

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년05월25일
<i>C09D 11/02</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0538593
	(24) 등록일자	2005년12월16일

(21) 출원번호	10-1998-0014339	(65) 공개번호	10-1998-0086633
(22) 출원일자	1998년04월22일	(43) 공개일자	1998년12월05일

(30) 우선권주장	08/851,981	1997년05월06일	미국(US)
(73) 특허권자	휴렛-팩커드 컴퍼니(델라웨어주법인) 미합중국 캘리포니아주 (우편번호 94304) 팔로 알토 하노버 스트리트 3000		
(72) 발명자	왕 패트리시아 에이 미국 오레곤주 97333 코발리스 1 에스이 릴리 애비뉴 275		
(74) 대리인	김창세 장성구		

심사관 : 김봉기

### (54) 잉크-젯프린터용의개선된질의색상을갖는염료세트

#### 요약

본 발명은 잉크-젯 프린터에 사용하기에 적합한 잉크 및 이의 배합 방법에 관한 것이다. 본 발명의 염료 세트는 광범위한 매체에서 우수한 색질 및 내광성을 나타낸다. 더욱이, 염료 세트는 넓은 pH 범위, 특히 낮은 pH에서 그의 성능을 보존한다. 넓은 pH 범위에 걸친 이러한 작용성으로 인해 pH-민감성 변점 억제 기작의 사용이 가능하다. 보다 구체적으로, 옐로우, 마젠타 및 시안 잉크를 배합하기위한 특정한 염료 세트가 개시되고, 이는 각각 디렉트 옐로우(Direct Yellow) 132 및 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23; 마젠타(Magenta) 377 및 애시드 레드(Acid Red) 52; 및 디렉트 블루(Direct Blue) 199 및 애시드 블루(Acid Blue) 9를 포함한다.

#### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 잉크-젯 인쇄에 관한 것이고, 구체적으로 무지지, 코팅지 및 투명 필름에 사용하기에 적합한 특정한 염료 세트에 관한 것이다.

잉크-젯 인쇄는 특히 인쇄 매체상에 문자와 숫자, 영역-메움, 및 다른 패턴을 형성시키기위해 잉크 소적을 인쇄 매체상에 점착시키는 비충격식 인쇄 방법이다. 잉크-젯 프린터는 비교적 무소음으로 작동되면서 저비용 및 고품질로 복사 출력되므로 컴퓨터와 함께 사용되는 다른 유형의 프린터보다 대중적으로 선호된다.

잉크-젯 인쇄의 비충격식 인쇄 공정은 마이크로프로세서에 의해 발생하는 전기 신호에 반응하여 종이, 투명 필름, 또는 텍스타일과 같은 인쇄 매체상으로 미세한 잉크 소적의 방출을 포함한다. 현재 잉크-젯 인쇄에서 잉크 소적을 방출시키는데 사용가능한 두개의 기본 방법은 열 및 압전기 방법이다. 열 잉크-젯 인쇄에서는, 마이크로프로세서로부터의 전기적인 신호에 반응해서 신속히 가열되는 전기 가열된 레지스터 소자에 의해 소적 방출 에너지가 발생되어 기포를 생성시킴으로써 레지스터 소자와 결합된 노즐을 통해 잉크가 배출된다. 압전기 잉크-젯 인쇄에서는, 잉크 소적은 마이크로프로세서에 의해 발생된 전기적인 신호에 반응해서 다시 압전기 결정의 진동으로인해 방출된다.

휴렛트 팩카드 캄파니(Hewlett-Packard Company)의 데스크제트(등록상표(Deskjet)) 프린터와 같은 통상적으로 시판되는 열 잉크-젯 프린터는 다른 색상, 즉 마젠타, 옐로우, 및 시안 및 선택적으로 흑색의 잉크를 사용한다. 잉크를 제조하기위해 사용되는 착색제, 예를 들면 염료의 특정한 세트는 "1차 염료 세트"로 불린다. 광범위한 색상, 예를 들면 2차 색상은 1차 염료 세트의 다양한 조합을 사용하여 생성될수 있다.

임의의 주어진 감각된 색은 당해 분야에서 공지된 CIELAB 및 문셀(Munsell)과 같은 임의의 하나의 색 공간을 사용하여 기술될수 있다. 예를 들면, 문셀 색 공간에서 주어진 색은 3개의 용어, 색상, 수치, 및 채도를 사용하여 정의된다. 유사하게, CIELAB 색 공간에서, 색은 3개의 용어,  $L^*$ ,  $a^*$  및  $b^*$ 를 사용하여 정의된다.  $L^*$ 은 색의 명도를 정의하고, 0(흑색)부터 100(백색)의 범위이다.  $a^*$  및  $b^*$ 는 함께 주어진 색의 색상 및 채도 성질을 정의한다. 용어  $a^*$ 는 보다 음수(녹색)로부터 보다 양수(적색)까지의 범위이다. 용어  $b^*$ 는 보다 음수(청색)로부터 보다 양수(황색)까지 범위이다. 추가의 용어 예를 들면 색상 각( $h^\circ$ ) 및 채도( $C^*$ )는 주어진 색을 추가로 기술하기위해 사용된다.

#### 수학식 1

$$h^\circ = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

#### 수학식 2

$$C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

CIELAB 색 공간에서, 델타 E( $\Delta E$ )는 두개의 색 예를 들면 초기에 인쇄된 인쇄된 상의 색과 빛에 노출(즉 광퇴색)된 후의 색의 차이( $\Delta E$ 의 수가 커지면 두개의 색의 차이는 더 커진다)로 정의된다.

#### 수학식 3

$$\Delta E = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$$

#### 수학식 4

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

일반적으로, 칼라 잉크-젯 인쇄를 위해 성공적인 잉크 세트는 다음의 성질을 가져야한다: 우수한 각질 내성, 우수한 안정성, 적당한 점도, 적당한 표면장력, 우수한 색간 번짐 감소, 빠른 건조 시간, 비히클과의 부정적인 반응 없음, 소비자 안전성, 및 낮은 배어남. 열 잉크-젯 시스템내에 위치될때, 잉크 세트는 또한 코게이션(kogation)-내성이어야 한다.

