



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0121056  
(43) 공개일자 2013년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0046685

(22) 출원일자 2013년04월26일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

13/457,068 2012년04월26일 미국(US)

(71) 출원인

제록스 코포레이션

미국 코네티컷주 노워크 피.오.박스 4505 글로버  
애비뉴 45

(72) 발명자

초프라 나빈

캐나다 옐5엔 1제이2 온타리오 오크빌 스포르시테  
일 드라이브 2071

매닝 제프리 에이치.

미국 오리건주 97124 힐스보로 엔이 16번 애비뉴  
484

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 10 항

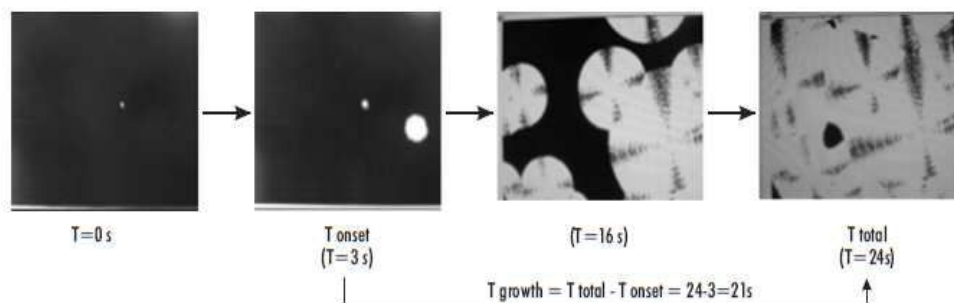
(54) 발명의 명칭 비결정성 재료로서 디우레탄을 포함하는 상 변화 잉크 조성물

(57) 요약

본 발명은 비결정성 성분, 결정성 재료 및 선택적으로 착색제를 포함하고 코팅지 기재 위의 프린팅을 포함하는 고속 잉크젯 프린팅에 적절한 상 변화 잉크에 관한 것이다.

본 발명의 구현예에서는, 상기 비결정성 성분은 디우레탄 화합물 또는 그 유도체를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**드라펠 스테판 브이.**

캐나다 엠5알 2지3 온타리오 토론토 에이퍼티. 308  
애비뉴 로드 55에이

**벨엘리 제니퍼 엘.**

캐나다 엠6엠 4에이5 온타리오 오크빌 리지뱅크 드  
라이브 1320

**이프타임 가브리엘**

캐나다 엠5엔 4티1 온타리오 미시사우가 가니메데  
로드 6629

**모리미츠 겐타로**

캐나다 엠5엠 7알8 온타리오 미시사우가 킴버마운  
트 애비뉴 #1102 4879

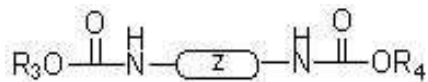
**오텔 피터 지.**

캐나다 엠5제이 1엘3 온타리오 미시사우가 발삼 애  
비뉴 1855

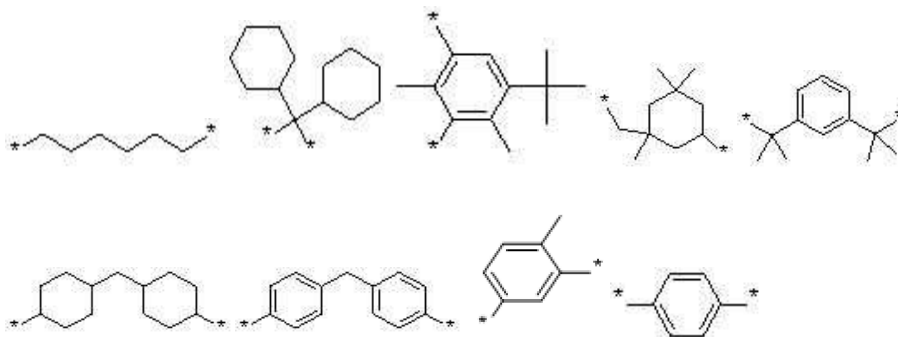
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

결정성 화합물 및 하기 식을 갖는 비결정성 디우레탄 화합물을 포함하고,



(여기서, 상기 Z는 하기의 군에서 선택되고,



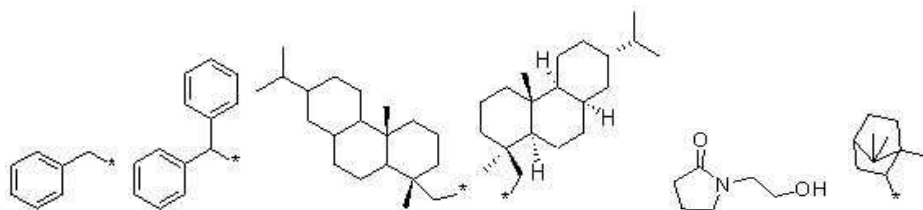
상기  $R_3$ ,  $R_4$ 는 각각 i) 1 내지 8의 탄소수를 갖는 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 ii) 아릴기이며, Z가  $-(CH_2)_6-$ 일 때  $R_3$  및  $R_4$ 가 모두  $-(CH_2)_n-C_6H_5$  ( $n=0\sim 4$ )인 것은 아니다.)

15초 미만의 시간에 결정화하는 상 변화 잉크.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기  $R_3$ ,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 하기의 군에서 선택되고,

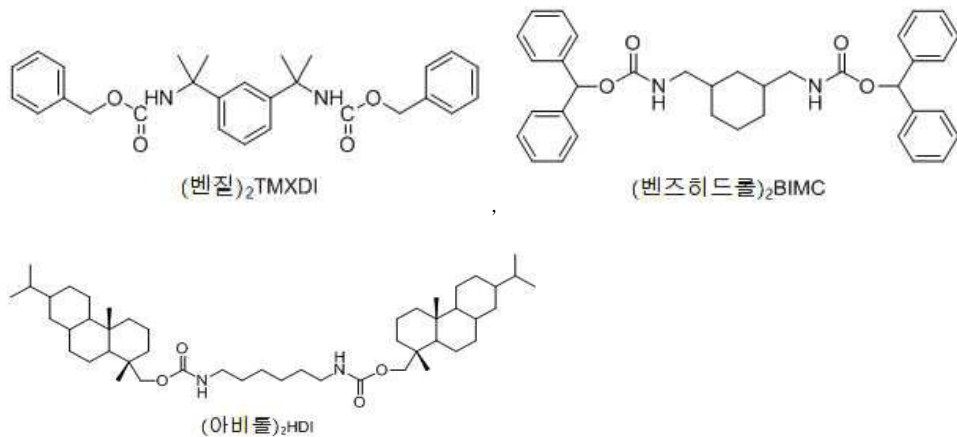


Z는  $-(CH_2)_6-$ 일 때,  $R_3$  및  $R_4$ 가 모두  $-(CH_2)_n-C_6H_5$  ( $n=0\sim 4$ )인 것은 아닌 상 변화 잉크.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 비결정성 디우레탄 화합물은 하기의 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 상 변화 잉크.



#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 결정성 및 비결정성의 비율은 60:40 내지 95:5인 상 변화 잉크.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 비결정성 화합물은 140℃의 온도에서 100cps보다 작은 점도를 갖는 상 변화 잉크.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 비결정성 화합물은 실온에서  $1 \times 10^5$  cps보다 큰 점도를 갖는 상 변화 잉크.

#### 청구항 7

비결정성 디우레탄 화합물 및 결정성 화합물을 포함하는 상 변화 잉크로서, 상기 비결정성 디우레탄 화합물은 선택적으로 촉매 존재 하에서 디이소시아네이트 및 적어도 하나의 알코올로부터 합성되어지는 것인 상 변화 잉크.

#### 청구항 8

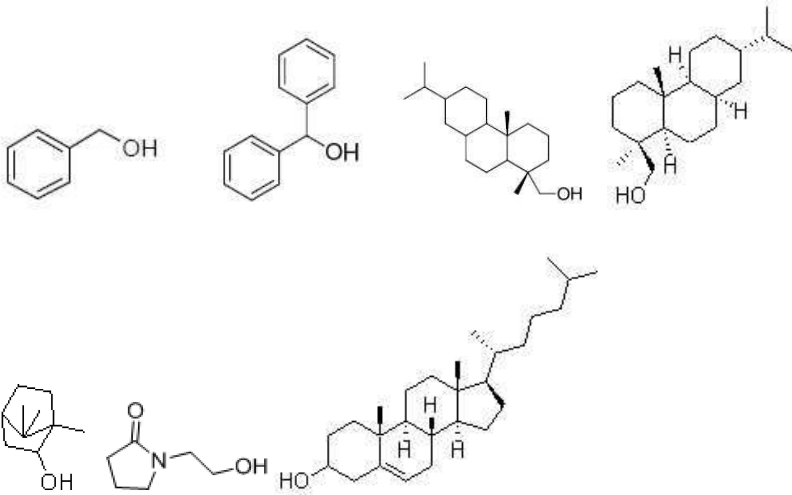
청구항 7에 있어서,

상기 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 1,3-비스(이소이소시아네이트메틸)시클로hex산, m-테트라메틸크실렌디이소시아네이트, 디시클로hexyl메탄디이소시아네이트 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트(HDI); 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(TMHI); 2,5-비스-이소시아네이트메틸렌디이소시아네이트(BIMC), 테트라메틸크실렌디이소시아네이트(TMHI); 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI); 수소화 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(H<sub>12</sub>MDI); 페닐이소시아네이트; 톨루엔디이소시아네이트(TDI), 페닐렌디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 상 변화 잉크.

