



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월07일

(11) 등록번호 10-1518070

(24) 등록일자 2015년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/324 (2014.01) *B41J 2/01* (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0110190

(22) 출원일자 2009년11월16일

심사청구일자 2014년11월06일

(65) 공개번호 10-2010-0055339

(43) 공개일자 2010년05월26일

(30) 우선권주장

12/271,950 2008년11월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008115387 A

JP2008004800 A

JP2005220245 A

(73) 특허권자

제록스 코퍼레이션

미국 코네티컷주 노윅 피.오.박스 4505 글로버
애비뉴 45

(72) 발명자

마요 제임스 디.

캐나다 엘5이 2에이치7 온타리오 미시사우가 오그
던 애비뉴 1421

바데샤 산토크 에스.

미국 뉴욕주 14534 피츠포드 반 부리스 로드 165

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 그래핀계 탄소동소체 착색제를 함유하는 상변화 잉크

(57) 요약

본 발명은 (a) 상변화 잉크 캐리어 및 (b) 탄소동소체를 포함하는 착색제를 포함하는 상변화 잉크에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 상변화 잉크 캐리어 및 (b) 착색제를 포함하는 상변화 잉크로서, 상기 착색제는 탄소 나노튜브를 포함하고, 상기 탄소 나노튜브는 500 마이크로미터 내지 1,000 마이크로미터의 길이를 가지는 상변화 잉크.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 착색제는 상기 잉크 중량의 0.05% 내지 20%의 양으로 존재하는 상변화 잉크.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 착색제는 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 상변화 잉크.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 착색제는 다중벽 탄소 나노튜브를 포함하는 상변화 잉크.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 착색제는 적어도 하나의 작용기로 표면 개질된 상변화 잉크.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 착색제는 적어도 하나의 작용기로 표면 개질되고, 상기 적어도 하나의 작용기는 카르복실, 카르보닐, 퀴닌, 에테르, 알킬, 니트릴, 히드록실, 락톤, 아민, 4차 아민 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 상변화 잉크.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 잉크 캐리어는 파라핀, 미세결정 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 에스테르 왁스, 아미드, 지방산, 지방 아미드, 설펜아미드, 천연 원료로부터 제조된 수지, 합성 수지, 올리고머, 폴리머 및 코폴리머로 이루어진 군의 일원으로부터 선택되는 상변화 잉크.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

추가로 분산제를 포함하는 상변화 잉크.

청구항 9

(a) 청구항 1의 상변화 잉크를 잉크젯 인쇄 장치 내에 투입하는 단계; (b) 상기 잉크를 용융시키는 단계; 및 (c) 용융된 잉크의 액적이 기재 위에 이미지화(imagewise) 패턴으로 토출되도록 하는 단계를 포함하는 방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀계 탄소동소체 착색제(colorant)를 함유하는 상변화 잉크에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상변화 잉크는 주위 온도에서는 고체상으로 있지만, 잉크젯 인쇄 장치의 상승된 작동 온도에서는 액체상으로 존재한다. 분사 작동 온도에서, 액체 잉크의 액적은 인쇄 장치로부터 토출되며, 잉크 액적이 직접적으로 또는 중간 가열 전사 벨트 또는 드럼을 통해 기록 기재의 표면에 접촉하면, 액적은 신속하게 고체화하여 고체화된 잉크 방울의 소정의 패턴을 형성한다.

[0003] 컬러 인쇄용 상변화 잉크는 전형적으로 상변화 잉크 상용성 착색제와 조합된 상변화 잉크 캐리어 조성물을 포함한다. 잉크 캐리어 조성물과 소위 청록색, 마젠타색, 황색 및 흑색의 4가지 성분의 염료를 전형적으로 포함하지만, 상기 4가지 색에 한정되지 않는 상용성 감원색 색소(subtractive primary colorant)를 조합시킴으로써 일련의 착색 상변화 잉크가 형성될 수 있다. 이들 감원색 착색 잉크는 단일 염료 또는 염료의 혼합물에 의해 형성될 수 있다. 착색제는 또한 안료(pigment)를 포함할 수도 있다.

[0004] 상변화 잉크는 운송이나 장기간 저장하는 중에 실온에서 고체상을 유지하기 때문에 잉크젯 프린터용으로 바람직하다. 액체 잉크젯 잉크에서 잉크 증발에 따른 노즐 막힘과 관련된 문제가 많이 제거되므로, 잉크젯 인쇄의 신뢰성이 향상된다. 잉크 액적이 최종 기록 기재상에 직접 적용되는 상변화 잉크젯 프린터에서 액적은 기재에 접촉하는 즉시 고체화되므로 인쇄 매체를 따라 잉크가 이동하는 것을 막아 도트 품질이 개선된다.

[0005] 수성 잉크는 일반적으로 수성 액체 전색제, 착색제 및 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함한다.

[0006] 고체 또는 상변화 잉크 조성물 또는 수성 잉크에서 착색제로 염료를 사용하면 빛나는 착색 이미지를 얻을 수 있다. 특정 용해성 염료는 열 안정성, 광 견뢰도(light fastness) 및 염료 이동의 문제를 겪을 수 있다. 특정 염료에서 요구되는 주문 합성(custom syntheses)은 생산 비용이 많이 들 수 있다. 이러한 일부 문제를 극복하기 위하여, 고체 또는 상변화 잉크 착색제 또는 수성 잉크 착색제로서 안료가 선택될 수 있다. 안료 잉크는 성공적으로 제조되어 고체, 상변화 및 수성 잉크 프린터에 사용되어 왔다. 안료는 고유 견고성, 열 안정성, 광 견뢰도를 제공할 수 있고, 또한 확실히 이미지 내에서 염료 착색제의 이동성이 시간이 흐르면서 상의 일그러짐 또는 번짐의 결과를 초래할 수 있는 인쇄된 이미지에서 염료의 이동 문제를 감소하거나 제거할 수 있다. 안료는 염료보다 저렴하므로, 상당한 제조 비용의 이점을 제공한다. 하지만, 안료 잉크를 잉크젯 잉크에 병합하는 것은 기술적으로 어렵고, 안료 잉크는 분사에 어려움이 있을 수 있다.

[0007] 프린터 내에서 가열될 때 시간이 흘러도 색의 안정성으로 나타나는 잉크의 향상된 열 안정성, 향상된 프린터 신뢰성, 종이 섬유가 고체 영역 이미지를 통해 보이지 않아 광학 밀도가 감소되는 우수한 은폐력 및 인쇄된 이미지가 물리적 마모, 스크래치, 주름에 대한 내성을 가지는 증가된 기계적 건전성을 제공하는 상변화 및 수성 잉크 조성물을 개선하기 위한 요구가 존재한다. 또한, 수성 및 상변화 잉크용 짙은 검은색(intense blackness)을 제공할 수 있는 착색제에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명은 (a) 상변화 잉크 캐리어 및 (b) 그래핀계 탄소동소체 착색제를 포함하는 착색제를 포함하는 상변화 잉크를 개시하는데, 상기 착색제는 어떤 구현예에서 풀러렌(fullerenes), 어떤 구현예에서 탄소 나노튜브 착색제이다. 또한, 본 발명은 (a) 수성 액체 전색제 및 (b) 탄소동소체를 포함하는 착색제를 포함하는 수성 잉크를 개시한다.

[0009] 또한, 본 발명은 (a) 상변화 잉크 캐리어 및 (b) 탄소 나노튜브를 포함하는 착색제를 포함하는 상변화 잉크를 제공한다. 상기 본 발명의 착색제는 적어도 하나의 작용기로 표면 개질된 것이다. 또한, 본 발명은 (a) 상변화 잉크 캐리어 및 (b) 탄소 나노튜브를 포함하는 착색제를 포함하는 수성 잉크를 제공한다. 상기 본 발명의 착색제는 적어도 하나의 작용기로 표면 개질된 것이다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명에 개시된 잉크는 그래핀계 네트워크 탄소동소체 착색제를 포함하며, 수성 잉크 및 상변화 또는 고체 잉

크를 포함할 수 있다. 탄소동소체는 대부분 탄소로 구성되어 있으며, 속이빈 구(폴러렌), 타원체, 튜브(탄소 나노튜브) 및 평면(그래핀)을 포함하는 몇 가지 형태로 존재할 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 착색제는 탄소동소체를 포함하며, 추가 구현예에서 탄소 나노튜브를 포함한다. 본 발명에서 탄소 착색제는 상변화 또는 수성 잉크 전색제 내에 분산될 수 있다. 종래 알려져 있는 상업적으로 이용 가능한 분산제 및 분쇄 기술을 사용하여 입자 안정화를 달성할 수 있다.