추가로, 잉크 세트는 정확한 색상 및 높은 채도와 같은 우수한 색 특성을 갖는 인쇄된 상을 제공할수 있어야 한다. 무지지에 색 형성이 요구되지만 잉크 세트가 또한 다른 인쇄 매체 예를 들면 투명 필름 및 코팅지에 유용해야 한다. 잉크 세트에 대한 또다른 요구는 내광성이 있는 복사본을 제공하여 원래 색 정보의 일체성을 보존하는 것이다.

이들 조건의 일부는 잉크 비히클 디자인에 의해 만족되지만 다른 조건들은 착색제의 적당한 선택 및 배합에 의해 만족되어야만 한다. 다른 시스템의 규정, 예를 들면 색간 번짐 억제 기작 때문에 착색제의 선택이 추가로 제한되는 경우 착색제의 선택은 특히 중요하다.

잉크가 염료계인지 또는 안료계인지에 관계없이, 잉크-젯 잉크는 일반적으로 색간 또는 흑색과 유색간의 번짐 억제란 문제에 직면한다. 본원에 사용된 "번짐"이라는 용어는 잉크가 인쇄 매체에 일단 점착되었을 때 이들 사이의 울퉁불퉁한 경계에 의해 나타나는, 한 색의 다른 색으로의 침입이다. 번짐은 색이 종이 기재 그자체내 뿐만아니라 종이 기재의 표면에서도 혼합될 때 일어난다. 번짐의 발생은 흑색 잉크와 인접하게 인쇄된 유색 잉크사이에서 특히 문제인데, 이는 보다 더 잘 드러나기 때문이다. 따라서, 우수한 질의 인쇄를 이루기 위해, 색사이의 경계가 깨끗하고 하나의 색이 다른 색으로 침입하지 못하도록 번짐이 실질적으로 감소되거나 제거되어야 한다.

미국 특허 출원 제 08/567974 호(아다믹(Adamic) 등에 의해 출원되고 본 발명과 동일한 양수인에게 양도되었으며 발명의 명칭이 "Bleed Alleviation in Ink-Jet Inks using Organic Acids"이다) 및 제 08/741073 호(루맨(Looman) 등에 의해 출원되고 본 발명과 동일한 양수인에게 양도되었으며 발명의 명칭이 "Bleed Alleviation in Ink-Jet Inks Using Acids Containing a Basic Functional Group"이다)에 개시된 인쇄된 상사이의 번짐을 억제하기 위해 사용된 하나의 방법은 pH-민감성 염료를 적합한 pH(제 1 잉크보다 더 높거나 더 낮음)를 갖는 제 2 잉크(표적 잉크)와 접촉시킴으로써 인쇄 매체상에서의 하나의 잉크(pH-민감성 잉크)에 pH-민감성 염료가 침전되게 하는 것이다. 인쇄 매체에 접촉시 제 1 잉크의 pH-민감성 염료는 불용성이 되고, 따라서 번짐이 적어진다.

번짐을 억제하기 위해 pH 민감성 기작을 이용하기 위해서는 적합한 pH 범위에서 모든 상기 성능의 요구 조건을 만족할 수 있는 잉크 세트를 갖는 것이 중요해진다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 비교적 낮은 pH 환경에서 적합한 색질 및 내광성을 제공할 수 있는 염료 세트가 필요하다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 따르면, 잉크-젯 프린터에 사용하기 적합한 잉크 및 이의 배합 방법이 제공된다. 본 발명의 염료 세트는 광범위한 매체에서 우수한 색질 및 내광성을 나타낸다. 더욱이, 염료 세트는 넓은 pH 범위, 특히 낮은 pH에서 그의 성능을 보존한다. 넓은 pH 범위에 걸친 이러한 기능성은 pH-민감성 번짐 억제 기작을 사용할 수 있게 한다. 보다 구체적으로, 옐로우, 마젠타 및 시안 잉크를 배합하기 위한 특정한 염료 세트가 개시되고, 각각 디렉트 옐로우(Direct Yellow) 132 및 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23; 마젠타(Magenta) 377 및 애시드 레드(Acid Red) 52; 및 디렉트 블루(Direct Blue) 199 및 애시드 블루(Acid Blue) 9를 포함한다.

본원에 기술된 발명은 미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 휴렛트 팩카드 컴퍼니의 데스크젯(DESKJET)<sup>R</sup> 프린터와 같은 통상적으로 시판되는 잉크-젯 프린터를 사용하여 잉크-젯 상을 인쇄하기 위한 특정한 염료에 관한 것이다. 염료 세트는 잉크-젯 칼라 프린터가 광범위한 매체에서 우수한 내광성을 갖는 높은 질의 색상을 생성할 수 있게 한다. 더욱이, 염료 세트는 광범위한 pH 범위, 특히 낮은 pH에서 이의 성능을 보존한다. 넓은 pH 범위에서의 상기 기능성은 pH 민감성 번짐 억제 기작을 사용할 수 있게 한다. 표적 잉크(pH-민감성 잉크에서 pH-민감성 착색제의 침전을 일으키기 위해 적합한 pH를 갖는 잉크)로 사용될 때 본 발명의 잉크-젯 조성물은 수용성 산, 바람직하게는 관련된 pH-민감성 착색제의  $pK_a$  이하의  $pK_a$ 를 갖는 유기산을 포함한다.

본 발명의 수성 잉크는 중량 기준으로(전체 잉크 조성물의 %로 표현됨) 약 0.1 내지 약 7 중량%의 착색제; 약 0.1 내지 약 20 중량%의 유기산; 약 0.1 내지 약 20 중량%의 pH-조정 성분; 약 3 내지 약 20 중량%의 알콜; 약 3 내지 약 9 중량%의 2-피롤리돈; 약 5 중량% 이하의 글리콜 에테르; 계면활성제, 살생물제 및 금속 킬레이트제로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된, 약 4 중량% 이하의 하나 이상의 성분; 및 나머지 양의 물을 포함한다.

