



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월04일
 (11) 등록번호 10-0856444
 (24) 등록일자 2008년08월28일

(51) Int. Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7006264
 (22) 출원일자 2003년05월07일
 심사청구일자 2006년11월07일
 번역문제출일자 2003년05월07일
 (65) 공개번호 10-2003-0045174
 (43) 공개일자 2003년06월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/046508
 국제출원일자 2001년11월07일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/38688
 국제공개일자 2002년05월16일

(30) 우선권주장
 09/711,336 2000년11월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO1999029787 A2*
 US 6114406 A
 US 5981113 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자

리제니퍼엘

미국미네소타주55133-3427
세인트폴피.오.박스33427

테리로날드케이

미국미네소타주55133-3427
세인트폴피.오.박스33427
(뒷면에 계속)(74) 대리인
 김성기, 신정건

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 나수연

(54) 옥외 용도에 특히 적합한 내후성의 잉크 분사가능한방사선 경화성 유체 조성물

(57) 요약

본 발명의 저점도, 방사선 경화성 유체 제제는 방사선 경화성 잉크로서 이롭게 사용될 수 있다. 상기 제제는 잉크 분사 시스템에서 사용하기 위하여 쉽게 제조된다. 상기 조성물의 점도는 필수적인 낮은 잉크 분사 점도 요건을 만족시키기 위하여 통상의 용매가 필요하지 않을 정도로 충분히 낮다. 경화 후, 상기 조성물은 각종 다공성 및 비다공성 기재 상에 내구성, 내후성, 내마모성 있는 인쇄 화상을 형성한다. 상기 제제는 옥외 인쇄 용도, 특히 흔히 표지, 역반사성 표지 또는 기타의 역반사성 품목에 사용되는 비닐 또는 기타의 중합체 필름을 비롯한 다양한 기재 상에 옥외 그래픽을 인쇄하는데 매우 적합하다.

(72) 발명자

일리탈로캐틀린엠

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

세버란스리차드엘

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

우동

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

네라드브루스에이

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

레미어버나제이

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

칼슨제임스쥐

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

헌트윌리엄제이

미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 에콰도르, 필리핀, 콜롬비아, 그러나다, 가나, 감비아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아, 오만

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 올리고/수지 성분;

(b) (i) 1 이상의 헤테로시클릭 방사선 경화성 단량체, 펜던트 알콕실화 작용기를 포함하고 주쇄 알콕실화 작용기는 포함하지 않는 알콕실화 단량체, 또는 이의 혼합물을 포함하는 접착 촉진 방사선 경화성 성분, (ii) 다수의 방사선 경화성 부분을 갖는 1 이상의 다작용성 단량체, 및 (iii) 존재시 경화된 물질 또는 이의 일부의 유리 전이 온도(Tg)를 더 높이고 경화된 상태에서 단독 중합체가 50°C 이상의 Tg를 갖는 방사선 경화성 단량체인 고 Tg 성분을 포함하는 방사선 경화성 반응성 희석제를 포함하는 잉크 분사가능한 방사선 경화성 잉크 분사용 잉크 조성물로서,

상기 반응성 희석제는 주쇄 알콕실화 작용기를 포함하는 알콕실화 방사선 경화성 단량체를 포함하지 않으며, 3 개의 방사선 경화성 부분을 갖는 단량체를 포함하지 않고, 다수의 방사선 경화성 부분을 갖는 다작용성 단량체 0.5 내지 25 중량%를 포함하는 것이며,

상기 조성물은 접착 촉진 방사선 경화성 성분 0.1 내지 50 중량%를 포함하며,

상기 조성물은 경화 상태에서 50% 이상의 연신율을 갖는 것인 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 올리고/수지 성분은 지방족인 것인 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 올리고/수지 성분은 지방족 폴리에스테르 올리고/수지, 지방족 폴리우레탄 올리고/수지 및 지방족 아크릴 올리고/수지로 구성된 군에서 선택되는 올리고/수지를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 접착 촉진 방사선 경화성 성분은 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하드로푸루릴 (메트)아크릴레이트, N-비닐카프로락탐, 프로폭시 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트 또는 이의 조합물을 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 조성물은 용매가 없는 것인 잉크 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 반응성 희석제는 고 Tg 성분 0.5 내지 30 중량%를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 고 Tg 성분은 단량체를 포함하고, 이 단량체는 하나 이상의 방사선 경화성 부분 및 하나 이상의 비방향족 환형 부분을 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 고 Tg 성분은 이소보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 다작용성 단량체는 헥산디올 디(메트)아크릴레이트를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 접착 촉진 방사선 경화성 성분은 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 기재 상에 ASTM D 3359-95A, 방법 B에 따라 경화 후 접착 스코어가 50 이상인 단량체를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

제1항에 있어서, 상기 접착 촉진 방사선 경화성 성분은 하나 이상의 헤테로시클릭 방사선 경화성 단량체 5 내지

15 중량부당 펜던트 알콕실화 작용기를 포함하고 주쇄 알콕실화 작용기는 포함하지 않는 알콕실화 단량체 1 내지 10 중량부를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

제1항에 있어서, C₂-C₂₀의 히드로카르빌 부분을 갖는 방사선 경화성 단량체를 포함하는 저 표면 장력 성분을 추가로 포함하는 잉크 조성물.

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

제1항에 있어서, 상기 접착 측진 방사선 경화성 성분은 단량체를 포함하고, 이 단량체는 하나 이상의 방사선 경화성 부분 및 하나 이상의 알콕시 또는 폴리알콕시 부분을 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

제43항에 있어서, 상기 접착 측진 방사선 경화성 성분은 하나 이상의 헤테로시클릭 방사선 경화성 단량체 5 내지 15 중량부당 하나 이상의 방사선 경화성 부분 및 하나 이상의 알콕시 또는 폴리알콕시 부분을 포함하는 단량체 1 내지 10 중량부를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

제34항에 있어서, 상기 C_2-C_{20} 의 히드로카르빌 부분은 C_3-C_{20} 의 분지된 히드로카르빌 부분을 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 53

제34항에 있어서, 상기 저 표면 장력 성분은 분지된 알킬(메트)아크릴레이트를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 54

제53항에 있어서, 상기 분지된 알킬(메트)아크릴레이트는 이소옥틸(메트)아크릴레이트인 것인 잉크 조성물.

청구항 55

제34항에 있어서, 방사선 경화성 광택 성분을 추가로 포함하는 잉크 조성물.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 광택 성분은 실온에서 고체인 방사선 경화성 단량체를 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 57

제55항에 있어서, 상기 광택 성분은 N-비닐 피롤리디논을 포함하는 것인 잉크 조성물.

청구항 58

삭제

청구항 59

제1항에 있어서, 착색제를 추가로 포함하는 잉크 조성물.

청구항 60

제1항에 있어서, 상기 조성물은 착색제가 없는 것인 잉크 조성물.

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

명세서**기술 분야**

<1>

본 발명은 방사선 경화성 희석제, 올리고/수지 및 임의의 첨가제, 예컨대 착색제, 광개시제 등을 포함하는 내후성의 잉크 분사 가능한 방사선 경화성 유체 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 특히 표지, 도로, 자동차, 보트, 항공기, 가구, 장비 등의 옥외 기재 상에 잉크 분사되고 방사선 경화된 인쇄 형상을 형성하는 데 매우 적합하다.

배경 기술

<2>

잉크젯 화상형성 기법은 상업적인 소비재에 널리 보급된 방법이다. 잉크젯 프린터는 근접한 잉크 액적의 제어된 패턴으로 수용 기재 상에 잉크를 분출하여 작동한다. 잉크젯 프린터는 잉크 액적의 패턴을 선택적으로 조절하여, 텍스트, 그림, 화상, 홀로그램 등을 비롯한 각종 인쇄 형상을 생성할 수 있다. 또한, 잉크젯 프린터는 평평한 필름이나 시이트 뿐만 아니라 3차원 사물을 비롯한 각종 기재 상에 인쇄 형상을 형성할 수 있다.

<3>

현재 널리 사용되는 2 가지 주요 유형의 잉크젯 시스템은 열 잉크젯 프린터와 압전식(piezo) 잉크젯 프린터이다. 상기 2가지 유형의 프린터에서, 잉크는 잉크가 적절히 분사 가능하고 생성된 인쇄 형상이 소정의 기계적, 화학적, 시각적 특성 및 내구성을 갖도록 하기 위한 엄격한 성능 요건을 만족해야 한다. 특히, 잉크는 분사시 점도가 비교적 낮아야 하고, 정확하고 내구적인 화상을 소정의 수용 기재 상에 형성할 수 있어야 한다. 예를 들어, 열 잉크 분사용의 통상의 잉크는 보통 점도가 25°C에서 3~5 센티포이즈이고, 압전식 잉크는 보통 점도가 분사 온도에서 3~30 센티포이즈이어야 한다. 저 점도 잉크를 사용해야 하기 때문에 기계적, 화학적, 시각적 및 내구적 특성이 양호한 인쇄 형상을 얻기가 어렵다.

<4>

용매계 및 수계의 분사 가능한 잉크는 잘 알려져 있다. 통상의 수계 잉크는 보통 물, 염료 및/또는 안료일 수 있는 착색제, 1 이상의 보조용매, 및 잉크의 성능 증진을 위해 함유되는 1 이상의 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제의 대표예로는 1 이상의 착색제, 슬립 변형제, 요변제, 발포제, 소포제, 유동 또는 기타 레올로지 제어제, 왁스, 오일, 가소제, 결합제, 항산화제, 살진균제, 살균제, 유기 및/또는 무기 충전재 입자, 균전제(leveling agent), 불투명화제, 정전기방지제, 분산제 등이 있다.

<5>

수계 잉크에는 단점이 있다. 공업용의 경우, 건조 과정에 에너지와 장비가 집중된다. 또한 물을 건조하는 데 시간이 소요되고, 비교적 오랜 건조 시간 동안 인쇄된 물질을 조심스럽게 취급해야 한다. 수계 잉크는 제한된 범

위의 기재, 통상 물이 어느 정도 흡수되는 기재와만 상용성이 있다. 수계 잉크를 사용하여 형성된 화상은 통상적으로 옥외 용도를 위해 보호성 상부적층물(overlaminate)을 필요로 한다.

<6> 기타 용매계 잉크는 물 대신에 비교적 휘발성의 무기 용매를 포함한다. 이러한 잉크는 수성 잉크보다 더욱 빠르고 쉽게 건조된다. 그러나, 이러한 용매는 독성, 가연성 등의 특성을 나타낼 수 있어서, 취급시 주의를 기울여야 한다. 또한, 이들 잉크는 제한된 범위의 기재와만 상용성인 경향이 있다.

<7> 종래의 용매를 사용하지 않기 위해서, 자유 라디칼 중합성 희석제를 혼입한 잉크 조성물이 개발되었다. 상기 희석제는 용매로서 기능할 뿐만 아니라, 점도 저하제, 경화시 결합제, 그리고 경우에 따라서 가교제로서 기능한다. 미경화 상태에서, 이들 조성물은 점도가 낮고 쉽게 분사된다. 그러나, 중합성 단량체는 적절한 경화에너지원, 예컨대 자외선, 전자 빔 방사선 에너지 및/또는 그외의 에너지원에 노출시 쉽게 가교되어 가교된 중합체망을 형성한다. 희석제에 혼입된 단량체의 종류에 따라서, 생성된 망은 내구성, 가요성, 탄성, 광택, 경도, 화학적 내성, 강성, 이들의 조합 특성 등을 갖는 인쇄 형상을 제공할 수 있다.

<8> 방사선 중합성 단량체로부터 형성된 통상의 잉크는 몇몇의 결점을 갖는다. 첫째, 이들 물질로부터 형성된 인쇄 형상은 경화시 수축하는 경향이 있다. 또한, 접착력, 내후성, 탄력, 인성, 가요성, 망점 확대(dot gain) 등이 특히 옥외 표지 용도에 대하여 원하는 정도로 우수하지 않을 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

<10> 본 발명은 방사선 경화성 잉크로서 이름과 사용될 수 있는 낮은 점성의 방사선 경화성 유체 제제를 제공한다. 상기 제제는 잉크 분사 시스템에서 사용하기 위하여 용이하게 제조된다. 상기 조성물의 점성은 충분히 낮아서, 필수적인 낮은 잉크 분사 점성 요건을 만족하기 위하여 통상의 용매를 요하지 않는다. 경화 후, 상기 조성물은 각종 다공성 및 비다공성 기재상에 내구성, 내후성, 내마모성의 인쇄 화상을 형성한다. 상기 제제는 옥외 인쇄 용도, 특히 표지, 역반사성 표지 또는 기타 역반사성 품목으로 흔히 사용되는 비닐 또는 기타의 중합체 필름을 비롯한 다양한 표면 상의 옥외 그래픽을 인쇄하는데 매우 적합하다.

<11> 잉크를 보호하고 소정 수준의 내구성을 얻기 위하여 역반사성 품목의 잉크층을 상기 물품의 외부표면 아래에 "매장시키는" 미국 특허 제5,670,005호와는 달리, 본 발명에 따른 방사선 경화성 잉크는 인쇄 표시가 뛰어난 내구성을 갖는 외부 표면 상에 형성되도록 한다.

<12> 간단히 말하면, 본 발명의 방사선 경화성 잉크젯 잉크는 저점도, 분사에 대한 최적의 표면 장력, 및 접착의 경화된 잉크 특성, 내후성, 내구성, 비접착성, 광택, 투명성 및 내마모성의 바람직한 잉크 특성을 동시에 달성함으로써 종래 잉크의 결점들을 극복한다.

<13> 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 방사선 경화성 잉크 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 올리고/수지 성분 및 방사선 경화성의 반응성 희석제를 포함한다. 상기 잉크 조성물은 잉크 분사가능한 점도를 갖는다. 상기 반응성 희석액은

<14> (i) 1 종 이상의 헤테로시클릭, 방사선 경화성 단량체 및/또는 펜던트 알콕실화 작용기를 포함하고 주체 알콕실화 작용기는 포함하지 않는 알콕실화 단량체를 포함하는 접착을 촉진하는 방사선 경화성 성분 0.1 내지 50 중량%

<15> (ii) 주체 알콕실화 작용기를 포함하는 임의의 알콕실화 방사선 경화성 단량체 약 10 중량% 만을 포함한다.