#### 청구항 9

청구항 7에 있어서,

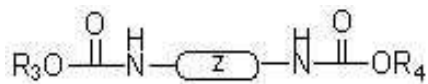
상기 알코올은 하기의 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,



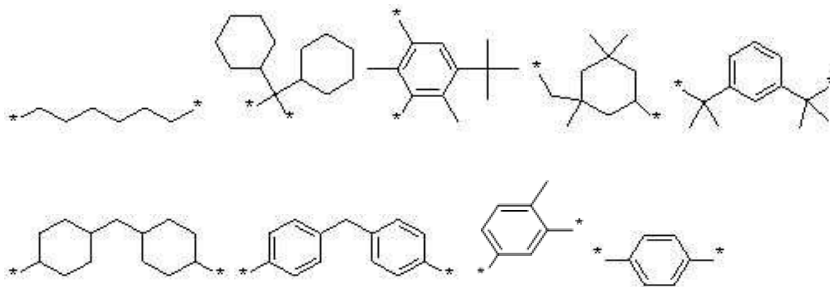
상기 Z가  $-(CH_2)_6-$ 일 때,  $R_3$  및  $R_4$ 가 모두  $-(CH_2)_n-C_6H_5$  ( $n=0\sim4$ )인 것은 아닌 상 변화 잉크.

#### 청구항 10

결정성 화합물 및 하기 식을 갖는 비결정성 디우레탄 화합물을 포함하는 상 변화 잉크.

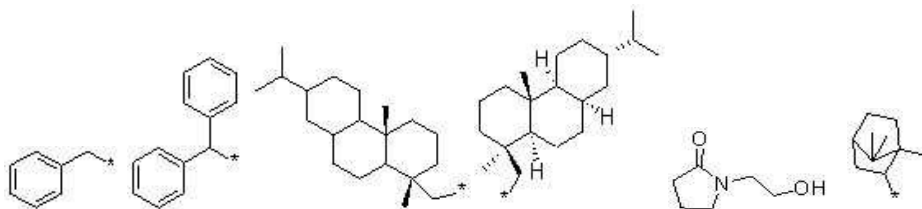


(여기서, 상기 Z는 하기의 군에서 선택되며;



$R_3$ ,  $R_4$ 는 각각 i) 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 ii) 아릴기이며,

$R_3$ ,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 하기의 군에서 선택되며,



Z가  $-(CH_2)_6-$  일 때,  $R_3$  및  $R_4$ 가 모두  $-(CH_2)_n-C_6H_5$  ( $n=0\sim4$ )인 것은 아니다.)

#### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 실온(예를 들어 20~27℃)에서는 고체이고 용융 잉크가 기재에 적용되는 고온에서는 용융 상태인 것을 특징으로 하는 상 변화 잉크 조성물에 관한것이다. 상기 상 변화 잉크 조성물은 잉크젯 인쇄용으로 사용될 수

있다. 본 발명은 비결정성 재료, 결정성 재료 및 선택적으로 착색제를 포함하는 신규한 상 변화 잉크 조성물 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 비결정성 재료는 디우레탄 화합물 및 그 유도체를 포함한다.

## 배경 기술

상 변화 잉크는 운송, 장기 보관 등의 도중의 실온에서는 고체로 유지되기 때문에 잉크젯 인쇄에 바람직하다. 또한 액체 잉크젯 잉크의 잉크 증발로 인한 노즐 막힘에 연관되는 문제가 크게 제거되므로, 상기 잉크로 인하여 잉크젯 인쇄의 신뢰성을 향상시킨다. 더하여, 잉크 액적이 최종 기록 매체(예를 들어, 종이, 투명 재료 등) 위에 직접 적용되는 상 변화 잉크젯 프린터에서는, 상기 액적은 기록 매체와 접촉하는 즉시 고체화하며, 그래서 인쇄 매체를 따르는 이동은 방지되고 도트의 질이 향상된다.

상술한 종래의 상 변화 잉크 기술은 선명한 이미지를 만들고, 분사의 용도 및 다공지 위의 기재 관용도(latitude)에 경제성을 제공하는데 성공적이지만, 이와 같은 기술은 코팅 기재에는 만족적이지 않았다. 따라서, 공지된 조성물 및 공정은 이렇게 의도된 목적에는 적절한 반면, 코팅지 기재에 이미지를 형성하거나 인쇄하기 위한 부가적 수단에 대한 요구가 남아있었다. 이에 따라 바람직한 잉크 성분 용도로 적합한 상이한 분류의 재료를 선택하고 확인하는 것을 포함하여, 상 변화 잉크 조성물의 대안적인 조성물, 고객에게 모든 기재에 우수한 이미지 품질을 제공하는 미래의 인쇄기술을 찾을 필요가 있다. 또한 프로덕션 디지털 프레스 환경에 요구되는 빠른 속도에서 이 잉크들을 인쇄할 필요가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

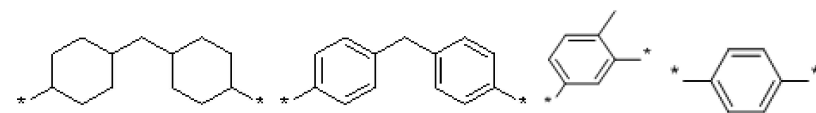
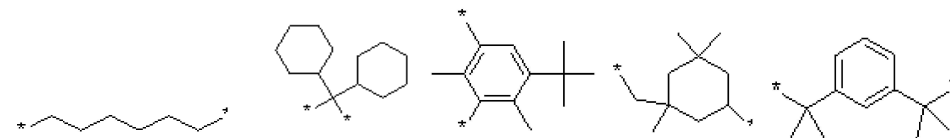
본 발명은 코팅지 기재 위에서의 인쇄를 포함하는 잉크젯 인쇄용으로 적합한, 디우레탄 및 그 유도체를 포함하는 비결정성 재료를 포함하며, 신규한 상 변화 잉크 조성물을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

특히, 본 발명의 구현에는, 결정성 화합물; 및 하기 식을 갖는 비결정성 디우레탄 화합물을 포함하는 상 변화 잉크를 제공한다.



여기서, 상기 Z는 하기 화학식으로 이루어진 군에서 선택되며,

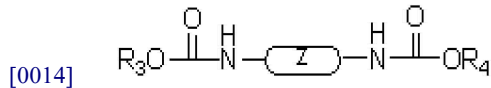


상기 각  $R_3$ ,  $R_4$ 는 i) 탄소수 약 1~8의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 ii)아릴기이고,

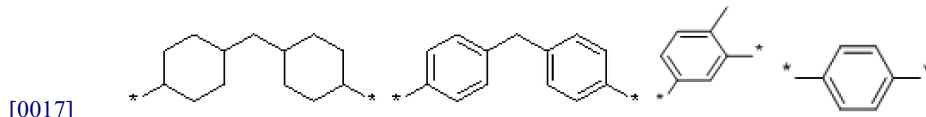
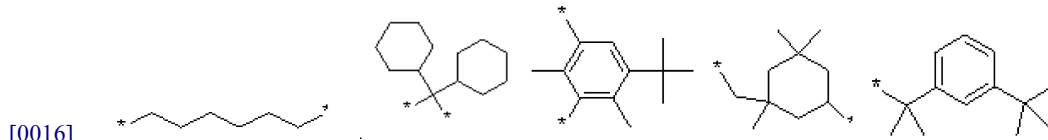
Z는  $-(CH_2)_6-$ 일 때,  $R_3$ ,  $R_4$ 가 모두  $-(CH_2)_n-C_6H_5$  ( $n=0\sim4$ )인 것은 아니며, 상기 상 변화 잉크는 15초 미만의 시간에 결정화한다.

구현예에서, 비결정성 디우레탄 화합물; 및 결정성 화합물을 포함하는 상 변화 잉크가 제공되며 상기 비결정성 디우레탄 화합물은 선택적으로 촉매 존재 하에서, 디이소시아네이트 및 적어도 하나의 알코올로부터 합성된다.

다른 구현예에서는, 결정성 화합물; 하기 화학식을 갖는 비결정성 디우레탄 화합물을 포함하는 상 변화 잉크가 제공된다.

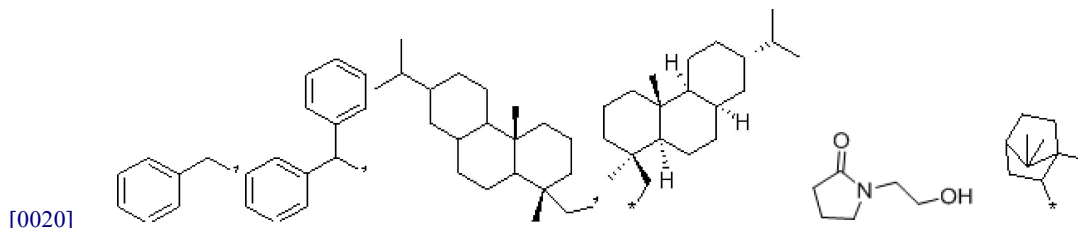


[0015] (여기서, 상기 Z는 이하의 군에서 선택되며;



[0018] 상기 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 i) 탄소수 1~8을 갖는 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 ii)알킬기이고;

[0019] 상기 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 하기 군에서 선택되는 아릴기이며;



[0021] Z가 -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- 일 때, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>가 모두 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- (n=0~4)인 것은 아니다.)