달리 명시되지 않는다면, 본원의 모든 농도는 전체 잉크 조성물의 중량%이다. 모든 성분의 순도는 잉크-젯 잉크의 통상적인 제품에 사용되는 것이다.

### 착색제

염료 세트에 대한 착색제의 선택에서, 다음의 요소가 고려되어야 했다: 낮은 pH에서 용해도; 낮은 pH에서 내광성; 무지기 상에서의 색상 및 채도; 및 특별한 매체, 예를 들면 잉크-젯 투명 필름, 점토 코팅된 잉크-젯종이, 및 잉크-젯 광택지에서 색상, 채도 및 내광성.

## 염료 선택 공정

pH-민감성 번짐 억제 기작의 장점을 이용하기 위해, 염료는 낮은 pH 범위에서 가용성(즉, 주위 온도 및 상승된(더 높은 온도에 의해) 저장 조건에서 일정 기간동안 낮은 pH에서 쉽게 용해되고 용해된 채로 유지되는 염료)이어야한다. pH-민감성 번짐 억제 기작에 적합한 pH 범위는 약 2 내지 약 6(바람직하게는 약 3 내지 약 5, 가장 바람직하게는 약 3.5 내지 4.5)인데, 이는 상기 범위 이외에서는 본원에서 달성코자 하는 효과를 얻을 수 없기 때문이다. 예컨대, 카복실산 염료, 특히 다중 카복실산 잔기를 갖는 것(예를 들면 디렉트 옐로우 86)은 낮은 pH, 예를 들면 약 3.5 내지 약 4.5에서 불용성이고, 중성 또는 염기성 pH에서 쪼비터이온성인 많은 염료(예를 들면 설펜산 및 아미노기를 갖는 발색단)는 또한 낮은 pH에서 불용성이므로, 본원 발명에서의 사용에 바람직하지 않다.

다음 기준은 낮은 pH에서의 염료의 내광성이다. 표 2의 자료에 나타나는 것처럼, 낮은 pH는 많은 일반적인 염료의 내광성에 대해 부정적인 영향을 미친다는 것이 알려졌다.

염료 선택의 다음으로 중요한 기준은 색 질이다. 착색제는 특히 무지지에서 적당한 색상을 갖는 매우 높은 채도의 인쇄된 상을 생성하는 것이 중요했다. 처음 두개의 요구 사항, 즉 낮은 pH에서의 용해도 및 내광성을 만족시킨 많은 염료가 (1) 무지지 상에서의 이상적인 색상 각 표적으로부터 벗어나거나, (2) 낮은 채도를 갖거나 혹은 둘 모두를 갖는 인쇄된 상을 제조했다는 것(표 3a 및 3b을 참조)이 알려졌다.

염료 세트의 선택에서 특별한 매체에서의 착색제의 채도 및 내광성이 마지막으로 고려되었다. 많은 마젠타 및 옐로우 염료는 무지지에서 상당한 내광성을 갖는 반면, 코팅 매체 및 투명 필름에서는 색이 퇴색되었다(표 5를 참조할 수 있다). 특히, 특정한 매체에서 내광성을 갖고 무지지에서 상당한 채도를 갖는 어떤 옐로우 착색제는 특정한 매체에서 높은 채도를 보여주지 않았다(예를 들면, 디렉트 옐로우 132).

바람직한 잉크 세트는 무지지에서 다음 특성을 가질 것이다:

옐로우 - 약 25 이하의 1년 시뮬레이션된 광퇴색; 약 79 이상의 채도; 약 90 내지 약 100, 보다 바람직하게는 약 93 내지 약 97의 범위의 색상 각.

마젠타 - 약 30 이하의 1년 시뮬레이션된 광퇴색; 약 60 이상의 채도; 약 343 내지 약 352, 보다 바람직하게는 약 345 내지 약 350의 범위의 색상 각; 및

시안 - 약 15 이하의 1년 시뮬레이션된 광퇴색; 약 42 이상의 채도; 약 230 내지 약 238, 보다 바람직하게는 약 232 내지 약 236의 범위의 색상 각.

본 발명의 염료 세트는 우수한 색질(즉, 적합한 색상 각 및 높은 채도), 및 코팅되지 않은 매체 및 코팅된 매체에서 우수한 내광성을 제공했다. 본 발명의 염료 세트는 다음을 포함한다:

옐로우 - 디렉트 옐로우 132(DY132 - 노쓰 캐롤라이나주 샬럿 소재의 클라리언트 코퍼레이션(Clariant Corp.)과 같은 회사로부터 시판됨), 및 애시드 옐로우 23(오하이오주 신시내티 소재의 힐튼 데이비스 캄파니(Hilton Davis Co.)와 같은 회사로부터 시판됨));

마젠타 - 마젠타 377(M377 - 트리아진 고리를 갖는 아조 염료(스위스 프리보르크 체하-1700 워 드 엘'인더스트리 소재의 일포드 아게(Ilford AG)로부터 시판됨), 및 애시드 레드 52(AR52 - 뉴욕주 엘름우드 파크 소재의 트리콘 칼라즈, 인코포레이티드(Tricon Colors, Inc.)로부터 시판됨))

시안 - 디렉트 블루 199(DB199 - 델러웨어주 뉴 캐슬 소재의 제네카 스페셜리스트 칼라즈(Zeneca Specialist Colours)와 같은 회사로부터 시판됨), 및 애시드 블루 9(AB9 - 미주리주 세인트루이스 소재의 워너-젠킨슨 캄파니 인코포레이티드(Warner-Jenkins Co., Inc.)와 같은 회사로부터 시판됨).