<16> 또 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 방사선 경화성의 잉크 분사가능한 유체 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 올리고/수지 성분 및 방사선 경화성의 반응성 희석제를 포함한다. 상기 반응성 희석제는 고 Tg 성분, 접착 촉진 성분 0.1 내지 50 중량% 및 다수의 방사선 경화가능 부분을 갖는 1종 이상의 다작용성 단량체를 포함한다. 상기 접착 촉진 성분은 헤�테로시클릭 작용기를 갖는 방사선 경화성 단량체 및/또는 펜던트 알콕실화 작용기를 갖는 방사선 경화성 단량체 1종 이상을 포함한다.

<17> 또 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 방사선 경화성의 잉크 분사가능한 유체 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 올리고/수지 성분 및 방사선 경화성 반응성의 희석제를 포함한다. 상기 반응성 희석제는 접착 촉진 성분을 포함하고, 상기 접착 촉진 성분은 알콕실화 방사선 경화성 단량체 및 헤�테로시클릭부를 포함하는 방사선 경화성 단량체를 포함한다.

<18> 또 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 방사선 경화성의 잉크 분사가능한 유체 조성물에 관한 것이다. 상기 조성

물은 올리고/수지 성분 및 방사선 경화성의 반응성 희석제를 포함한다. 상기 반응성 희석제는 접착 촉진 성분, 고 Tg 성분, 표면 장력 저하 성분 및 다수의 방사선 경화가능 부분을 갖는 다작용성 단량체를 포함한다. 저 표면 장력 성분은 C₂~C₂₀의 히드로카르빌부를 함유하는 방사선 경화성 단량체를 포함한다.

- <19> 또 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 방사선 경화성 잉크 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 올리고/수지 성분 및 방사선 경화성 반응성 희석제를 포함한다. 상기 잉크 조성물은 용매가 실질적으로 없고 비경화된 상태에서 잉크 분사가능한 점성을 갖는다. 상기 잉크 조성물은 비경화된 상태에서 1종 이상의 실질적으로 뉴튼 유체이다. 상기 잉크는 50% 이상 경화되었을 때 파단 부분에서 신장된다.
- <20> 또 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 비경화된 상태에서 잉크 분사가능한 점을 갖고 경화된 상태에서 약 50% 이상의 신장률을 갖는 방사선 경화성 잉크 조성물에 관한 것이다. 상기 잉크 조성물은 지방족 폴리에스테르 올리고/수지, 지방족 폴리우레탄 올리고/수지 및 지방족 아크릴 올리고/수지로 구성된 군에서 선택되는 올리고/수지 성분을 포함한다.
- <21> 또 하나의 관점에 있어서, 본 발명은 테트라히드로푸루릴(메트)아크릴레이트를 포함하는 방사선 경화가능성의 잉크 분사가능한 조성물에 관한 것이다.
- <22> **현재 바람직한 실시 태양의 상세한 설명**
- <23> 후술하는 본 발명의 구체예들은 하기 상세한 설명에 기재한 정확한 형태로 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니다. 그 보다는 당업자들이 본 발명의 원리 및 실시를 인식하고 이해할 수 있도록 구체예들을 선택하여 개시한 것이다.
- <24> 본 발명의 유체 조성물을 도포한 후 경화시킴으로써 1 이상의 수용 기재 상에 1 이상의 소정 패턴으로 내구성 및 내후성의 형상, 예컨대 텍스트, 바코드, 그래픽, 화상 및/또는 기타의 표지 등을 형성할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서 잉크는 착색 잉크 또는 보호성 클리어코트 잉크의 형태일 수 있다.
- <25> 경화 전에, 본 발명의 유체 조성물은 몇 가지 바람직한 특성 중 1 이상의 특성을 갖는 것이 좋다. 먼저, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은, 잉크 분사 기법을 사용하여 유체 조성물을 수용 기재에 도포할 수 있도록 충분히 낮은 점도 특성을 갖는 경향이 있다. 바람직하게는, 본 발명의 유체 조성물은 소정의 잉크 분사 온도(통상적으로는 상온 내지 약 65°C 이하)에서 점도가 약 30 센티포이즈 이하, 바람직하게는 약 25 센티포이즈 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 센티포이즈 이하이다. 그러나, 특정 조성물에 대한 최적의 점도 특성은 기재 상에 조성물을 도포하는 데 사용되는 잉크 분사 시스템의 종류와 분사 온도에 좌우된다. 예를 들어, 압전식 잉크 분사 도포시, 통상의 목적하는 점도는 프린트헤드 온도에서 약 3 내지 약 30 센티포이즈이다. 일반적으로, 이것은 유체 조성물의 점도가 25°C에서 약 50 센티포이즈 이하인 것이 바람직함을 의미하는 것이다. 본 명세서에 개시된 유체 조성물의 특히 바람직한 구체예는 25 내지 약 65°C의 중간 온도에서 10~16 센티포이즈 범위의 점도를 갖는 경향이 있다.
- <26> 이러한 점도 특성은 일반적으로 조성물이 소정의 프린트헤드 온도에서 분사가능하도록 보조한다. 방사선 경화성 조성물의 1 이상의 구성성분의 잠재 휘발성 및 반응성으로 인하여, 유체 조성물은 약 65°C 이하, 더욱 바람직하게는 약 50°C 이하의 온도에서 분사되는 것이 바람직하다.
- <27> 잉크 분사 용도에 적합한 또 다른 바람직한 특성으로서, 본 발명의 유체 조성물은 중간 내지 낮은 표면 장력 특성을 갖는 것이 좋다. 바람직한 제제는 표면 장력이 프린트헤드 작동 온도에서 약 20 dynes/cm 내지 약 50 dynes/cm, 더욱 바람직하게는 약 22 dynes/cm 내지 약 40 dynes/cm 범위이다. 본 발명의 방사선 경화성 성분 내로 혼입하고자 하는 대부분의 방사선 경화성 단량체 구성성분(이하 "반응성 희석제"라고 함)은 이미 바람직한 범위 내의 표면 장력 특성을 갖고 있다. 따라서, 잉크 분사 용도를 위하여 적절한 표면 장력 특성을 갖는 본 발명의 유체 조성물은 쉽게 달성될 수 있다.
- <28> 또한, 본 발명의 바람직한 유체 조성물은 뉴턴의 점도 특성, 또는 실질적인 뉴턴의 점도 특성을 갖는다. 뉴턴 유체는 적어도 전단 속도와 실질적으로 무관한 점도를 갖는다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 유체의 지수법칙 인덱스(power law index)가 0.95인 이상경우 유체의 점도는 전단 속도와 실질적으로 무관한 것으로 생각되므로 적어도 실질적인 뉴턴 유체이다. 유체의 지수법칙 인덱스는 하기 수학식 1로 표시된다.

수학식 1

$$\gamma = M_\gamma^{n1}$$

<30> 상기 식에서, n 는 전단 점도이고, γ 는 전단 속도(s^{-1})이며, m 은 상수이고, n 은 지수법칙 인덱스이다. 지수법칙 인덱스의 원리는 추가로 문헌[C.W.Macosko, "Rheology: Principles, Measurements, and Applications" ISBN #1-56081-579-5, page 85]에 개시되어 있다.

<31> 뉴턴 유체 조성물 또는 실질적인 뉴턴 유체 조성물은 실질적인 전단 박화(shear thinning) 양상을 나타내는 비뉴턴 유체에 비하여 특히 바람직하다. 통상적으로, 실질적인 전단 박화 유체는 탄성이 있다. 유체의 탄성은 확장 농밀화 양상을 유발하는 경향이 있는데, 확장 농밀화 양상은 저 점도 요건이 만족되는 경우에도 잉크의 분사를 방지하는 것으로 알려져 있다. 적어도 실질적인 뉴턴 점도 성질을 갖는 유체를 이용하는 또 다른 이유는, 분사는 통상적으로 약 $1 \times 10^6 s^{-1}$ 의 전단 속도에서 이루어지지만, 저장소로부터 잉크 분사 헤드 채널로의 잉크 재충전은 $100\sim1000 s^{-1}$ 에서 발생하기 때문이다. 고도의 전단 박화 잉크는 분사 속도에서보다 재충전 속도에서 점도가 훨씬 높다. 이는 재충전을 지연시켜, 프린트헤드 성능을 저하시킬 우려가 있다. 분사 온도에서 거의 또는 전혀 탄성을 나타내지 않는 유체 조성물을 제제함으로써 전단 박화 유체를 없앨 수 있다. 탄성은, 유체 조성물 내에 혼입된 올리고/수지의 양과 중량 평균 분자량을 조절하고, 고도의 분지형 올리고/수지를 선택하며, 및/또는 제제 중의 고분자량 종의 용해도를 조작함으로써 최소화한다. 일반적으로 올리고/수지의 가용성이 더 큰 제제는 올리고/수지의 가용성이 더 작은 제제보다 탄성이 큰 경향이 있다.

<32> 또한, 본 발명의 조성물은 경화시 여러 바람직한 특징 중 1 이상의 특징을 갖는 것이 바람직하다. 먼저, 본 발명의 바람직한 구체예의 조성물은 매우 다양한 다공성 및 비다공성 기재와 상용성이 있다. 이것은, 적어도 부분적으로는 올리고/수지 와 반응성 희석제의 단량체(들)의 조합에 기인하는 것이다. 또한 방사선 경화성 유체 조성물은, 테이프 테스트에 의해 접착력을 측정하는 ASTM D 3359-95A 표준 시험법, 방법 B에 따라 측정시, 비다공성 기재, 특히 역반사성 시이팅 탑필름에 사용되는 비다공성 기재에 대한 양호한 접착력을 나타낸다.

<33> 본 발명의 경화된 조성물은 목적하는 용도에 따라서 광범위한 신장 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 이러한 조성물은 필요에 따라, 신장률이 약 1% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 300% 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 약 50% 이상의 신장 특성을 갖는 경화된 조성물을 사용하여 응력 균열을 감소시키고, 인성을 향상시키며, 내후성을 향상시키는 것이 유리하다. 본 발명의 실시에서, 경화된 물질의 신장이란 ASTM 시험법 D-3759에 따라 측정된 과단시 최대 신장을 말한다.

<34> 본 발명의 방사선 경화된 유체의 다수의 구체예들은, 카본 블랙, 이산화티탄(TiO₂) 또는 유기 블랙 염료와 같은 불투명 착색제를 함유하는 임의의 것을 제외하고는, 역반사성 시이팅의 역반사 계수에 대한 ASTM 810 표준 시험법에 따라 측정시 투명하다. 즉, 역반사성 기재에 코팅시, 이러한 필름의 표면을 비추는 가시광선은 역반사성 시이팅 성분을 통하여 투과된다. 이 성질로 인하여 잉크는 옥외 표지 용도, 특히 교통 제어 표지 시스템에 특히 유용하게 된다. 이들 액체 제제의 방사선 경화된 필름은 경화시 무점착성 표면을 나타내도록 하는 조건 하에서 쉽게 제제 및 경화된다. 이것은 인쇄된 화상에 분진이 축적되는 것 등을 방지한다.

<35> 바람직한 구체예에서, 경화된 필름은 중간 정도의 마모시 손상에 대한 내성을 나타낸다. 내마모성을 평가하는 유용한 방법은 태이버 마모기(Taber Abraser)에 의한 유기 코팅의 내마모성 표준 시험법 ASTM D 4060이다. 마모된 표면 상의 광택 또는 역반사성 유지율(%)을 모니터링하면, 바람직한 구체예들의 경화된 필름은 종래의 스크린 인쇄 잉크 표준품과 비교하여 우수한 내마모성을 나타낸다.

<36> 바람직한 구체예들의 방사선 경화된 필름은 또한 옥외 용도, 특히 역반사성 시트를 포함하는 시스템으로서 사용시 내구성을 나타낸다. 직접 비교해보면, 이들 필름은 종래의 스크린 인쇄 잉크 표준품과 비교하여 유사하거나 또는 향상된 내구성을 나타낸다.

<37> 본 발명의 바람직한 방사선 경화성 조성물은 일반적으로 (1) 방사선 경화성의 반응성 희석제, (2) 1 이상의 올리고/수지, 및 (3) 조성물의 목적하는 용도에 따라 선택되는 1 이상의 임의의 보조제를 혼입한다. 본 발명의 실시에 있어서, "방사선 경화성"은 적절한 경화 에너지원에 노출시 가교 반응에 관여하는 단량체, 올리고며 또는 중합체 주체(경우에 따라서)에 직접 또는 간접적 웨던트 작용기를 의미한다. 이러한 작용기는 일반적으로 방사선에 노출시 양이온 메카니즘을 통해 가교하는 기 뿐 아니라 자유 라디칼 메카니즘을 통해 가교되는 기도 포함한다. 본 발명의 실시에 적절한 방사선 가교성 기의 대표예로는 에폭시기, (메트)아크릴레이트기, 올레핀계 탄

소-탄소 이중 결합, 알릴옥시기, 알파-메틸 스티렌기, (메트)아크릴아미드기, 시아네이트 에스테르기, 비닐 에테르기, 이들의 조합 등이 있다. 자유 라디칼 중합성 기가 바람직하다. 이중에서, (메트)아크릴 부분이 가장 바람직하다. 본 명세서에서 사용된 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및/또는 메타크릴을 포함한다.

<38> 방사선 경화성 작용기를 가교시키는 데 사용되는 에너지원은 화학선(예, 스펙트럼의 자외선 또는 가시광선 영역의 파장을 갖는 방사선), 가속화된 입자(예, 전자 빔 방사선), 열(예, 가열 또는 적외선) 등일 수 있다. 에너지는 화학선 또는 가속화된 입자가 바람직한데, 그 이유는 이러한 에너지가 가교 개시 및 속도를 양호하게 제어할 수 있기 때문이다. 또한, 화학선 및 가속화된 입자는 비교적 저온에서 경화에 사용될 수 있다. 이로 인하여, 열 경화 기법을 사용할 때 방사선 경화성 기의 가교를 개시하는 데 필요할 수 있는 비교적 높은 온도에 민감한 성분이 분해되는 것을 피할 수 있다. 적절한 화학선원으로는 수은 램프, 크세논 램프, 카본 아크 램프, 텅스텐 필라멘트 램프, 레이저, 전자 빔 방사선 에너지, 태양광선 등이 있다. 자외선, 특히 중압(medium pressure) 수은 램프에서 나온 자외선이 가장 바람직하다.