### 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 결정화 개시로부터 결정화 완료 까지의 잉크 베이스에서의 결정성 형성 이미지를 나타내는 TROM 프로세스를 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명의 구현예에 따른 비결정성 특성을 확인하는 (아비톨)<sub>2</sub>-1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트[(아비톨)<sub>2</sub>HDI]의 시차 주사 열량계(DSC) 데이터이다. (DSC 데이터는 -50℃에서 150℃로, 이어서 -50℃로 10℃/분의 속도에서의 Q1000 시차 주사 열량계(TA Instrument)로 얻어졌다.)

도 3은 (아비톨)<sub>2</sub>HDI 레올로지 데이터를 나타내는 그래프이다.

도 4는 (아비톨)<sub>2</sub>HDI를 포함하는 잉크 샘플의 레올로지 데이터를 나타내는 그래프이다

레올로지 데이터 측정은 모두 25mm 평행판을 사용하고, 1Hz의 주파수에서, RFS3 레오미터(TA 인스트루먼트)로 이루어졌으며, 사용된 방법은 온도 단차 5℃로 고온에서 저온으로의 온도 스윕이었으며, 각 온도 사이의 침지(평형) 시간은 120초이며, 일정 주파수 1Hz이었다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 상 변화 잉크 기술은 인쇄 능력 및 여러 시장에 걸치는 고객 베이스를 확장시키고, 인쇄 헤드 기술, 인쇄 방법 및 잉크 재료의 효과적인 통합에 의하여 다양한 인쇄 어플리케이션들이 용이해질 것이다. 본 발명의 상 변화 잉크 조성물은 실온에서는 고체이고, 용융 잉크가 기재에 적용되는 고온에서는 용융 상태인 것을 특징으로 한다. 현재의 잉크 옵션은 다공지 기재에 대하여는 성공적이지만, 이들 옵션이 코팅지 기재에 대하여는 항상 만족스러운 것은 아니다.

[0024] 고체 잉크 제형 중에 결정성 및 비결정성의 작은 분자 화합물의 혼합물을 사용함으로써, 강고한 잉크, 특히 코팅지 상에 강고한(robust) 이미지를 나타내는 고체 잉크를 제공한다는 것은 이전에 발견되었다(미국 특허 출원 제13/095,636호). 그렇지만, 결정성 또는 비결정성 재료의 알려진 특성 때문에 이 접근법을 이용하는 것은 놀라

운 것이다. 결정성 재료의 경우, 고체화될 때 작은 분자는 일반적으로 결정화하는 경향이 있고, 저분자량의 유기 고체는 일반적으로 결정이다. 결정성 재료는 일반적으로 보다 단단하고 보다 내성이 있지만, 이와 같은 재료는 훨씬 부서지기도 쉬워서 주로 결정성 잉크 조성물을 이용하여 만들어진 인쇄물은 손상에 상당히 민감하다. 비결정성 재료의 경우, 폴리머와 같은 고분자량의 비결정성 재료는 고온에서 점성(viscous) 및 점착성(sticky)의 액체가 되지만, 고온에서는 충분히 낮은 점도를 나타내지는 않는다. 결과적으로, 상기 폴리머는 바람직한 분사 온도( $\leq 140^{\circ}\text{C}$ )에서 인쇄 헤드 노즐로부터 분사될 수 없다. 그렇지만, 본 발명의 구현예에서 결정성 및 비결정성 화합물의 블렌드를 통하여 강고한 고체 잉크가 얻어지는 것을 발견하였다.

[0025] 이러한 상 변화 잉크로 만들어진 프린트 샘플은 긁힘(scratch), 접힘(fold) 및 접힘 오프셋(fold offset)에 대하여 현재 입수 가능한 상 변화 잉크와 비교하여 우수한 강고성을 나타낸다.

[0026] 그렇지만, 본 발명자들은 결정성 또는 비결정성 재료 및 선택적으로 염료 착색제로 이루어진 혼합물이, 많은 경우에 있어서, 용융상태로부터 기재 위에 프린트될 때에 천천히 고체화하는 것을 발견하였다. 이와 같은 천천히 고체화하는 잉크는 고속 프린팅 환경, 예를 들어, 100피트/분 이상의 프린트 스피드를 요구하는 시제품 프린팅과 같은 환경에서는 적절하지 않다. 잉크의 고체화는 냉각시에 잉크 내의 결정성 성분의 결정화 때문이다.

[0027] 본 발명자들은 결정성 또는 비결정성 성분으로 이루어진 조성물의 빠른 결정화가 상기 조성물의 고유 특성이 아닌 것을 찾아내었다.

[0028] 본 발명은 결정성 재료 및 비결정성 디우레탄 재료를 포함하고 결정화가 빠르며 이에 따라 코팅지 위의 프린팅을 포함하는 고속 잉크젯 프린팅에 적절한 신규한 상 변화 잉크 조성물을 제공한다.

[0029] 본 발명의 구현예는 (1) 결정성 및 (2) 비결정성 성분이 각각 일반적으로 중량비 약 60:40 내지 95:5인 블렌드를 포함하는 새로운 유형의 잉크젯 고체 잉크 조성물을 제공한다. 구현예에서는, 비결정성 성분과 대한 결정성 성분의 중량비는 약 65:35 내지 약 95:5, 또는 약 70:30 내지 약 90:10, 또는 약 70:30 내지 약 80:20이다. 다른 구현예에서 상기 결정성 및 비 결정성 성분은 중량비 약 1.5 내지 약 20, 또는 약 2.0 내지 약 10으로 블렌드된다. 각 성분은 상 변화 잉크에 특별한 성질을 부여하며, 그 성분들의 혼합은 비코팅 또는 코팅 기재 상에서 우수한 강고성을 나타내는 잉크를 제공한다. 잉크 제형 중의 결정성 성분은, 냉각시 빠른 결정화를 통하여 상 변화를 유도한다. 상기 결정성 성분은 또한 최종 잉크막의 구조를 설정하고, 비결정성 성분의 점착성을 감소시킴으로써 단단한 잉크를 만든다. 상기 비결정성 성분은 인쇄된 잉크에 점착성과 강고성을 제공한다.

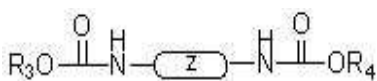
#### [0030] 비결정성 화합물

[0031] 본 발명의 구현예는 선형 디우레탄을 포함하는 디우레탄 화합물 및 이들의 유도체의 군에서 선택되는 비결정성 재료를 포함한다. 상기 비결정성 디우레탄은 알코올과 함께 상업적으로 입수 가능한 디이소시아네이트를 사용한 원 스텝 무용매 반응을 통하여 합성된다. 이 무용매 과정은 저비용이고, 임의의 부산물을 피하며 높은 리액터 쓰루풋을 갖는다. 이들 비결정성 재료는 또한 상 변화 잉크에서의 사용에 적절한 재료를 형성하는 특정한 열적 및 유변학적 특성을 갖고 바람직한 상 전이를 나타내는 것이 발견하였다. 예를 들어 상기 우레탄의 수소결합 부위는 예컨대 에스테르와 같은 다른 비결정성 재료보다 더 강한 분자간 힘을 제공하고, 이로써, 동일한 매체 위에, 현재 상업적으로 입수 가능한 상 변화 잉크에 비하여 긁힘(scratch), 접힘(fold), 접힘 오프셋(fold offset)에 대한 우수한 강고성을 제공한다.

[0032] 이들 재료는 분사 온도 근처 ( $\leq 140^{\circ}\text{C}$  또는 약  $100^{\circ}\text{C}$  내지 약  $140^{\circ}\text{C}$  또는 약  $105^{\circ}\text{C}$  내지 약  $140^{\circ}\text{C}$ )에서는 상대적으로 낮은 점도( $<10^2$  센티푸아즈(cps), 또는 약 1 내지 약 100cps, 또는 약 5 내지 약 95cps)이지만, 실온에서는 아주 높은 점도( $>10^5$  cps)를 나타낸다.

[0033] 분사 영역 ( $100^{\circ}\text{C}$ ~ $140^{\circ}\text{C}$ )에서의 낮은 점도는 높은 제형 관용도(formulation latitude)를 제공한다. 실온에서의 높은 점도는 강고성을 부여한다. 이 특성들 때문에 상기 재료는 상기 비결정성 성분으로서 우수한 후보가 된다. 더욱이, 상기 디우레탄 및 그 유도체는 상업적으로 이용가능한 재료로부터 합성되므로, 상 변화 잉크의 비용이 감소 된다.

[0034] 본 명세서에 개시한 비결정성 디우레탄은 하기 식을 가진다:



[0035]



[0036] 여기서, 상기 Z는 하기로 이루어지는 군에서 선택되며;

[0037] 

[0038] 

[0039] 그리고 상기 Z는 \*로 표시되는 결합을 통하여 상기 디우레탄 화학식의 한쪽의 질소 원자에 연결되어도 되며; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 i) 탄소수 약 1 내지 약 8의 선형 또는 분지형을 갖는 알킬기 또는 ii) 아릴기 이고; 여기서, Z가 -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-일 때, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>가 모두 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- (n=0~4)인 것은 아닌 것을 나타낸다. 각각의 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 선형 또는 분지형의 메틸, 에틸, 프로필, (n-, iso-, sec-, 및 t-)부틸, (n-, iso-, t-, 등)펜틸, (n-, iso-, t-, 등)헥실, (n-, iso-, t-, 등)헵틸 또는 (n-, iso-, t-, 등)옥틸 중 어느 하나이어도 된다.

