



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년09월22일  
 (11) 등록번호 10-1067129  
 (24) 등록일자 2011년09월16일

(51) Int. Cl.

*B41M 5/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7011733  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월20일  
 심사청구일자 2008년11월05일  
 (85) 번역문제출일자 2005년06월22일  
 (65) 공개번호 10-2005-0084459  
 (43) 공개일자 2005년08월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/037275  
 (87) 국제공개번호 WO 2004/060687  
 국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장  
 10/328,564 2002년12월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌  
 W02002062894 A1

전체 청구항 수 : 총 1 항

(73) 특허권자

**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

**루드워, 브레트 더블유.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
 피스 박스 33427

**엠슬랜더, 제프리, 오.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
 피스 박스 33427

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

**장수길, 김영**

심사관 : 소재현

**(54) 잉크젯 수용 코팅**

**(57) 요약**

본 발명은 잉크 수용층을 포함하는 기재 및 잉크젯 인쇄된 이미지를 포함하는 제품 뿐만 아니라 잉크젯 인쇄 방  
 법에 관한 것이다. 잉크 수용층은 특정 우레탄-함유 중합체 및 블렌드를 포함한다.

(72) 발명자

**일리탈로, 캐롤라인 엠.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

**우, 오 상**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

**리, 제니퍼 엘.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

**세브란스, 리차드, 엘.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 우레탄 아크릴 공중합체, (b) 400,000 g/mole 보다 큰 Mw를 갖는 1종 이상의 폴리우레탄 중합체와 1종 이상의 아크릴 중합체의 블렌드, (c) 2종 이상의 폴리우레탄 중합체들의 블렌드, 및 그의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 기본 중합체를 포함하고 충전제를 함유하지 않는 잉크 수용층을 포함하는 기재, 및

상기 잉크 수용층 상에 존재하는 비-수성 잉크-분사된 이미지를 포함하는 이미지화 제품.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**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**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 잉크 수용층을 포함하는 기재 및 잉크젯 인쇄된 이미지를 포함하는 제품 뿐만 아니라, 잉크젯 인쇄 방법에 관한 것이다. 상기 잉크 수용층은 특정 우레탄-함유 중합체 및 블렌드를 포함한다.

**배경기술**

[0002] 다양한 인쇄 방법이, 다양한 시트 물질을 이미지화하는데 사용되어 왔다. 통상적으로 사용되는 인쇄 방법은 그라비아, 오프셋, 플렉소그래픽, 리쓰그래픽, 일렉트로그래픽, 일렉트로포토그래픽(레이저 인쇄 및 제로그래피를 포함), 이온침착(전자빔 이미지화(EBI)라고도 함), 마그네토그래픽, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 및 열적 물질 전사(thermal mass transfer)를 포함한다. 이러한 방법에 관한 보다 자세한 정보는 표준 인쇄 교과서에 기술되어 있다.

[0003] 해당 분야의 숙련자라면 이러한 다양한 인쇄 방법의 차이점을 알 것이며, 어떤 인쇄 방법에서는 높은 이미지 품질을 제공하는 잉크와 수용 기재의 조합이 종종 다른 방법에서는 전혀 상이한 이미지 품질을 제공함을 알 것이다. 예를 들면, 스크린 인쇄와 같은 접촉식 인쇄 방법에서는, 블레이드가 잉크를 앞으로 밀어내어 수용 기재가 습윤되게 한다. 이미지 결함은 전형적으로, 그러한 결과 초래된 잉크와 기재의 접촉각의 후진(recession)으로 인한 것이다. 잉크젯 인쇄와 같은 비-접촉식 인쇄 방법에서는, 개별 잉크 방울이 단지 표면 상에 침착된다. 우수한 이미지 품질을 달성하기 위해서, 잉크 방울은 퍼지거나 합쳐져서 실질적으로 균일하고 평활한 필름을 형성할 필요가 있다. 이러한 공정에서는 잉크와 기재 사이의 전진(advancing) 접촉각이 낮을 것이 요구된다. 임의의 주어진 잉크/기재 복합체의 경우, 전진 접촉각은 전형적으로 후진 접촉각보다 크다. 따라서, 스크린 인쇄와 같은 접촉식 방법으로 인쇄될 때에는 우수한 이미지 품질을 제공하는 잉크/기재 조합이, 종종 잉크젯 인쇄와 같은 비-접촉식 인쇄 방법으로 이미지화될 때에는 불충분한 습윤을 나타낸다. 불충분한 습윤은 기재의 표면 상에서의 개별 잉크 방울의 낮은 방사상 확산(또는 "도트 퍼짐(dot gain)"이라고도 함), 낮은 색 농도, 및 밴딩

(banding) 현상(예를 들면 잉크 방울의 가로열 사이에 틈새가 생기는 현상)을 초래한다.

