으며, 잉크에 킬레이트제를 첨가하는 것이 중요하다. 이 실험에서 0.10%의 Na₂EDTA는 알루미늄과 철 둘 다를 억제하는 것으로 나타났다. HR4M은 포스페이트 에스테르 계면활성제 N-3 산을 함유하지만 금속 이온을 위한 킬레이트제는 함유하지 않았다.

HR4M은 알루미늄, 크롬 및 철(III)의 니트레이트에 의해 스파이킹시켰다. 한 잉크에서, 0.10%의 공칭량의 이나트륨 EDTA를 잉크에 첨가하여서 알루미늄과 철 이온을 킬레이트화시켰다. 상이한 레지스터 세트를 잉크 소적 수를 증가시키며 분사시킨 후에 잉크 소적 속도를 측정하여서 펜 성능을 정량화하였다. 펜은 30% 오버에너지에서 실험하였다.

상기 데이터 요약을 돕기 위해, 50 MPDN, 100 MPDN 및 200 MPDN에서의 속도 데이터의 평균 속도를 계산하였다(도 13 참조). 대조용 펜의 평균 속도로 정해진 y 절편을 갖는 선형 회귀법에 의해 "적재량-반응"의 측정치를 계산하였다. 잉크 소적 속도가 1m/s 감소하는 경우, Cr 0.2ppm, Al 1.3ppm 및 Fe 2.5ppm 정도가 허용될 수 있다.

크롬은 보다 강한 효과를 명확히 나타내며, 잉크 소적 속도 변화를 상당히 증가시킨다. 또한, Al 3ppm 및 Fe 4ppm과 EDTA 0.10%를 갖는 펜에 대한 속도 데이터를 그래프상에 도시하였다. EDTA는 잉크 소적 속도를 크게 증가시킨다. 1펜은 금속 효과보다는 펜 변수로 인해 보다 느린 잉크 소적 속도를 갖는다. EDTA 또는 그 밖의 금속 킬레이트제를 포함하는 잉크의 경우, 코게이션 효과가 발견되기 전까지의 금속 허용치가 금속 킬레이트제를 함유하지 않은 잉크에 비해 훨씬 컸다.

실시에 12

HR5Y는 주로 0.10%의 EDTA 첨가 측면에서 HR4Y와 구별된다. HR4Y는 노랑색 염료 이외에 (통상적인 비제한적인 양태에서) 숙신산 3.03%, 마캄(상표명) OCT50 2.50%, 포스페이트 에스테르 계면활성제 N-3 산 0.50%, 터지톨(상표명) 15-S-5 0.73%, 펜탄 디올 5.92%, 2-피롤리돈 9.56%, 테트라에틸렌 글리콜 3.25% 및 잔량의 물을 함유하는 잉크이다. HR4Y는 EDTA와 같은 금속 킬레이트제를 함유하지 않는다. HR4Y 잉크에 의한 펜의 노즐 막힘은 철-포스페이트 에스테르 계면활성제 염으로 이루어진 "점성 침전물" 때문이다. 실험에 따르면, 금속 분해를 위한 충분한 시간이 허용되는 경우, EDTA는 비교적 높은 스파이킹 수준에서 철 침전물의 효과를 크게 감소시킨다. "점성 침전물"이 펜에서 형성되는데 다소 시간이 걸리는 경우, 유리 금속의 EDTA 킬레이트화는 유리 금속과 계면활성 포스페이트 에스테르의 침전 반응과 경쟁적일 수 있다.

[표 2]

샘플	잉크	Fe/ppm
4062-6-2	HR4Y	10
4062-6-3	HR4Y	30
4062-6-4	HR5Y	10
4062-6-5	HR5Y	30

우선, 유리 시험관에 있는 잉크 샘플에 약 1%의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 염 용액을 첨가하여서 샘플을 제조하였다. 상기 용액을 잉크에 떨어뜨리자마자 모든 샘플에서 침전물이 형성되었으며, 침전물은 혼합후에도 존재하였다. 4시간 후에, 4062-6-4 샘플은 보다 투명해졌고, 보다 큰 입자만이 존재하면서 주변의 혼탁함이 사라졌다. 이 때에 4062-6-5는 여전히 혼탁하였으나, 4062-3 샘플에서는 혼탁도가 낮아졌다.

10일 이후에 4062-6-4 및 4062-6-5 샘플은 다소 투명해졌다. 선택된 샘플을 10ml 주사기에 부착된 $0.2\mu m$ 세공크기의 주사기 필터를 통해 여과시켰다. 4062-6-2 샘플을 여과시킬 때, 필터가 막히기 전까지 약 2ml 만이 필터를 통해 압축될 수 있었다. 필터 세공이 점성 침전물로 비가역적으로 차단되었기 때문에 동일 필터를 통과한 물은 상당한 저항을 받았다. 4062-6-4 및 4062-6-5 샘플 둘 다는 약간의 저항을 받으며 필터를 통해 압축될 수 있었으며, 보다 많이 스파이킹된 샘플은 보다 큰 저항을 받으며 필터를 통해 압축될 수 있었다. 물이 거의 저항을 갖지 않으며 동일한 필터를 통과하였으며, 이는 세공이 점성 침전물로 막히지 않았음을 의미한다. 여과 결과는 계면활성 포스페이트 에스테르를 갖는 유리 금속 이온 침전의 부정적인 효과를 증명하며, EDTA를 갖는 유리 금속 이온의 킬레이트화는 침전을 발생시키지 않을 수 있음을 나타낸다.

실시예 13

HR4Y 및 HR5Y 잉크중의 표면-활성 포스페이트 에스테르(특히 에스테르는 포스페이트 에스테르 계면활성제 N-3 산이다)는 유리 금속 이온, 특히 알루미늄, 철 또는 일부 조합물과 결합시에 고무질 침전물을 형성한다. HR5Y(HR5Y는 EDTA를 함유하지 않음)중의 EDTA 금속 킬레이트제는 금속 이온과 결합하여 고무질 침전물이 형성되지 않도록 한다.

질산철 및 질산알루미늄 수용액을 제조하고(각각 1.0 및 1.4%), 나사형 캡이 있는 시험관에 담긴 칭량된 양의 두 잉크에 첨가하였다. "A"가 HR4Y이고 "B"가 HR5Y인 하기 표에 상대적인 양이 기재되어 있다. 금속 대 EDTA 및 포스페이트의 물비가 또한 기재되어 있다. 어떤 경우에도 금속의 몰수는 EDTA의 몰수를 초과하지 않았다. 칼슘을 스파이킹한 경우 (100 ppm보다 높은)고농도가 사용되지 않으면 침전물이 생성되지 않았으며, 침전물이 생성된 경우에도 이 침전물은 표면-활성 포스페이트 에스테르와의 침전물이 아니고 일차적으로 염료의 칼슘 슬랫(slat)이다. 9A 및 B 표본은 시각적 관찰 대조를 위해 스파이킹되지 않았다.

[표 3]

4033-174-XX	Fe ppm-당량	Fe 대 EDTA 비	Fe 대 포스페이트 에스테르 계면활성제의 비
3A	18		0.03
3B	18	0.09	0.03
4A	35		0.06
4B	36	0.19	0.06
5A	72		0.12
5B	75	0.39	0.13
	Al ppm-당량	Al 대 EDTA 비	Al 대 포스페이트 에스테르 계면활성제의 비
6A	8		0.03
6B	11	0.12	0.03
7A	19		0.06
7B	20	0.21	0.06
8A	40		0.13
8B	36	0.39	0.12
9A			
9B			

금속 용액을 피펫을 사용하여 시험관중의 잉크에 첨가하였다. 혼합하기 전에는 상층의 농도가 높으므로, 모든 표본에서 침전물이 형성되었다. 표본을 60°C에서 밤새 숙성시켜 표본이 평형에 도달하고, 금속이온이 침전물로부터 EDTA 착물로 교환되도록 하였다. 숙성 이후, 모든 HR4Y("A" 표본)에서, 첨가된 금속의 양에 비례하여 흐림도 또는 침전물의 양이 변화하였다. 제제중에 0.10%의 EDTA를 함유하는 모든 HR5Y 표본은 첨가 금속이 없는 9B 대조 표본과 구별할 수 없었다. 그러므로, HR5Y는 Fe 및 Al 금속 불순물에 대해 훨씬 저항력이 강하다.