<39> 본 명세서에서 사용된 용어 "단량체"는 1 이상의 중합성 기를 갖는 비교적 저분자량(즉, 분자량이 약 500 g/몰 미만임)의 물질을 의미한다. "올리고머"는 1 이상의 방사선 중합성 기를 갖는 비교적 중간 정도의 분자량(분자량이 약 500 g/몰 내지 약 100,000 g/몰 이하임)의 물질을 의미한다. "중합체"는 1 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 반복 단량체 구조를 갖는 중합체 구성성분으로부터 형성된 구조를 포함하고 방사선 중합성 기들을 추가로 포함하지 않는 분자를 의미한다. 본 명세서 전반에 사용된 용어 "분자량"은 달리 언급한 것이 없으면 수 평균 분자량을 의미한다.

<40> 본 명세서에서 사용된 용어 "올리고/수지"는 올리고머 및 중합체를 총체적으로 일컫는 데 사용된다. 바람직한 올리고/수지는 수 평균 분자량이 약 100,000 이하, 바람직하게는 약 500 내지 약 30,000, 더욱 바람직하게는 약 700 내지 약 10,000이다. 1 이상의 올리고/수지를 본 발명의 유체 조성물에 혼입하여 점도 제어, 경화시 수축 감소, 내구성, 가요성, 옥외 내후성 및/또는 기타 특성을 비롯한 많은 이점을 제공할 수 있다. 본 발명의 실시에 적절한 올리고/수지는 폴리우레탄, 아크릴 물질, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 에폭시, 폴리스티렌, 스티렌 및 치환된 스티렌 함유 물질, 실리콘 함유 물질, 불소화된 물질, 이들의 조합 등일 수 있다. 지방족 물질은 내후성이 양호한 경향이 있다는 점에서 올리고/수지 물질은 지방족인 것이 바람직하다.

<41> 경우에 따라서, 본 발명의 단량체 및/또는 올리고/수지는 본 발명의 유체 조성물의 성능 향상을 보조하는 작용기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 올리고머 및/또는 단량체는 적절한 에너지원에 노출시 이들 물질을 반응성 희석제와 동시 반응시키는 방사선 경화성 작용기를 포함할 수 있다. 단량체 및/또는 올리고/수지가 반응성 희석제와 상호침투성 중합체망을 형성하게 하기 위해서, 단량체 및/또는 올리고/수지는 상이한 종류의 가교 작용성, 예컨대 펜던트 히드록실기 등을 포함할 수 있다. 이소시아네이트 가교제의 존재 하에, 펜던트 히드록실 부분은 이소시아네이트 가교제의 NCO기와 우레탄 가교 반응을 하여 우레탄 결합을 포함하는 가교망을 형성한다. 안료 착색제, 무기 분말 충전제 등의 임의의 첨가제의 분산을 보조하기 위해서, 단량체 및/또는 올리고/수지는 펜던트 분산제 부분, 예컨대 설포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 카르복실레이트, 극성 헤테로시클릭, (메트)아크릴로니트릴, 및/또는 기타의 산 또는 염 부분을 포함할 수 있다.

<42> 옥외 용도를 위해서, 폴리우레탄 및 아크릴 함유 올리고/수지는, 내구성과 내후성이 우수한 경향이 있기 때문에 바람직하다. 상기 물질은 방사선 경화성의 (메트)아크릴레이트 작용 단량체로부터 형성된 반응성 희석제 중에서 쉽게 용해되는 경향이 있다.

<43> 올리고/수지의 방향족 구성성분은 태양광선에 대해 불량한 내후성 및/또는 불량한 내성을 갖는 경향이 있기 때문에, 방향족 구성성분은 바람직하게는 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만으로 제한되며, 본 발명의 올리고/수지 및 반응성 희석제 양자로부터 방향족 구성성분을 실질적으로 배제하는 것이 더욱 바람직하다. 따라서, 옥외 용도에 사용하고자 하는 올리고/수지를 형성하는 데에는 직쇄, 분지쇄 및/또는 고리형 지방족 및/또는 헤테로시클릭 성분이 바람직하다.

<44> 올리고/수지 자체는 직쇄, 분지쇄 및/또는 고리형일 수 있다. 분지쇄 올리고/수지는 유사한 분자량의 직쇄 대응 부보다 점도가 낮은 경향이 있기 때문에 바람직하다. 본 발명의 유체 조성물 중에 혼입된 올리고/수지 물질의 양은 생성 조성물의 목적하는 용도, 반응성 희석제의 특성, 올리고/수지(들)의 성질, 올리고/수지의 중량 평균 분자량 등과 같은 인자에 따라서 광범위하게 달라질 수 있다. 일반적인 지침으로서, 잉크 분사가능한 유체 조성물은 올리고/수지 약 0.1 내지 약 50 중량%를 포함할 수 있으며, 이 때 중합체 좋은 조성물의 약 0.1 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 20 중량%를 구성하는 것이 바람직할 수 있다. 올리고머 좋은 조성물의 약 0.1 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 40 중량%를 차지할 수 있다.

- <45> 본 발명에 사용하기 위한 적절한 방사선 경화성 올리고/수지의 비제한적인 예로는, (메트)아크릴화된 우레탄(즉, 우레탄 (메트)아크릴레이트), (메트)아크릴화된 에폭시(즉, 에폭시 (메트)아크릴레이트), (메트)아크릴화된 폴리에스테르(즉, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트), (메트)아크릴화된 (메트)아크릴산, (메트)아크릴화된 실리콘, (메트)아크릴화된 폴리에테르(즉, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트), 비닐 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴화된 오일 등이 있다.
- <46> 바람직한 (메트)아크릴화된 지방족 우레탄은 히드록시 말단의 -NCO 연장된 지방족 폴리에스테르 또는 지방족 폴리에테르의 디(메트)아크릴레이트 에스테르이다. (메트)아크릴화된 폴리에스테르는 (메트)아크릴산과 지방족 이염기산/지방족 디올계 폴리에스테르의 반응 생성물이다. 시판용 (메트)아크릴화된 우레탄과 폴리에스테르의 예로는 상표명 PHOTOMER(미국 뉴저지주 호보肯 소재의 핸켈 코포레이션); EBECRYL 284, 810, 4830, 8402, 1290, 1657, 1810, 2001, 2047, 230, 244, 264, 265, 270, 4833, 4835, 4842, 4866, 4833, 657, 770, 80, 81, 811, 812, 83, 830, 8301, 835, 870, 8800, 8803, 8804(미국 조지아주 스미르나 소재의 UCB 래드큐어 인코포레이티드); SARTOMER CN 시리즈 CN964 B-85, CN292, CN704, C816, CN817, CN818, CN929, CN944B-85, CN945A-60, CN945B-85, CN953, CN961, CN962, CN963, CN965, CN966, CN968, CN980, CN981, CN982, CN983, CN984, CN985(미국 팬실베니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니); ACTILANE(미국 뉴저지주 뉴 브룬스윅 소재의 액크로스 케미칼스); 및 UVITHANE(미국 일리노이주 시카고 소재의 모톤 인터내셔널)로 알려진 것들이 있다.
- <47> 바람직한 아크릴화된 아크릴로는 후속 반응을 위해 자유 라디칼을 형성할 수 있는 반응성 펜던트 또는 말단 (메트)아크릴산 기를 갖는 아크릴 올리고머 또는 중합체이다. 시판용 (메트)아크릴화된 아크릴의 예로는 미국 조지아주 스미르나 소재의 UCB 래드큐어 인코포레이티드에서 시판하는 상표명 EBECRYL 745, 754, 767, 1701 및 1755로 알려진 것 등이 있다. 기타 올리고/수지의 예는 상표명 ELVACITE 2014(미국 엘라웨어주 월밍تون 소재의 ICI 아크릴릭스 인코포레이티드); JONCRYL 587(미국 위스콘신주 라신 소재의 에스.씨.존슨); 및 ACRYLOID B 시리즈 및 PARALOID B 시리즈, 예컨대 PARALOID B-60(미국 웬실베니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니)로 시판하는 중합체를 포함한다.
- <48> 또 다른 특히 바람직한 부류의 방사선 경화성 우레탄 올리고머는, "INKS AND OTHER COMPOSITIONS INCORPORATING LOW VISCOSITY, RADIATION CURABLE, POLYESTER URETHANE OLIGOMER"라는 발명의 명칭으로 제임스 칼슨 등에 의하여 본 발명과 동시에 출원되고 미국 출원 제09/711,346호을 보유하는 공계류 중인 양수인의 공계류중인 미국 특허 출원에 개시되어 있다. 이들 방사선 경화성 우레탄 올리고머는 일반적으로 비전형적인 저점도 특성을 특징으로 하며, 우레탄 함량이 비교적 높고, 매우 경제적으로 제조할 수 있으며, 각종 다공성 및 비다공성 기재와 상용성이 있다.
- <49> 반응성 희석제는 일반적으로 1 이상의 방사선 경화성 단량체를 포함한다. 목적하는 성능 기준에 따라서, 임의의 방사선 경화성 단량체 또는 이의 조합을 반응성 희석제에 혼입할 수 있다. 따라서, 임의의 성능 조건이 만족되는 한 각종 측면에서의 특정 종류의 방사선 경화성 단량체에 본 발명을 한정하려는 것은 아니다. 그러나, 잉크 분사 용도의 경우, 적어도 혼합 상태에서의 단량체는 소정의 잉크 분사 헤드 온도에서 잉크 분사 가능한 점도를 갖는 액체로서 존재하는 것이 바람직하다. 방사선 경화성 작용성이외에, 상기 반응성 희석제에 혼입하는 단량체는 동일한/동일하거나 상이한 유형의 기타의 작용성 또는 다작용기를 포함할 수 있다.
- <50> 반응성 희석제의 방사선 경화성 단량체는 방사선 경화성 부분이 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 그 외의 다작용성일 수 있다. 이들 단량체는 올리고/수지 성분(존재하는 경우)에 대한 희석제 또는 용매로서, 점도 저하제로서, 경화시 결합제로서, 그리고 가교제로서 기능한다. 반응성 희석제에 혼입하고자 하는 단량체의 양은 생성된 조성물의 목적하는 용도에 따라서 광범위하게 달라질 수 있다. 일반적인 지침에 따르면, 본 발명의 방사선 경화성 성분은 단량체 약 25 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 40~90 중량%를 포함할 수 있다.
- <51> 반응성 희석제에 사용하기 적절한 단일작용성의 방사선 경화성 단량체의 대표적인 예로는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 치환된 스티렌, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, N-비닐-2-피롤리돈, (메트)아크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트 (메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, β-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 치환족 에폭시드, α-에폭시드, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 이타콘산, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-비닐카프로락탐, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 히드록시 작용성 카프로락톤 에스테르 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트

트, 히드록시메틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시이소프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시이소부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하드로푸루릴 (메트)아크릴레이트, 이들의 조합 등이 있다.

<52> 다작용성 방사선 경화성 물질은, 경화된 필름의 1 이상의 특성, 예컨대 가교 밀도, 경도, 점도, 내손상성(mar resistance) 등을 향상시키기 위해서 반응성 희석제 내로 혼입할 수 있다. 이러한 다작용성 물질이 1 이상이 존재하는 경우, 반응성 희석제는 이러한 물질 0.5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 0.5~35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 25 중량%를 포함할 수 있다. 이러한 고 작용성의 방사선 경화성 단량체의 예로는 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 및 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 이들의 조합 등이 있다.

<53> 본 발명의 바람직한 방사선 경화성의 반응성 희석제를, 방사선 경화성 조성물 및/또는 생성된 경화 조성물이 1 이상의 바람직한 성능 기준을 만족하도록 보조하는 1 이상의 방사선 경화성 단량체 또는 이의 조합물과 배합할 수 있다. 예를 들어, 생성된 경화 물질의 내마모성 및 경도를 증진시키기 위해서, 고 Tg 성분이 결여된 다른 동일한 물질과 비교하여, 존재시 경화된 물질 또는 이의 일부의 유리 전이 온도 Tg를 더 높이는 방사선 경화성 단량체(들)[이하 "고 Tg 성분"이라 함]를 본 발명의 유체 조성물에 유리하게 혼입할 수 있다. 고 Tg 성분의 바람직한 단량체 구성성분은 일반적으로 경화된 상태에서 단독 중합체의 Tg가 약 50°C 이상, 바람직하게는 약 60°C 이상, 더욱 바람직하게는 약 75°C 이상인 단량체를 포함한다. 사용시, 고 Tg 성분은 방사선 경화성의 반응성 희석제 0.5~50 중량%, 바람직하게는 0.5~40 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~30 중량%를 구성할 수 있다.

<54> 고 Tg 성분에 혼입하기 적절한 비교적 고 Tg 특성을 갖는 경향이 있는 방사선 경화성 단량체 종류의 일례는 일반적으로 1 이상의 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 부분과 1 이상의 비방향족 지환족 및/또는 비방향족 헤테로시클릭 부분을 포함한다. 이소보르닐 (메트)아크릴레이트는 이러한 단량체의 구체적인 예이다. 예컨대 이소보르닐 아크릴레이트로부터 형성된 경화된 단독중합체 필름은 Tg가 88°C이다. 단량체 자체는 분자량이 208 g/몰이고, 실온에서 투명한 액체로서 존재하며, 25°C에서의 점도가 9 센티포이즈이며, 25°C에서의 표면 장력이 31.7 dynes/cm이고, 각종 종류의 올리고/수지에 대하여 우수한 반응성 희석제이다. 본 발명의 실시에 있어서, 단량체의 Tg는 단량체의 단독중합체의 경화된 필름의 유리 전이 온도를 말하며, 여기서 Tg는 시차 주사 열량계(DSC) 기법으로 측정된다. 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트는 고 Tg 특성을 갖는 단량체의 또 하나의 예이다.

<55> 방사선 경화 전과 특히 경화 후에 접착력을 증진하기 위해서, 접착력 증진 성분이 결여된 다른 동일한 제제와 비교하여, 존재시 미경화 및/또는 경화 물질의 소정의 수용 기재에 대한 접착력을 더 높이는 방사선 경화성 단량체(들)[["접착력 증진 성분"이라 함]를 본 발명의 유체 조성물에 유리하게 혼입할 수 있다. 접착력 증진 성분의 바람직한 단량체 구성성분은 일반적으로 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의 기재 상에 접착력 스코어가 약 50 이상, 바람직하게는 약 80 이상, 더욱 바람직하게는 약 95 이상인 단량체를 포함한다. 본 발명의 실시에 있어서, 접착 스코어는 테이프 테스트에 의한 접착 측정을 위한 ASTM D 3359-95A 표준 시험 방법, Method B에 따라 측정한다. 사용시, 접착력 증진 성분은 반응성 희석제 0.5 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 약 50 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 약 40 중량%를 구성할 수 있다.