본 발명의 잉크는 약 0.1 내지 약 7 중량%, 보다 바람직하게 약 0.1 내지 약 4 중량%의 염료를 포함한다. 염료는 이들 염의 형태, 예를 들면 알칼리 금속(Na, K, 및 Li) 또는 4급 암모늄 염의 형태이다. Na와 같은 이들 염의 형태중 일부는 통상적으로 시판된다. 다른 염의 형태는 공지된 기술을 사용하여 제조될 수 있다.

가장 바람직한 잉크는 다음을 포함한다:

옐로우 - 약 1 내지 약 2.1 중량%의 DY132, 및 약 1 내지 약 2.5 중량%의 AY23,

마젠타 - 약 1.9 내지 약 3.4 중량%의 M377, 및 약 0.8 내지 약 1.4 중량%의 AR52; 및

시안 - 약 1.1 내지 약 2.2 중량%의 DB199, 및 약 0.6 내지 약 1.3 중량%의 AB9.

염료의 바람직한 염 형태는 다음과 같다: Na와 결합된 DY132 및 테트라메틸암모늄(TMA)과 결합된 AY23; Na와 결합된 M377 및 Li와 결합된 AR52; 및 TMA와 결합된 DB199 및 Na와 결합된 AB9.

염료는 역삼투 공정을 사용하는 미국 특허 제 4,685,968 호(1987년 8월 11일자로 팔머에게 허여된 발명의 명칭이 "Process for Preparing Ink Compositions for Ink-Jet Printers"이고 본 발명과 동일한 양수인에게 양도됨)에 기술된 것과 같은 표준 공정에 따라 정제될 수 있다. 몇몇 염료의 경우(특히, 애시드 옐로우 23), 정제후 종래의 이온 교환 공정이 요구된다.

## 산

pH-민감성 번짐 억제 기작의 사용이 바람직할때, pH-민감성 번짐 억제 기작을 효과적으로 하기에 충분한 농도의 산을 잉크에 사용할 수 있다. 바람직하게는, 산은 약 0.1 내지 약 20 중량%의 잉크 농도를 갖는 유기산이다. 바람직하게는 유기산 농도는 약 0.5 내지 약 8 중량%의 범위이고, 가장 바람직하게는 약 1 내지 약 8 중량%의 범위이다.

본 발명의 잉크-젯 잉크 조성물에 적합하게 사용되는 유기산은 모노-, 디- 및 다작용성 유기산과 같은 임의의 화합물 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일반적으로, 관련된 pH-민감성 착색제의  $pK_a$  이하의  $pK_a$ 를 갖는 임의의 가용성 유기산이 적합하게 사용될 수 있을 것으로 예상된다. 바람직하게는, 다음의 부류중 하나의 유기산이 사용된다: 폴리아크릴산, 아세트산, 글리콜산, 말론산, 말산, 말레산, 아스코브산, 숙신산, 글루탈산, 푸말산, 시트르산, 타타르산, 락트산, 설펜산, 및 오르토-인산 및 이의 유도체들. 유기산 성분은 또한 적당한 유기산의 혼합물을 포함한다. 사용된 특정한 산은 특정한 잉크 배합물에 의존한다. 임의의 다른 유기산이 또한 본 발명의 실행에 적합하게 사용될 수 있지만, 글리콜산, 숙신산, 및 시트르산이 일반적으로 바람직하다.

## pH-조정 성분

잉크의 pH는 pH-조정 성분을 사용하여 바람직한 pH로 조정될 수 있다. pH-조정 성분은 무기 또는 유기 염기, 또는 염기성 작용기를 함유하는 유기산일 수 있다(1996년 10월 30일자로 루먼에 의해 출원되고 본 발명의 양수인에게 양도된 미국 출원 제 08/741073 호를 참조할 수 있다). pH-조정 성분은 바람직하게는 알칼리 하이드록사이드, 4급-암모늄 하이드록사이드, 아미노산 및 아민으로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, pH-조정 성분은 수산화 나트륨(NaOH), 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH),  $\beta$ -알라닌, 4-아미노부틸산 및 에탄올아민으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

pH-조정 성분은 약 0.1 내지 약 20 중량%의 범위로 존재한다. 본 발명의 잉크의 pH는 약 2 내지 약 6, 바람직하게는 약 3 내지 약 5, 가장 바람직하게는 약 3.5 내지 약 4.5의 범위이다.

## 비히클

본 발명의 잉크의 비히클은 이들 각각의 착색제와 혼화성인 것으로 통상적인 실행에서 알려진 성분을 포함한다. 유기산 성분 및 pH-조정 성분에 추가해서, 비히클(총 잉크 조성물의 %로 표현됨)은 바람직하게는 약 3 내지 약 20 중량%의 알콜, 약 3 내지 약 9 중량%의 2-피롤리돈, 및 5 중량% 이하의 글리콜 에테르를 포함한다.

잉크 비히클에 사용될 수 있는 알콜의 예는 에탄디올(예를 들면, 1,2-에탄디올); 프로판디올(예를 들면, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올, 에틸하이드록시프로판디올(EHPD)); 부탄디올(예를 들면, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올); 펜탄디올(예를 들면, 1,5-펜탄디올); 헥산디올(예를 들면, 1,6-헥산디올, 2,5-헥산디올);

올); 옥탄디올(예를 들면, 1,2-옥탄디올, 1,8-옥탄디올); 데칸디올(예를 들면, 1,2-데칸디올); 부탄트리올(예를 들면, 1,2,4-부탄트리올); 펜탄트리올(예를 들면, 3-메틸-1,3,5-펜탄트리올); 이의 혼합물과 같은 임의의 화합물 또는 둘 이상의 혼합물을 포함한다.

잉크 비히클의 글리콜 에테르 성분은 잉크-젯 잉크 조성물에 통상적으로 사용된 임의의 글리콜 에테르 및 티오글리콜 에테르 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 이런 화합물의 예는 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜(예, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜), 폴리프로필렌 글리콜(예, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜); 중합성 글리콜(예, PEG200, PEG300, PEG400, PPG 400); 및 티오글리콜을 포함한다.