[0040] 특정한 구현예에서, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 하기 화학식으로 이루어지는 군에서 선택되는 것이고,

[0041] 

[0042] 여기서, Z는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-일 때, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>가 모두 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- (n=0~4)인 것은 아니다.

[0043] 임의의 구현예에서, z는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-이고 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 모두 하기 화학식이며,

[0044] 

[0045] 또한, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 접합(fused) 고리 알코올이어도 되고, 히드로아비톨(예들 들어, 로진 알코올), 이소보르네올 및 에톡실레이티드 노닐페놀(Rhodia사 제 Igepal CA210과 같은 것임)이어도 된다.

#### [0046] 결정성 화합물

[0047] 본 구현예에서 비결정성 재료와의 조합으로서, 결정성 화합물 또한 이용된다.

[0048] 적절한 결정성 성분은 미국 특허 출원 제 13/456,619로 개시되어 있는 것을 포함한다. 이 결정성 재료는 하기 일반식을 갖는 디우레탄을 포함한다.

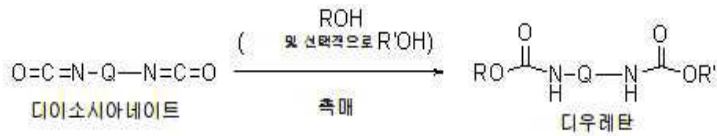
[0049] 

[0050] 여기서, 상기 Q는 알칸디일이며, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로, 하나 또는 하나 이상의 알킬기로 선택적으로 치환된 페닐이거나, 시클로헥실이며, i는 0 또는 1이며, j는 0 또는 1이며, p는 1 내지 4이며, q는 1 내지 4이다. 임의의 각 구현예에서는 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로, 하나 또는 하나 이상의 메틸 또는 에틸기로 선택적으로 치환된

페닐이거나 시클로헥실이다. 특정한 구현예에서는  $R_6$ ,  $R_7$ 은 페닐이다.

[0051] 구현예에서는 Q는  $-(CH_2)_n-$  이며 n은 4 내지 8이다. 구현예에서 n은 6이다.

[0052] 결정성 디우레탄 화합물은 하기에서 나타내는 일반적인 반응식에 의하여 합성될 수 있다.



[0054] 상기 R은  $-(CH_2)_p-(O)_i-R_6$ 이며, R'은  $-(CH_2)_q-(O)_j-R_7$ 이다.

[0055] 본 발명에 사용하기에 적절한 알코올(ROH 또는 R'OH)로서 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 2-페녹시에탄올, 3-페닐프로판-1-올, 히드로신나밀알코올, 신나밀알코올,  $C_6H_5(CH_2)_4OH$ , 시클로헥산올, 2-메틸시클로헥산올, 3-메틸시클로헥산올, 4-메틸시클로헥산올, 시클로헥실메탄올; 2-메틸시클로헥실메탄올, 3-메틸시클로헥실메탄올, 4-메틸시클로헥실메탄올, 및 4-에틸시클로헥산올을 포함하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. ROH, R'OH는 각각 독립적으로 상기의 개시된 목록에서 선택될 수 있다.

[0056] 또는 R 및 R'(또는  $R_6$  및  $R_7$ )은 각각 독립적으로 벤질, 2-페닐에틸, 2-페녹시에틸, 히드로신나밀, 신나밀,  $C_6H_5(CH_2)_4-$ , 시클로헥실, 2-메틸시클로헥실, 3-페닐프로판일, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 시클로헥실메틸, 2-메틸시클로헥실메틸, 3-메틸시클로헥실메틸, 4-메틸시클로헥실메틸, 및 4-에틸시클로헥사닐로부터 선택된다.

[0057] 상기의 반응은 다이소시아네이트 및 알코올을 용융 상태로 디부틸틴디라우레이트(Fascat 4202), 디부틸틴옥사이드(Fascat 4100)과 같은 주석 촉매; Bi cat Z와 같은 아연 촉매 또는 Bi cat 8124 및 Bi cat 8108 과 같은 비스무스 촉매 존재 하에서 결합하여 실시된다. 미량의 촉매만이 공정에서 요구된다. 무용제형 공정에서의 디우레탄이 비교적 빠르게 형성되는 것은 이전의 결정성 성분의 합성에 대하여 상당한 향상을 나타낸다. 더하여, 무용제형 공정은 부산물 문제를 제거하고 또한 높은 쓰루풋을 의미한다.

[0058] 결정성 재료는 급격한 결정화를 나타내며, 약  $140^\circ\text{C}$ 의 온도에서 비교적 낮은 점도( $\leq 10^1$  센티푸아즈(cps))를 나타내지만, 또는 약 0.5 내지 약 20cps 또는 약 1 내지 15cps), 또는 실온에서 매우 높은 점도( $>10^6$  cps) 나타낸다. 이들 재료는  $150^\circ\text{C}$  미만, 또는 약  $65^\circ\text{C}$  내지 약  $150^\circ\text{C}$ , 또는 약  $66^\circ\text{C}$  내지 약  $145^\circ\text{C}$ 의 용융점( $T_{\text{melt}}$ )을 가지며,  $60^\circ\text{C}$  보다 크거나 또는 약  $60^\circ\text{C}$  내지 약  $140^\circ\text{C}$  또는 약  $65^\circ\text{C}$  내지 약  $120^\circ\text{C}$ 의 결정화 온도( $T_{\text{crys}}$ )를 갖는다.  $T_{\text{melt}}$ 과  $T_{\text{crys}}$ 의 차이인  $\Delta T$ 는 약  $55^\circ\text{C}$  보다 작다.

[0059] 상기 본 구현예의 상기 결정성 및 비결정성 재료는 서로간에 혼화성이 있는 것을 찾아내었으며, 상기 결정성 및 비결정성 재료를 이용하여 얻은 잉크 조성물은 바람직한 유변학적 특성을 나타내었다. K-프루프(proof) 코팅지 위에 상기 상 변화 잉크 조성물로 형성한 이미지 샘플은 우수한 광고성을 나타내었다. K-프루퍼(proofer)는 인쇄점에서 흔한 테스트용 설비이다.

[0060] 본 발명의 구현예는 비결정성 및 결정성 재료의 밸런스를 포함하여서, 원하는 수준의 점도를 유지하면서도, 액체에서 고체로의 날카로운 상 전이를 구현하게 하고, 단단하면서 강고한 인쇄 이미지를 용이하게 한다. 상기 잉크로 만들어진 인쇄물은 상업적으로 입수 가능한 잉크에 비하여 장점, 예를 들어 스크래치에 대한 양호한 강고성을 나타낸다. 따라서, 상기 상 변화 잉크의 비결정성 성분을 제공하는 상기 디우레탄 화합물 및 그 유도체는 바람직한 유변학적 특성을 나타내고 잉크젯 인쇄에서의 다수의 요구를 만족하는 강고한 잉크를 생성하는 것으로 발견되었다.

[0061] 구현예에서는 상기 결정성 물질의 양은 상기 잉크 조성물 총 중량에 대하여, 약 60% 내지 약 95 중량%, 약 65% 내지 95 중량%, 또는 약 70% 내지 90 중량% 이다. 구현예에서는 상기 비결정성 재료의 양은 상기 잉크 조성물 총 중량에 대하여, 약 5% 내지 40 중량%, 약 5 중량% 내지 35 중량% 또는 10% 내지 30 중량% 이다.

[0062] 구현예에서는 용융 상태에서의 상기 고체 잉크 결과물은 분사 온도에서, 약 1 내지 22cps 또는 약 4 내지 약 15cps 또는 약 6 내지 약 12cps의 점도를 갖는다. 분사 온도는 전형적으로 약  $100^\circ\text{C}$  내지 약  $140^\circ\text{C}$ 의 범위를 포

함한다. 구현예에서는 상기 고체 잉크는 상온에서 약  $>10^6$  cps 의 점도를 갖는다. 구현예에서 상기 고체 잉크는, 10℃/분의 속도에서의 DSC에 의하여 측정하여서,  $T_{melt}$ 는 약 65℃ 내지 약 140℃ 또는 약 70℃ 내지 140℃ 또는 약 80℃ 내지 135℃ 이며,  $T_{crys}$ 는 약 40℃ 내지 140℃ 또는 약 45℃ 내지 약 130℃ 또는 약 50℃ 내지 120℃이다.

본 발명자들은 상 변화 잉크 조성물에서 상기 비결정성 재료로의 용도의 조건들을 만족하는 특정한 디우레탄 화합물을 발견하였다. 상 변화 잉크의 우선적인 조건은 분사 온도(전형적으로 약 100℃ 내지 140℃)에서 액체 상태이고, 실온에서 고체 상태인 것이다. 적절한 디우레탄 후보들은 이하에서 나타내는 일반 반응 과정에 의하여 합성될 수 있는 것이다.



여기서, 상기 R 은  $-(CH_2)_p-(O)_i-R_5$  이며 R'은  $-(CH_2)_q-(O)_j-R_6$ 이다.