- [0004] 스크린 인쇄와 잉크젯 인쇄 사이의 또다른 중요한 차이점은 잉크의 물성이다. 스크린 인쇄 잉크 조성물은 전형적으로 40% 초과的高형분을 함유하고, 잉크젯 인쇄 잉크의 점도보다 2배 이상 큰 점도를 갖는다. 스크린 인쇄 잉크를 잉크젯 인쇄에 적합하게 만들기 위해, 스크린 인쇄 잉크를 희석시키는 것은 일반적으로 불가능하다. 저점도 희석제를 다량 첨가하는 일은, 잉크 성능 및 성질, 특히 내구성을 급격하게 떨어뜨리는 일이다. 추가로, 스크린 인쇄 잉크에 사용되는 중합체는 전형적으로 분자량이 높고, 뛰어난 탄성을 나타낸다. 이와 대조적으로, 잉크젯 잉크 조성물은 전형적으로 뉴턴역학적이다(Newtonian).
- [0005] 잉크젯 인쇄는 우수한 해상도, 융통성(flexibility), 빠른 속도 및 적절한 가격(affordability) 때문에, 최상의 디지털 인쇄 방법으로 부상하고 있다. 잉크젯 인쇄기는 밀접하게 이격되고 때로는 겹쳐진 잉크 방울의 제어된 패턴을 수용 기재 상에 분사시키는 방식으로 작동한다. 잉크 방울의 패턴을 선택적으로 조절함으로써, 잉크젯 인쇄기는 문자, 그래픽, 홀로그램 등을 포함하는 다양한 인쇄물을 제조할 수 있다. 잉크젯 인쇄기에 가장 통상적으로 사용되는 잉크는 전형적으로 약 90%의 유기 및/또는 수성 용매를 함유하는 수계 또는 용매계 잉크이다. 수계 잉크는 전형적으로 물을 흡수하는 특수 코팅을 갖는 다공성 기재를 필요로 한다.
- [0006] 그러나, 잉크젯 잉크와 관련된 문제점 중 하나는 잉크 조성물이 모든 기재에 균일하게 부착되는 것은 아니라는 점이다. 따라서, 잉크 조성물은 해당 기재 상에의 부착성을 최대화 하기 위해 전형적으로는 개질된다. 또한, 다양한 기재 상으로의 우수한 습윤 및 유동은 잉크/기재 상호작용에 의해 제어된다. 바람직하게는, 이러한 상호작용은, 전술된 바와 같이, 기재 상의 잉크의 충분히 낮은 전진 접촉각을 초래한다. 따라서, 동일한 잉크 조성물의 이미지 품질(예를 들면 색 농도 및 도트 퍼짐)은 인쇄되는 기재에 따라서 달라지는 경향이 있다.
- [0007] 수계 잉크젯 잉크의 이미지 품질을 개선하는 다양한 방법이 수행되어 왔다. 예를 들면, 미국특허 제 4,781,985 호는 잉크 패턴 또는 블록의 모서리 선예도(acuity)를 유지하는 능력을 보여주는 잉크젯 투명 기재에 관한 것이다. 이 투명 기재는 특수 불소계면활성제를 포함하는 코팅을 포함한다. 수-불용성 중합체와 친수성 중합체의 유액을 투명 기재 상의 코팅으로서 사용하면 잉크 건조 시간이 개선된다. 수-불용성 중합체를 첨가하면, 취급 시 필름 점착이 방지되고, 감수성이 약간 감소함으로써, 잉크 용매 비휘발 흡수가 일어나기 전에 잉크 방울이 퍼지게 된다.
- [0008] WO 02/062894 A1에는 (a) 1종 이상의 결합제 및 (b) 표면적이 약 1m<sup>2</sup>/g 이상인 1종 이상의 충전제를 포함하는 코팅 조성물이 기술되어 있는데, 이 코팅 조성물로 제조된 상부 코팅은 자외선 경화성 잉크젯 잉크로 인쇄될 수 있다. 또한 이 문헌에는 자외선 경화성 잉크젯 잉크로 인쇄가능한 상부 코팅을 갖는 기재를 포함하는 잉크 수용 인쇄층을 갖는 제품이 기술되어 있다.
- [0009] EP 0 615 788 A1(Watkins)에는 물, 폴리우레탄의 수계 분산액, 가교제 및 임의적으로 아크릴 유액을 포함하는 수성 코팅 조성물을 사용하여 역반사 제품 상에 투명 코팅을 형성하는 방법이 기술되어 있다. 또한 이 문헌에는 이 방법에 의해 제조된 역반사 제품, 및 이 방법으로 상기 제품의 제조에 사용하기에 바람직한 액체 코팅 조성물이 기술되어 있다.
- [0010] 발명의 요약
- [0011] 본 발명의 발명자들은 특정 우레탄-함유 조성물이 실질적으로 충전제를 함유하지 않고서도 보다 적당히 균형잡힌, 잉크 흡수성과 우수한 색 농도(즉 도트 퍼짐)를 나타냄을 발견하였다.
- [0012] 바람직한 실시양태의 상세한 설명
- [0013] 본 발명에서, 잉크 수용층은 특정 우레탄-함유 중합체 수지로부터 유래되고 그것을 포함한다. 본원에서 "기본 중합체"란, 단독 우레탄-함유 공중합체, 예를 들면 임의적으로 폴리우레탄 중합체 또는 아크릴 중합체와 블렌딩된 우레탄 아크릴 공중합체, 1종 이상의 폴리우레탄 중합체와 1종 이상의 아크릴 중합체의 블렌드, 2종 이상의 폴리우레탄 중합체의 블렌드 및 그의 혼합물을 말한다. 또한 우레탄-함유 기본 중합체는 임의적으로 가교될 수 있다. 중합체 블렌드는 균질한 혼합물을 형성하거나, 다상(multiphase)이어서, 차등주사열계량법(DSC)으로 분석시 2개 이상의 서로 다른 피크를 나타낼 수 있다. 또한, 잉크 수용 조성물은 불용성 매트릭스 중 기본 중합체의 상호침투 망상구조 또는 그 반대의 것을 포함할 수 있다.
- [0014] 잉크젯 인쇄 동안에 우수한 이미지 품질을 달성하기 위해서는, 인쇄된 잉크 방울이, 완전히 빈틈없이 채워진 이미지를 제공하도록, 허용가능한 범위 내에서 퍼져나가야 한다. 본 발명의 발명자들은 아크릴 중합체를 단독으로 잉크 수용층으로서 사용하면, 잉크 방울이 충분히 퍼져나가지 않아서, 색 농도의 감소 및 밴딩 현상(즉 잉크