가장 바람직하게, 비히클은 유기산 성분 및 pH-조정 성분에 추가해서 약 4 내지 약 11 중량%의 1,5-펜탄디올, 약 2 내지 약 8 중량%의 2-에틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로판디올(EHPD) 및 약 3 내지 약 9 중량%의 2-피롤리돈을 포함한다.

## 다른 성분

본 발명의 잉크 비히클에서 사용될 수 있는 다른 성분은 각각 잉크-젯 인쇄에 일반적으로 사용되는 첨가제인 계면활성제, 살생물제 등을 포함한다.

계면활성제 성분에 관해 특히, 잉크는 선택적으로 4 중량% 이하, 보다 바람직하게 약 1 내지 약 2.5 중량%의 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제의 공지된 목적중의 하나는 잉크의 인쇄 매체로의 침투를 증가시킴으로써 색간의 번짐을 방지하는데 있다. 계면활성제는 또한 잉크에서 실질적으로 균일한 표면 에너지를 생성하기 위해 사용되고, 이에 의해 노즐 플레이트상의 잉크의 오염으로 인한 잘못된 방향의 소적의 발생을 감소시킬 수 있다. 본 발명의 잉크 조성물에서 바람직하게 사용되는 계면활성제의 부류의 예는 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제를 포함한다.

본 발명에 대한 요구 기준에 일치하여, 다양한 형태의 첨가제가 특정한 용도를 위해 잉크 조성물의 성질을 최적화하기 위해 잉크에 사용될 수 있다. 예를 들면, 당해 분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이 하나 이상의 살생물제, 살균제, 및/또는 살점균제(미생물제)가 당해 분야에서 통상적으로 실행되는 잉크 조성물에 선택적으로 사용될 수 있으며, 잉크의 용매 함량이 높으면 살생물제에 대한 필요성이 최소화된다. 적합하게 사용된 미생물제의 예는 NUOSEPT(누텍스 인코포레이티드(Nudex, Inc.)), UCARCIDE(유니온 카바이드(Union Carbide)), VANCIDE(알티 반더빌리트 캄파니(RT Vanderbilt Co.)) 및 PROXEL(아이씨아이 아메리카(ICI America))를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 추가로, EDTA와 같은 포착제가 중금속 불순물의 해로운 영향을 제거하기 위해 포함될 수 있다.

본 발명의 실행에서 인식된 잇점은 하기 실시예에 설명될 것이다.

## 산업상 이용가능성

본원에 개시된 본 발명의 염료 세트 및 잉크 조성물은 잉크-젯 칼라 인쇄에서의 통상적인 용도를 발견할 것으로 예상된다.

## 실시예

비히클이 표 1에 기재된 중량% 단위의 다음 조성물을 포함하는 잉크를 제조했다. 잉크의 pH를 TMAOH 및 NaOH를 이용하여 바람직한 값으로 조정했다.

[표 1]

성분	산이 없는 유리 비히클	낮은 pH 비히클
1,5-펜탄디올	8 %	8 %
EHPD	7.5 %	7.5 %
시트르산	-	5 %
테르기톨(Tergitol) 15-S-7 계면활성제	1 %	1 %
물	나머지	나머지
pH	중성	4

## 인쇄 샘플 생성 방법

필요에 따라 배합된 잉크의 인쇄 샘플을 휴렛-팩카드 데스크제트(등록상표) 프린터를 사용하여 생성했다. 사용된 인쇄 매체는 미드(Mead)의 길버트 본드(Gilbert Bond) 페이퍼와 같은 무지지, 점토 코팅된 휴렛-팩카드 프리미엄(Premium) 잉크젯 페이퍼 부품 번호 51634Y와 같은 코팅된 매체; 휴렛-팩카드 프리미엄 광택지 부품 번호 C3836A와 같은 필름계 광택 매체; 및 휴렛-팩카드 프리미엄 인트제트 투명 필름 부품 번호 HPC3834A와 같은 투명 필름을 포함했다.

## 광퇴색 및 색질 측정

색질 및 광퇴색을 각각의 바람직한 잉크/프린트 매체 혼합을 위한 두개의 시이트상에 색 팔레트를 인쇄함으로써 측정했다. 색 팔레트는 각각 약 60 피코리터의 잉크를 수용하는 각각 300 dpi(인치당 도트) 픽셀을 갖는 약  $1\text{cm}^2$ 의 정사각형을 100% 채운 시안, 마젠타, 및 옐로우를 포함했다. 2차 색상(즉, 적색, 녹색 및 청색)을 포함하는 색 팔레트를 또한 약 120 피코리터의 잉크를 수용하는 각각 300 dpi(인치당 도트) 픽셀을 갖는 필요에 따라 선택된 염료 세트에 대해 생성시켰다(표 4). 2차 색상에 대해 놓여진 잉크의 순서는 적절하다면 시안, 마젠타 및 옐로우였다. 인쇄된 상의  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 인 색 좌표를 표준 색 측정 방법을 사용하여 통상적인 비색계, 예를 들면 미국 메릴랜드 실버 스프링즈 소재의 비와이케이-가드너 인코포레이티드(BYK-Gardener Inc.)의 BYK-가드너 TMC를 사용하여 측정했다. 추가로 광퇴색을 측정하기 위해, 각각의 잉크/매체 조합물에 대한 하나의 인쇄 샘플을 아틀라스(Atlas) 일광 견뢰도 시험기를 사용하여 1년의 사무실 광도(제조자의 지시에 의해 결정됨)와 동일한 양에 노출시켰다. 광퇴색 상의 색 좌표를 상기 기술된 동일한 방법을 사용하여 측정했다. 색상 각( $h^\circ$ ) 및 채도( $C^*$ )를 각각 상기 수학식 1 및 2를 사용하여 각각의 샘플에 대해 적절하게 계산하였다. 각각의 샘플에 대해  $\Delta E$ 로 나타난 광퇴색을 상기 수학식 4를 사용하여 계산했다.