[0011] 탄소 나노튜브의 가격은 최근 급격히 감소되고 있으므로, 향상된 특성 및 비용 효과면에 이점이 있는 본 발명의 상변화 잉크가 제공된다. 탄소 나노튜브는 우수한 기계적, 열적 및 전기적 물성을 나타낸다. 이러한 뛰어난 전기적, 기계적 및 열적 특성에 더하여, 탄소 나노튜브는 또한 빛을 매우 효과적으로 흡수하여 본 발명의 상변화 잉크에 우수한 검은색 강도를 제공한다. 우수한 색상 강도를 제공하는 것에 더하여, 임의의 특정 이론으로 한정되도록 의도된 것은 아니지만, 구현예에서 본 발명에 기재된 탄소 착색제를 사용하여 이미지를 인쇄하면 나노튜브의 기계적 및 전기적 특성에 영향을 줄 수 있는 네트워크 폴리머막을 가지는 인쇄된 이미지를 얻을 수 있으므로, 인쇄된 이미지에 향상된 구조적 특성을 제공한다. 탄소 나노튜브 또는 다른 나노 또는 마이크로 크기의 입자를 사용하는 폴리머막의 보강이 예를 들어 Erik T. Thostenson, et al., "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review," Composites Science and Technology 61, (2001) pp. 1899-1912, and P. J. F. Harris, "Carbon Nanotube Composites," International Materials Reviews, 2004, Vol. 49, pp.31-43.에 기재되어 있다.

[0012] 본 발명의 잉크는 생물 공학, 조합 화학, 전자공학, 디스플레이, MEMS(microelectromechanical system) 장치, 광전지 및 유기 반도체를 포함하는 넓은 범위의 전문 분야를 포함하는 디지털 제조를 위하여 사용할 수 있다. 본 발명의 상변화 잉크는 탄소 나노튜브의 패터닝이 요구되는 전자적 장치 또는 다른 애플리케이션의 디지털 제조와 같은 비-인쇄 애플리케이션에 사용될 수 있다. 본 발명에 포함된 방법은 본 발명에 기재된 제1 양의 상변화 잉크 조성물을 증착하여 원하는 패턴을 형성하는 단계; 선택적으로 상변화 잉크 조성물의 추가량을 연속해서 증착하는 단계; 선택적으로 잉크가 경화성 잉크인 경우, 상변화 잉크 조성물을 경화하는 단계를 포함하는 디지털 제조법에 의한 대상물 또는 전자 장치의 제조법을 포함한다. 상기 경화하는 경우, 다층 전자 장치 또는 대상물에서 경화성 잉크의 각 층을 후속 층 증착 전에 경화하거나, 마지막 다층 증착을 완료한 때에 경화성 잉크의 다층을 경화할 수 있다.

[0013] 탄소 나노튜브는 매우 작은 지름의 나노미터 스케일을 가지며, 피브릴(fibril), 휘스커(whisker), 버키튜브(buckytube)를 포함하는 관상 구조를 가지는 탄소동소체이다. 탄소 나노튜브는 1,000,000 보다 큰 길이 대 지름비를 가질 수 있다. 탄소 나노튜브 구조는 이음매 없는 실린더에 감긴 탄소원자의 6각형 네트워크로 개념화할 수 있으며, 실린더의 한쪽 또는 양쪽 끝은 버키볼 구조의 반구로 막혀 있다. 탄소 나노튜브는 단일벽 나노튜브 및 다중벽 나노튜브로서 분류된다. 단일벽 나노튜브는 기본적인 실린더 구조를 가지고 있을 것으로 생각되며, 이들은 다중벽 나노튜브와 로프라고 불리는 정렬된 배열의 단일벽 나노튜브 모두의 빌딩 블럭을 형성한다. 이들 구조는 그들의 크기 및 형태 때문에 하나의 구조로 조립될 때 상당한 표면적을 제공한다. 탄소 나노튜브는 고순도 및 균일도를 가지도록 만들어질 수 있다.

[0014] 본 발명에서 탄소 나노튜브 착색제는 단일벽 탄소 나노튜브 또는 다중벽 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 나노튜브는 1 마이크로미터(μm) 미만, 약 0.5 μm 미만, 약 0.1 μm 미만, 또는 약 0.05 μm 미만의 지름을 가지나, 지름이 상기 범위를 벗어날 수도 있다. 특정 구현예에서, 탄소 나노튜브 착색제는 약 1 내지 약 10, 또는 약 8 내지 약 10 나노미터의 지름을 가진다. 특정 구현예에서, 탄소 나노튜브 착색제는 약 500 내지 약 1,000 마이크로미터의 길이를 가진다.

[0016] 탄소 나노튜브는 나노아모르(NanoAmor), 카본솔루션사(Carbon Solution, Inc.), 유니덤(Unidym)(이전 Carbon Nanotechnologies, 미국 텍사스 주 휴스턴) 같은 상업적인 원료로부터 얻을 수 있거나, 알려진 방법에 의해 합성할 수 있다. 예를 들어, 미국특허 제5,165,909호는 탄소 피브릴 제조 방법을 개시한다. 탄소 나노튜브 제조 방법은 아크 방전(arc-discharge), 레이저 어블레이션, 고압 일산화탄소 및 화학 촉매 증기 증착법을 포함한다. 본 발명은 하나의 특정 제조 방법, 또는 예를 들어 단일벽, 다중벽, 안락의자 또는 지그재그와 같은 제조된 튜브형에 의해 한정되지 않는다. 특정 구현예에서, 가장 저렴한 제조 수단(CVD)을 선택할 수 있다.

[0017] 탄소 나노튜브 착색제는 수성 또는 상변화 잉크 내에 원하는 색 또는 색조를 얻기 위하여 잉크 중량의 적어도 약 0.05%, 적어도 약 0.1%, 적어도 약 0.2%, 적어도 약 0.5%, 약 50% 이하, 약 20% 이하, 또는 약 10% 이하와 같은 임의로 원하는 또는 효과적인 양으로 존재하나, 양이 상기 범위를 벗어날 수도 있다.

[0018] 수성 잉크 또는 상변화 잉크는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 및 셔위니건 블랙(shawinigan black) 같은 다른 검은 착색제를 추가로 포함할 수 있으며, 이들 추가 착색제는 잉크의 약 1 내지 40 중량%의 양으로 존재하나, 양이 상기 범위를 벗어날 수도 있다. 카본 블랙의 예로는 VULCAN®, REGAL® 및 BLACK PEARLS® 카본 블랙을 포함한다.

[0019] 파라핀, 미세결정 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 에스테르 왁스, 아미드, 지방산 및 다른 왁스성 물질, 지방 아미드 함유 물질, 설펜아미드 물질, 상이한 천연 원료로부터 제조된 수지성 물질(톨유(tall oil) 로진 및 로진 에스테르) 및 많은 합성 수지, 올리고머, 폴리머 및 코폴리머를 포함하는 임의로 적합한 잉크 캐리어가 상변화 잉크 내에 포함될 수 있다.

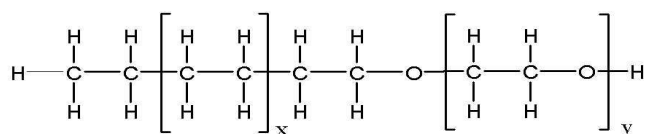
[0020] 적합한 아미드의 예로는 모노아미드, 디아미드, 트리아미드, 테트라-아미드, 고리형 아미드, 모노아미드를 포함하는 지방 아미드, 테트라-아미드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0021] 다른 적합한 캐리어 물질로는 우레탄 이소시아네이트-유도 물질, 우레아 이소시아네이트-유도 물질, 우레탄/우레아 이소시아네이트-유도 물질 및 이들의 혼합물과 같은 이소시아네이트-유도 수지 및 왁스를 포함한다.

[0022] 또한, 적합한 잉크 캐리어 물질의 예로는 에틸렌/프로필렌 코폴리머를 포함한다. 상기 고폴리머는 예를 들어 약 70℃ 내지 약 150℃의 용융점을 가지며, 약 500 내지 약 4,000의 분자량 범위(Mn)를 가질 수 있다.

[0023] 또 다른 유형의 잉크 캐리어 물질은 n-파라핀계, 분지된 파라핀계 및/또는 나프텐계 탄화수소일 수 있으며, 이들은 전형적으로 약 5 내지 약 100 탄소원자를 가지며, 일반적으로 천연 발생 탄화수소를 정제함으로써 제조할 수 있다.

[0024] 전형적으로 올레핀 중합에 의해 제조되는 고분지형 탄화수소도 사용될 수 있다. 또한, 잉크 캐리어는 하기 일반식의 에톡시레이트드 알코올일 수 있다.

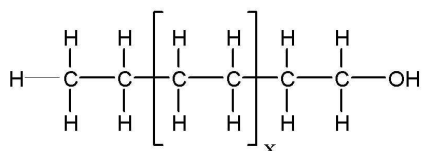


[0025]

[0026] 상기에서, x는 약 1 내지 약 50의 정수이고, y는 약 1 내지 약 70의 정수이다.