<56> 접착력 증진 특성을 갖는 각종 단량체를 단독으로 또는 조합하여 반응성 희석제의 접착력 증진 성분에 혼입할 수 있다. 접착력 증진 성분은 기재로 확산되어 경화시 물리적 구속을 형성하는 경향이 있는 단량체이다. 이러한 단량체는 해당 기재에 대해 측정가능한 확산 계수를 갖는다. 이러한 종류의 단량체는 1 이상의 (메트)아크릴레이트 부분과 1 이상의 알콕시 및/또는 폴리알콕시 부분을 포함한다. 이를 알콕실화 단량체는 경화시 양호한 가요성, 낮은 수축성 및 충격 강도를 특징으로 하는 경향이 있다. 그러나, 이러한 물질의 알콕시 또는 폴리알콕시 부분은 경시적으로 산화하는 경향이 있을 수 있다. 이러한 경향은, 특히 알콕실화 작용성이 단량체 내에 위치하여 본 발명의 조성물이 경화될 때 이러한 작용성이 주 중합체 주체의 일부로서 위치하게 되는 경우에, 생성된 경화된 물질의 성능을 손상시킬 수 있다. 이들 물질은 제한된 범위의 비다공성 기재와만 상용성이 있다.

<57> 따라서, 주체 작용성보다는 펜던트 알콕실화 작용기를 갖는 알콕실화 단량체의 0.1 내지 50 중량%를 사용하는 것이 바람직하다. 주체 알콕실화 작용기를 포함하는 알콕실화 단량체의 사용을 제한하는 것이 더욱 바람직하며, 바람직한 반응성 희석제는 상기 알콕실화 단량체를 약 10 중량% 이하 포함한다. 알콕실화 작용성이 주 중합체 주체의 펜던트가 되는 알콕실화 다양체의 사용을 제한하는 것은 본 발명의 실시에 있어서 일반적으로 요구되지

않는다. 이러한 펜던트 알콕실화 작용성의 산화는 주체 알콕실화 작용성의 산화보다 전체 중합체 특성에 영향을 덜 미친다.

<58> 예시적인 알콕실화 단량체의 구체적인 예는 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트이다. 이 단량체는 실온에서는 투명한 액체이며, 25°C에서의 점도가 6 센티포이즈이고, 25°C에서의 표면 장력이 32.4 dynes/cm이며, 약간 극성이다. 이 단량체의 경화된 필름은 Tg가 -54°C이다. 기타의 것들로서는 프로폭시 에틸(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트 등이 있다. 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트는 주체 알콕실화 작용기를 가지며 바람직하지 않다.

<59> 접착력 증진 성분에 사용하기 적절한 접착력 증진 특성을 갖는 방사선 경화성 단량체의 또 다른 종류는 1 이상의 헤테로시클릭 부분과 1 이상의 (메트)아크릴레이트 부분을 포함하는 비교적 낮은 Tg의 단량체를 포함한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "저 Tg"는 단량체의 경화된 단독중합체 필름의 Tg가 약 40°C 미만, 바람직하게는 약 10°C 미만, 더욱 바람직하게는 약 -10°C 미만인 것을 의미한다. 이러한 단량체의 예시적인 구체예는 테트라히드로푸루릴 아크릴레이트이다. 이 단량체는 여러가지 상이한 종류의 다공성 및 비다공성 기재에 대한 우수한 접착력 증진제이며, 실온에서 투명한 액체이고, 25°C에서의 점도가 6 센티포이즈이고, 25°C에서의 표면 장력이 36.1 dynes/cm이며, Tg가 -28°C이고, 분자량이 156 g/몰이다.

<60> 접착력 증진 특성을 갖는 단량체들의 조합은 본 발명의 접착력 증진 성분을 제제하는 데 이용되는 것이 유리하다. 양호한 접착력 증진 특성을 갖는 하나의 특히 바람직한 조합은 헤�테로시클릭(메트)아크릴레이트 5~15 중량부당 알콕실화(메트)아크릴레이트 1~10 중량부를 포함한다. 이러한 조합의 특히 바람직한 구체예는 2-(2-에톡시에톡시)에틸(메트)아크릴레이트와 테트라히드로푸루릴(메트)아크릴레이트를 포함한다. N-비닐카프로락탐도 역시 접착을 촉진한다. 다수의 용도에서, 양호한 초기 광택 및 경시적으로 양호한 광택 유지력을 갖는 인쇄 형상이 중요하다. 이러한 용도를 위해서, 광택 성분이 결여된 다른 동일한 필름과 비교하여, 존재시 초기 광택 및/또는 광택 유지력이 향상된 경화된 인쇄 형상을 제공하는 1 이상의 단량체[이하 광택 성분이라 함]를 반응성 희석제에 혼입하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 방사선 경화성의 반응성 희석제는, 물질의 경화된 단독중합체 필름의 60° 광택이 정반사 광택에 대한 ASTM D 523 표준 시험법에 따라 측정시 70 이상, 바람직하게는 90 이상이 되도록 충분량의 광택 성분을 포함한다. 광택 성분이 사용되는 경우, 반응성 희석제는 광택 성분 0.5~30 중량%, 바람직하게는 0.5~15 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~10 중량%를 포함할 수 있다.

<61> 각종 적절한 단량체를 단독으로 또는 조합하여 광택 성분에 혼입할 수 있다. 이러한 종류의 단량체는 실온에서 고체인 방사선 경화성 단량체를 포함한다. 그 자체는 고체일 수 있지만, 이러한 단량체는 반응성 희석제를 구성하는 다른 단량체 중 1 이상의 단량체에 쉽게 용해되는 경향이 있다. 따라서, 이를 고체인 광택 증진 물질을 임크 분사가능한 제제에 포함시키는 것은 쉽다. 이러한 단량체의 구체적인 예는 N-비닐카프로락탐이다. 이 단량체는 약 34°C 이상에서 액체이고, 50°C에서의 점도가 2.88 센티포이즈이다. 또 하나의 단량체의 예로는 N-비닐피롤리디논이 있다.

<62> 몇몇 예에서, 반응성 희석제 내에 혼입된 1 이상의 단량체는 어떤 측면에서는 유리한 특성을 가질 수 있지만, 각종 상이한 종류의 다공성 및 비다공성 기재를 습윤시켜야 하는 측면에서는 불량한 습윤성을 나타낼 수 있다. 테트라히드로푸루릴 아크릴레이트는 이것의 좋은 일례이다. 이 단량체는 우수한 접착력 특성을 갖지만, 습윤 특성은 제한된다. 따라서, 이러한 경우에는 필요에 따라, 습윤성 향상 성분이 결여된 다른 동일한 조성물과 비교하여, 존재시 방사선 경화성 유체 조성물의 목적하는 기재(들)에 대한 습윤 특성을 향상시키는 1 이상의 단량체[이하 습윤성 향상 성분이라 함]를 반응성 희석제에 혼입하는 것이 바람직 할 수 있다. 습윤성 향상 성분의 바람직한 구성성분은 표면 장력 특성이 각각 약 30 dynes/cm 이하인 단량체 1 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

<63> 표면 장력 특성이 낮은 각종 단량체를 단독으로 또는 조합하여 습윤성 향상 성분에 혼입할 수 있다. 이러한 종류의 단량체는 직쇄 또는 분지쇄인 1 이상의 지방족 부분과 1 이상의 (메트)아크릴레이트 부분을 포함한다. 상기 지방족부는 C₃~C₂₀을 함유하는 분지된 히드로카르빌 부분인 것이 바람직하다. 이러한 종류의 단량체의 구체적인 예는 이소옥틸 아크릴레이트이다. 이 단량체는 실온에서 투명한 액체이며, 분자량은 184 g/몰이고, 표면 장력은 25°C에서 28 dynes/cm이다. 기타의 예로는 C₃~C₂₀을 포함하는 분지된 탄화수소부를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체가 있다.

<64> 전술한 반응성 희석제 성분 중 1 이상을 혼입하는 것이 유리한 본 발명의 방사선 경화성의 반응성 희석제 제제의 특정 구체예의 대표적 예가 몇가지 있다. 예를 들어, 하나의 상기 반응성 희석제 구체예는 고 Tg 성분(바람직하게는 이소보르닐(메트)아크릴레이트) 10~40 중량%, 접착력 증진 성분(바람직하게는 테트라히드로푸루릴

(메트)아크릴레이트 1~20 중량부당 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트 1~20 중량부의 배합물) 15~50 중량%, 광택 성분(바람직하게는 N-비닐카프로락탐) 5~10 중량%, 다작용성 방사선 경화성 단량체(바람직하게는 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트) 5~20 중량%, 및 저 표면 장력 성분(바람직하게는 이소옥틸 (메트)아크릴레이트) 5~20 중량%를 포함한다.

<65> 또 다른 예로서, 본 발명의 바람직한 반응성 희석제는 고 Tg 성분(바람직하게는 이소보르닐 (메트)아크릴레이트) 30~50 중량%, 접착력 증진 성분(바람직하게는 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트 및/또는 테트라히드로푸루릴 (메트)아크릴레이트) 30~50 중량%, 및 다작용성 방사선 경화성 단량체(바람직하게는 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트) 5~15 중량%를 포함한다.

<66> 어떤 실시 태양에 있어서, 본 발명의 비경화된 잉크 분사가능한 잉크는 실질적으로 용매를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 실질적으로 용매가 없다는 것은 비경화된 잉크가 잉크 분사 프린트 헤드에서 용매를 10 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 좀더 바람직하게는 0.5 중량% 미만 함유하는 것을 의미한다. 대안적으로, 몇몇 실시태양에 있어서, 본 발명의 방사선 경화성 잉크 조성물은 임의로 저 표면 장력 특성을 갖는 용매 성분을 제한된 적량으로 포함하는 것이 유리하다. 바람직한 용매는 표면 장력은 반응성 희석제의 표면 장력보다 2 dynes/cm 이상 작지만, 단 더욱 바람직한 용매는 추가로 표면 장력이 25°C에서 약 30 dynes/cm 미만, 바람직하게는 25°C에서 약 28 dynes/cm 미만이다. 바람직한 용매는 인화점이 약 50°C 이상, 바람직하게는 약 60°C 이상으로 비교적 높은 것이 좋다.

<67> 조성물은, 습윤성 및 접착력을 소정 수준으로 향상시키고, 잉크 분사 용도에 적절한 수준으로 조성물의 점도를 낮추며, 조성물의 표면 장력을 필요한 수준으로 감소시켜 각종 기재를 습윤시키며, 및/또는 경화 품질을 높이기 위해 방사선 경화 과정도중 계내에서 인쇄된 조성물 상에 형성되는 증기 배리어를 제공하는 데 충분한 용매를 포함한다. 필요에 따라 이들 목적들 중 2 이상을 향상시키는 데 충분한 용매가 존재하는 범위 내에서, 다소 소량의 용매를 사용하면 다량의 용매를 사용한 것과 비교하여 양질의 인쇄 형상을 제공하는 경향이 있다. 필요한 것보다 더 다량의 용매를 사용하면 방사선 경화 과정에서 인쇄 형상의 건조가 곤란해질 수 있고 경화된 화상 외관 및 특성이 나빠질 수 있다. 일반적인 지침으로서, 본 발명의 방사선 경화성 잉크 조성물은 용매 성분 0.1~40 중량%, 바람직하게는 0.5~15 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 10 중량%를 포함할 수 있다.

<68> 용매 성분은 수성 또는 유기 용매, 극성 또는 비극성 용매 등일 수 있는 1 이상의 용매를 포함할 수 있다. 극성 또는 비극성인 유기 용매는, 방사선 경화 과정에서 더욱 쉽게 건조되는 경향이 있으므로 더욱 바람직하다. 바람직한 유기 용매는 잉크의 표면 장력을 소정 수준으로 낮추어 각종 중합체 기재와의 상용성을 증진시킨다. 또한, 바람직한 용매는, 용매가 잉크 불안정성을 유발하지 않도록 안료 분산액과 상용성이 있어야 한다. 또 다른 바람직한 특성으로서, 본 발명의 용매는 바람직하게는 프린트헤드 온도에서 액체이며, 제제의 방사선 경화성 성분이 방사선 경화될 때 자유 라디칼 중합 메카니즘을 통해 중합되는 일이 실질적으로 없다.

<69> 따라서, 각종 용매를 용매 성분에 혼입할 수 있음을 인식할 수 있다. 대표적인 예로는 물, 이소프로필 알코올 (IPA) 또는 에탄올과 같은 알코올; 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사는 또는 아세톤 등의 케톤; 방향족 탄화수소; 이소포론; 부티로락톤; N-메틸 피롤리돈; 테트라히드로푸란; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PM 아세테이트), 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트(DE 아세테이트), 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트(EB 아세테이트), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 아세테이트(DPM 아세테이트)를 비롯한 락테이트, 아세테이트 등의 에테르; 이소헥실 아세테이트, 이소헵틸 아세테이트, 이소옥틸 아세테이트, 이소노닐 아세테이트, 이소데실 아세테이트, 이소도데실 아세테이트, 이소트리데실 아세테이트 또는 기타 이소알킬 에스테르와 같은 이소 알킬 에스테르, 이들의 조합 등이 있다.

<70> 바람직한 종류의 용매는 에스테르, 특히 이소알킬 부분과 같은 분지쇄 지방족 부분을 포함하는 것이다. 이들 용매는 방사선 경화성 잉크 분사용 잉크에 혼입시 여러가지 장점을 제공한다. 먼저, 이들 용매는 현재 표지 제작 산업에서 널리 사용되는 모든 비다공성의 중합체 기재와 상용성이다. 이 물질은 방사선 경화성 단량체, 올리고머 및 중합체에 대한 우수한 용매이다. 특이하게도 이들 물질은 매우 쉽게 증발되지만, 인화점은 비교적 높다. 따라서, 이들 용매는 방사선 경화 과정에서 쉽게 제거되지만, 제제의 인화점을 유의적으로 낮추지는 않는다. 또한, 이들 용매를 포함하는 잉크 조성물은 매우 바람직한 망점 확대 특성을 갖는다. 각종 분지쇄의 지방족 에스테르 용매는 미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손모빌 코포레이션에서 상표명 "EXXATE"로 시판된다.