광퇴색 값을 최소화시키고 채도를 최대화하는 것이 바람직하다. 바람직한 색상은 잉크 색, 즉 옐로우, 마젠타, 및 시안에 따라 다르다. 옐로우, 마젠타 및 시안에 대한 바람직한  $h^\circ$ 는 각각 약 95, 약 347, 및 약 235도이다.

## 내광성에 대한 pH의 영향

잉크를 하기 표 2에 기재된 염료 및 상기 표 1에 기재된 두개의 비히클을 사용하여 배합했다. 인쇄 샘플을 무지지상에서 생성했다. 광퇴색을 측정했고 표 2에 기재했다. 흡광도를 1:10,000으로 희석시킨 각각의 잉크에 대해 최대 람다값에서 측정했다.

[표 2]

염료	흡광도	낮은 pH 산 비히클에서의 $\Delta E$	산이 없는 비히클에서의 $\Delta E$
<b>옐로우 염료</b>			
디렉트 옐로우 4	0.16	20	15
TMA 애시드 옐로우 23	0.16	41	22
나트륨 디렉트 옐로우 132 /TMA 애시드 옐로우 23	0.09/0.09	18	10
<b>마젠타 염료</b>			
프로시온(Procion) 레드 H8B	0.12	27	19
프로시온 레드 3-BNA (아카 리액티브(aka Reactive) 레드 29)	0.12	21	13
가수분해된 나트륨 리액티브 레드 180	0.12	33	23
애시드 레드 289	0.15	54	45
가수분해된 나트륨 리액티브 레드 180 /리튬 애시드 레드 52	0.12/0.18	42	34
나트륨 M377/리튬 애시드 레드 52	0.092/0.138	19	14
<b>시안 염료</b>			
나트륨 애시드 블루 9	0.21	53	41
TMA 디렉트 블루 199 /나트륨 애시드 블루 9	0.09/0.158	15	15

표 2에 자료에 의해 나타난 것처럼, pH는 다른 염료와 배합된 잉크의 내광성에 상당한 역할을 했다. 언급된 바와 같이, 본 발명의 염료 세트를 사용하여 배합된 잉크는 낮은 pH에서도 우수한 내광성을 나타냈다.

#### 비코팅지에서 색질 및 광퇴색

하기 표 3a 및 3b에 따른 염료 및 표 1에 기재된 낮은 pH 비히클을 사용하여 잉크를 배합했다. 인쇄 샘플을 무지지 상에서 생성했다. 색질 및 광퇴색을 측정했고 표 3a 및 3b에 기재했다. 흡광도를 1:10,000으로 희석시킨 각각의 잉크에 대해 최대 람다값에서 측정했다.



[표 3a]

염료	흡광도	낮은 pH 산 비히클에서의 $\Delta E$	$h^\circ$	$C^*$	설명
<b>황색 염료</b>					
TMA 애시드 옐로우 23	0.16	41	95	81	우수한 색상, 큰 광퇴색
디렉트 옐로우 4	0.16	20	88	88	색상에서 적색이 진함
프로젝트(Projet) 옐로우 3RNA	0.16	12	75	74	색상에서 적색이 너무 진함, 낮은 채도
리액티브 옐로우 37	0.16	20	99	68	색상에서 녹색이 진함, 낮은 채도
디렉트 옐로우 132	0.16	23	95	74	우수함 색상, 낮은 채도
애시드 옐로우 17	0.16	10	102	74	색상에서 녹색이 진함, 낮은 채도
애시드 옐로우 79	0.16	24	98	76	낮은 채도
디렉트 옐로우 50	0.16	14	87	68	색상에서 적색이 진함, 낮은 채도
Y104 <sup>1</sup>	0.16	8	86	71	
나트륨 디렉트 옐로우 132 /TMA 애시드 옐로우 23	0.09 /0.09	18	93	88	본 발명의 염료 세트, 표적에 가까운 $h^\circ$ <sup>2</sup>
<b>마젠타 염료</b>					
가수분해된 나트륨 리액티브 레드 180 /리튬 애시드 레드 52	0.12 /0.18	42	349	62	우수한 색상, 큰 광퇴색
프로시온 레드 H8B	0.12	27	353	63	색상에서 적색이 진함
프로시온 레드 3-BNA	0.12	21	5	66	색상에서 적색이 진함
프로젝트 레드 PX6B	0.12	29	352	62	색상에서 적색이 진함
가수분해된 나트륨 리액티브 레드 180	0.12	33	356	62	색상에서 적색이 진함
마젠타 377	0.12	8	357	54	색상에서 적색이 진함
나트륨 일포드(Ilford) M377 /리튬 애시드 레드 52	0.092 /0.138	19	349	62	본 발명의 염료 세트, 표적에 가까운 $h^\circ$ <sup>2</sup>

[표 3b]

염료	흡광도	낮은 pH 산 비히클에서의 $\Delta E$	$h^\circ$	$C^*$	설명
시안 염료					
TMA 디렉트 블루 199 /나트륨 애시드 블루 9	0.09 /0.158	15	232	44	본 발명의 염료 세트, 표적에 가까운 $h^\circ$ <sup>2</sup>
베이직(Basic) 블루 33 Cl	0.15	10.7	242	40	색상에서 청색이 진함, 낮은 채도
프로젝트 터퀴스(Turquoise) HA	0.15	5.8	221	39	색상에서 녹색이 진함, 낮은 채도
프로젝트 터퀴스 H7G	0.15	8.8	218	40	색상에서 녹색이 진함, 낮은 채도
애시드 블루 185	0.15	6.8	214	39	색상에서 녹색이 진함, 낮은 채도
TMA 디렉트 블루 199	0.15	4.3	219	40	색상에서 녹색이 진함,
<sup>1</sup> 스위스 프리보르크 체하-1700 워 드 엘'인더스트리 소재의 일포트 아게의 옐로우 104. <sup>2</sup> 옐로우, 마젠타 및 시안에 대한 바람직한 $h^\circ$ 는 각각 약 95, 약 347, 및 약 235도였다.					