실시에 14

일부 조건에서 표면-활성 포스페이트 에스테르는 잉크중에 EDTA 금속 킬레이트제가 존재함에도 불구하고 잉크젯 펜 노즐을 차단하는 침전물을 형성한다. 노즐 저해(clog)를 초래하는 침전물은 푸리에 변환 적외선(Fourier Transform Infra-Red:FTIR) 현미경에서 포스페이트 에스테르 계면활성제 N-3 산의 특징을 보이는 "지문" 스펙트럼을 얻음으로써 특징지어졌다. 침전물은 점착성 오일의 외관을 하고 있으며 포스페이트 및 주석을 함유하는 것으로 밝혀졌다. 침전물은 표면 활성 포스페이트 에스테르와, 중합 촉매로서 노즐 테이프의 접착제에 제제된 디옥틸주석 디라우레이트(dilaurate) 사이의 상호작용물인 것으로 밝혀졌다.

디부틸주석 디라우레이트와 함께 HR5Y를 스파이킹함으로써 점착성 오일-유사 침전물의 IR 스펙트럼의 필수적인 특징을 재현하였다. 반응을 촉진시키기 위해, 스파이킹된 표본(0.16% 디부틸주석 디라우레이트)을 나사형 캡이 있는 시험관중에서 2일 동안 90°C로 가열하였다. 초기에는 디부틸주석 디라우레이트가 오일과 유사한 외관으로 잉크의 상층에 떠올랐다. 가열 이후 오일-유사 물질이 시험관 밑바닥에서 발견되었다. 잉크를 시험관 바닥에 부착된 "오일"과 함께 시험관에서 따라내었다. 표본을 물로 몇 번 행군 다음 IR 분석을 위해 규소 웨이퍼에 옮겼다.

도 14의 스펙트럼에 도시된 바와 같이, 헤테로원자 신장 영역(약 2000 cm^{-1} 미만)에서는 바닥 "오일"의 스펙트럼이, 표면-활성 포스페이트 에스테르가 노즐 접착제로부터 여과된 디옥틸주석 디라우레이트 촉매와 반응하여 형성되었으며 펜에서 발견된 점착성 오일-유사 침전물과 상당히 일치한다는 것을 보여주었다. 점착성 오일-유사 침전물에서 보이지 않은 1710 cm^{-1} 및 1600 cm^{-1} 주위의 추가적인 피크는 반응되지 않은 스파이킹 물질로부터의 디부틸주석 디라우레이트 불순물의 피크와 모양 및 위치에서 일치한다.

도 14에서 도시된 스펙트럼에서는 매우 명확하지는 않지만, CH_2 스트레칭 강도는 테이프와 잉크의 상호작용에 의해 생성된 점착성 오일-유사 침전물의 스펙트럼에서 소량침전물-생성 표본의 스펙트럼보다 강하다. 더욱 긴 탄화수소 치환체가 디부틸주석 디라우레이트의 탄화수소 스트레칭 강도에 대한 디옥틸주석 디라우레이트의 탄화수소 스트레칭 강도의 차와 일치한다.

실시에 15

점착성 오일-유사 침전물은 테이프중의 디옥틸주석 디라우레이트와 잉크에 첨가되어 코게이팅(kogating)을 방지하는 표면-활성 포스페이트 에스테르 사이의 침전 반응에 기인한다. 오가노주석에 대한 킬레이트제는 디부틸주석 디라우레이트가 스파이킹된 HR5Y 잉크가 든 시험관 실험에서 시험되었다. 킬레이트제는 점착성 오일-유사 침전물의 형성을 방지하기 위해 오가노주석 및 표면-활성 포스페이트 에스테르에 더욱 강하게 결합되어야 한다. 2,6 피리딘디카복실산은 오가노주석에 대한 효과적인 킬레이트제인 것으로 밝혀졌다. 부가 EDTA는, HR5Y 잉크에 이미 제제된 킬레이트제로서, 오가노주석에 대한 유의한 효과가 없다.

HR5Y에서 점착성 오일-유사 침전물을 생성하는 반응은 40°C 정도의 저온에서 가속된 저장 수명 조건하에서 일어난다. 점착성 오일-유사 침전물의 일부는 시동시 펜의 초기 점검중에 펜으로부터 내뿜어진다(blow out). 그러나 몇몇 노즐은 막힌 채이다. 접착제에 오가노주석 촉매가 없는 교환 테이프는 현행 노즐 테이프와 같은 물질 특성의 동일한 균형을 갖지 않을 수 있다. 표면-활성 포스페이트 에스테르 첨가제가 코게이션을 방지하고 레지스터 수명을 연장하기 위해 필요하다.

포스페이트 에스테르 계면활성제를 제거하거나 테이프를 바꾸지 않고 점착성 오일-유사 침전을 바로잡는 하나의 해법은 포스페이트 에스테르 계면활성제보다 오가노주석에 더 강력하게 결합하는 킬레이트제를 첨가하는 것이다. EDTA는 이미 HR5 잉크에 첨가되어있다. 주석이 주석염이 아닌 유기 형태이므로, 가설적으로는 알킬기가 입체적으로 EDTA의 다중-덴

테이트 결합을 방해하기 때문에, EDTA는 효과적인 킬레이트제가 아니다. 특정하게 오가노주석을 위한 부가적 킬레이트제가 잉크에 첨가되어야 한다. 그 후보는 오가노주석에 결합하는 것이 엔트로피상 불리하지 않으며 공유결합적으로 부착된 알킬 쇠 사이에 주석을 고착시킬 수 있는 강성(rigid) 환 구조이다.

킬레이팅을 시험하기 위해서, 테이프에 제제되는 것으로 보고된 디옥틸주석 디라우레이트 대신 디부틸주석 디라우레이트를 사용하였다. 디부틸주석 형태는 스파이킹 실험에 합당한 치환체이며 매우 유사한 반응 화학을 가질 것으로 예측된다.

HR5Y 잉크중 약 0.2%의 디부틸주석 디라우레이트 혼합물을 제조하였다. 스파이킹된 잉크를 자기 교반기로 맹렬히 혼합하였다. 칭량된 양의 잠재적 킬레이트제(또는 분산 보조제)를 뚜껑이 덮인 시험관에 첨가하였다. 이어서 잉크를 시험관에 나눠 담고 90°C 오븐에서 밤새 두었다. 다음날 광원 앞에서 시험관을 관찰하여 표본들을 평가하였다.

2나트륨 EDTA를 화학량론적 농도 이상 첨가하여도 점착성 오일-유사 침전물 형성에는 효과가 없었으며, 이는 EDTA가 오가노주석에 대한 적절한 킬레이트제가 아니라는 것을 확인시켜준다. 2,6-피리딘디카복실산(a.k.a. 디피콜린산)이 오가노주석 킬레이션에 잘 작용하나, 2,6-피리딘디카복실레이트-디부틸주석 착물은 실온에서 한정된 용해도를 갖는다. 이러한 킬레이트제를 함유하는 시험관이 오븐에서 꺼내어질 때, 잉크는 점착성 오일-유사 침전물의 흔적도 없이 완전히 청결하였다. 그러나, 실온에서 냉각한지 약 한 시간 후에, 잉크는 흐려졌으며 미세한 백색 침전물이 시험관의 밑바닥에 가라앉았다. 동일한 양의 오가노주석이 첨가되었으나 킬레이트제의 양이 다른 일련의 시험관에서, 침전물의 양은 대략 일정했으며, 이는 침전물이 용해되지 않은 킬레이트제가 아니고 오가노주석-2,6-피리딘디카복실레이트 착물이라는 것을 시사한다. 잉크의 여과액을 IR 분광학으로 특정짓고 출발 킬레이트제 물질과 비교하였다(도 15 및 16 참조). 여과액의 IR 스펙트럼은 2,6-피리딘디카복실산의 염과 유사하였다. 또한 라우르산 부산물의 침전도 고려하였으나 이것은 침전물의 IR 스펙트럼과 일치하지 않는다.