방울의 가로열 사이에 틈새가 생기는 현상)에 기여하는, 채워지지 않은 바탕 영역이 초래되는 경향이 있음을 알게 되었다. 이는 아크릴 중합체의 우수한 용매 흡수성에 기인한다고 추측된다. 다른 한편으로는, 폴리우레탄 중합체를 단독으로 사용하면, 잉크 방울이 너무 많이 퍼져나가서, 해상도의 손실, 낮은 모서리 선예도 및 다색 그래픽의 경우 색 번짐(inter-color bleed)이 초래되는 경향이 있다. 이는 폴리우레탄 중합체의 불충분한 용매 흡수성에 기인한다고 추측된다. 본원에서 기술된 본 발명의 잉크 수용층은, 충전제를 실질적으로 함유하지 않을 뿐만 아니라 잉크 용매에 가용성인 성분을 실질적으로 함유하지 않고서도, 잘 균형잡힌 잉크 흡수성과 색 농도를 나타낸다.

- [0015] 잉크 수용 코팅층은 전형적으로 잉크-분사된 잉크가 도포된 직후에 초기 팽윤한다. 그러나 건조 후(즉 용매가 증발한 후), 잉크 수용 코팅층의 두께는 실질적으로 동일하다. 비록 잉크 수용 코팅이 잉크의 용매 부분을 흡수한다 하더라도, 잉크 조성물의 결합제 및 착색제는 잉크 수용 코팅층의 표면 상에 남아있으려는 경향이 있다. 따라서, 잉크 수용 코팅층의 적어도 우레탄 부분은 실질적으로 잉크 조성물(예를 들면 잉크 용매)에 불용성이다.
- [0016] 미국특허 제 4,914,451 호에 기술된 바와 같이, 이미지 품질은 색 농도 및 최종 잉크 도트 직경과 관련해 정량적으로 표현된다. 흑색 농도(black color density)는 바람직하게는 약 1.5 이상이다. 기재 상의 최종 잉크 도트 직경은 바람직하게는  $(2)^{1/2}$ /dpi 초과 내지 2/dpi 이하이고, 여기서 dpi는 선형 인치당 도트 개수로 표현되는 인쇄 해상도이다.
- [0017] 첫번째 양태에서, 본 발명의 잉크 수용 코팅은 우레탄-함유 공중합체를 포함한다. 본원에서 "공중합체"란 우레탄 세그먼트와 우레탄과 상이한 1종 이상의 중합체 물질의 세그먼트를 갖는 중합체를 말한다. 바람직한 우레탄 아크릴 공중합체는 미국 메사추세츠주 윌밍톤 소재의 네오레진즈 인코포레이티드(Neoresins Inc.)에서 "네오팍(NeoPac R-9000)"이라는 상표명으로서 시판되는 것을 포함한다. 우레탄 아크릴 공중합체를 단독으로 또는 임의적으로는 1종 이상의 폴리우레탄 중합체 또는 1종 이상의 아크릴 중합체와 조합으로 사용할 수 있다. 폴리우레탄 필름에 사용하기 위해서는, 네오팍 R-9000을 단독으로 사용하거나, "네오크릴(NeoCryl) A-612"과 같은 아크릴 수지와 약 4:1의 비율로 블렌딩하는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 또다른 양태에서, 잉크 수용 코팅은 바람직하게는, 2종 이상의 폴리우레탄 중합체 또는 1종 이상의 폴리우레탄 중합체와 1종 이상의 아크릴 중합체를 포함하는 블렌드로부터 제조된다. 지방족 폴리우레탄은 전형적으로는 보다 큰 내구성, 황변내성 등을 나타내므로 바람직하다. 유용한 수성 폴리우레탄 분산액의 예는 미국 메사추세츠주 윌밍톤 소재의 네오레진즈에서 "네오레즈(NeoRez) R-960", "네오레즈 R-966", "네오레즈 R-9637", "네오레즈 R-600", "네오레즈 R-650", "네오레즈 R-989" 및 "네오레즈 R-9679"라는 상표명으로서 시판되는 것을 포함한다.
- [0019] 잉크 수용 코팅 중 폴리우레탄의 농도는 일반적으로 약 40 내지 약 90 중량% 고형분(즉 배합물 내 기타 고형분의 함량에 대한, 폴리우레탄 유액 또는 분산액으로부터 물 및/또는 용매가 증발한 후의 폴리우레탄의 중량)이다. 바람직하게는, 폴리우레탄/아크릴 블렌드 중 폴리우레탄의 양은 약 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 60 중량% 이상이다.
- [0020] 추가로 1종 이상의 아크릴 중합체를 포함하는 잉크 수용 코팅의 경우, 아크릴 중합체의 양은 일반적으로 약 10 내지 약 60 중량% 고형분이다. 다양한 아크릴 수지가 공지되어 있다. 특히 적합한 수계 아크릴 유액은 미국 메사추세츠주 윌밍톤 소재의 네오레진즈에서 "네오크릴 A-612"(144 시간에서 75의 코니그(Konig) 경도를 갖는다고 보고됨)라는 상표명으로 시판된다.
- [0021] 폴리우레탄 중합체 및 아크릴 중합체를 포함하는 바람직한 블렌드는, 네오레즈 R-960 및/또는 네오레즈 R-966(스워드(Sward) 경도 = 30)과 네오크릴 A-612(아크릴)의 약 2:1 혼합물이다. 네오레즈 R-9679는 약간 더 낮은 폴리우레탄 농도(예를 들면 55/45)에서 네오레즈 R-960을 대체하기에 적합하다. 이 블렌드는 폴리(비닐 클로라이드)-함유 필름에서 특히 바람직하다. 또다른 바람직한 조성물은, 특히 조성물이 폴리우레탄-함유 필름 상에 코팅되는 실시양태의 경우, 네오레즈 R-600 및 네오크릴 A-612를 4:1의 비율로 포함한다.
- [0022] 2종 이상의 폴리우레탄 중합체의 블렌드를 포함하는 바람직한 조성물은 네오레즈 R-650(0°C 미만의 MFFT를 갖는다고 보고됨)과 네오레즈 R-989의 9:1 혼합물을 포함한다. 네오레즈 R-989는 일본 네오레진즈에서 시판된다.
- [0023] 다양한 조성물의 잉크젯 수용성을 시험하고 난 후에, 바람직한 폴리우레탄은 아래 표 I에 명시된 바와 같은 몇