<71> 바람직한 구체예에서, 이소프로필 알코올과 같은 비교적 극성인 용매는, 잉크 내의 안료를 안정화시키는 데 사용되는 분산제(존재하는 경우)에 대한 강력한 친화도를 나타낼 수 있다는 점에서 비교적 비극성인 용매보다 덜 바람직하다. 이러한 친화도는 안료 응집 및 잉크 탈안정화를 유발할 수 있다. 25°C에서의 정적 표면 장력이 약

30 dynes/cm 이상인 용매는 덜 바람직하다.

- <72> 방사선 경화성 성분 및 용매 외에, 1 이상의 기타 첨가제를 통상적인 실시에 따라서 본 발명의 조성물에 혼입할 수 있다. 이를 임의의 첨가제는 광개시제, 착색제, 슬립 변형제, 요변제, 발포제, 소포제, 유동 또는 기타 레올로지 제어제, 왁스, 오일, 가소제, 결합제, 항산화제, 광개시제 안정화제, 광택제, 살진균제, 살균제, 유기 및/또는 무기 충전재 입자, 균전제, 불투명화제, 정전기방지제, 분산제 등 중에서 1 이상을 포함한다.
- <73> 잉크 조성물 내에 사용되는 안료는 소정의 색상을 제공한다. 양호한 옥외 내구성을 가지며 태양 및 자연력에 노출시 퇴색을 방지한다는 점에서, 본 발명의 잉크에는 내구성 안료를 사용하는 것이 바람직하다.
- <74> 본 발명에 유용한 안료는 유기 안료 또는 무기 안료일 수 있다. 적절한 무기 안료로는 카본 블랙 및 티타니아 (TiO_2) 등이 있으며, 적절한 유기 안료로는 프탈로시아닌, 안트라퀴논, 페릴렌, 카르바졸, 모노아조벤즈이미다졸론, 디스아조벤즈이미다졸론, 이소인돌리논, 모노아조나프톨, 디아릴리페리아졸론, 로다민, 인디고이드, 퀸아크리돈, 디아조페란트론, 디니트로아닐린, 페리아졸론, 디아니시딘, 페란트론, 테트라클로로이소인돌리논, 디옥사진, 모노아조아크릴리드, 안트라페리미딘 등이 있다. 주 분자에 결합된 작용기에 따라서 유기 안료의 농담이 다르거나, 또는 색상이 다를 수 있다는 것을 당업자는 인식할 것이다.
- <75> 유용한 유기 안료의 시판품의 예로는 영국 요크셔의 Society of Dyers and Colourists 1~8권 색지수에 개시된, 상표명 피그먼트 블루 1, 피그먼트 블루 15, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 16, 피그먼트 블루 24 및 피그먼트 블루 60(청색 안료); 피그먼트 브라운 5, 피그먼트 브라운 23 및 피그먼트 브라운 25(갈색 안료); 피그먼트 엘로우 3, 피그먼트 엘로우 14, 피그먼트 엘로우 16, 피그먼트 엘로우 17, 피그먼트 엘로우 24, 피그먼트 엘로우 65, 피그먼트 엘로우 73, 피그먼트 엘로우 74, 피그먼트 엘로우 83, 피그먼트 엘로우 95, 피그먼트 엘로우 97, 피그먼트 엘로우 108, 피그먼트 엘로우 109, 피그먼트 엘로우 110, 피그먼트 엘로우 113, 피그먼트 엘로우 128, 피그먼트 엘로우 129, 피그먼트 엘로우 138, 피그먼트 엘로우 139, 피그먼트 엘로우 150, 피그먼트 엘로우 154, 피그먼트 엘로우 156 및 피그먼트 엘로우 175(황색 안료); 피그먼트 그린 1, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 10 및 피그먼트 그린 36(녹색 안료); 피그먼트 오렌지 5, 피그먼트 오렌지 15, 피그먼트 오렌지 16, 피그먼트 오렌지 31, 피그먼트 오렌지 34, 피그먼트 오렌지 36, 피그먼트 오렌지 43, 피그먼트 오렌지 48, 피그먼트 오렌지 51, 피그먼트 오렌지 60 및 피그먼트 오렌지 61(오렌지색 안료); 피그먼트 레드 4, 피그먼트 레드 5, 피그먼트 레드 7, 피그먼트 레드 9, 피그먼트 레드 22, 피그먼트 레드 23, 피그먼트 레드 48, 피그먼트 레드 48:2, 피그먼트 레드 49, 피그먼트 레드 112, 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 123, 피그먼트 레드 149, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 168, 피그먼트 레드 170, 피그먼트 레드 177, 피그먼트 레드 179, 피그먼트 레드 190, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 206, 피그먼트 레드 207 및 피그먼트 레드 224(적색 안료); 피그먼트 바이올렛 19, 피그먼트 바이올렛 23, 피그먼트 바이올렛 37, 피그먼트 바이올렛 32 및 피그먼트 바이올렛 42(자색 안료); 및 피그먼트 블랙 6 또는 7(흑색 안료) 등이 있다.
- <76> 안료는 일반적으로, 선택된 반응성 단량체와 임의의 올리고/수지 물질 내로 안료를 분쇄함으로써 잉크 조성물에 혼입할 수 있다. 잉크가 역반사성 백킹과 함께 사용되는 용도에 잉크를 사용하는 경우, 안료는 역반사가 가능하고 역반사성 색상을 제공하는 데 충분한 투명성을 부여하는 입자 크기로 분쇄되어야 한다. 이는, 예컨대 안료를 분쇄하여 달성될 수 있다.
- <77> 안료 형태의 착색제가 사용되는 경우, 안료를 안정화시키기 위해서 일부 경우에 분산제가 필요할 수 있다. 분산제는 사용된 안료 종류, 제제 내의 올리고/수지(들)의 종류, 안료가 분산될 상(들)의 조성 등에 따라 선택한다. 이러한 용도로 적합한 시판용 분산제의 예로는 미국 텔라웨어주 월밍تون에 소재하는 아베시아에서 시판하는 상표명 SOLSPERSE; 미국 오하이오주 웍클리프에 소재하는 루브리콜 코포레이션에서 시판하는 상표명 EFKA; 및 미국 코네티컷주 월링포드에 소재하는 빅-케미, USA에서 시판하는 상표명 BYK가 있다. 분산제의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 첨가되는 분산제의 양은 안료의 종류 및 농도에 따라 달라진다. 통상적으로 유기 안료 100 중량부당 분산제 20~100 중량부를 사용하며, 무기 안료 100 중량부당 분산제 5~80 중량부를 사용한다. 잉크의 불안정화를 피하기 위하여, 존재하는 경우 분산제는 존재하는 경우 올리고/수지(들)에 대한 친화도 보다 안료에 대한 친화도가 더 큰 것이 바람직하다.
- <78> 본 발명의 바람직한 방식에서는 UV 방사선을 사용하여 잉크를 경화시키는 데, 이 경우 통상적으로 1 이상의 광개시제가 존재하면 이롭다. 사용되는 광개시제의 종류는 잉크 중의 착색제 선택과 방사선 파장에 따라서 달라진다. 본 발명에 적절한 시판용 자유 라디칼 생성 광개시제의 비제한적인 예로는 벤조페논, 벤조인 에테르 및 아실포스핀 광개시제, 예컨대 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 IRGACURE 및 DAROCUR

로 시판되는 것들이 있다.

<79> 또한, 잉크 종의 착색제는 입사 방사선의 일부를 흡수하여, 광개시제(들)를 활성화시키는 이용가능한 에너지를 고갈시킨다. 이것은 경화 속도를 지연시키고, 도포된 잉크 전체 및/또는 표면 경화를 불량하게 할 수 있다. 따라서, 광개시제의 혼합물을 사용하여 표면 및 전체 경화를 제공하는 것이 바람직하다. 통상적으로 사용되는 광개시제(들)의 양은 착색제를 함유하는 제제에 대해서 1~15 중량%, 바람직하게는 3~12 중량%, 더욱 바람직하게는 5~10 중량%이다. 착색되지 않은 잉크에서는 광개시제 농도가 더 낮을 수 있다. 보조 개시제 및 아민 상승제는 경화 속도를 향상시키기 위해서 함유시킬 수 있다. 예로는 이소프로필티옥산톤, 에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트, 2-에틸헥실 디메틸아미노벤조에이트 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 등이 있다.

<80> 특히 태양광선에 노출된 옥외 환경에서 인쇄된 화상 그래픽의 내구성을 향상시키기 위해서, 경우에 따라서 각종 시판용 안정화 화학물을 본 발명의 잉크에 첨가할 수 있다. 이들 안정화제는, 열 안정화제, 자외선 안정화제 및 자유 라디칼 스캐빈저의 카테고리로 분류할 수 있다. 열 안정화제는 보통 생성된 화상 그래픽을 열의 영향으로부터 보호하는 데 사용되며, 상표명 MARK V 1923(미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션); SYNPRON 1163, Ferro 1237 및 Ferro 1720(미국 오하이오주 월顿 힐스 소재의 폐로 코포레이션)로 시판된다. 이러한 열 안정화제는 약 0.02 내지 약 0.15 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

<81> 자외선 안정화제는 상표명 UVINOL 400(미국 뉴저지주 패시페니 소재의 바스프 코포레이션에서 시판되는 벤조페논형 UV 흡수제); Cyasorba UV164(미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈) 및 TINUWIN 900, TINUWIN 123 및/또는 1130 UV-흡수제(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스)로 시판되며, 총 잉크의 약 0.1 내지 약 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

<82> 자유 라디칼 스캐빈저는 총 잉크의 약 0.05 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 스캐빈저의 비제한적인 예로는 헌더드 아민 광 안정화제(HALS) 화합물, 히드록실아민, 입체 헌더드 페놀 등이 있다.

<83> 시판되는 HALS 화합물로는 TINUWIN 292(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스가 시판하는 헌더드 아민 광 안정화제의 상표명) 및 CYASORB UV3581(미국 뉴욕주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈가 시판하는 헌더드 아민 광 안정화제의 상표명) 등이 있다.

<84> 광범위한 광택제가 사용될 수 있다. 그 예로서는 아미노벤조산염, 2차 아민, 실리콘, 왁스, 모르핀 부가생성물, 상표 Sartomer CN386, CN381, CN383 등으로 시판되는 물질이 있다.

<85> 본 발명의 조성물은 임의의 적절한 기법을 사용하여 소정의 성분을 함께 혼합함으로써 제조된다. 예를 들면, 1 단계 접근법에 있어서, 모든 성분을 혼합하고, 배합, 교반, 분쇄하거나, 그렇지 않으면 혼합하여 균질한 조성물을 형성한다. 또 하나의 대안으로서는, 방사선 경화성 성분의 일부 이상 및 용매의 일부 이상을 제1 단계에서 함께 배합한다. 이어서, 1 이상의 추가의 단계에서, 존재하는 경우 남아 있는 용매, 존재하는 경우 방사선 경화성 성분의 남아 있는 성분 및 1종 이상의 첨가제를 배합, 분쇄 또는 기타의 혼합 기법을 통하여 상기 조성물에 혼입할 수 있다.

<86> 방사선 경화성의 유체 조성물 중에 안료 착색제를 함유시킨 경우 특히 바람직한 또 다른 방법으로서, 바람직한 처리법은 착색제의 안료 입자 크기가 5 미크론 미만, 바람직하게는 1 미크론 미만, 이상적으로는 0.5 미크론 미만이 되도록 조성물을 제조하는 것을 포함한다. 동적 광 산란(DLS) 또는 현미경과 같은 적절한 방법으로 안료 착색제의 입자 크기를 특성화할 수 있다. 본 발명자들은 미세 안료 착색제를 포함하는 잉크 분사가능한 조성물이 특히 옥외 표지의 역반사성 표지계 상에 인쇄된 착색 잉크인 용도에서 우수한 색 채도, 투명도 및 분사성을 제공한다는 것을 발견하였다.

<87> 초기에, 안료 착색제 약 1 내지 약 80 중량%를 함유하고 나머지는 올리고/수지, 반응성 희석제, 그리고 필요에 따라 기타 첨가제인 분산액을 제조한다. 이 단계에서, 공급자가 제공한 대로 안료를 분산액에 혼입할 수 있다. 후속되는 분쇄 과정으로 안료 입자 크기를 목적하는 미세 입자 크기로 줄인다. 이 초기 분산액은, 먼저 액체 성분 중에 분산제를 예비용해시킨 후, 소정량의 안료 분말을 첨가하여 제조할 수 있다. 고 전단 혼합으로 안료를 초기에 습윤화시킨다. 그 다음, 분산액에 대해 볼 분쇄, 샌드 분쇄, 수평 매체 분쇄, 어트리터(attritor) 분쇄, 또는 2 롤이나 3롤 분쇄 등의 고 에너지 분쇄 기법을 실시하여 안료를 소정의 입자 크기로 줄인다. 분쇄 후에, 생성된 잉크 분산액은 특히 안정하다(즉, 분산액은 균질하며, 장기간(예, 26주간) 입자 크기가 증가하지 않는다). 분쇄 절차 후에, 추가의 용매, 단량체, 올리고머, 중합체, 분산제, 유동제, 계면활성제, 광개시제, UVA, HALS 및/또는 기타의 것으로 안료 분산액을 희석할 수 있다. 이러한 추가의 성분을 첨가 및 혼입한 후에도 안료분산액(millbase)은 여전히 안정하다. Patton의 문헌["Paint Flow and Pigment Dispersion", ISBN #0-471-

89765-5]을 참고하라.

<88> 임의의 적절한 방식으로 목재, 금속, 종이, 직포, 부직포, 수지 피복 종이, 금속박, 종합체 물품, 종합체 필름 등과 같은 수용 기재 상에 본 발명의 조성물을 도포할 수 있다. 코팅법의 대표적인 예로는 스크린 인쇄법, 분무법, 잉크 분사법, 압출 다이 코팅법, 플렉소그래픽 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 그라비어 코팅법, 나이프 코팅법, 브러싱법, 커튼 코팅법, 와이어를 감은 막대 코팅법, 바 코팅법 등이 있다. 본 발명의 조성물을 사용하여 그래픽 부재, 텍스트 항목, 연속층, 바코드 또는 기타 형상을 형성할 수 있다.