오가노주석과 착물의 침전은 문제가 될 수도 있고 문제가 되지 않을 수도 있다. 0.2% 정도로 낮은 디부틸주석 디라우레이트의 첨가는 90°C에도 용해도 이상이다. 테이프중의 디옥틸주석 디라우레이트에서, 용해도는 그보다 작을 것으로 예상된다. 킬레이트제 40 ppm 미만을 첨가하여도 점착성 오일-유사 침전 문제를 바로잡는데 충분할 수 있다.

관련된 구조의 킬레이트제가 효과적이지 않다는 것은 흥미롭다(도 17 참조). 아미노디아세트산은 점착성 오일-유사 침전물을 제거하지 않았다. 아마도 강성 방향족 환에 부착된 카복실레이트기를 갖는 2,6-피리딘디카복실산의 경우에 오가노주석을 킬레이팅하는데 있어 엔트로피 불리성의 일부가 줄어드는 것 같다. 단지 하나의 카복실리에트기를 가진 피콜린산은 작용하지 않았으며, 이는 다중-텐테이션이 2,6-피리딘디카복실산의 더 강한 킬레이션 능력에 중요하다는 것을 시사한다.

산 및 아민기를 방향족 환의 한쪽 면에 갖는 킬레이트제는 잠재적으로 탄탈 표면에서 매우 표면 활성이 있어서 탄탈을 에칭함에 의해 레지스터 상태에 강력한 효과가 있으리라 생각된다. 빠른 점검으로, 상이한 양의 2,6-피리딘디카복실산을 함유하는 HR5Y 잉크는 1070 ppm 농도에서도 점적 속도 거동이 대부분 대조군과 동일할 정도로 점적 속도에 효과가 없다. 펜에서 노즐당 킬레이트제 1070 ppm을 함유하는 잉크 2억 소적이 분사된 후에도, 탄탈 레지스터 피막이 고농도의 킬레이트제에 의해 침식되었다는 증거는 없었다.

시약 1,2 피리딘아조-2-나프톨은, 오가노주석과 반응한 이후 열은 황색에서 암적색으로 변하는 "금속화" 염료이다. 염료는 잉크에 대해 낮은 용해도를 가지며, 그 색으로 인해 적절한 킬레이트제가 될 수 없다(사용한다 해도 매우 적은 양으로 사용). 다른 금속화 염료인 피로카테콜(pyrocatechol) 바이올렛이 표면-활성 포스페이트 에스테르 존재하에 오가노주석을 킬레이트할 수 있다.

실시예 16

점착성 오일-유사 침전물은 노즐 테이프중의 디옥틸주석 디라우레이트와 HR5Y 잉크중에 첨가된 표면-활성 포스페이트 에스테르 사이의 침전 반응에 기인한다. 2,6-피리딘디카복실산과 같은 오가노주석용 킬레이트제는 이러한 침전 및 노즐 막힘을 방지할 수 있다.

HR5Y 잉크에 오가노주석 킬레이트제를 첨가하는 양에 따라 세 벌(롯트)의 잉크를 제조하였다. 롯트 1은 오가노주석 킬레이트제를 첨가하지 않은 대조군 잉크였다. 롯트 2 및 롯트 3은 잉크에 첨가된 2,6-피리딘디카복실산 오가노주석 킬레이트제가 각각 20 및 40 ppm이었다. 펜을 상이한 잉크로 채우고 점착제중에 디옥틸주석 디라우레이트를 함유하는 노즐 테이

프를 붙였다. 통기성 백에 펜을 넣고 노즐을 60℃ 오븐에서 2주동안 저장하였다. 승온 저장은 반응 시간을 짧게 함에 의해 펜의 긴 수명을 모의한다. 오븐에서 꺼낼 때, 노즐이 없는 펜을 검지하기 위해 펜은 프린트되었다. 노즐이 없는 펜은 노즐 당 190,000 소적으로 프린트되었으며 프린팅중에 세정되지 않은 잃어버린 노즐에 대해 두 번째로 검사되었다.

롯트 1 잉크로 채워진 대조 펜 세트(총 34 펜)에서는 광학 현미경으로 볼 때 점착성 오일-유사 침전물의 외관을 갖는 오염으로 인해 두 개의 펜에서 노즐이 망가졌다. 총 5개의 노즐이 영향을 받았다. 펜 중 하나에서 채취한 침전물의 FTIR 스펙트럼은 테이프중의 디옥틸주석 디라우레이트와 표면-활성 포스페이트 에스테르 사이의 침전 반응에서 형성된 점착성 오일-유사 침전물의 스펙트럼과 일치하였다.

2,6-피리딘디카복실산 20 ppm을 포함하는 롯트 2 잉크로 채워진 두 번째 펜 세트(총 35 펜)에서는 점착성 오일-유사 침전에 영향받은 펜이 없었다. 단지 한 펜의 한 노즐만이 막혔다. 영향받은 노즐은 공기 거품에 의해 막혔다는 것이 확인되었으며, 이는 보통 프린터 서비스의 보통의 서비스로 제거될 수 있는 것이다.

2,6-피리딘디카복실산 40 ppm을 포함하는 롯트 3 잉크로 채워진 세 번째 펜 세트(총 35 펜)에서는 점착성 오일-유사 침전에 영향받은 펜이 없었다. 한 개의 펜이 노즐을 막는 고체 물질을 갖는 한 개의 노즐을 가졌다. FTIR 분석으로 이 고체 물질이 디옥틸주석과 2,6-피리딘디카복실산 오가노주석 킬레이트제의 오가노주석-킬레이트제 착물의 침전물이라는 것이 확인되었다.

2,6-피리딘디카복실산 오가노주석 킬레이트제를 40 및 30 ppm으로 첨가함으로써 점착성 오일-유사 침전물의 형성을 완전히 제거할 수 있다. 노즐을 막을 수 있는 고체 물질은 킬레이션 착물의 침전에 의해 형성된다. 오가노주석 킬레이트제 착물의 침전은 용해도가 더 높은 오가노주석-킬레이트제 착물을 형성하는 오가노주석 킬레이트제를 사용하거나 또는 오가노주석과 오가노주석 킬레이트제의 반응 속도를 감소시키고 오가노주석-킬레이트제 착물이 용해도 한계에 도달하기 전에 노즐 홈(channel)으로부터 대부분의 잉크로 확산되는 시간을 줄이기 위해 저농도의 오가노주석 킬레이트제를 사용함으로써 방지되거나 또는 최소화될 수 있다.

실시예 17

열전사 잉크젯 펜의 레지스터 수명에 미치는 포스페이트 에스테르의 효과를 시험하기 위해, 100개의 펜을 포스페이트 에스테르 3%를 함유한 HR3Y 잉크로 채우고 다른 100개의 펜을 단지 포스페이트 에스테르 0.5%를 함유한 HR3Y 잉크로 채웠다. HR3Y는 황색 염료외에 (전형적인, 한정되지 않는 양태로서) 황산 1.94%, 펜탄 디올 6.00%, 2-피롤리돈 10.22%, EHPD 4.25%, 및 나머지는 물을 함유하는 잉크이다. HR3Y는 EDTA와 같은 금속 킬레이트제를 함유하지 않는다. 모든 펜에 노즐당 2억 소적의 레지스터 수명 시험을 하였다. 포스페이트 에스테르 계면활성제 0.5%를 함유한 펜의 50% 이상이 200 MDPN에서 하나 이상의 레지스터 결함이 있었다. 포스페이트 에스테르 계면활성제 3%를 함유한 100개의 펜 모두가 200 MDPN에서 레지스터 결함이 없었다.