몇 공통적인 물성을 가짐을 명백히 알게 되었다.

**표 1**

[0024]

	네오레즈 R-960	네오레즈 R-9637	네오레즈 R-9679	네오레즈 R-966
연필 경도	3H	4H	4H	3H
테이버(Taber) 마모도 1000 주기당 마모량(mg), CS-17 마모료, 1000g 하중 30°F에서의 내충격성(in-lb)	22	21		16
자유 필름 성질				
100% 탄성률(psi)	4000	7000	3800	
인장강도(psi)	6500	8000	3800	6000
신장률(%)	200	200	350	225

[0025]

바람직한 수계 우레탄 분산액은, 제조사에서 발행된 문헌에, 내마모성, 내약품성과 더불어 내충격성 및 가요성을 갖는다고 기술되어 있다. 아크릴 중합체 또는 제 2 우레탄 중합체와 조합으로 사용되기에 바람직한 우레탄 중합체는 100 in-lb 이상, 바람직하게는 150 in-lb 이상의 내충격성을 갖는다. 추가로, 신장률은 100% 이상, 바람직하게는 150% 이상, 더욱 바람직하게는 200% 이상이다. 인장강도 및 100% 탄성률은 바람직하게는 3000 psi 이상이다.

[0026]

제 2 우레탄 중합체 또는 아크릴 중합체는 전형적으로 제 1 우레탄 중합체와 상이한 물성을 갖는다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 우레탄은 훨씬 더 가요성이어서, 제 1 우레탄 중합체보다 400% 이상 또는 1.5배 더 높은 신장률을 갖는다. 또다른 실시양태에서, 제 2 중합체(예를 들면 아크릴)는 제 1 우레탄 중합체보다 훨씬 더 단단하여, 측정가능한 정도의 코니그 경도 또는 스위드 경도를 갖는다. 바람직한 제 2 우레탄 중합체 또는 아크릴 중합체는 유리 상의 30% 고형분 함량의 3mil 습윤 필름의 경우 20 이상의 코니그 경도, 또는 측정가능한 정도, 즉 3 이상의 스위드 경도를 갖는다.

[0027]

본 발명에 사용되는 잉크 수용 코팅 조성물은 용매계일 수 있지만, 수계 잉크 수용 코팅 조성물이 바람직하다. 수계 유액 및 분산액은, 휘발성 유기 용매를 실질적으로 함유하지 않는 잉크 수용 조성물을 사용함으로써 용매 방출을 감소시키기 유리하다. 용매 또는 물이 증발되면, 코팅은 전형적으로 연속적 필름층을 형성한다. 본원에서 기술된 잉크 수용 코팅 조성물은 전형적으로 잉크 조성물과 반응하지 않는다.