[0027] 잉크 캐리어는 모노아미드, 테트라-아미드, 이들의 혼합물과 같은 지방 아미드로 만들 수 있다. 적합한 모노아미드는 적어도 약 50℃ 내지 약 150℃의 용융점을 가질 수 있지만, 용융점이 상기 범위를 벗어날 수도 있다. 적합한 모노아미드의 특정 예로는 1차 모노아미드 및 2차 모노아미드를 포함한다. 스테아르아미드, 베헨아미드/아라키드아미드, 올레아미드, 공업용 등급의 올레아미드 및 에룩아미드는 적합한 1차 아미드의 일부 예이다. 베헨닐 베헨아미드, 스테아릴 스테아르아미드, 스테아릴 에룩아미드, 에루실 에룩아미드, 올레일 팔미트아미드 및 에루실 스테아르아미드는 적합한 2차 아미드의 일부 예이다. 추가로 적합한 아미드 물질로는 N,N'-에틸렌비스스테아르아미드, 올레일 팔미트아미드, N,N'-메틸렌비스스테아르아미드 및 N,N'-에틸렌비스올레아미드를 포함한다.

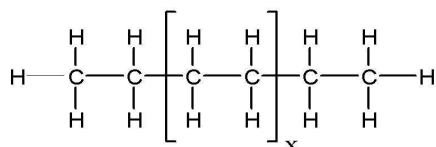
[0028] 추가의 선택적인 성분으로 하기 일반식의 고분자량 선형 알코올을 포함할 수 있다.



[0029]

[0030] 상기에서, x는 약 1 내지 약 50의 정수이다.

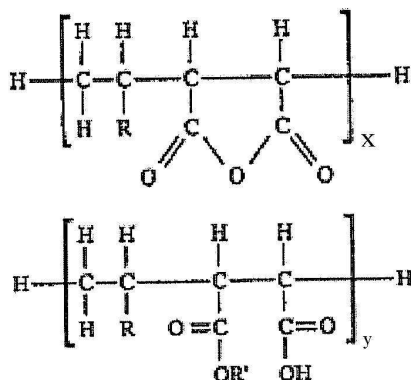
[0031] 추가로, 예로 하기 일반식의 폴리에틸렌의 호모폴리머와 같은 탄화수소계 왁스를 포함한다.



[0032]

[0033] 상기에서, x는 약 1 내지 약 200의 정수이다.

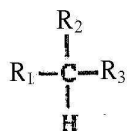
[0034] 추가로, 예로 그래프트 공중합에 의해 제조된 폴리올레핀의 개질된 말레산 무수물 탄화수소 부가물로서 하기 일반식의 화합물:



[0035]

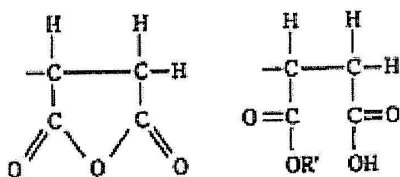
[0036] (상기에서 R은 약 1 내지 약 50개 탄소원자를 가지는 알킬기이고, R'은 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기 또는 약 5 내지 약 500개 탄소원자를 갖는 알킬기이며, x는 약 9 내지 약 13의 정수이고, y는 약 1 내지 약 50의 정수이다.); 및

[0037] 하기 일반식의 화합물을 포함한다.



[0038]

[0039] (상기에서 R₁ 및 R₃은 탄화수소기이고, R₂는 하기 일반식 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며,



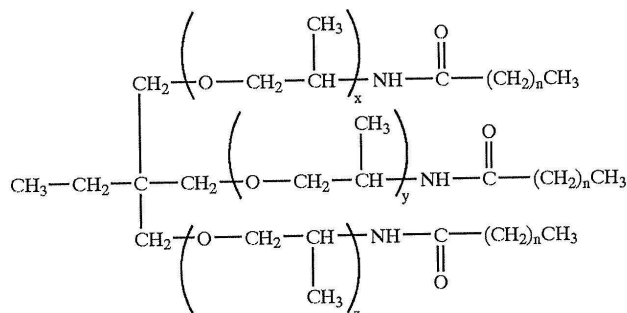
[0040]

[0041] 상기에서 R'은 이소프로필기이다.)

[0042] 상변화 잉크용으로 적합한 잉크 전색제의 추가 예로는 로진 에스테르; 폴리아미드; 다이머산 아미드; 지방산 아미드; 에폭시 수지; 유동 파라핀 왁스; 유동 미세결정 왁스; 피셔-트롭쉬 왁스; 폴리비닐 알코올 수지; 폴리올; 셀룰로오스 에스테르; 셀룰로오스 에테르; 폴리비닐 피리딘 수지; 지방산; 지방산 에스테르; 폴리설폰아미드; 벤조에이트 에스테르; 프탈레이트 가소제; 시트레이트 가소제; 말레에이트 가소제; 디페닐 설편, n-데실 설편, n-아르닐 설편, 클로로페닐 메틸 설편과 같은 설편; 폴리비닐 피롤리돈 코폴리머; 폴리비닐 피롤리돈/폴리비닐 아세테이트 코폴리머; 노볼락 수지; 및 밀랍, 몬톤 왁스, 칸데릴라 왁스 같은 천연 산물 왁스; 프로필렌글리콜 모노히드록시스테아레이트, 글리세롤 모노히드록시스테아레이트, 에틸렌글리콜 모노히드록시스테아레이트, N-(2-히드록시에틸)-12-히드록시스테아르아미드, N,N'-에틸렌-비스-12-히드록시스테아르아미드, N,N'-에틸렌-비스-리신올레아미드를 포함하는 약 6 내지 약 24개 탄소원자를 갖는 것과 같은 선형의 긴 사슬 아미드 또는 지방산

아미드와 선형 1차 알코올의 혼합물을 포함한다. 또한, n-프로필 설펜, n-펜틸 설펜, n-헥실 설펜, n-헵틸 설펜, n-옥틸 설펜, n-노닐 설펜, n-데실 설펜, n-운데실 설펜, n-도데실 설펜, n-트리데실 설펜, n-테트라데실 설펜, n-펜타데실 설펜, n-헥사데실 설펜과 같은 약 4 내지 약 16개 탄소원자를 갖는 선형의 긴 사슬 설펜도 적합한 잉크 전색제 물질이다.

[0043] 잉크 전색제는 미국 특허 제6,860,930호에 개시되어 있는 것과 같은 분지형 트리아미드를 함유할 수 있다:



[0044]

[0045] 상기에서 n은 약 34 내지 40 이하의 평균값을 갖고, x, y 및 z는 각각 0 또는 정수일 수 있으며, x, y 및 z의 합은 약 5 내지 6 이하이다.

[0046]

수성 잉크용으로 적합한 전색제의 예로 물, 글리콜, 글리콜 혼합물, 물과 혼화성 유기 성분의 혼합물, 예컨대 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 아미드, 에테르, 카르복시산, 에스테르, 알코올, 유기설파이드, 유기설파사이드, 설펜, 디메틸설파사이드, 설펜, 알콜 유도체, 카비톨, 부틸카비톨, 셀로솔브, 에테르 유도체, 아미노 알코올, 케톤 등의 글리콜 및 다른 물 혼화성 물질 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0047]

본 발명에서 상변화 잉크는 적어도 하나의 경화성 모노머, 착색제 및 방사선 활성 개시제, 특히 잉크 경화성 성분, 특히 경화성 모노머의 중합을 개시하는 광개시제를 일반적으로 포함하는 방사선 경화 잉크를 포함할 수 있다. 본 발명에 개시된 잉크 전색제는 임의의 적합한 경화성 모노머 또는 프리폴리머를 포함할 수 있다. 적합한 물질은 상변화 잉크 캐리어로서 사용하기에 적합한, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머 화합물과 같은 라디칼 경화성 모노머 화합물을 포함한다. 비교적 비극성의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머의 특정 예로서 이소보닐아크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트 뿐만 아니라 이들의 혼합물 및 화합물을 포함한다. 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머 및 올리고머는 상변화 잉크 내에 반응 회석제로서 그리고 경화된 이미지의 가교 밀도를 증가할 수 있는 물질로서 포함될 수 있으므로, 경화된 이미지의 인성(toughness)을 향상할 수 있다. 적합한 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머 및 올리고머는 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 1,2-에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,2-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데카놀 디아크릴레이트, 1,12-도데카놀 디메타크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 아민 변성 폴리에테르 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 에폭시레이티드 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트뿐만 아니라, 이들이 혼합물 및 화합물을 포함한다. 반응성 회석제가 잉크 캐리어 물질에 첨가될 때, 반응성 회석제는 캐리어 중량의 약 1 내지 80%와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 첨가된다.

[0048]

잉크 전색제는 자외선 광과 같은 방사선에 노출되었을 때 경화성 모노머처럼 행동하는 화합물과 같은 액체에 용해될 때, 상대적으로 좁은 온도 범위에서 점도가 상대적으로 급격한 증가를 겪게 되는 겔과 같은 행동 특성을 나타내는 적어도 하나의 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 액체 경화성 모노머의 한 예는 프로폭시레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트이다.