실시예 18

여덟 개의 6.0 pl 잉크젯 펜 및 여덟 개의 2.7 pl 잉크젯 펜을 RR2C 잉크로 채우고 OE 30%에서 레지스터-수명 시험을 하였다. RR2C는 시안 염료 외에 (전형적이고 한정하지 않는 양태로서) 부탄디올 3.9%, 네오펜틸 글리콜 3.2%, 몰트라놀 (Multranol) 4012 2.0%, 단토콜(Dantocol) DHE 1.6%, 다우팩스(Dowfax) 8390 0.55%, 실웨트(Silwett) L77 0.5%, 터지톨(Tergitol) 15-S-7 0.5%, MOPS-완충액 0.2%, 프록셀(Proxel) GXL-살균제 0.2% 및 나머지는 물을 함유하는 잉크이다. 소적 중량 손실이 최초 소적 중량 이하 10%거나 500 MDPN을 초과한 펜은 시험에서 제거되었다. 여덟 개의 2.7 pl 펜 중 세 개가 500 MDPN 이전에 고장난 반면, 여덟 개의 6.0 pl 펜은 500 MDPN 이전에 고장난 펜이 없었다. 그러나, 500 MDPN 분사 후에 6.0 pl 펜을 검시해본 결과 2.7 pl 펜에서와 같이 레지스터 표면상에 코게이션이 형성됨이 명확하였다. 2.7 pl 및 6.0 pl 펜 둘 모두 분사된 소적의 수에 따라 소적 중량이 지속적으로 감소됨을 보여준다. 그러나 2.7 pl 펜이 6.0 pl 펜보다 더 빨리 고장나는 것은, 6.0 pl 펜이 코게이션에도 불구하고 2.7 pl 펜보다 더 오래 지속적으로 기능한다는 것을 보여준다. 앞서 말한 발명이 명확한 이해를 위해 일부 상세히 기술되었으나, 당해 기술의 숙련가에게는 본 개시내용을 읽음으로써 본 발명의 진정한 범주를 벗어나지 않고 형태 및 세부 항목에서의 여러 변화가 이루어질 수 있음이 명확할 것이다.

발명의 효과

본 발명의 잉크 배합물은 열전사 잉크젯 인쇄 용도에서 사용되어서 특히 포토베이스 광택지를 사용하는 경우 색 번짐이 탁월하게 감소되는 동시에 도트 확대를 증가시킬 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 761(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지(Turn On Energy; TOE) 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 2는 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 762(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 3은 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 763(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 4는 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 764(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 5는 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 765(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 6은 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 766(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 7은 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 767(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 8은 초기 소적, 100,000,000개의 소적 및 200,000,000개의 소적 생성시 잉크 768(표 1에 기재되어 있는 조성물)의 잉크 소적 중량(ng)에 대해 전기 에너지(μJ)를 증가시키는 효과를 플롯팅한 펜에 대한 턴 온 에너지 그래프를 도시한 것이다. 여기서 Y축은 잉크 소적 중량(ng)을 플로팅한 것이고 X축은 전기 에너지(μJ)를 플롯팅한 것이다.

도 9는 EDTA 0.1 중량%를 함유하는 불량(크롬을 과량 함유) 잉크젯 잉크에 대한 평균 노즐 속도 데이터(m/s) 대 노즐 당 100,000,000개의 소적을 나타내는 그래프이다.

도 10은 EDTA를 함유하지 않는 불량(크롬을 과량 함유) 잉크젯 잉크에 대한 평균 노즐 속도 데이터(m/s) 대 노즐 당 100,000,000개의 소적을 나타내는 그래프이다.

도 11은 EDTA를 함유하지 않는 불량(크롬을 과량 함유) 잉크젯 잉크를 사용한 200,000,000개 이하의 소적으로 분사된 잉크젯 펜의 레지스터의 사진이다.

도 12는 EDTA 0.10 %를 함유하는 불량(크롬을 과량 함유) 잉크젯 잉크를 사용한 200,000,000개 이하의 소적으로 분사된 잉크젯 펜의 레지스터의 사진이다.

도 13은 노즐 당 50,000,000, 100,000,000 및 200,000,000개의 소적에서 평균 소적 속도(m/s) 대 금속 농도(ppm)의 그래프이다.

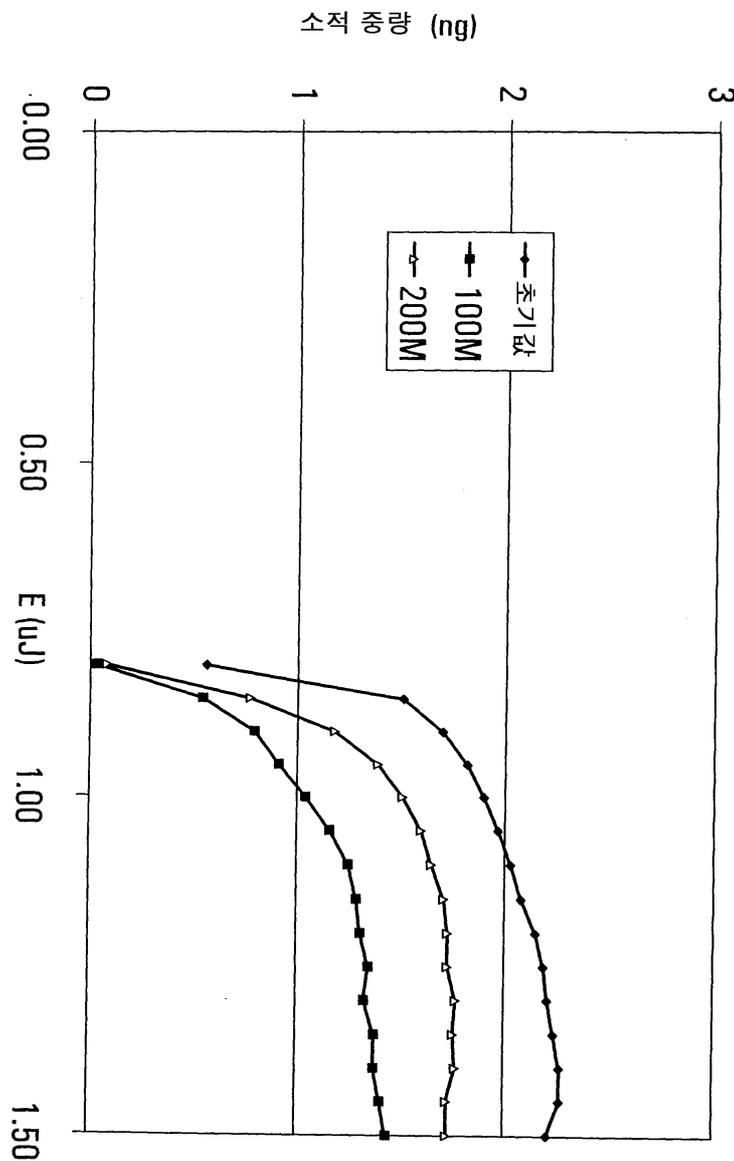
도 14는 (i) HR5Y 잉크와 디옥틸주석 디라우레이트 함유 노즐 테이프의 상호 반응에 의해 형성된 점성 오일형 침전물, (ii) HR5Y 잉크중의 디부틸주석 및 표면 활성 포스페이트 에스테르의 침전물 및 (iii) 디부틸주석 디라우레이트의 적외선(IR) 분광법으로 얻어진 스펙트럼을 나타낸다.

도 15 및 16은 각각 HR5Y 및 출발 킬레이트제 물질, 2,6-피리딘디카복실산중의 여액의 IR 분광법으로 얻어진 스펙트럼을 나타낸다.