[0028]

잉크 수용 코팅 조성물의 기본 중합체로서 사용되도록 선택된 중합체의 종류 및 양은, 코팅 조성물로 하여금 의도된 도포기에 사용되기에 적합한 점도를 나타내도록 하는 것으로 선택된다. 예를 들면, 잉크 수용 조성물이 그라비아 코팅되는 경우, 기본 중합체의 종류 및 양은, 이러한 코팅이 약 20 내지 약 1000 cps의 점도를 갖도록 하는 것으로 선택된다. 그러나, 나이프 코팅 및 바 코팅의 경우, 점도는 20,000 cps 정도로 높을 수 있다. 희석시키거나, 해당 분야에 공지된 바와 같은 증점제를 사용하는 등의 방법으로, 코팅의 점도를 조절할 수 있다. 일반적으로 보다 높은 분자량의 기본 중합체는 가장 좋은 이미지 해상도를 나타내는 경향이 있다.

[0029]

코팅 조성물은 임의적으로, 옥외 내구성 및 내약품성을 증가시키는 1종 이상의 가교제를 함유할 수 있다. 그 예는 멜라민 또는 아지리딘, 또는 그의 블렌드를 포함한다. 전형적으로, 가교제의 농도는 비교적 낮아서 약 0.2 내지 약 4 중량%이다. 낮은 농도의 가교제는 옥외 내구성을 개선시킬 수 있는 반면, 너무 높은 농도에서는 코팅층은 불충분한 잉크 흡수성을 나타낸다. 낮은 농도의 가교제로 인해, 본원에서 기술된 조성물은 WO 02/070272에 기술된 바와 같이 내오염성을 갖지 않는다.

[0030]

코팅의 기본 중합체는 전형적으로 특정 범위 내의 용해도 변수, 분자량 및 유리전이온도(Tg)를 갖는다. 본원에서 "분자량"은, 달리 언급이 없는 한, 중량평균분자량(Mw)을 말한다.

[0031]

잉크 수용 코팅 조성물의 기본 중합체 뿐만 아니라 코팅된 기재 상에 잉크-분사된 잉크 조성물의 용해도 변수는 다양할 수 있고, 전형적으로 약 7 (cal/cm<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> 내지 약 12 (cal/cm<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>이다. 바람직하게는, 잉크와 잉크 수용 코팅 둘 다의 용해도 변수는 약 8 (cal/cm<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> 이상 내지 약 10 (cal/cm<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> 미만이다. 용매, 중합체 및 공중합체와 같은 다양한 순수 물질 뿐만 아니라 혼합물의 용해도가 공지되어 있다. 이러한 물질의 용해도 변수는 다양

한 논문 및 교과서에 공개되어 있다. 본 발명에서, "용해도 변수"란 용어는 힐데브랜드(Hildebrand) 용해도 변수를 말하는데, 이것은 물질의 응집에너지 밀도의 제곱근으로 나타내어지는 용해도 변수이며, (압력)<sup>1/2</sup>의 단위로 표현되고,  $(\Delta H-RT)^{1/2}/V^{1/2}$  (여기서  $\Delta H$ 는 물질의 몰 증발엔탈피이고, R은 보편 기체 상수이고, T는 절대온도이고, V는 용매의 몰부피임)과 같다. 힐데브랜드 용해도 변수는, 용매에 대해서는 문헌[Barton, A.F.M., Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters, 제 2 판, CRC Press, Boca Raton, FL, (1991)]에 표로서 명시되어 있으며, 단량체 및 대표적인 중합체에 대해서는 문헌[Polymer Handbook, 제 3 판, J.Brandrup & E.H.Immergut, Eds. John Wiley, NY pp 519-557(1989)]에 표로서 명시되어 있고, 많은 시판 중합체에 대해서는 문헌[Barton, A.F.M., Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, FL, (1990)]에 명시되어 있다.

[0032] 기본 중합체는 약 60,000 g/mole 초과, 바람직하게는 약 80,000 g/mole 초과, 더욱 바람직하게는 약 100,000 g/mole 초과, 기체투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량평균분자량(Mw)을 갖는다. 수계 중합체 물질 뿐만 아니라 수성 분산액 및 유액은 종종, 400,000 초과 내지 1,000,000, 또는 그 이상의 범위에 속하는 비교적 높은 Mw를 갖는 중합체 물질을 함유한다. 기본 중합체가 2종 이상의 중합체들의 블렌드를 포함하는 경우, 블렌드의 Mw는, 본 발명의 목적상, 다음 식에 따라 계산된 Mw를 말한다.

[0033]  $M_w(\text{블렌드}) = \sum w_x M_x$

[0034] 여기서,  $M_x$ 는 각 중합체의 중량평균분자량이고,  $w_x$ 는 블렌드에 대한 이러한 중합체의 중량분율이다.

[0035] 따라서, 이점(bimodal) 블렌드의 경우, 블렌드의 Mw는 전형적으로 피크 사이의 중앙값이다.

[0036] 전술된 용해도 변수 및 Mw 외에도, 본 발명의 잉크 수용 조성물의 기본 중합체는 약 30 내지 약 95 °C, 바람직하게는 약 50 내지 약 80 °C의, 시차주사열계량법(DSC)에 따라 측정된 유리전이온도(Tg)를 갖는다. 폴리우레탄은 단독으로는 약 30°C 미만의 Tg를 가질 수 있지만, 보다 높은 Tg 아크릴 중합체가 존재하면, 블렌드의 Tg가 확실히 특정 범위에 속하게 된다. 약 95°C 초과의 Tg에서, 잉크의 용매는 일반적으로 잉크 수용층 내로 많이 침투하지 않는다. DSC로 측정시 서로 다른 Tg 피크를 갖는 2종 이상의 중합체를 포함하는 잉크 수용 코팅 조성물의 경우, 블렌드의 Tg는, 본 발명의 목적상, 다음 식에 따라 계산된 Tg를 말한다.