상기 반응은 디이소시아네이트와 알코올을 용융 상태에서 디부틸틴디라우레이트(Fascat 4202), 디부틸틴옥사이드(Fascat 4100)와 같은 주석 촉매 또는 Bi cat Z 와 같은 아연 촉매 또는 Bi cat 8124, Bi cat 8108과 같은 비스무스 촉매 존재하에서 결합하여 수행하였다. 미량의 촉매만이 상기 공정에서 요구된다. 적절한 디이소시아네이트로서, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hexan, m-테트라메틸크실렌디이소시아네이트, 디시클로hexyl메탄디이소시아네이트 및 2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트(HDI); 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(TMHI); 2,5-비스-이소시아네이트메틸렌디이소시아네이트(BIMC), 테트라메틸크실렌디이소시아네이트(TMXDI); 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI); 수소화 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(H<sub>12</sub>MDI); 페닐이소시아네이트; 톨루엔디이소시아네이트(TDI), 페닐렌디이소시아네이트가 사용될 수 있다. 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hexan (BIMC), m-테트라메틸크실렌디이소시아네이트(TMXDI), 디시클로hexyl메탄디이소시아네이트(H12MDI) 및 2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(TMHI)를 포함하는 다양한 디이소시아네이트가 상기 비결정성 디우레탄의 제조에 사용된다. 이들 디이소시아네이트는 폭넓은 입수 가능성과 낮은 비용에 근거하여 선택된 것이다.

무용제형 공정에서의 비교적 빠른 디우레탄의 형성은 이전의 비결정성 성분의 합성에 비하여 상당한 향상을 나타낸다. 더하여, 무용제형 공정은 부산물의 문제를 제거하고 보다 높은 리액터 쓰루풋을 보인다. 상기에서 보여지듯이, 알코올 말단기의 성질은 결과적으로 형성되는 우레탄의 Tg 및 점도의 특성에 영향을 미친다. 상기 우레탄의 수소 결합 부위는 디에스테르와 같은 다른 비결정성 성분보다 더 강한 분자간 결합을 제공할 수 있어서 더욱 강건한 이지를 형성할 수 있다고 생각된다.

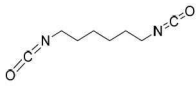
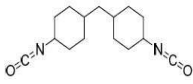
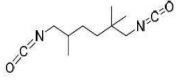
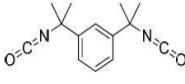
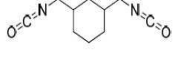
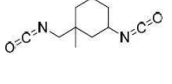
몇몇의 적절한 디우레탄은 표 1, 2로 나타내는 다양한 알코올 및 디이소시아네이트를 사용하여 제조된다.

표 1

알코올	구조	이름
1		벤즈히드롤
2		아비톨 E

표 2

[0070]

다이소시아네이트	구조	이름
1		1,6-헥사메틸렌-다이소시아네이트(HDI)
2		디시클로헥실-메탄다이소시아네이트 (H12MDI)
3		2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트(TMHDI)
4		m-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트(TMXDI)
5		1,3-비스(이소시아네이트-메틸)시클로헥산(BIMC)
6		이소포론다이소시아네이트 (IPDI)

[0071]

전형적으로 상기 비결정성 재료는 약 -20℃ 내지 약 50℃의 Tg 범위를 갖는다. 실온 이하의 Tg를 갖는 재료들은 실온에서 흐르는 유동성(runny) 또는 점착성(tacky) 재료가 된다. 역으로, 실온 이상의 Tg를 갖는 재료들은 부서지거나 단단한 재료가 된다. 일반적인 경향은 Tg가 높아질수록 재료의 점도가 커진다. 구조적인 활성 연관관계는 완전히 밝혀지지 않았지만, 이소시아네이트로부터 유도된 수지의 Tg는 알코올 및 다이소시아네이트 출발 재료의 적절한 선택에 의해 조정되어지는 것으로 알려져 있다. 하나 또는 그 이상의 알코올 및 이소시아네이트의 변화는 상기 비결정성 수지 생성물의 Tg 특성의 고객 맞춤을 가능하게 할 것이다.

[0072]

상기 구현예에서의 잉크는 종래의 첨가제와 관련된 알려진 기능성의 장점을 얻기 위하여 종래의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어 이러한 첨가제는 적어도 하나의 산화방지제, 소포제, 슬립제 및 레벨링제, 정화제, 점도 개질제, 접착제, 가소제 등을 포함할 수 있다.

[0073]

상기 잉크는 선택적으로 산화 방지제를 함유함으로써 이미지가 산화되는 것을 방지하고, 또한 잉크 성분이 잉크 저장소 내에서 가열된 용융물로서 존재하는 동안 산화되는 것을 방지할 수 있다. 산화 방지제의 예로서는, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신남아미드)(IRGANOX 1098, BASF사 제), 2,2-비스(4-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시))에톡시페닐)프로판(TOPANOL-205, Vertellus사 제), 트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트(Aldrich사 제), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스포나이트(ETHANOX-398, Albermarle Corporation 제), 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐디포스포나이트(ALDRICH 46), 펜타에리트리톨테트라스테아레이트(TCL America 제), 트리부틸암모늄하이포스파이트(Aldrich), 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀(Aldrich), 2,4-디-tert-부틸-6-(4-메톡시벤질)페놀(Aldrich), 4-브로모-2,6-디메틸페놀(Aldrich), 4-브로모-3,5-디디메틸페놀(Aldrich), 4-브로모-2-니트로페놀(Aldrich), 4-(디에틸아미노메틸)-2,5-디메틸페놀(Aldrich), 3-디메틸아미노페놀(Aldrich), 2-아미노-4-tert-아밀페놀(Aldrich), 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레졸(Aldrich), 2,2'-메틸렌디페놀(Aldrich), 5-(디에틸아미노)-2-니트로소페놀(Aldrich), 2,6-디클로로-4-플루오로페놀(Aldrich), 2,6-디브로모플루오로페놀(Aldrich), α-트리플루오로-o-크레졸(Aldrich), 2-브로모-4-플루오로페놀(Aldrich), 4-플루오로페놀(Aldrich), 4-클로로페놀-2-클로로-1,1,2-트리-플루오로에틸술폰(Aldrich), 3,4-디플루오로페닐아세트산

(Aldrich), 3-플루오로페닐아세트산(Aldrich), 3,5-디플루오로페닐아세트산(Aldrich), 2-플루오로페닐아세트산(Aldrich), 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산(Aldrich), 에틸-2-(4-(4-(트리플루오로메틸)페녹시)페녹시)프로피오네이트(Aldrich), 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐디포스포나이트(Aldrich), 4-tert-아밀페놀(Aldrich), 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시페네틸알코올(Aldrich), NAUGARD 76, NAUGARD 445, NAUGARD 512 및 NAUGARD 524(Chemtura Corporation 제), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 산화방지제는, 존재한다면, 임의의 원하는 양으로 잉크에 존재할 수 있으며, 잉크 중량의 0.25% 내지 10% 또는 1% 내지 5% 와 같은 양으로 존재할 수 있다.

[0074] 구현예에서, 본 발명에서 설명된 상 변화 잉크 조성물은 착색제 또한 포함한다. 착색제가 상기 잉크 캐리어 내에 용해되거나 분산될 수 있다면, 염료, 안료, 이들의 혼합물 등을 포함하는 임의의 소망하는 착색제를 상 변화 잉크 조성물에 이용할 수 있다. 잉크 캐리어 내에 분산되거나 또는 용해될 수 있고, 다른 잉크 성분과 상용성이 있다면, 임의의 염료 또는 안료가 선택될 수 있다. 상기 상 변화 캐리어 조성물은, 색 지수(C.I) 용매 염료, 분산 염료, 개질 산 및 직접 염료, 염기성 염료, 황화 염료, 배트 염료 등과 같은 통상의 상 변화 잉크 착색제 재료를 조합하여 사용할 수 있다. 적절한 염료의 예로서는 Neozapon Red 492 (BASF사 제); Orasol Red G (Pylam Products사 제); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes사 제); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs사 제); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG사 제); Lemon Yellow 6G (United Chemie사 제); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi사 제); Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical사 제); Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs사 제); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant사 제); Cibacron Yellow 2G (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Black CN (Pylam Products사 제); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas사 제); Diaazol Black RN (ICI사 제); Thermoplast Blue 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB543 (BASF, C.I. Solvent Red 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Lampronol Black BR (C.I. Solvent Black 35) (ICI); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); 미국 특허 제 6,221,137호에 기재된 금속 프탈로시아닌 착색제들을 포함하며, 상기의 각 기재 내용들은 모두 참조에 의하여 본 명세서에 모두 포함되었다. 예를 들어 본 명세서에 참조에 의하여 전체 개시 내용이 삽입된 미국 특허 제5,621,022호 및 미국 특허 제5,231,135호에 기재된 것과 같은 폴리머성 염료, Milliken&Company사로부터 상업적으로 입수 가능한 Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, 언컷트(uncut) Reactint Orange X-38, 언컷트 Reactint Blue X-17, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44 및 언컷트 Reactint Violet X-80이 사용될 수 있다.