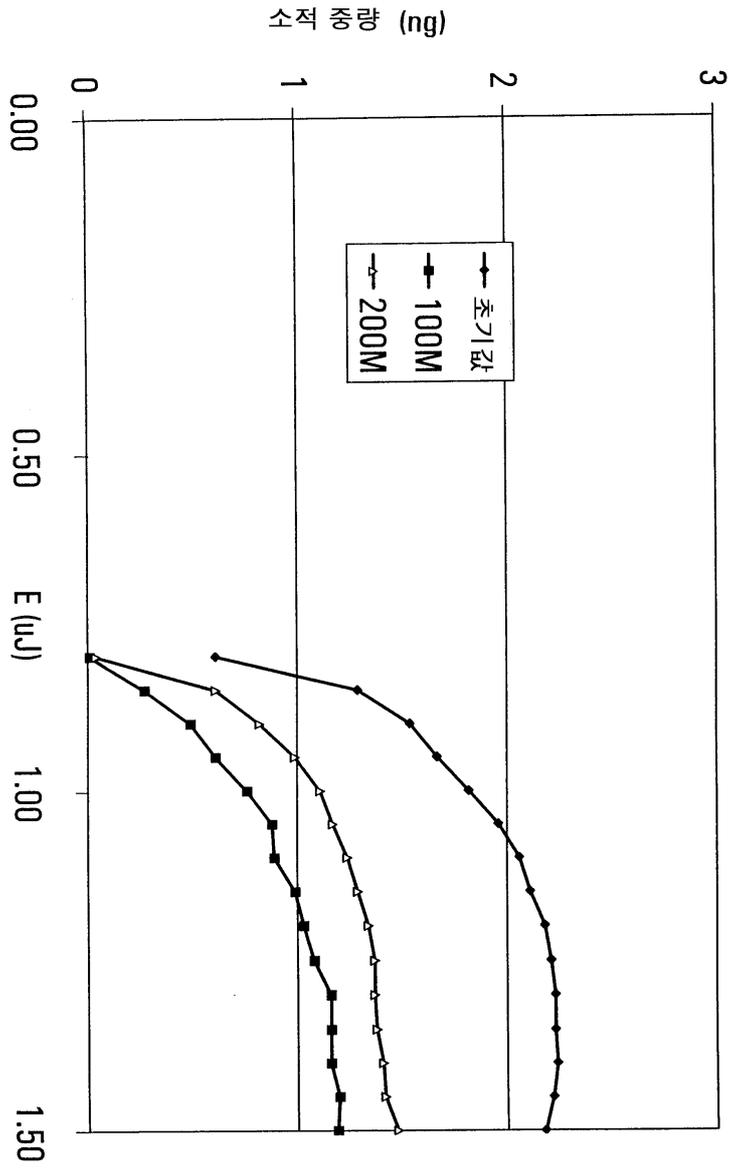
도 17A 내지 17C는 각각 2,6-피리딘디카복실산; 아미노산; 및 2-피리딘카복실산(피콜린산)의 구조를 나타낸다.