[0037]  $1/T_g(\text{블렌드}) = \sum w_x/T_{g_x}$

[0038] 여기서  $T_{g_x}$ 는 각 중합체의 Tg이고,  $w_x$ 는 블렌드에 대한 이러한 중합체의 중량분율이다. 상기 식에서 Tg 값은 켈빈온도로서 측정된다.

[0039] 잉크 수용 코팅 조성물 뿐만 아니라 잉크 조성물은 다양한 임의적 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 임의적 첨가제는 1종 이상의 유량조절제, 광개시제, 착색제, 미끄럼 조절제, 요변성제, 소포제, 유량 또는 기타 유동성 조절제, 왁스, 오일, 중합체 물질, 결합제, 산화방지제, 광개시제 안정제, 열안정제, 분산제, 광택제, 살진균제, 살균제, 평활제, 불투명화제, 대전방지제, 분산제 등을 포함한다. 그러나 놀랍게도, 본원에서 기술된 조성물은 충전제를 실질적으로 함유하지 않으면서도, 잘 균형잡힌 잉크 흡수성과 색 농도를 나타낸다.

[0040] 이미지화된 기재의 내구성, 특히 일광에 노출된 옥외 환경에서의 내구성을 향상시키기 위해서, 다양한 시판 안정제를 임의적으로 잉크 수용 조성물에 첨가할 수 있다. 이러한 안정제는 열안정제, 자외선광 안정제 및 자유-라디칼 소거제로 분류될 수 있다.

[0041] 자외선광 안정제는 총 잉크 수용 조성물 또는 잉크의 약 0.1 내지 약 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 벤조페논계 자외선 흡수제가 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)에서 "유비놀(Uvinol) 400"이라는 상표명; 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)에서 "사이아소르브(Cyasorb) UV1164"라는 상표명; 및 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)에서 "티누빈(Tinuvin) 900", "티누빈 123" 및 "티누빈 1130"이라는 상표명으로서 시판된다.

[0042] 자유-라디칼 소거제도 총 잉크 수용 조성물의 약 0.05 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 자유-라디칼 소거제의 비제한적 예는 장애 아민 광안정제(HALS) 화합물, 히드록실아민, 입체장애 페놀 등을 포함한다.

[0043] HALS 화합물은 시바 스페셜티 케미칼즈에서 "티누빈 292"이라는 상표명, 및 사이텍 인더스트리즈에서 "사이아소

르브 UV-24"라는 상표명으로서 시판된다.