[0049]

본 발명에 기재된 특정 화합물은 적어도 약 30℃, 적어도 약 10℃, 적어도 약 5℃의 온도 범위에서 적어도 약

10^3 센티푸아즈, 적어도 약 10^5 센티푸아즈, 적어도 약 10^6 센티푸아즈의 점도에서 변화를 경험하나, 이들 범위 내의 변화를 겪지 않는 화합물도 본 발명에 포함된다.

[0050] 본 발명에 기재된 화합물의 특정 구현예로 제1 온도에서 반-고체 겔(semi-solid gel)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 화합물이 상변화 잉크에 포함되면, 이 온도는 잉크가 분사되는 특정 온도 아래이다. 반-고체 겔 상은 하나 이상의 고체 겔화제 분자 및 액체 용매를 포함하는 동적 평형을 나타내는 물리적인 겔이다. 반-고체 겔상은 수소 결합, 반데르발스 상호작용, 방향족 비결합 상호작용, 이온 또는 배위 결합, 런던 분산력 등과 같은 비공유 상호 작용에 의해 함께 결합된 분자 성분의 동적 네트워크된 집합체(dynamic networked assembly)이며, 이들은 온도, 기계적 교반 등과 같은 물리적 힘 또는 pH, 이온 세기 등과 같은 화학적인 힘에 의해 자극되면 거시적인 수준에서 액체로부터 반-고체 상태로 가역적 변화를 겪을 수 있다. 겔화제 분자를 함유하는 용액은 온도가 용액의 겔화점 위 또는 아래로 변화할 때 반-고체 겔 상태와 액체 상태 사이에서 열 가역적 변화를 나타낸다. 반고체 겔 상 및 액체 상 사이의 변화의 가역 주기는 용액 포물레이션 내에서 수회 반복될 수 있다.

[0051] 본 발명에 기재된 잉크 전색제는 임의의 적합한 광개시제를 포함할 수 있다. 적합한 개시제 예로 벤조페논, 벤조페논 유도체, 이소프로필 티오크산테논, 아릴설포늄염, 아릴 아이오도늄염, 벤질 케톤, 모노머성 히드록실 케톤, 폴리머성 히드록실 케톤, α -아미노케톤, 아실 포스핀 옥사이드, 메탈로센, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α -히드록시알킬페논, α -아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 아실포스핀 광개시제를 포함한다. 특정 예로 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-몰포리닐)페닐)-1-부탄온, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-몰포리닐)-1-프로판온, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 벤질-디메틸케탈, 이소프로필티오크산톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드 및 다른 아실 포스핀, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-몰포리닐)-1-프로판온 및 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-벤질 2-디메틸아미노 1-(4-몰포리노페닐)부탄온-1, 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질)-페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-몰포린-4-일 페닐)-부탄온, 티타노센, 이소프로필티오크산톤, 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일 페닐포스핀산 에틸 에테르, 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판온), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 벤질-디메틸케탈 뿐만 아니라, 이들의 혼합물을 포함한다.

[0052] 상변화 잉크는 또한 아민 상승제(synergist)도 함유할 수 있는데, 이는 광개시제에 수소 원자를 공여하여 중합 반응을 개시하는 라디칼 종을 형성하고, 또한 자유 라디칼 중합을 억제하는 용존된 산소를 소비함으로써 중합 반응의 속도를 증가시키는 광개시제이다. 적합한 아민 상승제의 예로 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트를 포함한다.

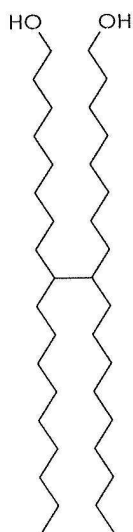
[0053] 본 발명에 개시된 잉크용 개시제는 적어도 약 200 내지 560 나노미터 이하의 임의로 원하는 또는 효과적인 파장에서 방사선을 흡수할 수 있다.

[0054] 선택적으로, 광개시제는 상변화 잉크 내에 잉크 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%와 같은 임의로 원하는 또는 효과적인 양으로 존재한다.

[0055] 임의로 적합한 반응성 왁스가 본 발명에 기재된 전색제 내에 상변화를 위해 사용될 수 있다. 반응성 왁스는 다른 성분과 혼화성이고, 경화성 모노머와 함께 중합하여 폴리머를 형성할 수 있는 경화성 왁스 성분을 포함할 수 있다. 왁스를 포함하면 분사 온도로부터 냉각되므로 잉크의 점도 증가를 증진한다.

[0056] 반응성 왁스는 중합 가능한 기로 기능화 된 히드록실기-말단 폴리에틸렌 왁스일 수 있다. 왁스의 적합한 예로는 경화성기로 기능화된 것들을 포함한다. 경화성기는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알켄, 아릴릭 에테르, 에폭시드 및 옥세탄을 포함할 수 있다. 이들 왁스는 카르복시산 또는 히드록실과 같은 변환 가능한 작용기를 갖는 왁스의 반응에 의해 합성할 수 있다.

[0057] 경화성 기로 작용할 수 있는 히드록실기-말단 폴리에틸렌 왁스의 적합한 예로는 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 구조를 갖는 탄소 사슬 (여기서, 사슬 길이 n을 갖는 혼합물이고, 선택된 구현예에서 평균 사슬 길이는 약 16 내지 50의 범위 내이다.) 및 유사한 평균 사슬 길이의 갖는 선형 저분자량 폴리에틸렌의 혼합물이다. 게르베 알코올(Guerbet alcohol)의 특정 구현예는 16 내지 36개 탄소를 함유하는 것들을 포함한다. 구현예에서, C-36 다이머 디올 혼합물은 하기 식의 이성질체뿐만 아니라 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 다른 분지쇄 이성질체를 함유하는 것에서 선택된다.



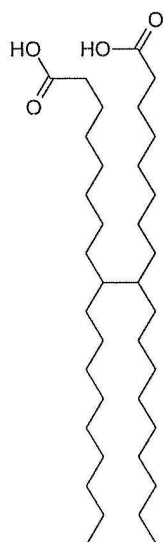
[0058]

[0059]

이들 알코올은 UV 경화성 모이어티를 갖는 카르복시산과 반응하여 반응성 에스테르를 형성할 수 있다. 이들 산의 예로 아크릴 및 메타크릴산을 포함한다.

[0060]

경화성 기로 기능화될 수 있는 카르복시산-말단 폴리에틸렌 왁스의 적합한 예로서 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 구조의 탄소 사슬 (여기서, 사슬 길이 n 을 갖는 혼합물이고, 선택된 구현예에서 평균 탄소 사슬은 약 16 내지 약 50의 범위 내이다.) 및 유사한 평균 사슬 길이를 갖는 선형 저분자량 폴리에틸렌이 혼합물이다. 다른 적합한 왁스는 약 14 내지 약 33의 n 을 가지는 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 구조를 가진다. 2,2-디알킬 에탄산으로 특정되는 게르베 산도 적합한 화합물이다. 선택된 게르베 산은 16 내지 36개 탄소를 함유하는 것들을 포함한다. PRIPOL® 1009 (하기 식의 이성질체뿐만 아니라, 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 다른 분지쇄 이성질체를 포함하는 C-36 다이머산 혼합물)이 또한 사용될 수 있다:



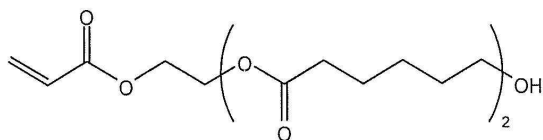
[0061]

[0062]

이러한 카르복시산은 UV 경화성 모이어티가 구비된 알코올과 반응하여 반응성 에스테르를 형성할 수 있다. 이들 알코올의 예는

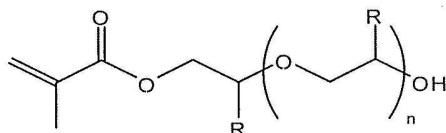
[0063]

2-아릴옥시에탄올:



[0064] ;

[0065] Sartomer Company 제의 SR495B:



[0066] ;

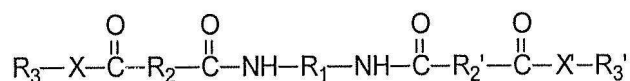
[0067] Sartomer Company 제의 CD572 (R=H, n=10) 및 SR604 (R=Me, n=4)를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0068] 또한, POLYWAX®500과 같이 Baker Petrolite로부터 구입 가능한 것과 같은 폴리에틸렌 왁스가 적합하다.

[0069] 선택적인 경화성 왁스는 잉크 내에 잉크의 약 1 중량% 내지 25중량%의 양으로 포함될 수 있으나, 양은 상기 범위를 벗어날 수 있다.

[0070] 경화성 모노머 또는 프리폴리머 및 경화성 왁스는 함께 잉크의 50 중량% 초과, 적어도 70 중량% 또는 적어도 80 중량%를 형성하나, 이로 한정되지는 않는다.