도면

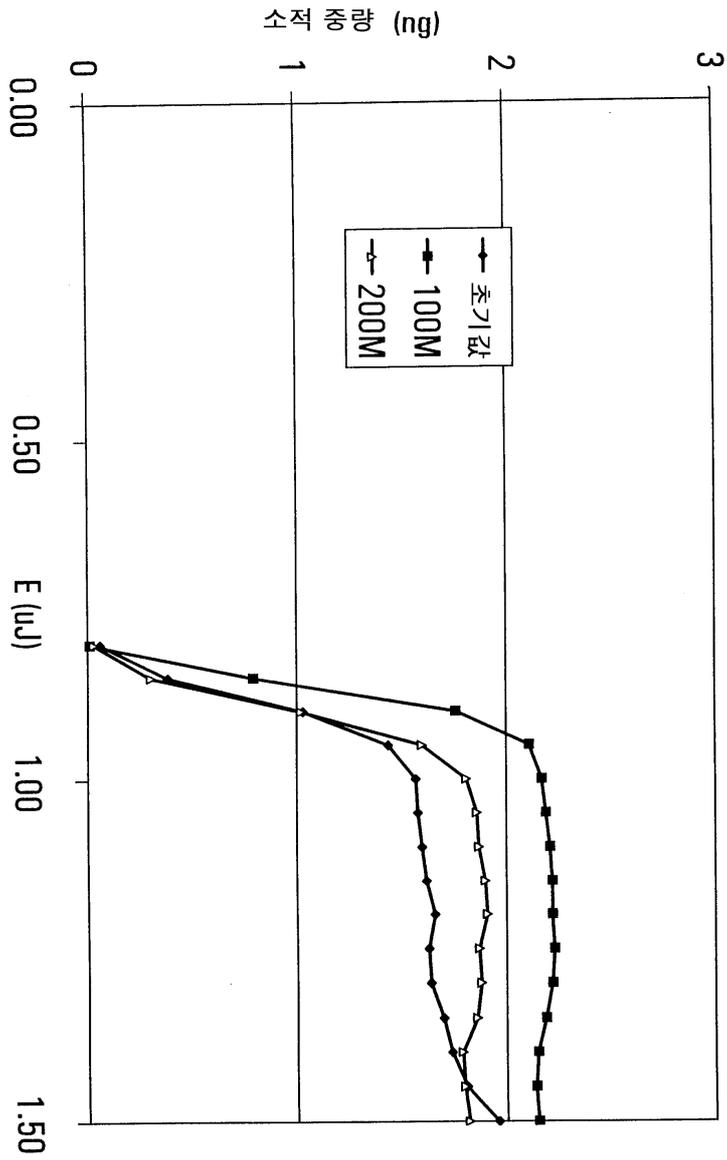
도면1



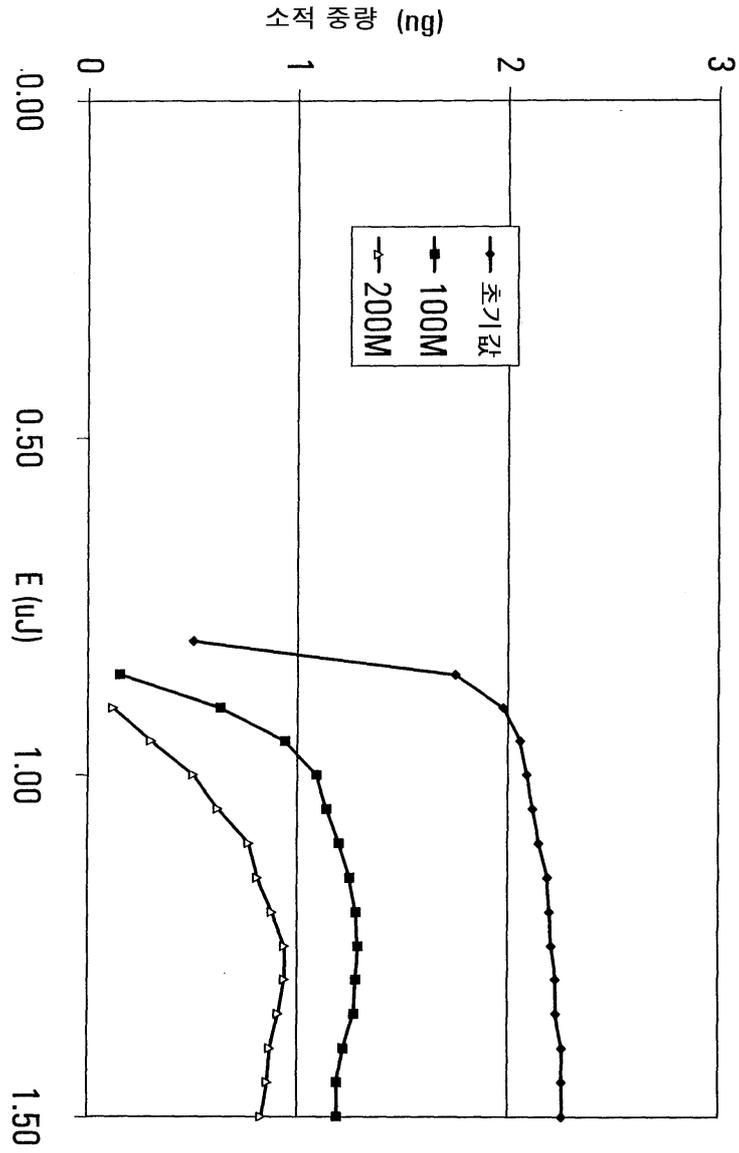
도면2



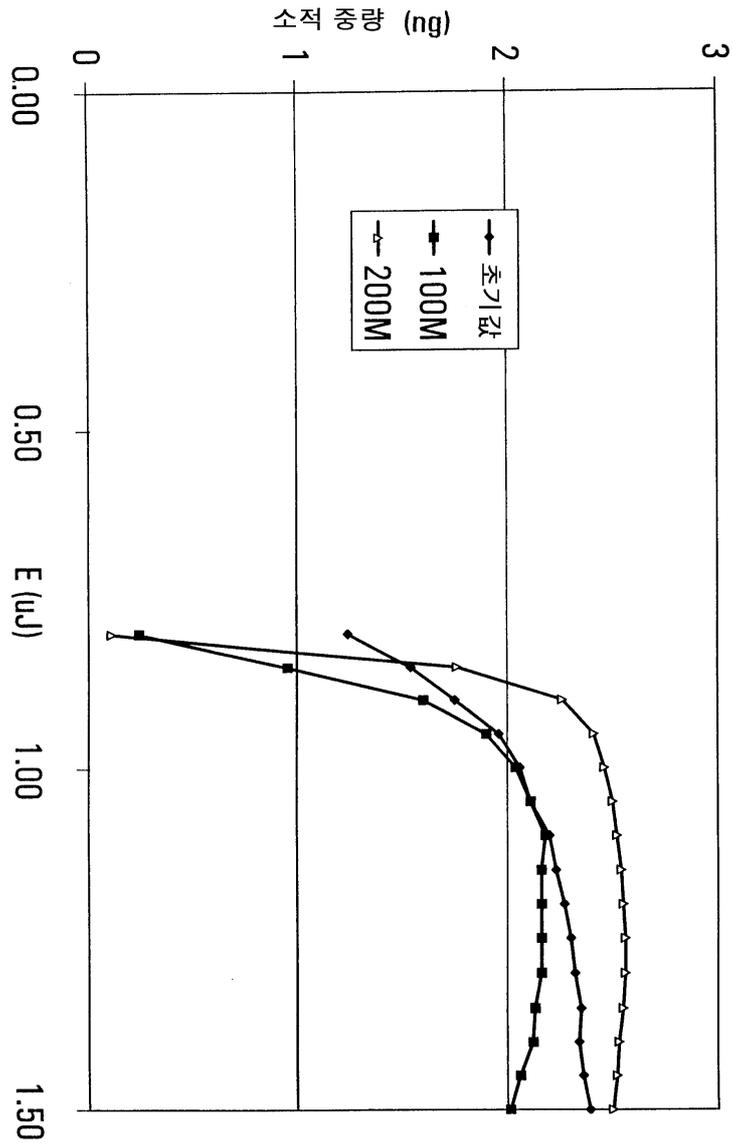
도면3



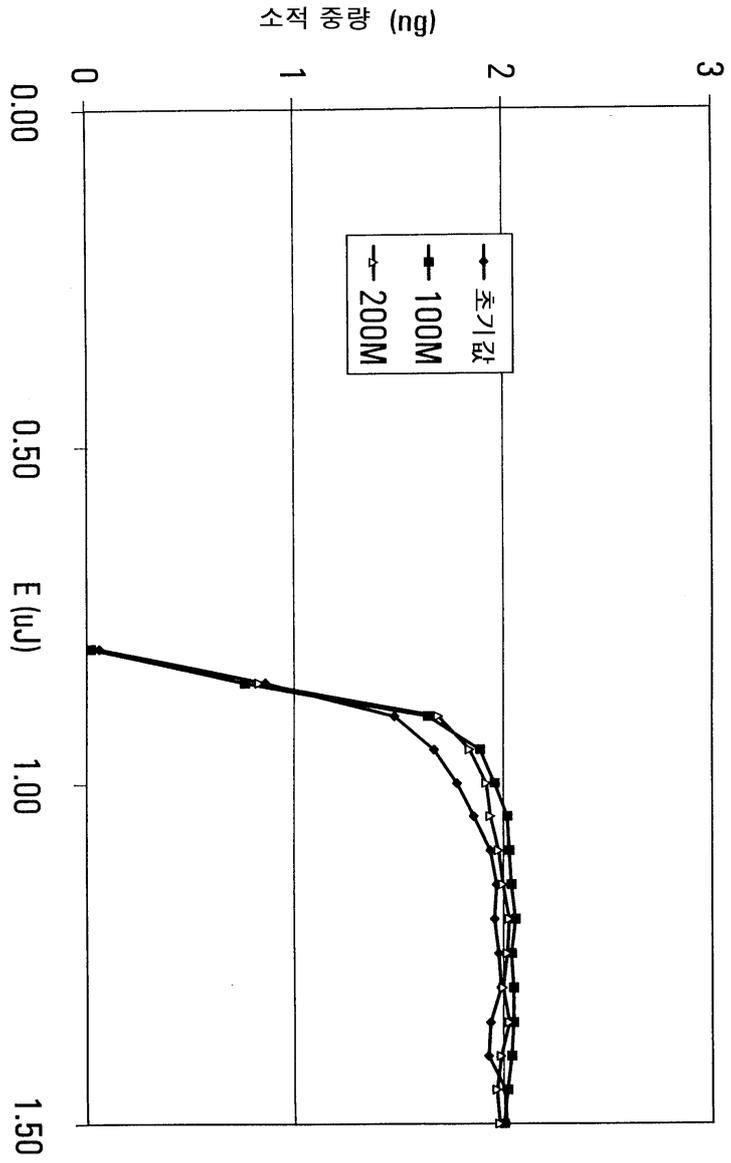
도면4



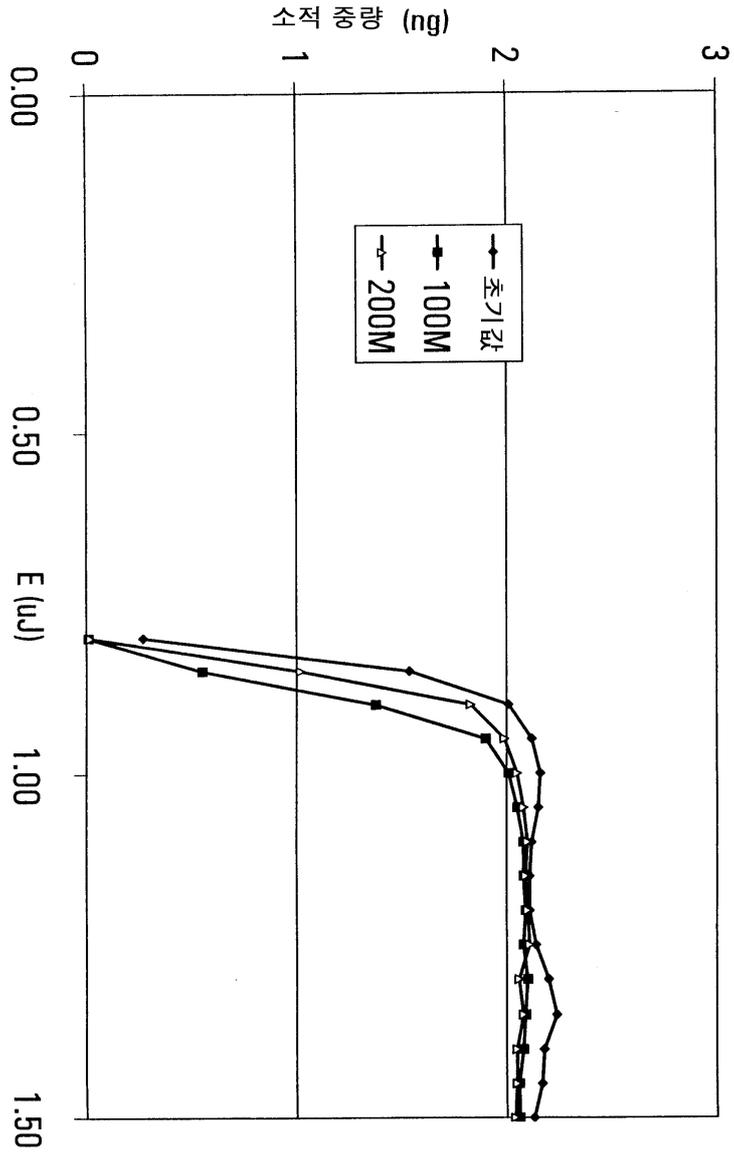
도면5



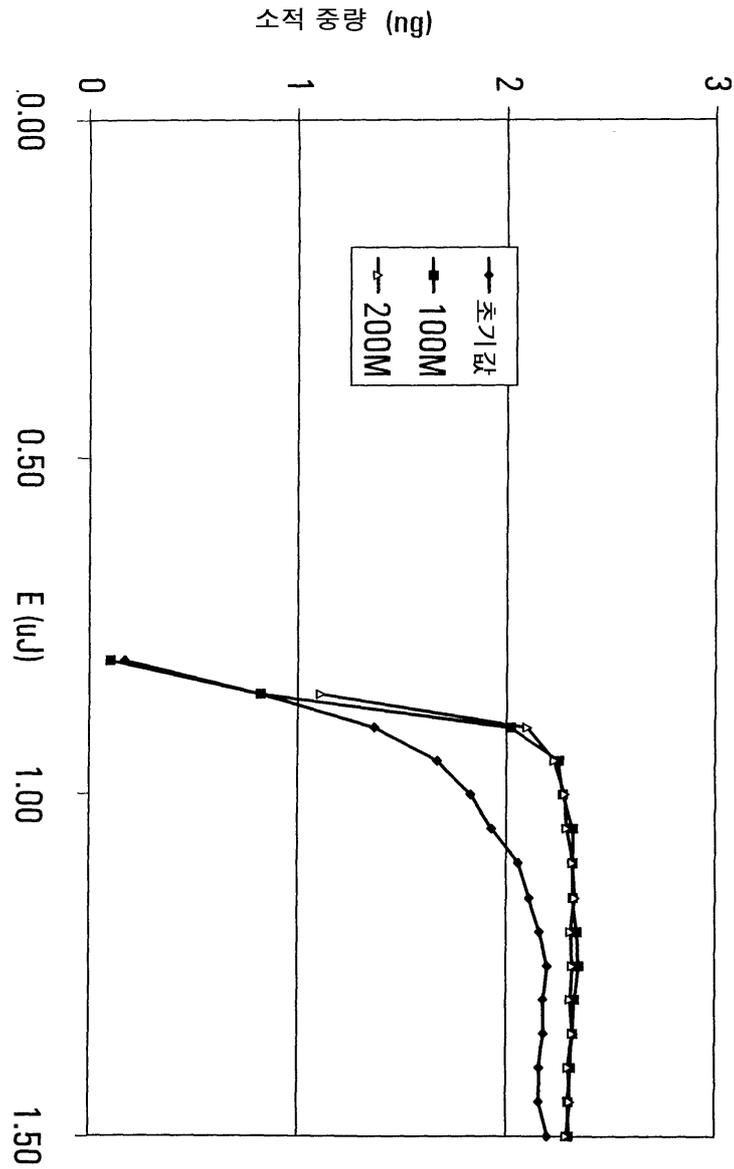
도면6