- [0044] 일반적으로, 잉크 수용 조성물은 전형적으로, 특히 물체의 전 표면에 도포될 경우에는, 착색제를 함유하지 않는다. 그러나, 코팅은 착색제를 함유할 수도 있으며, 이러한 유색 잉크 수용층은 유색층으로서 사용되기에 적합하다. 한편으로는, 잉크 수용 표면의 크기 및 형태가 이미지와 실질적으로 동일한 경우에는, 무색 잉크 수용 코팅을 단지 이미지 밑에 직접 도포하면 된다.
- [0045] 역반사 시트의 경우, 잉크 수용층 뿐만 아니라 잉크 조성물(카본 블랙, 이산화티탄 또는 유기 흑색 염료와 같은 불투명 착색제를 함유하는 잉크 조성물을 제외함)은 전형적으로, "역반사 시트의 역반사계수를 측정하기 위한 ASTM 810 표준 시험 방법(ASTM 810 Standard Test Method for Coefficient of Retroreflection of Retroreflective Sheeting)"에 따라 측정시, 투명하다. 즉, 잉크 조성물이 역반사 기재 상에 코팅된 경우, 이러한 필름의 표면에 부딪친 가시광은 역반사 시트 성분을 통해 투과한다. 이러한 성질 때문에, 그러한 제품은 옥외 표지판 용도, 특히 교통표지판에서 특히 유용하게 된다. 추가로, 건조 및/또는 경화된 잉크 수용 조성물은 실질적으로 비-점착성이어서, 인쇄된 이미지는 오물의 축적 등에 대해 내성을 갖는다.
- [0046] 염료는 일반적으로, 잉크 수용 조성물의 기본 중합체에 대한 용해도를 기준으로 선택된다. 적합한 염료는 안트라퀴논 염료, 예를 들면 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션 코팅즈 앤드 컬러러츠 디비전 (Bayer Corp., Coatings and Colorants Division)에서 "마크롤렉스 레드(Macrolex Red) GN" 및 "마크롤렉스 그린(Green) 5B"라는 상표명으로서 시판되는 것; 독일 루트비히스펜 소재의 바스프 악티엔게젤샤프트(BASF Akt.)에서 "써모플라스트 레드(Thermoplast Red) 334" 및 "써모플라스트 블루(Blue) 684"라는 상표명으로서 시판되는 것; 피라졸론 염료, 예를 들면 바스프 악티엔게젤샤프트에서 "써모플라스트 옐로우(Yellow) 104"라는 상표명으로서 시판되는 것; 및 페리논 염료, 예를 들면 바이엘 코포레이션에서 "마크롤렉스 오렌지(Orange) 3G"라는 상표명으로서 시판되는 것을 포함한다.
- [0047] 본 발명의 방법에서는, 전술된 잉크 수용 코팅에서 유래된 잉크 수용 표면층을 포함하는 기재가 제공된다. 기재의 잉크 수용층은 비-수성, 바람직하게는 용매계 또는 방사선 경화성 피에조 잉크젯 잉크로써 이미지화된다.
- [0048] "피에조 잉크"란 인쇄헤드 작동 온도에서 약 3 내지 약 30 센티포이즈의 점도를 갖는 잉크를 말한다. 이러한 잉크는, 원하는 잉크-분사 온도(전형적으로는 상온 내지 약 65 °C 이하)에서, 바람직하게는 약 25 센티포이즈 미만, 더욱 바람직하게는 약 20 센티포이즈 미만의 점도를 갖는다.
- [0049] 피에조 잉크젯 조성물은 전형적으로 결합제, 가소제, 유기 용매, 안료 입자 및 임의적 첨가제, 예를 들면 계면활성제(예를 들면 불소화합물), 소포제(예를 들면 실리카 및 실리콘유), 안정제 등을 포함한다. 피에조 잉크젯 조성물은 특징적으로 중간 내지 낮은 표면장력을 갖는다. 바람직한 배합물은 인쇄헤드 작동 온도에서 약 20 내지 약 50 mN/m, 더욱 바람직하게는 약 22 내지 약 40 mN/m의 표면장력을 갖는다. 또한, 피에조 잉크 조성물은 전형적으로 뉴턴역학적 또는 실질적 뉴턴역학적 점도 특성을 갖는다. 뉴턴역학적 유체는 전단 속도와 적어도 실질적으로 상관없는 점도를 갖는다. 본원에서, 유체가 0.95 이상의 멱함수(power law) 지수를 갖는다면, 유체의 점도는 전단 속도와 실질적으로 상관없이, 적어도 실질적으로 뉴턴역학적인 것으로 간주된다. 유체의 멱함수 지수는 다음과 같이 표현된다.
- [0050] 
$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$$
- [0051] 여기서,  $\eta$ 는 전단 점도이고,  $\dot{\gamma}$ 는 전단 속도( $s^{-1}$ )이고,  $m$ 은 상수이고,  $n$ 은 멱함수 지수이다. 멱함수 지수에 대한 이론은 추가로 문헌[C.W.Macosko, Rheology: Principles, Measurements, and Applications, ISBN #1-56081-579-5, p.85]에 기술되어 있다.
- [0052] 본 발명의 방법 및 제품에서 사용되는 피에조 잉크는 비-수성인데, 이는 잉크가 실질적으로 물을 함유하지 않음을 의미한다. 비-수성 용매계 잉크의 경우, 피에조 잉크 조성물의 용매는 용매 단독 또는 용매의 블렌드일 수 있다. 적합한 용매는 알콜, 예를 들면 이소프로필 알콜(IPA) 또는 에탄올; 케톤, 예를 들면 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 디이소부틸 케톤(DIBK); 시클로헥사논 또는 아세톤; 방향족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔; 이소포론; 부티로락톤; N-메틸피롤리돈; 테트라히드로푸란; 에스테르, 예를 들면 락테이트, 아세테이트, 예를 들면 쓰리엠(3M)에서 "쓰리엠 스카치컬 씨너(3M Scotchcal Thinner) CGS10("CGS10")"이라는 상표명으로서 시판되는 것과 같은 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 쓰리엠에서 "쓰리엠 스카치컬 씨너 CGS50("CGS50")"이라는 상표명으로서 시판되는 것과 같은 2-부톡시에틸 아세테이트, 쓰리엠에서 "쓰리엠 스카치

컬 씨너 CGS30("CGS30")이라는 상표명으로서 시판되는 것과 같은 에틸-3-에톡시 프로피오네이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트(DE 아세테이트), 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트(EB 아세테이트), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(DPMA), 이소-알킬 에스테르, 예를 들면 이소헥실 아세테이트, 이소헵틸 아세테이트, 이소옥틸 아세테이트, 이소노닐 아세테이트, 이소데실 아세테이트, 이소도데실 아세테이트, 이소트리데실 아세테이트 또는 기타 이소-알킬 에스테르; 및 그의 조합 등을 포함한다.

[0053] 일반적으로, 유기 용매는 보다 쉽게 건조되는 경향이 있으므로, 피에조 잉크 조성물에 바람직한 용매이다. 본원에서 "유기 용매"란  $7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  초과 용해도 변수를 갖는 액체를 말한다. 추가로, 유기 용매는 전형적으로 250°C 미만의 비등점, 및 200°F(93°C)에서 5mmHg 초과 증기압을 갖는다. 높은 휘발성의 용매, 예를 들면 MEK 및 아세톤은 전형적으로 사용되지 않는데, 왜냐하면 이러한 용매는 너무 빨리 건조되어 인쇄헤드에서의 노즐 막힘을 초래하기 때문이다. 추가로, 높은 극성의 용매, 예를 들면 저분자량 알콜 및 글리콜은 적당한 잉크 흡수성을 제공하기에는 너무 높은 용해도 변수를 갖는 경향이 있다.