표 3a 및 3b에 나타난 것과 같이, 본 발명의 염료 세트만이 비코팅 매체에서 우수한 색질 및 광퇴색 모두를 제공했다.

1차 착색제(옐로우, 마젠타, 및 시안)의 2차 색상(적색, 녹색, 청색)의 색질에 대한 영향을 보다 잘 설명하기 위해, 무지지에서 본 발명의 염료 세트 및 다른 염료 세트에 대한 색질을 측정했고 표 4에 나타냈다. 본 발명의 염료 세트로 생성된 2차 색상에 대한 광퇴색을 또한 측정했고 표 4에 나타냈다. 표 4의 예는 마젠타 및 시안 염료 만의 치환이라는 것을 주목하여야만 한다. 1차색으로서의 옐로우는 2차 색상을 생성하는 그의 성능에 무관하게 무지지에서 적당한 색상 및 채도의 인쇄된 상을 나타내야만 한다.

[표 4]

염료 세트		옐로우	마젠타	시안	적색	녹색	청색	설명
DY132/AY23 M377/AR52 DB199/AB9	C*	88	62	44	55	55	36	본 발명의 염료 세트
	h°	93	349	232	25	155	291	
	ΔE	18	19	15	12	17	17	
마젠타 착색제의 영향								
DY132/AY23 RR180 DB199/AB9	C*	88	62	44	67	-	35	너무 오렌지 색임
	h°	93	356	232	33	-	294	
마젠타 착색제의 영향								
DY132/AY23 M377 DB199/AB9	C*	88	54	44	55	-	26	낮은 채도의 청색
	h°	93	357	232	34	-	285	너무 오렌지 색임
시안 착색제의 영향								
DY132/AY23 M377/AR52 DB199	C*	88	62	40	-	55	36	청색이 너무 붉음 (즉, 보라색임)
	h°	93	349	219	-	148	298	
시안 착색제의 영향								
DY132/AY23 M377/AR52 BB33	C*	88	62	40	-	45	36	낮은 채도의 녹색
	h°	93	349	242	-	142	303	청색이 너무 붉음 (즉, 보라색임)

적색, 녹색 및 청색의 2차 색상에 대한 바람직한 색상 각 및 채도는 각각 약 24 내지 약 28, 약 145 내지 약 155, 약 285 내지 약 295; 및 52 이상, 51 이상, 및 35 이상이다. 표 4에 나타난 자료로부터 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 염료 세트만이 바람직한 색상 및 높은 채도를 갖는 2차 색상을 제공했다.

#### 코팅된 매체상에서의 색질 및 투명도

잉크를 하기 표 5에 기재된 염료 및 표 1에 기재된 낮은 pH 비히클을 사용하여 배합했다. 인쇄 샘플을 필름-계 광택지, 투명 필름, 및 점토 코팅된 종이에 생성했다. 광퇴색 및 C\*을 측정했고 표 5에 나타난다. 흡광도를 1:10,000으로 희석시킨 각각의 잉크에 대해 최대 람다값에서 측정했다.

[표 5]

염료	흡광도	매체					
		광택 매체		투명 필름		점토 코팅지	
		ΔE	C*	ΔE	C*	ΔE	C*
옐로우 염료							
디렉트 옐로우 4	0.16	13	90	6	87	50	94
리액티브 옐로우 37	0.16	76	85	51	76	50	79
디렉트 옐로우 132	0.16	3	76	4	70	14	83
애시드 옐로우 17	0.16	33	79	22	72	42	82
애시드 옐로우 19	0.16	61	92	37	87	47	94
애시드 옐로우 79	0.16	13	81	13	75	20	83
디렉트 옐로우 50	0.16	6	77	10	77	18	87
TMA 애시드 옐로우 23	0.16	78	95	76	95	16	93
Y104	0.16	3	73	5	76	8	83
나트륨 디렉트 옐로우132 /TMA 애시드 옐로우 23	0.09 /0.09	26	94	31	97	20	97
마젠타 염료							
프로시온 레드 H8B	0.12	70	88	78	80	41	74
프로시온 레드 3-BNA	0.12	60	75	69	78	31	73
프로젝트 레드 PX6B	0.12	81	78	81	83	43	76
가수분해된 나트륨 리액티브 레드 180 /리튬 애시드 레드 52	0.12 /0.18	48	74	64	82	28	72
나트륨 일포드 M377 /리튬 애시드 레드 52	0.092 /0.138	12	71	15	78	31	70

표 2 내지 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 배합된 각각의 잉크는 높은 채도를 가지면서 낮은 pH에서 상당히 더 낮은 광퇴색을 보여주는 인쇄 샘플을 제공했다. 본 발명의 잉크가 매체 세트에 대해 개선된 내광성(낮은 광퇴색)을 나타낸다는 점을 주목해야만 한다.

따라서, 특히 낮은 pH에서 광범위한 무지 및 코팅 매체 범위에서 우수한 색질 및 내광성을 제공하기 위한 마젠타 377 및 레드 52, 디렉트 옐로우 132 및 애시드 옐로우 23, 및 디렉트 블루 199 및 애시드 블루 9를 포함하는 잉크-젯 염료 세트를 본원에 개시한다. 본 발명의 진의를 벗어나지 않고 명백한 성질이 다양하게 변화 및 변형될수 있음은 당해 분야의 숙련자들에게 명확할 것이다. 모든 이런 변화 및 변형은 첨부된 특허청구범위에 의해 한정되는 본 발명의 범위내에 있다고 생각된다.