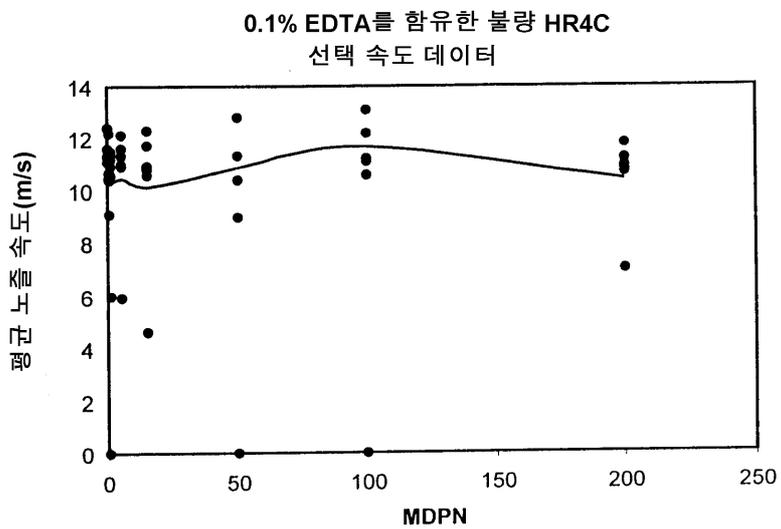
도면7



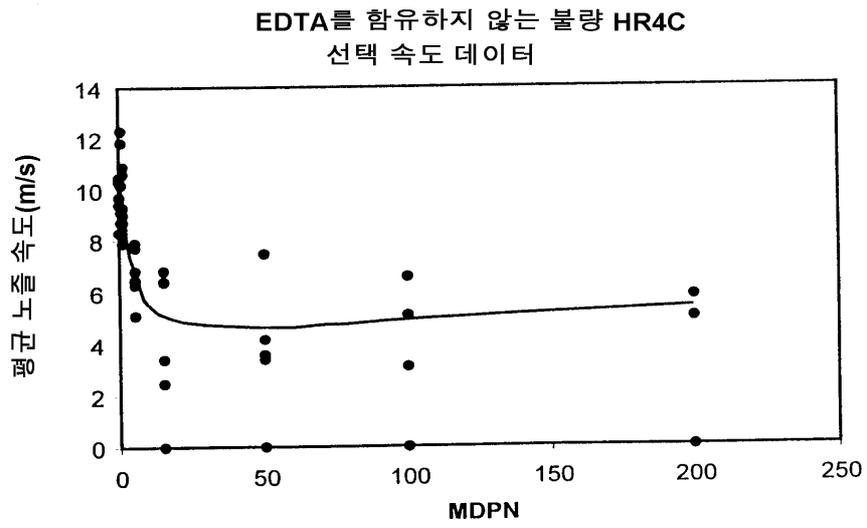
도면8



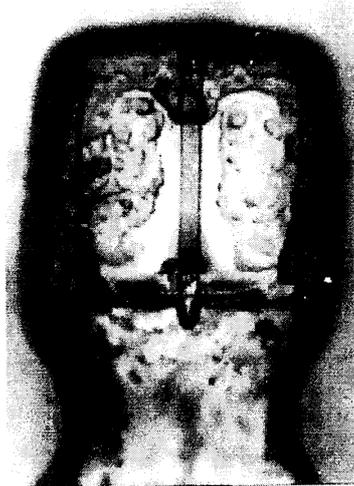
도면9



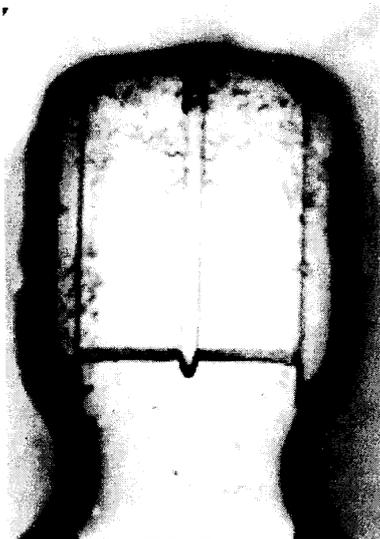
도면10



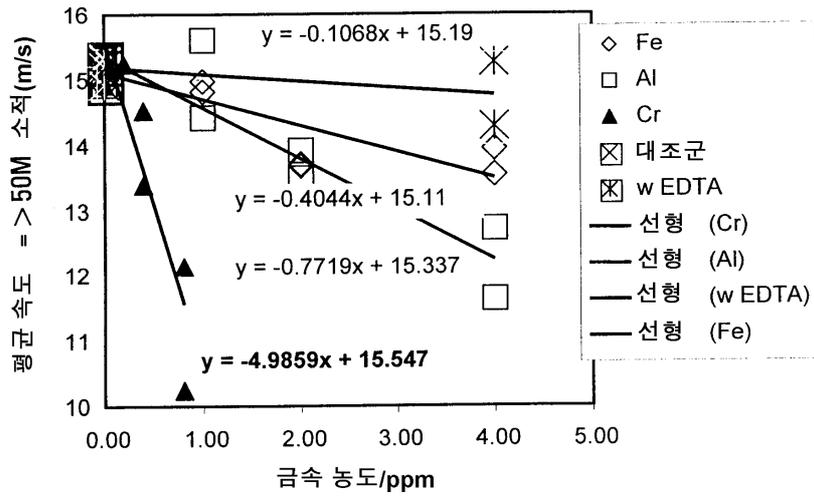
도면11



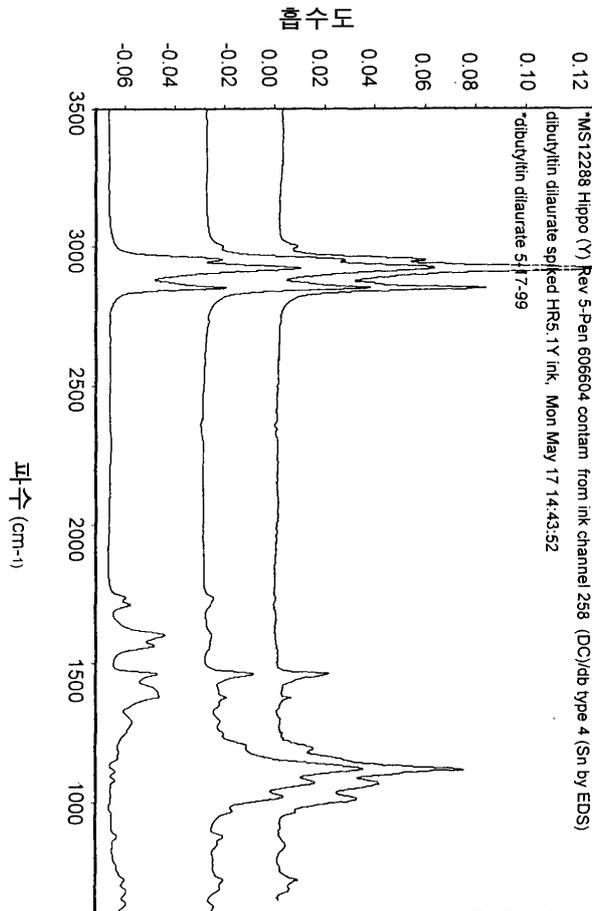
도면12