<89> 본 발명의 조성물은 다공성 기재 및 비다공성 기재와 고도로 상용가능하다. 비다공성 재료와의 상용성을 이들 조성물을 각종 비다공성 종합체 필름 상에 도포가능하게 한다. 이러한 필름의 비제한적인 예로는 아크릴 함유 필름, 폴리(비닐 클로라이드) 함유 필름, (예, 비닐, 가소화된 비닐, 보강 비닐, 비닐/아크릴 블랜드), 우레탄 함유 필름, 멜라민 함유 필름, 폴리비닐부티랄 함유 필름의 단층 및 다층 구조물과, 미국 특허 제5,721,086호 (Emslander 등)에 개시된 바와 같은 산- 또는 산/아크릴레이트 변형 에틸렌 비닐 아세테이트 수지를 포함하는 화상 수용층을 갖는 다층 필름 또는 2 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체 단위를 갖는 종합체를 포함하는 화상 수용층을 보유하는 다층 필름 등이 있으며, 여기서 상기 하나의 단량체 단위는 각각의 분자쇄가 0 내지 약 8개의 탄소 원자를 포함하는 치환된 알켄을 포함하며, 다른 하나의 단량체 단위는 3차가 아닌 알킬 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르[이 때, 알킬기는 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 포함하고 알킬쇄 중의 헤테로원자를 포함할 수 있으며, 알코올이 사실상 칙쇄, 분자쇄 또는 환형임]를 포함한다.

<90> 이러한 필름은 본 발명의 잉크젯 화상 그래픽을 수용할 수 있는 한면과 감압 접착제 층에 접착될 다른 주면으로 구성된 2개의 주 표면을 갖는다. 일반적으로, 하나의 주면 상의 접착제 층은 박리 라이너로 보호된다. 이러한 필름은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 이 필름은 무색이거나, 고체 색상 또는 색상 패턴일 수 있다. 이 필름은 투과성, 반사성 또는 역반사성일 수 있다.

<91> 당업자에게 공지된 시판용 필름은 3M 컴퍼니에서 상표명 PANAFLEX, NOMAD, SCOTCHCAL, SCOTCHLITE, CONTROLTAC 및 CONTROLTAC-PLUS로 시판되는 다수의 필름을 포함한다.

<92> 코팅 후에, 적절한 경화 에너지 영향력 및 종류를 이용하여 조성물을 경화시킬 수 있다. 경화에 사용되는 경화 에너지 양은 여러 인자, 예컨대 포함되어 있는 반응물의 양 및 종류, 에너지원, 웨브 속도, 에너지원으로부터의 거리, 및 경화시키고자 하는 물질의 두께에 따라 달라진다. 일반적으로, 에너지 강도가 증가하면 경화 속도도 증가하는 경향이 있다. 또한, 조성물 중에 존재하는 광촉매 및/또는 광개시제의 양이 증가함에 따라서 경화 속도도 증가하는 경향이 있다. 일반적인 지침으로서, 화학선은 통상 총 에너지 노출이 약 0.1 내지 약 10 J/cm²이며, 전자빔 방사선은 통상 총 에너지 노출이 1 메가레이드 미만~100 메가레이드 이상, 바람직하게는 1~10 메가레이드 범위이다. 노출 시간은 약 1초 미만 내지 최대 10 분 이상일 수 있다. 방사선 노출은 공기 중에서 또는 질소와 같은 불활성 대기에서 실시할 수 있다.

실시예

<93> 이하 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 추가로 상세히 설명될 것이다. 실시예 중에 다음 약어가 사용된다.

NM 검출되지 않음;

cP 센티포이즈;

THFFA 테트라히드로푸루릴 아크릴레이트;

IBOA 이소보르닐 아크릴레이트;

EEEA 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트;

HDDA 헥산디올 디아크릴레이트;

IOA 이소옥틸 아크릴레이트;

NVC N-비닐카프로락탐;

EG 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의

3M 컴퍼니에서 시판하는

- <104> 3M SCOTCHLITE ENGINEER GRADE
- <105> REFLECTIVE SHEETING 3290 역반사성 필름
- <106> HI 3M 컴퍼니에서 시판하는
- <107> 3M SCOTCHLITE HIGH INTENSITY
- <108> SHEETING 3870 역반사성 필름
- <109> DG 3M 컴퍼니에서 시판하는
- <110> 3M SCOTCHLITE DIAMOND GRADE LDP
- <111> REFLECTIVE SHEETING 3970 역반사성 필름
- <112> 3540C 필름 3M 컴퍼니에서 시판하는
- <113> 3M CONTROLTAC PLUS GRAPHIC MARKING FILM WITH
- <114> COMPLY™ PERFORMANCE 3540C(스크린 인쇄)
- <115> 180-10 비닐 3M 컴퍼니에서 시판하는
- <116> 3M CONTROLTAC PLUS GRAPHIC SYSTEM
- <117> 180-10 비닐 필름
- <118> SF96-100 SILICONE SF96-100
- <119> 미국 뉴욕주 스키넥터디 소재의
- <120> 제너럴 일렉트릭 코포레이션에서 시판하는
- <121> 실리콘 유동제의 상표명
- <122> IPTX 미국 뉴욕주 뉴 하이드 파크 소재의
- <123> 아세토 코포레이션에서 상표명 SPEEDCURE ITX로
- <124> 시판되는 이소프로필티옥산톤
- <125> 다음의 추가의 물질을 실시예에서 사용하였다.
- <126> EFKA 4046은 미국 오하이오주 윙클리프 소재의 루브리콜 코포레이션에서 시판하는 고분자량 중합체 폴리우레탄계 분산체에 대한 상표명이고 아세테이트 용매 중에 40 중량%의 고체로 공급된다. 사용전에 이것을 헵탄 중에 침전된 침전물을 헵탄으로 2회 세척하고 감압 증발을 사용하여 완전한 건조를 수행함으로써 건조시켰다.
- <127> TEGORAD 2500은 미국 버지니아주 호프웰 소재의 골드스크미드 케미컬 코포레이션에서 시판하는 반응성 실리콘 유동제에 대한 상표명이다.
- <128> IRGANOX 1035, TINUWIN 123, TINUWIN 400 및 TINUBIN 292는 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미컬즈에서 시판하는 안정화제에 대한 상표명이다.
- <129> SUN BLACK 예비 분산된 안료는 미국 뉴저지주 포트 리 소재의 선 케미컬 코포레이션에서 시판하는 흑색 안료에 대한 상표명이다.
- <130> XAAR XJ128-360 및 XAAR XJ128-200 노즐 프린트헤드는 영국 캠브릿지 소재의 Xaar로부터 얻었다.
- <131> 올리고머 A는 다음과 같이 제조하였다: 미국 코네티컷주 덴부리 소재의 유니온 카바이드 코포레이션에서 시판하는 TONE M-100 폴리카프로락톤 아크릴레이트 281.3 g(0.818 당량)을 2,6-디-t-부틸-4-메틸 폐놀(BHT) 0.040 g 및 디부틸주석 디라우레이트 1 소적(BHT 및 디부틸주석 디라우레이트는 모두 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니에서 입수함)에 첨가하였다. 이를 건조 공기의 분위기 하에서 교반하면서 90°C로 가열하였다. 물 배스에서 100°C 이하로 발열을 제어하면서 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물인 VESTANAT TMDI 84.2 g(0.80 당량)(미국 뉴저지주 서머셋 소재의 크리노바 인코포레이티드에서 시판)을 서서히 첨가하였다. 90°C에서 8시간 반응을 유지한 후에, IR 스펙트럼 결

과 잔여 이소시아네이트는 없었다. 생성물의 브룩필드 점도는 25°C에서 2500 CP인 것으로 측정되었다. 이 물질의 계산된 분자량은 875였다.

<132> 올리고머 B는 다음과 같이 제조하였다: 폴리카프로락톤 아크릴레이트 60 g(분자량 344, 0.174 당량, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니)을 BHT 200 mg 및 디부틸주석 디라우레이트 1 소적에 첨가하였다. 이것을 건조 공기의 분위기 하에서 45°C로 가열하였다. 55°C 이하로 발열을 제어하면서 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트의 혼합물인 VESTANAT TMDI 24 g(0.236 당량)(미국 뉴저지주 서머셋 소재의 크리노바 인코포레이티드에서 시판)을 서서히 첨가하였다. 50°C에서 2시간 유지한 후에, 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 유니온 카바이드 코포레이션으로부터 입수 가능한 분자량 550의 TONE 0305 폴리카프로락톤 트리올 11.1 g(0.062 당량)을 2 소적의 디부틸주석 디라우레이트와 함께 첨가하였다. 반응을 48 시간 동안 50°C에서 유지하고, 24 시간째에 디부틸주석 디라우레이트 2 소적을 첨가하였다. 이어서, 적외선 스펙트럼 결과 소량의 잔여 이소시아네이트가 나타났으며, 이는 에탄올 1 g을 첨가하여 2 시간 동안 유지하여 소비하였다. 생성물의 브룩필드 점도는 25°C에서 9000 CP인 것으로 측정되었다. 계산된 분자량 데이터: $M_n=1250$, $M_w=2100$. 겔 투과 크로마토그래피 결과: $M_n=1380$, $M_w=2480$.

<133> PARALOID B-60은 미국 팬실베니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스에서 시판하고 수평균 분자량이 50,000인 부틸 메타크릴레이트-메틸 메타크릴레이트 공중합체에 대한 상표명이다.

<134> BAYER YELLOW Y5688은 미국 팬실베니아주 피츠버그 소재의 베이어 코포레이션에서 시판하는 황색 안료의 상표명이다.

<135> LAMPBLACK LB 101 피그먼트 I은 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 파이자 인코포레이티드에서 시판하는 흑색 안료의 상표명이다.

<136> STABAXOL I는 미국 뉴저지주 트렌顿 소재의 레인 케미 코포레이션에서 시판하는 2,2',6,6'-테트라이소프로필디페닐 카르보디이미드의 상표명이다.

<137> COATOSIL 3573은 미국 코넥티컷주 그린위치 소재의 윗코 코포레이션에서 시판하는 유동제의 상표명이다.

<138> DAROCUR 4265는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 산화물 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 1:1 혼합물에 대한 상표명이고, IRGACURE 184는 1-히드록시시클로헥실 폐닐 케톤에 대한 상표명이며, IRGACURE 819는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 산화물에 대한 상표명이고, IRGACURE 651은 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온에 대한 상표명이며, IRGACURE 369는 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온에 대한 상표명이고, 이들은 모두 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미컬즈에서 시판한다.

<139> SOLSPERSE 32000은 미국 멜라웨어주 월밍تون 소재의 제네카 인크에서 시판하는 분산제에 대한 상표명이다.

<140> CN-964 B85는 헥산디올 디아크릴레이트 15 중량%와 배합된 지방족 폴리에스테르계 우레탄 디아크릴레이트 올리고머에 대한 상표명이고, PRO-4303은 THFFA 10 중량%, 트리스(2-히드록시 에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트 16 중량%, 및 지방족 폴리에스테르계 우레탄 디아크릴레이트 74 중량%의 혼합물에 대한 상표명이며, 이들은 모두 미국 팬실베니아주 엑톤 소재의 사토머에서 시판한다.

<141> EBECRYL 4830은 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 10 중량%로 희석된 지방족 우레탄 디아크릴레이트에 대한 상표명이고, EBECRYL 284는 헥산디올 디아크릴레이트 12%로 희석된 지방족 우레탄 디아크릴레이트에 대한 상표명이며, EBECRYL 8402는 지방족 우레탄 디아크릴레이트(1000 g/mole)에 대한 상표명이고, EBECRYL 810은 저점도 다작용성 폴리에스테르 아크릴레이트(4 반응성 기, 1000 g/mole)에 대한 상표명이며, 이들은 모두 미국 조지아주 스미르나 소재의 UCB 케미컬즈에서 시판한다.

<142> C.I. 피그먼트 레드 179 및 C.I. 피그먼트 레드 224는 미국 팬실베니아주 피츠버그 소재의 베이어 코포레이션에서 시판하는 적색 안료이다.

<143> 테트라히드로푸루릴 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트 및 N-비닐 카프로락탐은 미국 팬실베니아주 엑톤 소재의 사토머에서 시판한다.

<144> 모든 분사된 시료를 우선 미국 뉴저지주 클리프頓 소재의 왓맨에서 시판하는 공극 크기가 2.7 미크론이고 직경이 25 mm인 일회용 주사기 여과기를 사용하여 여과하였다.

- <145> 하기 표에 있어서, 약자 "H", "E" 및 "I"는 각각 HDDA, EEEA 및 IBOA를 말한다.
- <146> 실시예에서 사용된 시험 방법
- <147> 브룩필드 점도는 미국 매사추세츠주 브룩필드 소재의 브룩필드 인스트루먼트의 브룩필드 모델 LVT 점도계를 사용하여 측정하였다.
- <148> Rheometrics SR-200(미국 뉴저지주 피츠카터웨이 소재의 레오메트릭 사이언티픽 인코포레이티드) 제어형 응력 레오미터를 사용하여 점도를 측정하였다. 전단 속도 및 온도에 대한 점도의 의존도를 기록하였다. 전단 박화 샘플의 경우, 1000 s^{-1} 에서 측정시 점도는 분사 과정에서의 점도와 동일하다고 가정하였다.
- <149> 지수법칙 인덱스는 샘플의 전단 박화 양상을 측정하여 계산하였다.
- <150> 정지 표면 장력은 실온에서 Kruss K-10 표면장력계(독일 함부르크 소재의 크루스 게엠베하에서 시판함)를 사용하여 플레이트법으로 측정하였다.
- <151> 테이버 마모 측정은 ASTM D 4060에 따라 미국 뉴욕주 토나완다의 텔레다인 테이버에 의한 테이버 애브레이저 모델 503(표준 마모 시험기)을 사용하여 CS-10 훈 및 1000 g 중량을 이용하여 40 주기동안 수행하였다. 60° 광택은 마모 전 및 후에 동일한 위치에서 측정하였고, 광택 유지 퍼센트를 측정하였다.
- <152> 역반사성은 역반사성 시이팅의 역반사 계수에 대하여 ASTM 810 표준 시험 방법에 따라 측정하였다.
- <153> 광택은 미국 매릴랜드주 콜럼비아 소재의 빅-가드너 USA에서 시판하는 것들과 같은 포켓용 광택 측정기를 사용하여 측정하였다.
- <154> 폴링 샌드 마모는 폴링 샌드 마모 시험기에 의한 유기 코팅의 내마모성에 대한 ASTM D968 표준 시험 방법의 일반적인 방법에 따라 측정하였다. 60° 광택은 100 mL의 총 샌드를 떨어뜨리기 전 및 후에 동일한 위치에서 측정하고 광택 유지 퍼센트를 계산하였다.
- <155> 경화된 필름의 신장 퍼센트는 ASTM 시험 방법 D-5035에 따라 측정하였다.
- <156> 실시예 1
- <157> 일련의 미착색된 UV 경화성 클리어 잉크(시료 1a-1k)를 제조하였다. 하기의 표에 나타낸 바와 같이, 지시된 올리고/수지를 지시된 비의 단량체 및 2중량%의 IRGACURE 184 광개시제와 배합하였다. 각 시료에 대하여, 모든 성분을 유리 항아리에 넣고 항아리 분쇄기의 롤러 상에서 텁블링(tumbling)시킴으로써 밤새 혼합되도록 하였다.
- <158> 상기 조성물의 물성을 측정하고 이들의 분사 양상을 관찰하였다. 표 1에는 조성, 점성, 표면 장력 및 상기 시료의 겉보기 탄성을 기재하였다.