[0071] 미국 특허 출원번호 11/290,202호에 기재된 것과 같이 임의의 적합한 겔화제가 본 발명에 개시된 잉크 전색제로 사용될 수 있으며, 여기서 겔화제는 하기 식의 화합물이다.

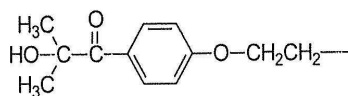


[0072]

[0073] 상기에서 R₁은 (i) 알킬렌기, (ii) 아릴렌기, (iii) 아릴알킬렌기 또는 (iv) 알킬아릴렌기이고;

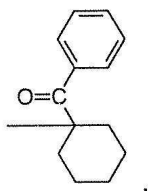
[0074] R₂ 및 R₂'는 각각 서로 독립적으로 (i) 알킬렌, (ii) 아릴렌, (iii) 아릴알킬렌 또는 (iv) 알킬아릴렌이며;

[0075] R₃ 및 R₃'는 각각 서로 독립적으로 (a) 하기 식의 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온으로부터 유도된 기,



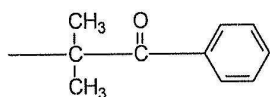
[0076] ,

[0077] 하기 식의 1-히드록시시클로헥실페닐케논으로부터 유도된 기,

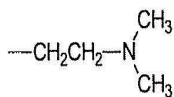


[0078] ,

[0079] 하기 식의 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온으로부터 유도된 기,



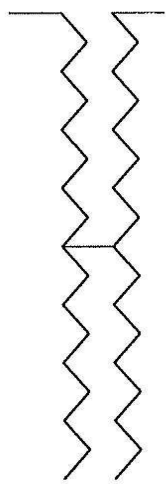
하기 식의 N,N-디메틸에탄올아민 또는 N,N-디메틸에틸렌디아민으로부터 유도된 기와 같은 광개시기;



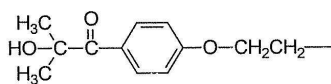
(b) (i) 알킬기, (ii) 아릴기, (iii) 아릴알킬기 또는 (iv) 알킬아릴기인 기이며,

R_3 및 R_3' 중 적어도 하나는 광개시기인 경우, X 및 X' 는 각각 서로 독립적으로 산소 원자 또는 식 $-NR_4-$ 기이고, 이때 R_4 는 (i) 수소 원자, (ii) 알킬기, (iii) 아릴기, (iv) 아릴알킬기 또는 (v) 알킬아릴기를 제공한다.

한 구현예에서, R_2 및 R_2' 는 각각 식 $-C_{34}H_{56+a}-$ 로서, 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌이고, 여기서 a 는 0 내지 12의 정수이며, 하기 식의 이성질체를 포함한다;

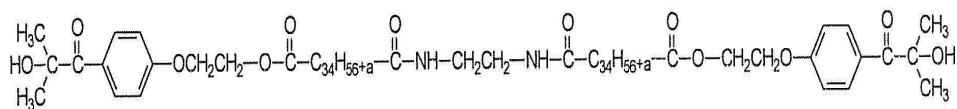


한 구현예에서, R_1 은 에틸렌($-CH_2CH_2-$) 기이다.

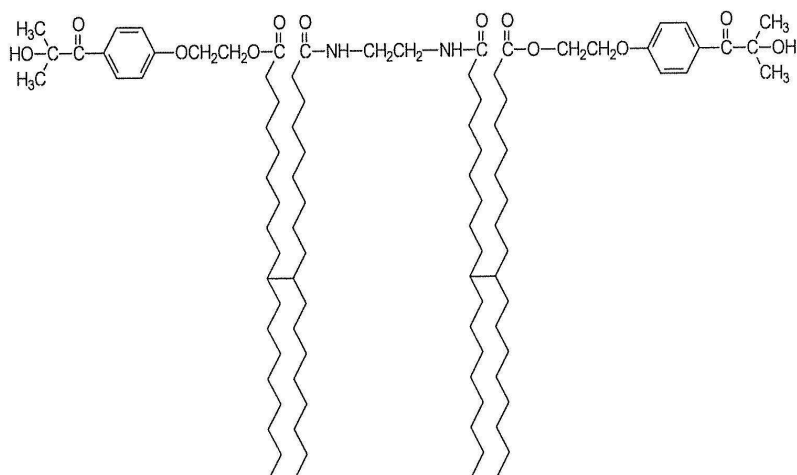


한 구현예에서, R_3 및 R_3' 는 모두 이다.

한 구현예에서, 화합물은 하기 식



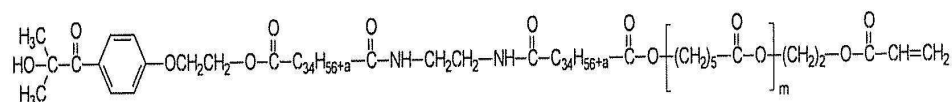
의 화합물이며, 이때 $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내는 것으로, a 는 0 내지 12의 정수이고, 하기 식의 이성질체를 포함한다.:



[0092]

[0093]

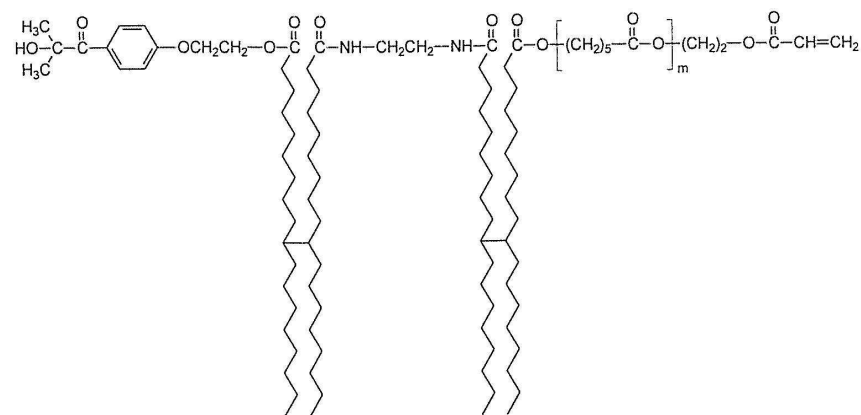
상기 식의 화합물의 추가적인 특정 예로서의 하기 식의 것;



[0094]

[0095]

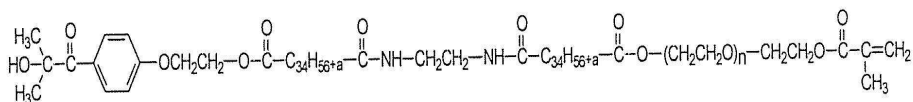
(상기에서, $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기로서, 이때 a는 0 내지 12의 정수이고, m은 정수이며, m이 2인 구현예로 한정되는 것은 아니고, 하기 식의 이성질체를 포함한다:



[0096]

[0097]

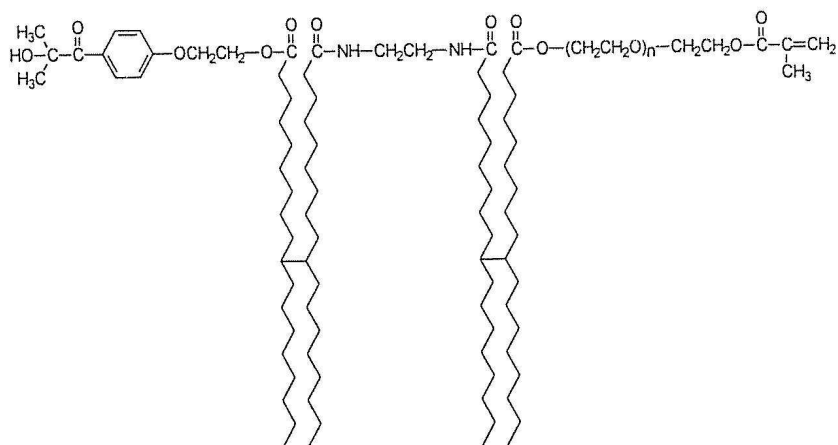
하기 식의 것;



[0098]

[0099]

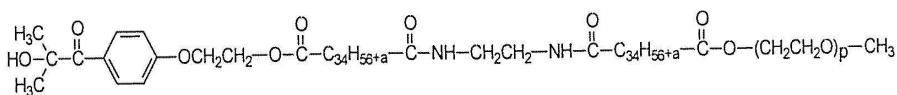
(상기에서, $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기로서, 이때 a는 0 내지 12의 정수이고, n은 정수로서, 2 또는 5인 구현예를 포함하고, 하기 식의 이성질체를 포함한다:



[0100]

[0101]