[0075] 안료 또한 상 변화 잉크에 적합한 착색제이다. 적절한 안료의 예로서는 PALIOGEN Violet 5100 (BASF사 제); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASF); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical사 제); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant사 제); Hostaperm Blue B4G (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company 제); ORACET Pink RF (BASF); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (Clariant); IRGALITE Blue GLO (BASF); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich사 제), Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant); Toner Yellow HG (Clariant); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355, D1351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); 및 카본 블랙 예를 들어, REGAL 330™ (Cabot사 제), Nipex 150 (Evonik사 제) Carbon Black 5250 및 Carbon Black 5750 (Columbia Chemical사 제), 등 뿐만



아니라 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0076] 잉크 베이스 내의 안료 분산물은 상승제 및 분산제에 의하여 안정화 될 수 있다. 일반적으로 적합한 안료는 유기 재료 또는 무기 재료일 수 있다.
- [0077] 구현예에서는 용매 염료가 이용된다. 본 발명에서 적절한 용매 염료의 예로서는 본 명세서에 개시된 잉크 캐리어와의 상용성 때문에 알코올(spirit) 용해성 염료를 포함할 수 있다.
- [0078] 착색제는 원하는 색상 또는 색조를 얻기 위하여 상기 상 변화 잉크 내에 임의의 소량하거나 유효한 양으로 존재할 수 있으며, 예를 들어 잉크 중량의 약 0.1% 내지 50%, 적어도 0.2% 내지 20%, 또는 적어도 0.5% 내지 10%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0079] 구현예에서는 용융 상태에서, 상기 상 변화 잉크용의 잉크 캐리어는 분사 온도에서 약 1 내지 22cps 또는 약 4 내지 15cps 또는 약 6 내지 12cps의 점도를 가질 수 있다. 분사 온도는 전형적으로 약 100℃ 내지 140℃의 범위가 포함된다. 구현예에서는 고체 잉크는 실온에서 약  $>10^6$  cps의 점도를 갖는다. 구현예에서 상기 고체 잉크는 10℃/분의 속도에서 DSC로 측정하여서, 약 65℃ 내지 약 140℃ 또는 약 70 내지 140℃, 약 80 내지 약 135℃의  $T_{melt}$ 과, 약 40℃ 내지 140℃ 또는 약 45℃ 내지 130℃, 약 50 내지 약 120℃의  $T_{cryst}$ 를 갖는다.
- [0080] 상기 잉크 조성물은 임의의 소량하거나 적절한 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어 잉크 캐리어의 각각의 성분을 혼합하고 나서, 이 혼합물을 적어도 혼합물의 용융점, 예를 들어 약 60℃ 내지 약 150℃, 약 80℃ 내지 약 145℃ 및 약 85℃ 내지 약 140℃로 가열할 수 있다. 착색제는 잉크 성분들을 가열하기 전에 또는 잉크 성분들을 가열한 후에 첨가할 수 있다. 안료가 상기 착색제로서 선택된 경우, 용융된 혼합물을 마쇄기(attritor) 또는 볼 밀 장치 또는 다른 고에너지의 혼합 장치에서 분쇄함으로써, 잉크 캐리어 내에서의 안료 분산에 영향을 줄 수 있다. 그 후에 상기 가열된 혼합물을 약 5초 내지 약 30분 이상 동안 교반하여 실질적으로 균질이며 균일한 용융물을 얻은 다음, 얻어진 잉크를 주위 온도(20℃~25℃)에서 냉각시킨다. 상기 잉크는 실온에서 고체이다. 일 구현예에서는 상기 형성 공정이 진행되는 동안에, 용융 상태의 상기 잉크를 몰드에 부은 다음 냉각 및 고체화 시킴으로써 잉크 스틱을 형성한다. 적절한 잉크 제조 기술들은 미국 특허 제7,186,762호에 개시되어 있다.
- [0081] 상기 잉크는 직접 인쇄 잉크젯 공정용 장치 및 간접(오프셋) 인쇄 잉크젯 애플리케이션에 이용할 수 있다. 본 명세서에 개시된 다른 구현예는 본 발명에 개시된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치에 투입하는 단계, 상기 잉크를 용융시키는 단계 및 상기 용융된 잉크 방울을 기록 기재 위에 이미지화된 패턴으로 배출시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 직접 인쇄 공정은 예를 들어, 미국 특허 제5,195,430호에 개시되어 있다. 본 명세서에 개시된 또 다른 구현예는 본 명세서에 개시된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치에 투입하는 단계, 상기 잉크를 용융시키는 단계, 상기 용융된 잉크 방울을 중간 이송 부재 위에 이미지화된 패턴으로 배출시키는 단계 및 상기 이미지화된 패턴의 잉크를 상기 중간 이송 부재로부터 최종 기록 기재로 이송시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 구체적인 구현예에서는 중간 이송 부재는 최종 기록 시트의 온도보다 높고 인쇄 장치 내 용융된 잉크의 온도보다 낮은 온도로 가열된다. 다른 구체적인 구현예에서는 중간 이송부재 및 최종 기록 시트는 모두 가열되며; 이 구현예에서 중간 이송 부재 및 최종 기록 시트는 모두 인쇄 장치 내 용융된 잉크의 온도보다 낮은 온도로 가열되고; 이 구현예에서 중간 이송 부재와 최종 기록 시트의 상대적인 온도는 (1) 중간 이송 부재를 최종 기록 기재의 온도보다 높고, 인쇄 장치 내 용융된 잉크의 온도보다 낮은 온도로 가열하거나; (2) 최종 기록 기재를 중간 이송 부재의 온도보다 높고, 인쇄 장치 내 용융된 잉크의 온도보다 낮은 온도로 가열하거나; 또는 (3) 중간 이송 부재 및 최종 기록 시트를 대략 동일한 온도로 가열할 수 있다. 또한 예를 들어, 오프셋 또는 비직접 인쇄 공정은 미국 특허 제 5,389,958호에 기재되어 있으며, 상기 특허에 기재된 내용은 그 전체가 각각 참조에 의하여 본 발명에 포함된다. 구체적인 일례에서, 인쇄 장치는 압전 진동 소자의 진동에 의하여 이미지화된 패턴으로 잉크 방울이 배출되는 압전 인쇄 공정을 이용한다. 본 명세서에 개시된 잉크는 다른 핫 멜트 인쇄 공정, 예를 들어 핫 멜트 어쿠스틱 잉크젯 인쇄, 핫 멜트 서멀 잉크젯 인쇄, 핫 멜트 연속 스트림 또는 편향(deflection) 잉크젯 인쇄 공정 등에서 이용될 수 있다. 본 명세서에 개시된 상 변화 잉크는 핫 멜트 잉크젯 인쇄 공정 이외의 인쇄 공정에서도 사용될 수 있다.
- [0082] 이와 같은 강고한 잉크는 고속 인쇄 장비에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 프로덕션 디지털 프레스는 100 내지 500 또는 그 이상의 피트/분을 포함하는 속도에서 인쇄한다. 여기에서는 인쇄 종이가 쌓이거나(날장 프린터) 또는 말리는(연속 공급 프린터) 빠른 인쇄 과정에서의 인쇄 이미지의 오프셋을 방지하기 위하여, 잉크가 종이에 놓여지면 매우 빠르게 고체화할 수 있는 잉크를 요구한다. 빠른 결정화는 결정성-비결정성의 강고한 잉크의 일반적이거나 고유한 특성이 아니다. 그래서, 모든 결정성-비결정성 잉크가 빠른 인쇄에 적절한 것은 아니다.

본 발명자들은, 특정한 비결정성 화합물과 함께 이용되었을 때 빠른 결정화를 제공하여 빠른 인쇄를 가능하게 하는 특정한 결정성 아미드 화합물을 발견하였다.

[0083] 빠른 인쇄를 위한 테스트 잉크의 적절함을 평가하기 위하여 결정성 성분을 함유하는 고체 잉크의 결정화 속도의 정량적 측정 방법이 개발되었다. TROM(시간 분해 광학 현미경)은 여러 가지 테스트 샘플들 사이의 비교가 가능하게 하고, 또한 빠른 결정화 잉크의 디자인에 대하여 경과를 모니터링 할 수 있는 유용한 도구이다.

[0084] TROM은 출원 계속 중인 미국 특허 출원 제13/456,847호에 개시되어 있다.

[0085] 시간 분해 광학 현미경(TROM)은 편광 광학 현미경(POM)을 이용하여 결정의 성장 및 외관을 모니터링한다. 샘플은 현미경의 교차된 편광자 사이에 놓여진다. 결정성 재료는 복굴절성이기 때문에 가시적이다. 비결정성 재료 또는 예를 들어 용융 상태의 잉크와 유사한 액체는 빛을 투과하지 않아서 POM에서 검은색으로 나타난다. 따라서 POM은 결정성 성분의 관찰시 이미지 콘트라스트가 가능하며 또한 상기 용융 상태에서 지정된 온도까지 냉각시킬 때 결정성-비결정성 잉크의 결정화 동역학을 추적하는 것이 가능하다. 편광 광학 현미경(POM)은 결정성 성분의 관찰시 우수한 이미지 콘트라스트가 가능하다.

[0086] 상이하고 다양한 샘플들 사이의 비교를 가능하게 하는 데이터를 얻기 위하여, 실제 인쇄 공정과 관련이 있는 다양한 변수들을 포함하는 것을 목표로 표준 TROM 실험 조건이 설정되었다. 잉크 또는 잉크 베이스는 0.2mm 내지 0.5mm의 두께의, 16~25mm 원형 박막 유리 슬라이드 사이에 놓여진다. 상기 잉크 층의 두께는 실제 인쇄 잉크 층과 가까운 5~25 $\mu$ m로 유지된다(파이버 글래스 스페이서로 제어됨). 결정화 속도의 측정을 위하여, 상기 샘플은 오프라인 핫 플레이트를 통하여 예상 분사 온도(약 10~12cps의 점도)까지 가열되고, 이어서 광학 현미경이 결합된 쿨링 스테이지로 이송된다. 상기 쿨링 스테이지는 열 및 액체 질소를 조절 공급하여 유지되는 소정의 온도로 조절된다. 이 실험 구성은, 잉크 액적이 실제 인쇄 공정에 분사되는 예상 드립/종이 온도(본 명세서에서 보고된 실험에서는 40℃)를 모델링 하는 것이다. 결정 형성과 성장은 카메라에 기록된다.