표 1

<159> 분사된 시료의 물성

클리어 잉크	올리고/수지	올리고/수지 %	H:E:I	점성 25°C (cP)	점성 40°C (cP)	표면 장력(dynes/cm)	지수법칙 인덱스
1a	PARALOID B-60	10	2:3:3	26.3	15.8	31.5	0.992
1b	CN964B-85	20	2:3:3	17	9.8	31.8	1
1c	EBECRYL 4830	20	2:3:3	21.8	11.2	31.8	1
1d	EBECRYL 284	20	2:3:3	19.2	10	31.6	1
1e	EBECRYL 8402	20	2:3:3	16	8.7	32.0	1
1f	EBECRYL 810	20	1:4:9	7.8	NM	31.4	1
1g	EBECRYL 810	30	1:4:9	11.5	6.3	32.6	1

1h	EBECRYL 810	40	1:4:9	16.9	9.3	33.0	0.997
1i	EBECRYL 810	50	1:4:9	26.8	13.2	32.8	0.994

<160> 분사를 미국 코넥티컷주 브룩필드 소재의 트리던트 인터내셔널에서 시판하는 64개의 채널을 구비한 트리던트 픽셀 젯 프린트헤드를 사용하여 수행하였다. 시료들을 10, 12 및 14 cP 점성(바람직한 점성은 프린트헤드를 가열함으로써 달성되었다)에서 분사하였다. 분사 조건은 다음과 같았다: 주파수:4000 Hz; 펄스 넓이: 16 마이크로초; 구동 전압: 35 V 내지 45 V에서 다양함. 시료의 분사 양상을 평가하기 위하여 고속 카메라 시스템을 사용하였다. 상기 시스템은 쿡 코포레이션(미국 뉴욕주 토나완다 소재)에서 구득한 센시캠 고속 카메라, 섬광 전구, 데이터 입수 보드가 구비된 컴퓨터 및 조절 일렉트로닉스로 구성되었다. 잉크 강하 속도를 프린트헤드에 대한 펄스 적용 시점으로부터 100 마이크로초의 지연시간 후에 측정하였다. 상기 속도는 옵티마스 코포레이션(미국 워싱턴주 보텔 소재)에서 구득한 옵티마스 화상 분석 소프트웨어를 사용하여 측정하였다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

<161> 분사 성능을 평가하기 위하여, 다음의 매개 변수를 각각의 시료에 대하여 측정하였다(표 2에 나타냄): 발화 후 100 마이크로초에서 강하 속도(분사 조건: 펄스 폭 = 16 마이크로초; 발화 전압 = 45 V; 상기 유체에 대한 10 cP 점성을 달성하기 위한 온도); 노즐로부터의 강하 이탈 시간; 위성의 존재 또는 부재; 위성의 수와 형태; 분사를 시작하기 위하여 필요한 최소 전압(분사 조건: 펄스 폭 = 16 마이크로초; 상기 유체에 대한 12 cP 점성을 달성하기 위한 온도); 및 노즐에서의 액체 축적.

표 2

<162> 클리어 잉크 1a-1i의 분사 성능

시료	속도(m/s)	이탈 시간(μs)	최소 전압(V)	노즐 축적	위성
1a	7.6	120	34.7	심함	적음
1b	8.6	90	32.1	약간	많음
1c	9.0	90	31.3	약간	많음
1d	9.5	90	32.8	약간	많음
1e	11.0	80	29.5	약간	많음
1f	10.7	80	NM	없음	많음
1g	9.3	80	29.9	없음	많음
1h	10.4	90	34.0	약간	적음
1i	7.3	90	28.2	심함	거의 없음

<163> #6 Meyer 바(미국 뉴욕주 웨스터 소재의 RD 스페셜리티즈)를 사용하여 각 클리어 잉크를 HI 사이팅 상에 고텅하여, 10~12 미크론 두께의 노미날 습식 필름을 생성하고, 정상/정상 세팅, 50 feet/분, 질소 퍼지, 200-240 mJ/cm²의 조건하에서 2개의 12" 중압 수은구를 포함하는 RPC UV 프로세서(미국 일리노이주 플레인필드 소재의 RPC 인더스트리즈)를 사용하여 즉시 경화시켰다.

<164> 선택된 클리어 코트 제제의 초기 상태 및 풍화작용 또는 기계적 마모 후 유지된 상태 모두에서의 경화된 필름 특성은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니에서 시판하는 용매계 스크린 프린팅 클리어인 880I 프로세스 칼라 시리즈 클리어에 따라 표 3에 나타나 있다.

표 3

<165> 풍화 작용 후의 HI 필름 상의 비착색된 경화된 필름의 특성

클리어 잉크	% 올리고/수지	H:E:I	초기 60° 광택	초기 역반사성 (-4° /2°)	% 유지된 60° 광택	유지된 역 반사성	테이버 마모% 유지된 60° 광택
1a	10% PARALOID B-10	2:3:3	121.3	304	107.7	100.2	n.m.
1b	20% CN964 B-85	2:3:3	127.8	315	103.0	98.3	n.m.
1c	20% EBECRYL 4830	2:3:3	117.9	303	112.0	103.5	37.8
1f	20% EBECRYL 810	5:10:1	126.8	311	72.8	38.3	n.m.
1j	20% EBECRYL 284	2:7:7	129.9	327	97.2	98.2	n.m.
1k	20% EBECRYL 8402	2:7:7	128.8	328	100.2	98.2	44.4
880I	-	-	128.8	322	92.9	92.5	25.5

<166> 표 3의 값은 ASTM G155 Cycle 1에 따라 수행한 크세논-아크 노출 4000 시간 후의 데이터를 나타낸다.

<167> 실시예 2

81.25 부의 C.I. 피그먼트 레드 179, 81.25 C.I. 부의 피그먼트 레드 224, 40.63 부의 EFKA 4046(건조됨), 67.03 부의 HDDA, 286.0 부의 EEEA 및 93.84 부의 IBOA로부터 안료분산액(안료분산액 2)을 제조하였다. 상기 안료분산액을 제조하기 위하여, EFKA 4046을 상기 단량체들의 혼합물에 용해시켰다. 이어서, 상기 안료들을 상기 용액에 첨가하고 로터-스태터 혼합기로 혼합함으로써 혼입하였다. 상기 분산물을 0.5 mm의 지르코니아 매체를 사용하여 네츠스크 미니-제타 비이드 밀(미국 팬실베니아주 엑스톤 소재의 네츠스크에서 시판함)을 사용하여 분쇄하였다. 상기 밀에서 40 분동안 분산물을 처리하였다. 평균 입경을 코울터 N4+ 입경 분석기(미국 플로리다 주 마이애미 소재의 코울터 코포레이션에서 시판함)에서 테트라히드로푸루릴 아크릴레이트 중의 25 °C에서 측정 시 표준 편차가 90 nm인 365 nm으로 측정되었다.

<169> 하기의 가공 및 특성화에 있어서, 상기 안료분산액을 올리고며 및 추가의 EFKA 물질로 희석하여 다음의 비율의 조성물 A를 제조하였다: 적색 안료분산액 53.0 부(가공 후); 사토머 CN964 B-85 37.0 부; EFKA 4046 0.44 부(건조됨). 상기 물질들을 부드럽게 교반하고 밤새 롤러상에서 시료를 텁블링함으로써 배합하였다. 상기 시료의 입경은 올리고며 및 추가의 분산제의 첨가 후 변경하지 않았다.

<170> 조성물 A를 광개시제 및 추가의 단량체에 의한 희석에 의하여 완전히 제제된 적색 잉크(잉크 2)를 제조하였다. 잉크 2의 최종 조성물은 중량을 기초로 4.25 부의 C.I. 피그먼트 레드 179, 4.25 부의 C.I. 피그먼트 레드 224, 10 부의 HDDA, 14 부의 IBOA; 42 부의 EEEA, 20 부의 사토머 CN964-85, 3 부의 EFKA 4046 및 2.5 부의 IRGACURE 819이었다.

<171> 잉크 2의 지수법적 인덱스는 0.97이고, 점도는 25°C 및 1000 s⁻¹에서 32.4 cP, 52°C 및 1000 s⁻¹에서 10 CP이었다.

<172> 50 V에서 64 채널 트리던트 핵셀 제트 프린트헤드(미국 코넥티컷주 브룩필드 소재의 트리던트 인터내셔널에서 시판함)을 사용하여 상기 잉크를 분사하였다. 펄스 폭은 16 μs이고, 주파수는 4000 Hz이며, 프린트헤드 온도는 50°C이었다.

<173> 문자와 숫자가 조합된 데이터 및 라인 패턴을 다양한 기재상에 인쇄하였다. 잉크 2는 5 시간 동안 일관되고 신뢰성 있게 인쇄하였다. 인쇄된 상을 2가지 방식으로 경화하였다.

- <174> 경화 방법 1: EFOS ULTRACURE 100SS Plus 램프(캐나다 온타리오 미시소구아 소재의 EFOS 코포레이션)으로부터 얻은 UV 광을 섬유 광학 가교성 연결부를 통하여 프린트헤드 옆의 위치에 전달하였다. 이 구성에 있어서, 인쇄와 경화 사이에 경과된 시간은 순식간이었다. 경화 도중 질소 퍼지를 사용하였다. 상기 빛의 광도는 완전한 경화를 위해서 충분하지 않았다. 그래서, 경화는 상기 실시예 1에 기재된 바와 같은 질소 퍼지와 함께 UV 프로세서를 사용하여 오프 라인으로 완료했다.
- <175> 경화 방법 2: 잉크를 실시예 1과 같이 인쇄하고 경화하였다. 인쇄와 경화 사이의 경과된 시간은 약 5 분이었다.
- <176> 단일 인쇄된 라인의 폭은 광학 현미경을 사용하여 측정하였다. 이들 값은 잉크 흐름 및 망점 확대과 관련되며, 이들은 상의 질과 관련된다.
- <177> 상이한 기재 상의 잉크의 접착력은 전술한 바와 같이 ASTM D 3359-95A에 따라 측정하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

표 4

라인 폭 및 접착력 시험 결과

기재	라인 폭 (경화 방법 1)	라인 폭 (경화 방법 2)	접착 (경화 방법 1)	접착 (경화 방법 2)
비닐 180-10	130 미크론	130 미크론	100%	100%
3540C	130 미크론	159 미크론	95%	95%
°	178 미크론	344 미크론	50%	100%
EG	173 미크론	224 미크론	60%	90%
HI	174 미크론	382 미크론	90%	95%

<179> 실시예 3

<180> 실시예 2와 같이 4.25 부의 C.I. 피그먼트 레드 179, 4.25 부의 C.I. 피그먼트 레드 224, 7.9 부의 HDDA, 27.7 부의 IBOA, 27.7 부의 EEEA, 20.0 부의 EBECRYL 8402, 1.42 부의 EFKA 4046, 2.75 부의 IRGACURE 819, 3.0 부의 TINUVIN 123 및 1.0 부의 TINUVIN 400으로부터 적색 잉크(잉크 3)을 제조하였다.

<181> 상기 잉크의 선택 필름 특성을 시판하는 용매계 스크린 인쇄 잉크와 비교하여 평가하였다(3M 스크린 프린트 잉크 시리즈 880I, 표 5).

표 5

HI 시이팅 상의 잉크의 필름 특성

잉크	초기 60° 광택	초기 역반사성 (-4° / 2°)	색채(D65 2° 옵저버)			풀링 샌드 마모% 60° 광택 보유도
			x	y	Y	
잉크 3	108.2	18.7	0.6453	0.3146	4.22	85
883I*	104.3	57.4	0.6466	0.3151	3.65	35`

* 883I는 3M에서 시판하는 880I 시리즈 중의 적색 잉크이다.

<183> 실시예 4

<184> 실시예 2와 같이 40 부의 BAYER YELLOW Y5688, 25 부의 SOLSPERSE 32000 및 35 부의 THFFA를 45 분간 분쇄하면서 배합하여 황색 안료분산액(안료분산액 4)를 제조하였다.

<185> 실시예 2와 같이 20 부의 안료분산액 4, 30 부의 올리고머 A, 33 부의 THFFA, 30부의 EEEA, 20 부의 NVC, 10 부의 HDDA, 4 부의 TINUVIN 292, 1.8 부의 STABAXOL I, 0.2 부의 IRGANOX 1035, 12 부의 IRGACURE 819, 4 부의

IRGACURE 651, 4 부의 IRGACURE 369, 2 부의 IPTX로부터 황색 잉크(잉크 4)를 제조하였다.

<186> 상기 잉크 4의 25 부에 SF96-100 유동제 0.1 g을 첨가하여 25°C에서 표면 장력을 23.5 dynes/cm으로 감소시켰다. 결과적인 점성은 25°C에서 17.6 cP이었다.

<187> XAAR XJ128-360 프린트헤드를 사용하고 x-y에 위치가능한 압반(壓盤)을 사용하여 상기 잉크를 인쇄하였다. 시험 패턴을 180-10 비닐 필름 및 DG 시이팅 상에 317 × 285 dpi 해상도로 인쇄하였다. 모든 필름을 실시예 1에 기재 한 바와 같이 경화시켰다. 경화된 잉크는 양 기재 상에서 100%의 접착력을 나타냈다. 180-10 비닐 상에 직경이 122 미크론인 망점이 관찰되었고, DG 시이팅 상에는 160 미크론의 망점이 관찰되었다.