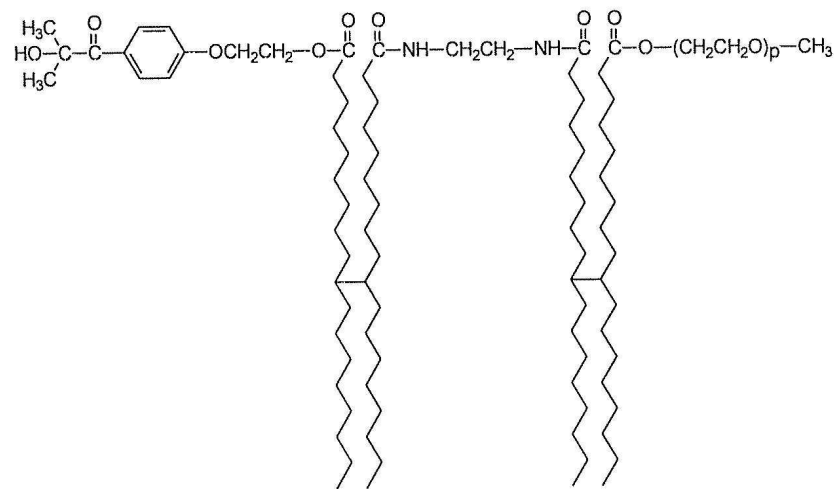
하기 식의 것;



[0102]

[0103]

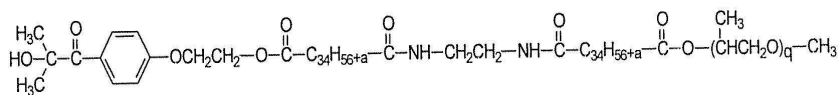
(상기에서, $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기로서, 이때 a 는 0 내지 12의 정수이고, p 은 정수로서, 2 또는 3인 구현예를 포함하고, 하기 식의 이성질체를 포함한다:



[0104]

[0105]

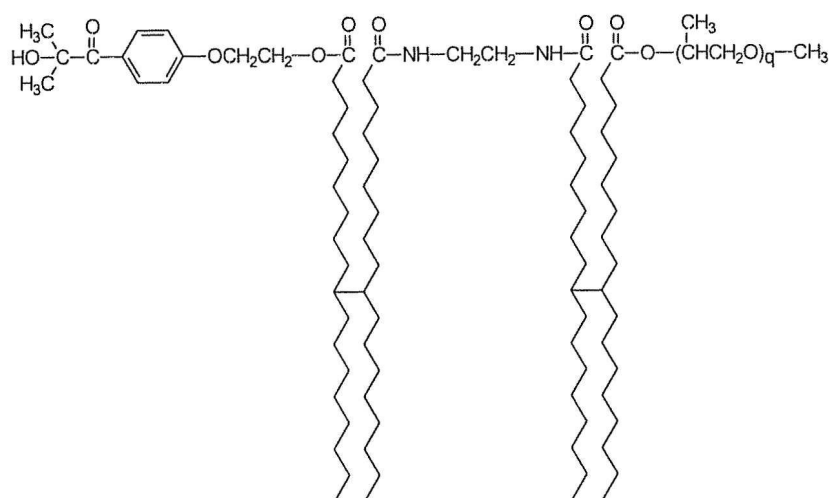
하기 식의 것;



[0106]

[0107]

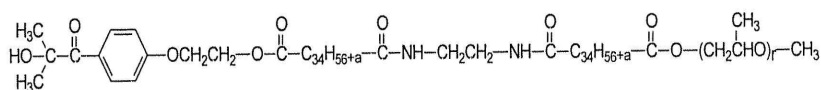
(상기에서, $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기로서, 이때 a 는 0 내지 12의 정수이고, q 는 정수로서, 2 또는 3인 구현예를 포함하고, 하기 식의 이성질체를 포함한다:



[0108]

[0109]

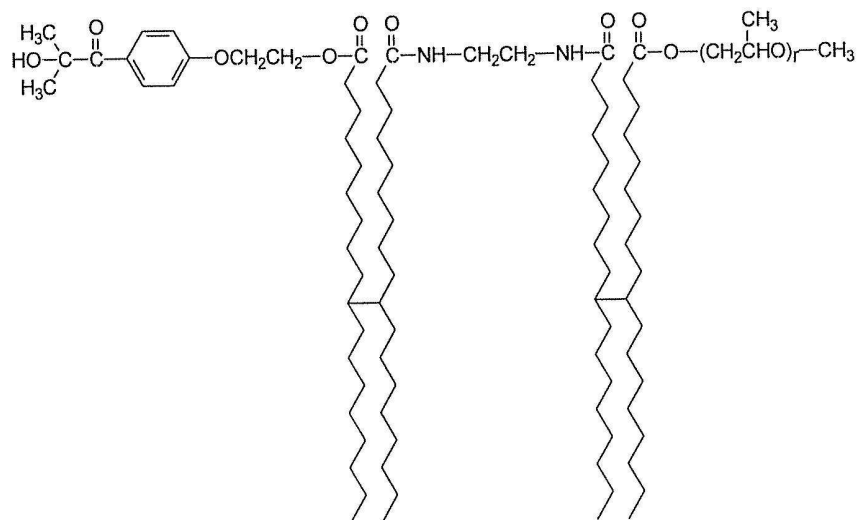
하기 식의 것뿐만 아니라, 이들의 혼합물을 포함한다.



[01 10]

[0111]

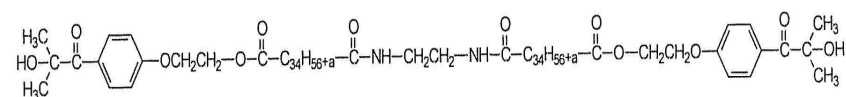
(상기에서, $-C_{34}H_{50+a}-$ 는 불포화기 및 고리형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기로서, 이때 a 는 0 내지 12의 정수이고, r 은 정수로서, 2 또는 3인 구현예를 포함하고, 하기 식의 이성질체를 포함한다:



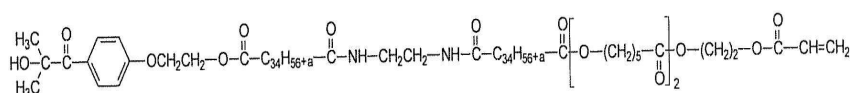
[0112]

[0113]

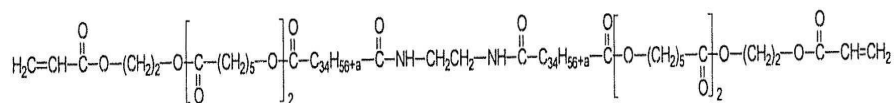
구현예에서, 겔화제는



[0114]

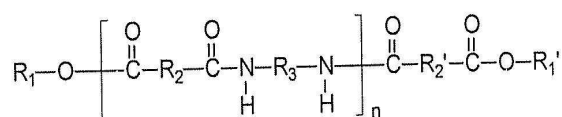


및



의 혼합물이며, 상기에서 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 는 분지형 알킬렌기를 나타내며, 이때 a 는 0 내지 12의 정수이다.

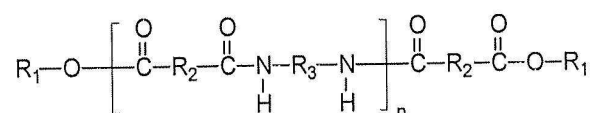
본 발명에서 젤화제는 계류중인 미국 출원번호 11/290,121에 개시된 물질을 포함할 수 있으며, 하기 식의 화합물을 포함한다.



여기서, R_1 및 R_1' 는 각각 서로 독립적으로 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 가지는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 가지는 아릴알킬기, 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 가지는 알킬아릴기이고, R_2 , R_2' 및 R_3 는 각각 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알킬아릴렌이며, n 은 아미드 반복 단위의 수를 나타내는 정수로서, 적어도 1 이다.

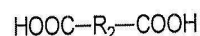
본 발명에 기재된 것과 같은 젤화제 화합물은 임의로 원하는 또는 효과적인 방법에 의해 제조될 수 있다.

예를 들어, 구현예에서 젤화제는 미국 특허 제7,259,275호에 개시된 대로 제조될 수 있으며, 상기 특허에 하기 식의 화합물을 제조하는 방법이 개시되며;

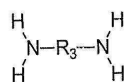


(여기서, R_1 는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 가지는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 가지는 아릴알킬기, 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 가지는 알킬아릴기이고, R_2 및 R_3 는 각각 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알킬아릴렌이며, n 은 아미드 반복 단위의 수를 나타내는 정수로서, 적어도 1 이다.)

상기 방법은 (a) 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 용매 없이 하기 식의 이산과



하기 식의 디아민



을 반응시켜 산-말단 올리고아미드 중간 생성물을 형성하는 단계; 및

(b) 커플링제 및 촉매 존재하에서 산-말단 올리고아미드 중간 생성물과 하기 식의 모노알코올



을 반응시켜 생성물을 형성하는 단계를 포함한다.