[0087] TROM 과정의 중요 단계를 도 1에 나타내었고, 여기서 결정성 및 비결정성 성분(염료 또는 안료가 아님) 만을 함유하는 주요한 잉크 베이스에서의 측정 과정의 중요 단계를 강조하였다. POM으로 관찰시에, 용융 상태 및 0초에서 상기 결정성-비결정성 잉크는 빛을 투과하지 않기 때문에 검은색으로 나타난다. 상기 샘플이 결정화됨에 따라서 결정성 구역은 더 밝게 나타난다. TROM에서 보고된 숫자는 최초 결정(결정화 시작)에서 최종 결정(결정화 완료)까지의 시간을 포함한다.

[0088] TROM 과정의 중요 측정 변수의 정의는 이하로 나타낸다.

[0089] Time zero( $T=0s$ )-용융 샘플이 현미경 아래의 쿨링 스테이지에 위치되는 것이다.

[0090]  $T_{onset}$ =최초 결정이 나타나는 때의 시간이다.

[0091]  $T_{growth}$ =최초 결정( $T_{onset}$ )으로부터 결정화 완료( $T_{total}$ )까지의 결정 성장 지속 기간을 의미한다.

[0092]  $T_{total}=T_{onset}+T_{growth}$

[0093] 선택된 잉크에 대하여 상기 TROM 방법에 의하여 얻어지는 결정화 시간은 실제 인쇄 장치에서 잉크 액적의 결정화 시간과 동일하지 않다는 것을 이해할 필요가 있다. 프린터와 같은 실제 인쇄 장치에서는, 잉크는 더 빠르게 고체화한다. 본 발명자들은 상기 TROM 방법으로 측정되는 전체 결정화 시간과 상기 프린터에서의 잉크의 고체화 시간 사이의 바람직한 상관 관계가 있다고 결론지었다. 상기의 표준화된 조건에서, 본 발명자들은 TROM 방법으로 측정하여 10~15초 내에 고체화하는 잉크가 100피트/분 또는 그 이상의 전형적인 속도의 빠른 인쇄에 적절하다고 결론지었다. 그래서 본 발명의 목적을 위해서, 15초 미만의 결정화 속도는 빠른 결정화가 되는 것으로 간주된다.

[0094] 특정한 구현예에서는, 상 변화 잉크는 15초 미만에서 결정화한다.

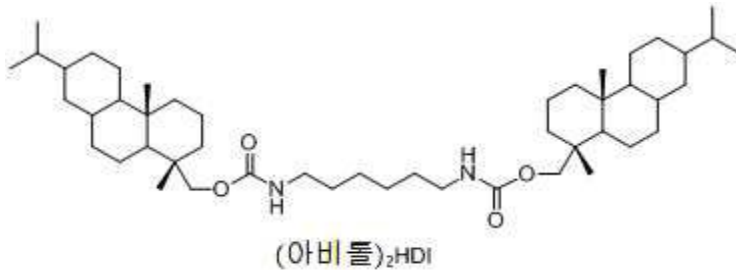
[0095] 보통지, 예컨대 XEROX 4200 페이지, XEROX 이미지 시리즈 용지, Courtland 4024 DP 용지, 공책 패지, 본드지, 실리카 코팅지, 예컨대 Sharp Company, JuJo 용지, HAMMERMILL LAZERPRINT 용지 등, 광택 코팅지, 예컨대 XEROX Digital Color Elite Gloss, Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS, 특별 용지, 예컨대 XEROX DURAPAPER 등, 투명 재료, 직물, 섬유 제품, 플라스틱, 폴리머성 필름, 무기 기록 매체, 예컨대 금속 및 목재 등의 임의의 적합한 기재 또는 기록 시트가 이용될 수 있다.

[0096] [실시예]

[0097] **실시예 1**

[0098] **디우레탄 화합물 1의 합성**

[0099] 자기 교반자를 구비한 250mL 용기에 50.3g의 아비톨 E(Eastman Corporation사 제)(4.8% OH 함량, 측정된 Mw=354g/mol, 339mmol) 및 1 방울의 Fascat 4202 촉매를 충전하였다. 상기 용기는 약 130℃의 오일 베스에 위치시켰다. 그 후 11.4g의 HDI(MW=168g/mol, 169mmol)를 첨가하였다. 발열이 관찰되었다. 반응 1 시간 후에 적외선(IR)을 측정하였다. 상기 IR에서는 대략 2265cm<sup>-1</sup>에서 이소시아네이트 피크가 나타나지 않아 반응이 완결되었음을 나타냈다. 상기 반응 내용물은 주석 냄비에 부어 넣어서 냉각시키고, 유리 같은 비결정성 고체로 고체화하였다.



[0100]

[0101] **실시예 2**

[0102] **디우레탄 화합물 2의 합성**

[0103] 자기 교반기를 구비한 100mL 용기에 벤즈히드롤(Aldrich사 제)(Mw=184g/mol, 652mmol) 및 1 방울의 Fascat 4202 촉매를 충전하였다. 상기 용기는 130℃의 오일 베스에 위치시켰다. 그 후 4.7g의 BIMC(Mw=194g/mol, 326mmol)를 첨가하였다. 발열이 관찰되었다. 반응 1시간 후에 IR을 측정하였다. 상기 IR에서는 대략 2265cm<sup>-1</sup>에서 이소시아네이트 피크가 나타나지 않아 반응이 완결되었음을 나타냈다. 상기 반응 내용물은 주석 냄비에 부어 넣어서 냉각하고, 유리 같은 비결정성 고체로 고체화하였다.

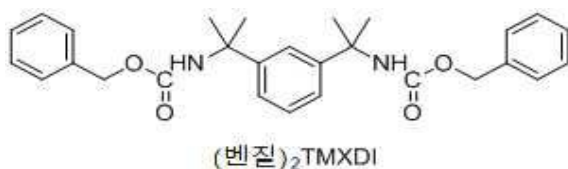


[0104]

[0105] **실시예 3**

[0106] **디우레탄 화합물 3의 합성**

[0107] 자기 교반기를 구비한 100mL 용기에 13.0g 벤질 알코올(Aldrich사 제)(Mw=108g/mol, 1,111mmol) 및 1 방울의 Fascat 4202 촉매를 충전하였다. 상기 용기는 130℃의 오일 베스에 위치시켰다. 그 후 14.6g의 TMXDI(Mw=244g/mol, 555mmol)를 첨가하였다. 발열이 관찰되었다. 반응 1시간 후에 IR을 측정하였다. 상기 반응 혼합물 샘플의 IR에서 이소시아네이트의 피크가 나타났고, 그래서 0.5g의 벤질 알코올을 더 첨가한 후 30 분 동안 반응을 진행하였다. IR에서 상기 반응물 혼합물 샘플의 IR에서 여전히 이소시아네이트 피크가 나타났고, 그래서 1.0g의 벤질 알코올을 더 첨가한 후 30분 동안 반응을 더 진행하였다. 상기 반응 혼합물 샘플의 IR에서 대략 2265cm<sup>-1</sup>에서의 이소시아네이트 피크가 나타나지 않아 반응이 완결되었음을 나타냈다. 상기 반응 내용물은 주석 냄비에 부어 넣어서 냉각하고, 유리 같은 비결정성 고체로 고체화 하였다.



[0108]



[0109] 비결정성 디우레탄 화합물 1 및 이를 포함하는 잉크의 특징

[0110] 도 2로 나타내듯이, 디우레탄 화합물 1은 TA instruments DSC Q1000의 DSC를 이용하여 10℃/분의 가열/냉각 속도에서 Tg(유리 전이 온도)를 측정하여 특징을 평가 하였다. 디우레탄 화합물 1, 2, 3의 상기 Tg 데이터를 표 3에 요약하였다.

표 3

[0111]

디우레탄 화합물	Tg/℃
1. (아비톨) <sub>2</sub> -HDI	17.9
2. (벤즈히드롤) <sub>2</sub> -BIMC	15.82
3. (벤질) <sub>2</sub> -TMXDI	0.41

[0112] 디우레탄 화합물 1의 레올로지는 도 3에서 나타내듯이, 25mm 평행판을 이용하고 펠티에 가열판을 구비하는 RSF3 제어 변형 레오미터(TA instruments)로 측정하였다. 상기 방법은 고온로부터 저온으로의 온도 스윕이었으며, 온도 단차는 5℃이고 각 온도 사이의 침지(평형) 시간은 120초이며, 1Hz의 일정 주파수에서 측정하였다.

[0113] 일례의 샘플 잉크는 미국 특허 출원 제 13/456,619호에 선행 개시된 결정성 디우레탄 화합물인, 디벤질헥산-1,6-디일카바메이트와 비결정성 디우레탄 화합물 1의 80:20의 블렌드를 포함하여 제조하였다. 상기 잉크의 제형은 하기의 표 4로 나타낸다.