발명의 효과

낮은 pH에서 가용성이면서도 내광성을 갖는 본 발명에 따른 잉크-젯 인쇄용 염료 세트를 이용하여 광범위한 인쇄 매체에 번짐이 방지되고 우수한 색질 및 내광성을 갖도록 인쇄할수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

무지지 상에서 약 90 내지 약 100의 범위의 색상 각, 약 79 이상의 채도 및 약 25 미만의 1년 시물레이션된 광퇴색을 갖는, 옐로우 염료를 포함하는 옐로우 잉크;

무지지 상에서 약 343 내지 약 352의 범위의 색상 각, 약 60 이상의 채도 및 약 30 미만의 1년 시뮬레이션된 광퇴색을 갖는, 마젠타 염료를 포함하는 마젠타 잉크; 및

무지지 상에서 약 230 내지 약 238의 범위의 색상 각, 약 42 이상의 채도 및 약 15 미만의 1년 시뮬레이션된 광퇴색을 갖는, 시안 염료를 포함하는 시안 잉크를 포함하며,

상기 옐로우, 마젠타 및 시안 염료는 약 2 내지 약 6의 범위의 pH를 갖는 수성 비히클에서 가용성인

잉크-젯 인쇄용 잉크 세트.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

옐로우 잉크가 약 93 내지 약 97의 범위의 색상 각을 갖고;

마젠타 잉크가 약 345 내지 약 350의 범위의 색상 각을 갖고;

시안 잉크가 약 232 내지 약 236의 범위의 색상 각을 갖는 잉크 세트.

## 청구항 3.

디렉트 옐로우 132 및 애시드 옐로우 23 염료를 포함하는 옐로우 잉크;

마젠타 377 및 애시드 레드 52 염료를 포함하는 마젠타 잉크; 및

디렉트 블루 199 및 애시드 블루 9 염료를 포함하는 시안 잉크를 포함하는

잉크-젯 인쇄용 잉크 세트.

## 청구항 4.

제 3 항에 있어서,

각 잉크의 전체 염료 농도가 약 0.1 내지 약 7 중량%의 범위인 잉크 세트.

## 청구항 5.

제 3 항에 있어서,

각 잉크의 전체 염료 농도가 약 0.1 내지 약 4 중량%의 범위인 잉크 세트.

## 청구항 6.

제 3 항에 있어서,

옐로우 잉크가 약 1 내지 약 2.1 중량%의 디렉트 옐로우 132 및 약 1 내지 약 2.5 중량%의 애시드 옐로우 23을 포함하고;

마젠타 잉크가 약 1.9 내지 약 3.4 중량%의 마젠타 377 및 약 0.8 내지 약 1.4 중량%의 애시드 레드 52를 포함하고;

시안 잉크가 약 1.1 내지 약 2.2 중량%의 디렉트 블루 199 및 약 0.6 내지 약 1.3 중량%의 애시드 블루 9를 포함하는 잉크 세트.

#### 청구항 7.

제 3 항에 있어서,

디렉트 옐로우 132가 나트륨과 결합되어있고, 애시드 옐로우 23이 테트라메틸암모늄과 결합되어있고; 마젠타 377이 나트륨과 결합되어있고, 애시드 레드 52가 리튬과 결합되어있고; 디렉트 블루 199가 테트라메틸암모늄과 결합되어있고 애시드 블루 9가 나트륨과 결합되어있는 잉크 세트.

#### 청구항 8.

제 3 항에 있어서,

각 잉크의 pH가 약 2 내지 약 6의 범위인 잉크 세트.

#### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

각 잉크의 pH가 약 3 내지 약 5의 범위인 잉크 세트.

#### 청구항 10.

제 9 항에 있어서,

각 잉크의 pH가 약 3.5 내지 약 4.5의 범위인 잉크 세트.

#### 청구항 11.

제 3 항에 있어서,

각 잉크가 유기산을 추가로 포함하는 잉크 세트.

#### 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

유기산이 글리콜산, 숙신산, 시트르산 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 잉크 세트.

#### 청구항 13.

제 11 항에 있어서,

유기산이 약 0.1 내지 약 20 중량%의 범위의 농도로 존재하는 잉크 세트.

#### 청구항 14.

제 13 항에 있어서,

유기산이 약 0.5 내지 약 8 중량%의 범위의 농도로 존재하는 잉크 세트.

#### 청구항 15.

디렉트 옐로우 132 및 애시드 옐로우 23 염료를 포함하는 옐로우 잉크; 마젠타 377 및 애시드 레드 52 염료를 포함하는 마젠타 잉크; 및 디렉트 블루 199 및 애시드 블루 9 염료를 포함하는 시안 잉크를 포함하는 잉크-젯 잉크 세트로 종이, 투명 필름 및 텍스타일로부터 선택되는 인쇄 매체상에 인쇄함을 포함하는 잉크-젯 프린터를 사용하여 인쇄하는 방법.

#### 청구항 16.

제 15 항에 있어서,

각 잉크의 전체 염료 농도가 약 0.1 내지 약 7 중량%의 범위인 방법.

#### 청구항 17.

제 15 항에 있어서,

각 잉크에 대한 pH가 약 2 내지 약 6의 범위인 방법.

#### 청구항 18.

제 17 항에 있어서,

각 잉크가 유기산을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 19.

무지지 상에서 약 90 내지 약 100의 범위의 색상 각, 약 79 이상의 채도 및 약 25 미만의 1년 시뮬레이션된 광퇴색을 갖는 옐로우 잉크; 약 343 내지 약 352의 범위의 색상 각, 약 60 이상의 채도 및 약 30 미만의 1년 시뮬레이션된 광퇴색을 갖는 마젠타 잉크; 및 약 230 내지 약 238의 범위의 색상 각, 약 42 이상의 채도 및 약 15 미만의 1년 시뮬레이션된 광퇴색을 갖는 시안 잉크를 포함하는 잉크-젯 잉크 세트로 인쇄 종이, 투명 필름 및 텍스타일로부터 선택되는 매체상에 인쇄함을 포함하는 잉크-젯 프린터를 사용하여 인쇄하는 방법.