본 발명에서 구현예는 젤화제를 갖는 잉크 (즉, 젤화제를 갖는 비경화성 잉크)를 더 포함한다.

잉크의 경화는 약 200 나노미터 내지 약 480 나노미터와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 파장에서 화학 방사

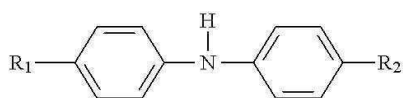
선에 잉크 이미지를 노출함으로써 달성될 수 있다. 화학 방사선에 대한 노출은 약 0.2 내지 30초와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 시간 동안 할 수 있다. 경화함으로써, 화학 방사선에 노출되었을 때 잉크 내 경화성 화합물이 가교 결합, 사슬 길이 연장과 같이 분자량이 증가하도록 의도된다.

[0133] 또한, 벤질 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트 에스테르, 펜타에리트리톨 테트라벤조에이트, 디알킬 아디페이트, 디알킬 프탈레이트, 디알킬 세바케이트, 알킬 벤질 프탈레이트, 에틸렌글리콜 모노스테아레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 프로필렌글리콜 모노스테아레이트, 디시클로헥실 프탈레이트, 디페닐 이소프탈레이트, 트리페닐 포스페이트, 디메틸 이소프탈레이트 및 이들의 혼합물과 같은 고체 또는 액체 가소제 일 수 있는 가소제가 잉크 캐리어 중량의 0.05% 내지 15%와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 잉크 캐리어 내에 포함될 수 있다.

[0134] 잉크는 또한 이미지가 산화되는 것을 방지하고, 또한 잉크 제조 공정에서 가열부분 동안 잉크 성분이 산화되는 것을 방지하기 위하여 산화방지제를 선택적으로 함유할 수 있다.

[0135] 힌더드(hindered) 아민 산화방지제가 잉크 캐리어 중량의 0.001% 내지 0.50%와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 잉크 내에 존재한다.

[0136] 적합한 힌더드 아민 산화방지제의 예로는 하기 일반식의 것들을 포함한다.

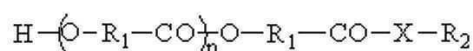


[0137]

[0138] 상기에서, R_1 및 R_2 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기일 수 있다.

[0139] 힌더드 페놀 산화방지제 또한 제공될 수 있다. 한 구현예에서, 상기 힌더드 페놀은 그 자체의 산화의 개시를 지연시킴으로써 장기간의 열안정성을 최대화하도록 상대적으로 고농도로 존재한다. 상기 힌더드 페놀 산화방지제는 잉크 캐리어 중량의 0.01% 내지 4.0%와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 잉크 내에 존재한다. 2 이상의 이들 힌더드 페놀 산화방지제의 혼합물 또한 도입할 수 있다.

[0140] 잉크 전색제 내에 존재하는 탄소 나노튜브 착색제 또는 다른 입자를 분산 및 안정화시킬 목적으로 잉크 캐리어 중량의 약 1×10^{-5} 내지 30%의 양의 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 분산제가 잉크 내에 존재할 수 있다. 분산제는 하기 식의 폴리에스테릴 수 있다.

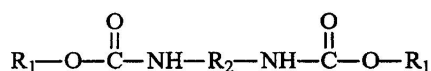


[0141]

[0142] 상기에서, 각각의 R_1 은 알킬렌기이고,

[0143] X는 (i) 산소원자, (ii) 적어도 2개 탄소원자를 가지며 산소 또는 질소원자를 통해 카르보닐기에 부착된 알킬렌기이고; R_2 는 (i) 수소원자, (ii) 1차, 2차 또는 3차 아민기 또는 그의 산과의 염, 또는 4차 암모늄염기; 및 n은 예를 들면 2 내지 20의 반복기 수를 나타내는 정수이다.

[0144] 하기 일반식의 산화 합성 또는 석유 왁스의 우레탄 유도체를 포함하는 다른 부류(class)의 적합한 분산제 또한 잉크 전색제로 사용될 수 있다.



[0145]

[0146] 상기에서, R_1 은 식 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 의 알킬기이고, n은 약 5 내지 약 200의 정수이며, R_2 는 아릴렌기이다. 이들 물질은 약 60°C 내지 약 120°C의 용융점을 가질 수 있다.

[0147] 적합한 분산제의 다른 예는 폴리알킬렌 숙신이미드 분산제이다.

[0148] 로진 에스테르 수지는 또한 잉크 캐리어 중량의 약 0.5% 내지 20%와 같은 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 잉크 캐리어 내에 포함될 수 있으나, 양은 상기 범위를 벗어날 수도 있다.

[0149] 본 발명의 수성 잉크용 첨가제는 잉크의 점도를 향상시키기 위하여 폴리머성 첨가제를 포함할 수 있으며, 약 0.001 내지 약 10 중량%와 같은 양으로 첨가될 수 있다. 적합한 폴리성 첨가제는 아라비아 검, 폴리아크릴레이

트 염, 폴리메타크릴레이트 염, 폴리비닐알코올, 히드록실프로필셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐에테르, 전분, 폴리사카라이드, 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필 옥사이드로 유도된 폴리에틸렌 이민과 같은 수용성 폴리머를 포함한다. 다른 선택적인 잉크 첨가제는 종래 알려져 있는 것들로서 살생물제, 침투 조절 첨가제, pH 조절제, 침투제, 계면활성제 같은 것을 포함할 수 있다.

[0150] 잉크 캐리어는 잉크 중량의 약 40% 내지 약 98%의 임의의 원하는 또는 효과적인 양으로 제조된 수성 또는 상변화 잉크 내에 존재할 수 있다.

[0151] 한 구현예에서, 잉크 캐리어는 약 110℃ 미만 또는 약 100℃ 미만의 용융점을 가진다.

[0152] 한 구현예에서 본 발명에서 개시된 잉크 조성물은 130℃, 120℃, 110℃ 또는 100℃ 이하의 융점을 가지나, 용융점이 상기 범위를 벗어날 수도 있다.

[0153] 본 발명에 개시된 방법에 의해 제조된 잉크 조성물은 일반적으로 약 145℃, 130℃, 120℃, 110℃ 또는 80℃ 이하의 분사 온도에서 한 구현예에서 약 30 cps, 25 cps, 20 cps 이하, 2 cps, 3 cps 또는 4 cps 이상의 용융 점도를 가지나, 분사 온도 및 용융 점도가 상기 범위를 벗어날 수도 있다.

[0154] 잉크 조성물은 잉크 성분을 함께 혼합하고, 이어서 한 구현예에서 약 100℃ 내지 140℃의 온도로 가열하고, 균질한 잉크 조성물이 얻어질 때까지 교반하고, 이어서 주위 온도(전형적으로 약 20 내지 25℃)로 잉크를 냉각하는 것과 같이 임의의 원하는 또는 효과적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 수성 잉크에 있어서, 잉크 성분을 교반하면서 함께 혼합하고, 선택적으로 여과하여 수성 잉크를 얻을 수 있다. 탄소 나노튜브, 분산제 및 선택적으로 원하는 화학 첨가제를 포함하는 잉크는 스테인레스 스틸 볼, 세라믹 칩과 같은 선택적인 분쇄 매체와 함께 또는 없이 기계식 또는 자석 교반기, 고속 믹서, 교반기(attritor), 고압균질기, 소니케이터, 마이크로플루다이저를 포함하는 임의의 적합한 수단에 의해 교반 또는 혼합될 수 있다. 원하는 입자 크기의 분포로 적절한 안료의 분산물을 제공할 수 있도록 안료의 입자 크기를 감소하기 위하여 적절한 안료 대 분산제 비율 및 최적 분쇄 시간을 선택할 수 있다. 분쇄 또는 혼합 시간은 혼합 조건에 따라 일반적으로 약 10분 내지 24시간이다. 이렇게 얻어진 안료 분산물은 20,000 rpm의 속도에서 원심분리된 다음, 잉크 내에 균일한 입자 분포를 제공하고, 불안정한 커다란 입자를 제거하기 위하여 여과될 수 있다. 이 원심분리방법은 선택적이며, 잉크는 다른 잉크 성분과 함께 안료 분산물을 혼합한 다음 여과될 수 있다. 여과는 채널 또는 노즐 개구를 막을 수 있는 원하지 않는 큰 입자를 제거하기 위하여 수행한다. 상기 휘저어진 잉크 조성물은 또한 여과 전에 크거나 또는 불안정화된 입자, 특히 안료 입자를 제거하기 위하여 선택적으로 원심분리될 수 있다. 다음 여과된 잉크젯 잉크는 본 발명의 잉크젯 인쇄 방법에 사용될 수 있다. 잉크젯 인쇄 방법에 사용하기에 적합한 잉크젯 잉크로 유용한 제품을 강화하기 위하여 잉크 조성물로부터 크고 불안정한 입자(예를 들어, >3.0 마이크론 또는 >1.2 마이크론)의 제거가 행해질 수 있다. 약 10 내지 49 마이크론 범위의 지름 또는 크기의 적어도 하나의 노즐을 가지는 고해상도 잉크젯 프린트헤드(>360 spi)를 사용할 때, 큰 안료 입자의 제거는 특히 중요하다.