표 4

[0114]

성분	Wt%	질량/g
디벤질헥산-1,6-디일카바메이트	78.4	3.92
(아비톨) <sub>2</sub> HDI디우레탄	19.6	0.98
Solvent Blue 101 (Keyplast Blue E)	2.0	0.1
전 체	100%	5.0g

[0115] 상기 샘플 잉크를 제조하기 위하여, 결정성, 비결정성 수지 및 염료를 교반자와 함께 25mL 용기에 넣는다. 상기 혼합물은 1시간 동안 교반하면서 히팅 블럭에서 140℃로 가열하고, 그 후 상기 용융 혼합물을 포일팬에 붓고 냉각하고 고체화 시켰다.

[0116] 잉크의 특성

[0117] 상기 잉크의 레올로지는 도 4에서 나타내듯이, 25mm 평행판을 이용하고 펠티에 가열판을 구비하는 RSF3 제어 변형 레오미터(TA instruments)로 측정하였다.

[0118] 상기 잉크 및 2개의 상업적으로 입수가 가능한 잉크들의 결정화에 대한 비교 데이터를 얻었고, 하기 표 6에 나타내었다. 결정화 속도는 시간 분해 광학 현미경(TROM)에 의하여 측정하였다.

[0119] TROM 측정 결과는 빠른 잉크(상업적 잉크 A), 느린 잉크(상업적 잉크 B) 및 표 4에 나타난 잉크에 대하여 표 5로 나타내었다. 이 예는 빠른 결정화 잉크가 비결정성 디우레탄 성분에 의하여 디자인되는 것이 가능한 것을 보여주었다.

[0120] 비결정성 디우레탄 조성물을 함유하는 결정성-비결정성 잉크의 빠른 결정화가 상기 비결정성 우레탄의 고유의 특성이어야 하는 것은 아니다. 궁극적으로 결정화 속도는 비결정성 및 결정성 성분 조합의 선택에 의존하게 된다. 이렇게 하여 저속과 고속의 결정화 속도 사이의 소망하는 범위 내로 상기와 같은 잉크의 결정화 속도의 조정이 가능하다. 빠른 결정화 잉크는 고속의 인쇄가 가능하다. 더 느린 결정화 잉크의 한가지 잠재적인 이익은 종이에 더 깊이 침투하여 더 강고한 이미지를 제공하는 것이다.

표 5

[0121]

잉크	실험 온도(℃)	T onset(초)	T grow(초)	T total(초)
상업적 잉크 A	110	2	2	4
상업적 잉크 B	120	7	29	36

본 명세서에 개시된 비결정성 디우레탄을 이용 한 잉크	120	2	6	8
-------------------------------------	-----	---	---	---

[0122] 웹 오프셋 프린터로 수행한 연관성 실험은, 상업적 잉크 A와 같은 약 4초의 전체 결정화 시간을 갖는 잉크가 고속 인쇄에 적절한 것을 나타내는 반면, TROM 과정에서 약 20초 이상 소요되는 잉크는 너무 느려서 다음 세대의 프린터에서 요구되는 고속 인쇄가 불가능하다. 15초 이하의 시간에 근접한 결정화 시간을 갖는 잉크는 고속 인쇄에 적합할 것으로 예상된다. 상기에서 제시된 데이터에 나타난 바와 같이, 본 구현예의 장점의 하나는 빠른 인쇄 잉크이기도 한 강고한 잉크가 제공된다는 점이다. 상기 두 개의 비교예의 상업적 잉크의 어느 것도 두 가지 요건을 모두 만족하지는 못한다. 예를 들어 상업적 잉크 A는 고속 인쇄를 제공하지만 강고성이 나쁜 반면 상업적 잉크 B는 좋은 강고성을 제공하지만, 인쇄가 느리다.

[0123] **강고성 성능**

[0124] K-프루프로 코팅지 위에 상기 상 변화 잉크 조성물에 의하여 형성된 이미지 샘플은 우수한 강고성을 나타낸다. 상기에 기재되어 있듯이, K-프루퍼는 인쇄점에서 흔한 테스트 설비이다. 이 경우에 있어서 프루퍼는 상기 상 변화 잉크를 녹이기 위한 인쇄 판을 가열하기 위하여 조정되었다. 사용된 K-프루퍼는 각각 약 9.4×4.7cm의 3개의 사각 그라비아 패턴을 갖는다. 상기 첫 번째 사각형의 셀 밀도는 공칭적으로 100%, 두 번째 사각형은 80% 및 세 번째 사각형은 60%이다. 실제로, 상기 K-프루퍼 판은 실질적으로 약 5 미크론의 두께(또는 높이)의 필름(또는 픽셀)이 된다. 테스트 잉크는 가열된 상기 그라비아 판에 뿌려지며, 테스트 인쇄는 와이핑 블레이드를, 상기 판 표면을 가로질러 그 직후에는 테스트 종이로 고정된 고무 롤을 가로질러서 통과시켜서 얻어진다. 상기 종이 롤이 통과할 때 잉크가 상기 그라비아 셀로부터 종이로 이동된다.

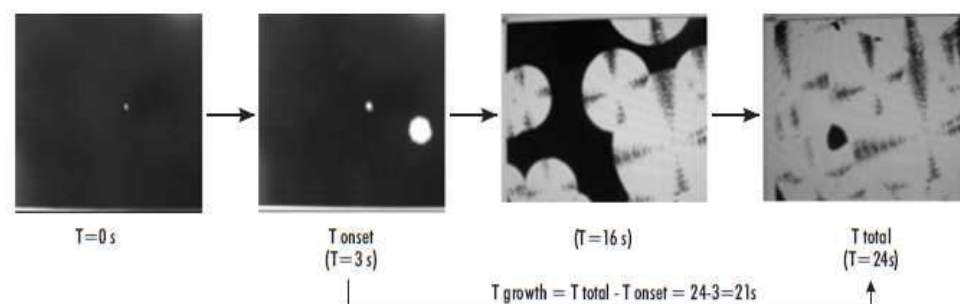
[0125] K-프루퍼 분석은 상업적 잉크 A 및 상업적 잉크 B와 같은 상업적으로 입수 가능한 잉크와 비교하였을 때 잉크의 우수한 굽힘 내성을 나타냈으며, 상기 상업적으로 입수 가능한 잉크와 비교하여 필적하는 정도의 접힘 자국(fold crease) 및 접힘 오프셋(fold offset)을 나타냈다.

[0126] 요약하면, 본 구현예들은 잉크젯 인쇄를 위하여 개발된 적어도 하나의 결정성 재료 및 적어도 하나의 비결정성 재료를 포함하는 강고한 상 변화 잉크의 제형을 제공한다. 또한 상기 잉크는 염료 또는 안료와 같은 착색제를 포함할 수 있다. 상기 비결정성 재료는 상 변화 잉크 조성물에서 비결정성 성분으로서 적절한 특성을 나타내는 것을 갖는 디우레탄 화합물이 선택되며, 상기 결정성 재료와 혼화성이 있다. 상기 비결정성 재료는 다른 상업적으로 입수 가능한 상 변화 잉크에 비하여 스크래치, 접힘 오프셋, 접힘 자국에 대하여 향상된 강고함을 갖는 잉크를 가능하게 하는 바람직한 물리적 특성을 갖는다.

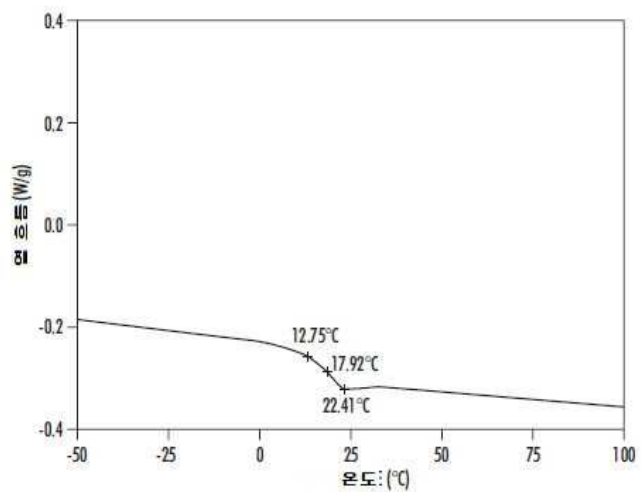
[0127] 본 명세서에 나타난 상기 모든 특허 및 출원은 그 명세서의 전부가 참조에 의하여 구체적으로, 그리고 전체적으로 본 발명에 포함된다.

## 도면

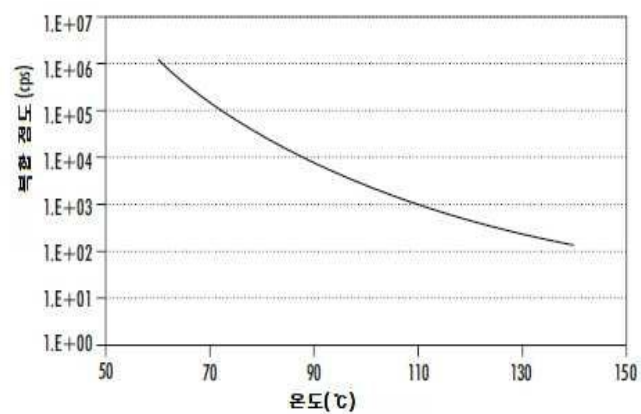
### 도면1



도면2



도면3



도면4