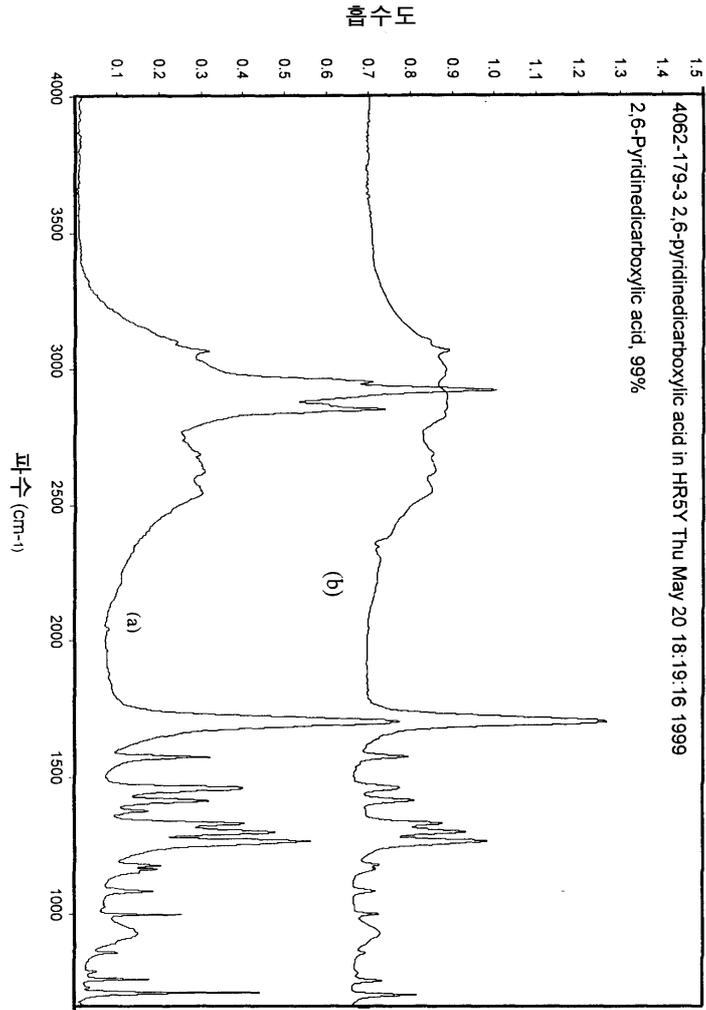
도면13



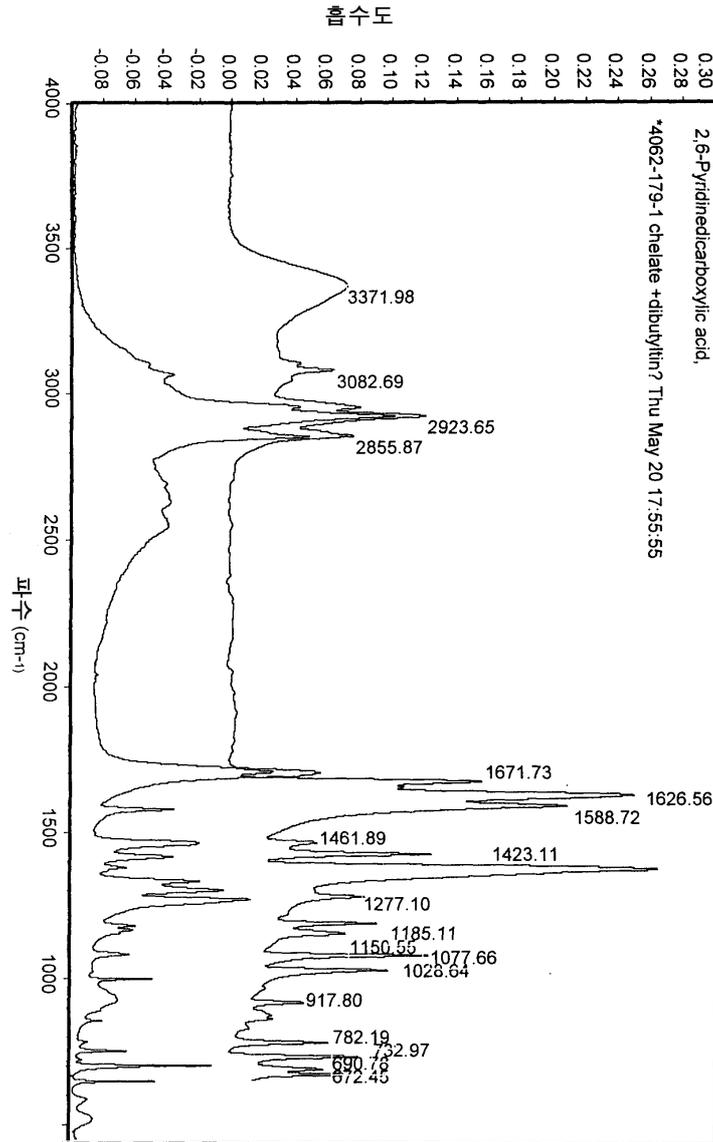
도면14



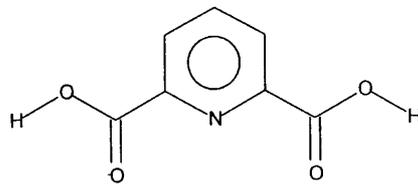
도면15



도면16

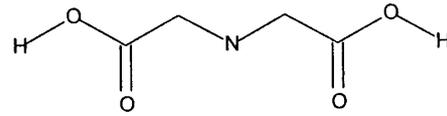


도면17a



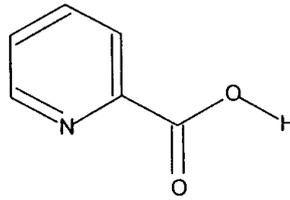
2,6-피리딘디카복실산

도면17b



아미노디아세트산

도면17c



2-피리딘디카복실산(피콜린산)