실시예 5

<189> 실시예 2와 같이 33.3 부 CIBA RT-343-D 염료, 9.9 부의 SOLSPERSE 32000 및 57.1 부의 THFFA를 70 분간 분쇄하면서 배합하여 마절다색 안료분산액(Millbase)를 제조하였다.

<190> 실시예 2와 같이 2.5 부의 안료분산액 5, 5 부의 CN 964B85, 3.9 부의 HDDA, 7.5 부의 EEEA, 5.25 부의 IBOA, 1.5 부의 DAROCUR 4265 및 0.1 부의 TEGORAD 2500으로부터 마절다색 잉크(잉크 5)를 제조하였다.

<191> XAAR XJ128-200 프린트헤드가 구비된 x-y에 위치가능한 압반(壓盤)을 사용하여 180-10 비닐 필름 상에 317 × 285의 해상력으로 상기 잉크를 인쇄하였다. 상기 인쇄된 화상을 실시예 1에 기재된 바와 같이 경화하였다. 인쇄된 화상은 충분한 망점 확대를 가지고 180-10 비닐 상에 우수한 유동 및 습윤성을 나타내어 완벽한 고체 필 패턴을 생성하였다. 상기 경화된 필름은 광택이 나고 접착성이 없었다.

실시예 6

<193> 실시예 2와 같이 0.5 mm 지르코니아 매체를 사용하고, 네츠스크 미니-제타 비이드 밀을 사용하여 안료분산액 6a, 6b, 6c 및 6d를 제조하였다.

<194> 황색 안료분산액(안료분산액 6a)는 33 부의 BAYER Y-5688 안료, 9.9 부의 SOLSPERSE 2000 및 57.1 부의 THFFA를 포함하며, 70 분간 분쇄하였다.

<195> 마절다색 안료분산액(안료분산액 6b)는 33.3 부의 CIBA RT343-D 안료, 11.55 부의 SOLSPERSE 32000 및 55.45 부의 THFFA로 구성되며, 90 분간 분쇄하였다.

<196> 시안 안료분산액(안료분산액 6c)는 22.9 부의 Sun 249-1284 안료, 25.4 부의 SOLSPERSE 5000, 10.2 부의 SOLSPERSE 32000 및 41.5 부의 THFFA를 포함하며, 70 분간 분쇄하였다.

<197> 흑색 안료분산액(안료분산액 6d)는 25 부의 램프블랙 LB-1011, 5 부의 SOLSPERSE 32000 및 70 부의 THFFA를 포함하고, 45분간 분쇄하였다.

<198> 하기의 제제를 사용하여 실시예 2의 방법에 따라 이들 안료분산액로부터 잉크 6a, 6b, 6c 및 6d를 제조하였다.

표 6

<199> 프로세스 칼라 잉크 제제

성분	잉크 6a (부)	잉크 6b (부)	잉크 6c (부)	잉크 6d (부)
안료분산액 6a	7.01			
안료분산액 6b		19.99		
안료분산액 6c			9.00	
안료분산액 6d				9.99
올리고머 A	28.00	20.01	25.99	28.98
THFFA	28.00	20.01	25.99	28.98
EEEA	11.01	7.51	12.00	12.00
IBOA	15.00	15.00	13.00	12.00
NVC	10.00	10.01	10.01	9.99
HDDA	5.00	5.01	5.00	4.99
TINUVIN 292	2.01	2.00	2.00	2.00
STABAXOL I	0.90	0.90	0.90	0.90

IRGANOX 1035	0.10	0.10	0.10	0.10
IRGACURE 819	5.00	6.00	5.00	5.00
IRGACURE 651	2.01	3.01	1.98	3.01
IRGACURE 369	2.01	2.5	2.00	2.99
IPTX	1.01	1.01	1.01	1.00

<200> 4개의 잉크 모두는 2개의 중압 Hg 램프를 사용하여 대기 중 200 mJ/cm^2 노출에서 우수한 경화를 나타내었으며 180-10 비닐 필름 상의 무점착 광택 필름을 생성하였다. 상기 잉크의 물성은 표 7에 나타내었다.

표 7

<201>

프로세스 칼라 잉크의 물성

특성	잉크 6a	잉크 6b	잉크 6c	잉크 6d
반사성 광학 밀도	1.06	2.20	2.19	2.18
표면 장력	33.8 dyne/cm	34.1 dyne/cm	33.5 dyne/cm	34.4 dyne/cm
25°C에서의 점성	37.4 cP	38.8 cP	33.0 cP	42.4 cP
50°C에서의 점성	14.2 cP	15.4 cP	12.7 cP	15.4 cP

<202>

실시예 7

<203>

실시예 6에서와 같이 동일한 안료분산액을 사용하여 4개의 프로세스 색채 잉크의 한 세트를 제조하였다. 조성물은 표 8에 나타나있다.

표 8

<204>

프로세스 색채 잉크 제제

성분	잉크 7a (부)	잉크 7b (부)	잉크 7c (부)	잉크 7d (부)
안료분산액 6a	7.00			
안료분산액 6b		20.01		
안료분산액 6c			9.52	
안료분산액 6d				9.99
PRO-4303	17.99	12.04	16.00	17.10
THFFA	9.00	8.50	9.01	9.00
IBOA	20.00	20.00	20.01	20.00
IOA	21.99	14.00	21.49	25.01
NVC	5.01	5.01	5.01	5.00
HDDA	7.99	8.00	8.00	8.00
IRGACURE 819	6.00	6.01	6.01	5.00
IRGACURE 651	2.01	3.00	2.01	3.01
IRGACURE 369	2.01	2.50	2.00	3.00
IPTX	1.00	1.00	1.00	1.00

<205>

4개의 잉크는 모두 2개의 매질 압력 Hg 램프를 사용하여 대기에 150 mJ/cm^2 노출에서 우수한 경화를 나타내어 180-10 비닐 상에 무점착 광택 필름을 생성하였다. 잉크의 기타의 물성은 표 9에 나타나 있다.

표 9

<206> 프로세스 색채 잉크의 물성

특성	잉크 7a	잉크 7b	잉크 7c	잉크 7d
반사성 광학 밀도	1.04	2.21	2.28	2.10
25°C에서의 점성	11.0 cP	13.9 cP	10.8 cP	9.3 cP

표 8

<208> 실시예 2와 같이 25 부의 올리고머 A, 21.7 부의 THFFA, 12.6 부의 EEEA, 12.6 부의 IBOA, 2.5 부의 HDDA, 10 부의 NVC, 2.9 부의 LAMPBLACK LB 101 안료, 0.68 부의 SOLSPERSE 32000, 2 부의 TINUVIN 292, 0.1 부의 IRGANOX 1035, 0.9 부의 STABAXOL I, 0.2 부의 COATOSIL 3573 유동제, 3.76 부의 IRGACURE 819, 2.5 부의 IRGACURE 651, 1.26 부의 IRGACURE369 및 1 부의 IPTX로부터 잉크 8을 제조하였다.

<209> #5 Meyer 바를 사용하여 180-10 비닐 필름, HI 필름 및 DG 필름 상에 11 마이크로 미터의 습윤 두께로 잉크 8을 코팅하였다. 이들 시료를 시판하는 경화성 잉크젯인 JET 7537 블랙 UV 잉크젯 잉크(미국 뉴햄프셔주 하노버 소재의 스펙트라 임크로부터 구득함)와 비교하였다.

<210> 경화된 잉크층을 갖는 180-10 비닐 각각은 주름이 졌다. JET 7537 블랙 UV 잉크젯 잉크는 주름에서 균열이 있었지만, 잉크 8은 어떤 균열도 나타나지 않았다.

<211> 접착도 역시 측정하였으며, 그 결과는 표 10에 나타나있다.

표 10

<212> 종합체 필름에 대한 경화된 잉크의 접착력

	180-10 비닐에 대한 접착력	HI에 대한 접착력	DG에 대한 접착력
잉크 8	100%	95%	20%
Jet 7537	99%	0%	0%

<213> ASTM G155, 사이클 1에 따라 수행한 크세논-아크 노출 2000 시간 후에, 경화된 인쇄 잉크를 표 11에 나타난 바와 같이 평가하였다. 표 11 중 DE 값은 D₆₅ 발광성, 10 ° 옵저버를 사용하여 계산하였다.**표 11**

<214> 잉크 상에 UV 노출의 효과

잉크/기재	% 초기 접착	초기 60° 광택	% 유지된 60° 광택	DE*	시각적 외관
Jet 7537 180-10 비닐	99	93.0	0.8	12.4	불량-마이크로 균열 가시화
HI	0	92.7	0.9	14.4	불량-잉크가 반점으로 깨짐
DG	0	93.3	1.5	13.2	불량-잉크가 반점으로 깨짐
잉크 8 180-10 비닐	100	90.7	37.9	18	상당히 양호-약간의 작은 스크래치
HI	95	89.6	41.9	19.5	상당히 양호-약간의 작은 스크래치

DG	20	91.8	36.8	19.6	상당히 양호-약간의 작은 스크래치
----	----	------	------	------	--------------------

<215> 실시예 9

<216> 본 발명의 잉크의 신장을 측정하고 시판용 잉크젯 잉크와 비교하였다.

<217> 실시예 2와 같이 2 부의 SUN BLACK 예비분산된 안료, 25 부의 올리고머 B, 20 부의 THFFA, 18 부의 EEEA, 10 부의 NVC, 2 부의 TINUVIN 292, 3 부의 IRGACURE 819, 2 부의 IRGACURE 651, 0.5 부의 IRGACURE 369 및 1 부의 IPTX의 제제를 가지고 잉크 9a를 제조하였다.

<218> 실시예 2와 같이 3부의 흑색 안료분산액 6d, 6.5 부의 올리고머 B, 7 부의 IBOA, 7 부의 EEEA, 1.5 부의 HDDA, 2.5 부의 NVC, 0.6 부의 TINUVIN 292, 0.9 부의 IRGACURE 819, 0.6 부의 IRGACURE 651, 0.15 부의 IRGACURE 369 및 1 부의 IPTX를 가지고 잉크 9b를 제조하였다.

<219> #8 메이어 바아를 사용하여 잉크 9a, 잉크 9b 및 스펙트라 제트 7537 잉크를 SCOTCHCAL 180-10 비닐 필름 상에 코팅하였다(노미날 습식 두께 8 마이크로미터). 200 mJ/cm²의 불활성 대기하에서 2개의 중압 수은 램프를 사용하여 코팅된 제제를 경화시켰다.

<220> 머티리얼 테스트 시스템 모델 880 서보유압 시험기(미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 MTS 시스템 코포레이션) 및 ASTM 방법 D-3759를 사용하여 경화된 시료의 신장을 측정하였다. 1 인치 폭의 시료를 제조하고 2 인치의 입구 간격으로 고정하였다.

<221> 상기 시료를 12 인치/분으로 잡아당겼다. 신장 퍼센트를 최초로 발생한 파단점 또는 잉크 엽렬점에 기록하였다 (표 12).

표 12

<222> 경화된 잉크의 신장

잉크	신장 퍼센트
잉크 9a	170
잉크 9b	128
제트 7537	28

<223> 실시예 10

<224> 모르풀린 부가 생성물을 제조하여 광택 촉진제로 사용하였다.

<225> 부가 뷰렛이 구비되고 교반 막대가 부착된 깨끗한 1 리터 플라스크 상에서 부분 진공(약 25 인치의 물 진공)을 걸었다. 상기 플라스크를 37.8°C까지 예비가열시켰다. 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(256 g)를 적당한 속도로 혼합하면서(약 70 rpm) 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 액체가 최대 온도까지 되도록 하였다. 상기 온도가 46.1 °C를 초과하지 않을 정도로 모르풀린(155 g)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 온도 조절 배스를 43.3 °C로 맞추고 상기 플라스크의 함량을 30 분간 혼합하였다. 상기 플라스크의 진공을 해제하고 상기 유체 반응 생성물(T-4 모르풀린)을 25 미크론 여과기를 통하여 용기에 옮겼다.

<226> 실시예 11

<227> 각각의 제제가 상이한 광택 촉진제를 포함하는 것을 제외하고는 동일하도록 시료(A 내지 E)를 제조하였다. 상기 시료들의 경화 특성을 측정하였다. 제제(고체 중량부) 및 결과는 표 13에 나타나 있다.

표 13

성 분	A	B	C	D	E
IPTX	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

IRGACURE 369	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
IRGACURE 651	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
IRGACURE 819	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
이소옥틸 아크릴레이트	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
이소보르닐 아크릴레이트	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
1,6-헥산디올 디아크릴레이트	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
(에톡시, 에톡시)에틸 아크릴레이트	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
테트라하드로푸푸릴 아크릴레이트	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
사토며 PRO-4303	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00
블랙 안료분산액**	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N-비닐카프로락탐	5.00				
사토며 CN386		5.00			
사토며 CN381			5.00		
사토며 CN383				5.00	
T-4 모르폴린 부가 생성물					5.00
25°C에서의 점도	14.04 cP	15.33 cP	15.88 cP	14.42 cP	16.82 cP
표면 점도*	약간	약간	약간	없음	없음
경화 과정*	양호	양호	양호	양호	우수
내마모성*	양호	매우 불량	매우 불량	불량	매우 양호
전체 경화율*	양호	매우 불량	적당	양호	우수

<229> *주: 2 중압 Hg 램프를 사용하여 시료를 경화하였다. UVA 영역의 피크 강도는 500 mW/cm²이고, 투여량은 150 mJ/cm²이었다.

<230> **주: 흑색 안료 분산액은 25 중량%의 압전식 램프블랙 LB-1011, 5 중량%의 SOLSPERSE 32000, 70 중량%의 THFFA 단량체이었다.

<231> 본 발명의 기타의 구체예는 본 명세서를 고려하여 또는 본 명세서에 기재된 본 발명의 실시로부터 당업자에게 자명할 것이다. 본 명세서에 기재된 원리 및 구체예에 대한 다양한 생략, 변형 및 변경은 하기 청구범위에 의하여 지시되는 본 발명의 진정한 범위 및 정신을 벗어남이 없이 당업자에 의하여 이루어질 수 있다.