[0155] 어떤 경우 본 발명의 잉크젯 잉크는 분산제를 함유할 필요가 없다. 예를 들어, 공유 결합, 이온 결합, 또는 수소 결합 등과 같이 약한 분자간 힘에 의해 적당한 작용기가 나노튜브 표면에 접촉되도록 탄소 나노튜브를 화학적으로 개질하거나, 또는 처리할 수 있다. 적합한 작용기는 잉크 캐리어 성분을 이용하여 구현예에서 탄소 나노튜브와 같은 폴리렌 착색제의 상용화를 개선할 수 있으며, 상기 열거된 분산제 분자로 구성되나, 이로 한정되는 것은 아니다. 이 선택된 작용기는 소분자(-Br, -Cl, -NH₂, -CO₂H 등) 또는 큰 분자(악스, 폴리머)를 포함하는 임의의 적합하고 원하는 기일 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 착색제는 카르복실, 카르보닐, 퀴닌, 에테르, 예를 들면 메틸 등의 알킬, 니트릴, 히드록실, 락톤, 아민, 4차 아민 및 이들이 조합을 이용하여 표면을 개질할 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니다.

[0156] 상변화 잉크는 주위 온도에서 고체이다. 특정 구현예에서, 형성 공정 동안, 이들 용융 상태의 잉크를 몰드에 부은 다음, 냉각하고 고체화하여 잉크 스틱을 형성한다.

[0157] 잉크는 직접 인쇄 잉크젯 공정용 장치와 간접(오프셋) 인쇄 잉크젯 애플리케이션(application) 내에 적용될 수 있다. 다른 구현예는 본 발명에 개시된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치 내에 투입하는 단계; 상기 잉크를 용융시키는 단계; 및 용융된 잉크의 액적이 기록 기재 위에 이미지화(imagewise) 패턴으로 토출되도록 하는 단계를 포함하는 방법을 나타낸다. 다른 구현예는 본 발명에 개시된 대로 제조된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치 내에 투입하는 단계; 상기 잉크를 용융시키는 단계; 용융된 잉크의 액적이 중간 전사 부재(intermediate transfer member) 위에 이미지화 패턴으로 토출되도록 하는 단계; 및 잉크를 이미지화 패턴으로 중간 전사 부재로부터 최종 기록 기재로 전사하는 단계를 포함하는 방법을 나타낸다. 특정 구현예에서, 상기 중간 전사 부재는 인쇄 장치 내의 최종

기록 시트를 초과하는 온도 및 용융된 잉크 미만의 온도로 가열된다. 한 구현예에서, 인쇄 장치는 압전 진동 요소의 진동(oscillation)에 의해 잉크의 액적이 이미지화 패턴으로 토출되도록 하는 압전 인쇄 방법을 도입한다.

[0158] 다른 구현예는 (a) 수성 액체 전색제 및 탄소동소체를 포함하는 착색제를 포함하는 수성 잉크를 잉크젯 인쇄 장치 내에 투입하는 단계; (b) 기재 상에 상기 잉크의 액적을 이미지화 패턴으로 토출되도록 하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0159] 보통 용지, 패션이 쳐진(ruled) 노트북 종이, 본드지, 실리카 코팅지, 투명 재료, 직물, 섬유 제품, 플라스틱, 폴리머성 필름, 금속 및 목재와 같은 무기 기재를 포함하는 임의의 적합한 기재 또는 기록 시트가 도입될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0160] **실시예 1**

[0161] 트리아미드 수지 (미국특허 제7,279,587호의 실시예 VIII에 기재된 경화성 아미드 겔화제)를 조각 또는 덩어리 형태로 제조한 다음, 블랜더를 통과시켜 분말을 형성하였다. 그 다음, 분말화된 트리아미드 수지 (38.1 당량) 및 탄소 나노튜브 (12.2 당량)를 0.8 Amps로 설정된 LITTLEFORD M5 블랜더 안에서 30분 동안 혼합하였다. 이어서, 분말 혼합물을 DAVO 상호 반전 이축압출기 (counter-rotating twin screw extruder)에 0.8 lbs/hr 속도로 첨가하였다. 다음 압출기 내의 내용물을 70℃에서 50 RPM으로 혼합하였다. 배출 온도를 75℃로 설정하였다. 압출된 분산물(압출물 A)을 다른 잉크 성분과 용융-혼합하여 잉크를 형성하였다.

[0162] 잉크 실시예 1. 압출물 A (1 당량) 및 PETROLITE CA-11 (비스-우레탄; 0.3 당량)을 250mL 비이커(A)에서 측량하였다. Crompton사로부터 구입한 KEMAMIDE® S180 (스테아르아미이드; 1.2 당량), Arakawa Chemical Industries로부터 구입한 KE100® (글리세릴 아비에테이트; 0.8 당량) 및 Crompton 사로부터 구입한 NAUGARD® N445 (산화방지제; 0.01 당량)을 개별적인 250mL 비이커(B)에서 측량하였다. 마지막으로, Baker Petrolite로부터 구입한 폴리에틸렌 왁스인 POLYWAX™ (4.1 당량) 및 우레탄 수지 (0.2 당량)를 세번째 250mL 비이커(C)에서 측량하였다. 비이커(A), (B) 및 (C)를 130℃ 오븐에 설치하고, 대략 3시간 동안 가열하였다. 가열 2시간 후에, 비이커(B)의 성분을 자력 교반하여 혼합물의 용융 및 용해를 촉진하였다. 비이커(B) 내의 혼합물이 전체적으로 용해 및 용융되면, 비이커(B)의 성분을 비이커(A)에 부었다.

[0163] 다음 비이커(A)안의 성분을 음파 처리(sonify)하기 위하여 Sonic Dismembrator Model 500 음파 처리기 (sonifier)가 사용되었다. 음파 처리기는 30초 동안 잉크를 음파 처리한 다음, 3초간 멈추며, 이 공정을 5회 반복하도록 프로그램되었으므로, 총 음파 처리(sonification) 공정 시간은 3분으로 수행된다. 음파 처리를 하는 동안, 130℃ 이하로 유지된 온도로 혼합물 전체적으로 공정이 수행되도록 비이커를 회전시켰다. 처음 3분 음파 처리 공정이 비이커(A)에서 완료된 후, 비이커를 30분 동안 110℃ 오븐에 도로 놓아두었다. 이어서, 동일한 음파 처리 공정을 비이커(A) 안의 내용물에 반복하였다. 그 후, 비이커(A)에 수행되는 세번째 음파 처리 공정의 맨 처음 30초 음파 처리 간격(interval) 동안에 비이커(C)의 내용물을 조금씩 비이커(A)에 부었다.

[0164] **실시예 2**

[0165] PETROLITE CA-11 대신 Baker Petrolite로부터 구입 가능한 비스-우레탄인 WB-5 분산제를 사용하는 것을 제외하고는 잉크 실시예 1에 따라 탄소 나노튜브계 잉크를 제조하였다.

[0166] **실시예 3**

[0167] PETROLITE CA-11 대신 Baker Petrolite로부터 구입 가능한 비스-우레탄인 WB-17 분산제를 사용하는 것을 제외하고는 잉크 실시예 1에 따라 탄소 나노튜브계 잉크를 제조하였다.

[0168] **실시예 4**

[0169] PETROLITE CA-11 대신 Noveon 사로부터 구입 가능한 Solisperse® 13240를 사용하는 것을 제외하고는 잉크 실시예 1에 따라 탄소 나노튜브계 잉크를 제조하였다.

[0170]

실시예 5

[0171]

PETROLITE CA-11 대신 Noveon 사로부터 구입 가능한 Solsperse® 17000을 사용하는 것을 제외하고는 잉크 실시예 1에 따라 탄소 나노튜브계 잉크를 제조하였다.

[0172]

실시예 6

[0173]

PETROLITE CA-11 대신 Chevron Oronite Company (미국 텍사스주 휴스턴)로부터 구입 가능한 OLOA® 11000를 사용하는 것을 제외하고는 잉크 실시예 1에 따라 탄소 나노튜브계 잉크를 제조하였다.

[0174]

실시예 7

[0175]

하기와 같은 방법에 따라 수성 잉크를 제조하였다: 증류수 40g을 설펜 30g 및 2-피롤리딘 8g과 함께 30분 동안 혼합하였다. 탄소 나노튜브 20g을 혼합물에 첨가한 다음, 10분 동안 초음파 처리(ultrasonication)의 도움으로 강하게 교반하여 혼합하였다. 그 다음, 대략 5 psi 질소압 하에서 2.0 마이크론 필터(Pall Filter P/N PFY1U2-20ZJ, S/N 416)을 통과하여 검은색 잉크를 여과하였다.