[0054] 방사선 경화성 잉크 조성물은 1종 이상의 방사선 경화성 단량체, 올리고머, 거대단량체, 중합체 또는 이러한 성분들의 다양한 혼합물을 포함한다. "방사선 경화성"이란, 적합한 경화 에너지원에 노출되면 반응(예를 들면 가교)하는, 주쇄에 직접적 또는 간접적으로 매달려 있는 작용기를 말한다. 적합한 방사선 가교성 기는 에폭시기, (메트)아크릴레이트기, 올레핀성 탄소-탄소 이중결합, 알릴옥시기, 알파-메틸 스티렌기, (메트)아크릴아미드기, 시아네이트 에스테르기, 비닐 에테르기, 그의 조합 등을 포함한다. 자유-라디칼 중합성 기가 전형적으로 바람직하다. 이 중에서, (메트)아크릴 잔기가 가장 바람직하다. "(메트)아크릴"이란, 본원에서는, 아크릴 및/또는 메타크릴을 포함한다.

[0055] 방사선-경화성 작용기의 가교를 달성하는데 사용되는 에너지원은 화학선(예를 들면 스펙트럼의 자외선 또는 가시광선 영역 내의 파장을 갖는 방사선), 가속화 입자(예를 들면 전자빔(EB) 방사선), 열(예를 들면 열 또는 적외선 방사선) 등일 수 있으며, 자외선 및 전자빔이 바람직하다. 적합한 화학선원은 수은 램프, 제논 램프, 탄소 아크 램프, 텅스텐 필라멘트 램프, 레이저, 전자빔 에너지, 일광 등을 포함한다.

[0056] 방사선 경화성 성분은 방사선 경화성 잔기의 관점에서 1관능성, 2관능성, 3관능성, 4관능성 또는 달리 다관능성일 수 있다. 올리고머, 거대단량체 및 중합체는 직쇄형, 분지형 및/또는 고리형일 수 있고, 분지된 물질은 필적할만한 분자량을 갖는 직쇄형 대응물보다 더 낮은 점도를 갖는 경향이 있다.

[0057] 바람직한 방사선 경화성 잉크 조성물은 방사선 경화성 반응성 희석제, 1종 이상의 올리고머, 거대단량체 및 중합체, 및 1종 이상의 임의적 보조제를 포함한다. 옥외 용도에서, 폴리우레탄 및 아크릴-함유 단량체, 거대단량체, 올리고머 및 중합체가 바람직하다. 보다 높은 분자량을 갖는 화학종은 반응성 희석제에 쉽게 용해되는 경향이 있다.

[0058] 시판 (메트)아크릴레이트화 우레탄 및 폴리에스테르의 예는 미국 뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션(Henkel Corp.)에서 "포토머(Photomer)"라는 상표명으로서 시판되는 것; 미국 조지아주 스미르나 소재의 유시비 라드큐어 인코포레이티드(UCB Radcure Inc.)에서 "에베크릴(Ebecryl)"이라는 상표명으로서 시판되는 것; 미국 펜실바니아주 엑스톤 소재의 사르트머 캄파니(Sartomer Co.)에서 "사르트머(Sartomer) CN"이라는 상표명으로서 시판되는 것; 미국 뉴저지주 뉴 브론스윅 소재의 악크로스 케미칼즈(Akcross Chemicals)에서 "악틸란(Actilane)"이라는 상표명으로서 시판되는 것; 및 미국 일리노이주 시카고 소재의 모르톤 인터내셔널(Morton International)에서 "유비탄(Uvithane)"이라는 상표명으로서 시판되는 것을 포함한다.

[0059] 1종 이상의 성분이 방사선 경화성인 경우, 방사선 경화성 잉크는 비-방사선 경화성 성분도 포함할 수 있다. 예를 들면 중합체, 예를 들면 폴리우레탄, 아크릴 물질, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 에폭시드, 폴리스티렌 뿐만 아니라, 치환된 폴리스티렌-함유 물질, 실리콘-함유 물질, 불소화 물질, 그의 조합 등이 반응성 희석제(예를 들면 단량체)와 배합될 수 있다.

[0060] 본 발명에 사용되기에 적합한 피에조 잉크는, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 캄파니(3M Company)("3M")에서 "쓰리엠 스카치퀵 3700 시리즈 잉크", "쓰리엠 스카치퀵 1600 시리즈 잉크" 및 "쓰리엠 스카치퀵 6700 시리즈 잉크"라는 상표명으로서 시판되는 잉크 조성물; 및 미국 뉴햄프셔주 메레디스 소재의 울트라뷰 잉크웨어 오브 뷰텍(Ultraview Inkware of VUTEk)에서 "울트라뷰(Ultra Vu)"라는 상표명으로서 시판되는 잉크 조성물을 포함한다. 바람직한 피에조 잉크 조성물은 미국특허 제 6,113,679 호(Adkins)에 기술되어 있다. 방사선 경화성 잉크는 쓰리엠에서 "쓰리엠 스카치퀵 5000UV 시리즈 잉크"라는 상표명으로서 시판되고, 미국 뉴저지주 포리 소재의 선젯 오브 선 케미칼즈(SunJet of Sun Chemicals)에서 "크리스탈유에프엑스 시리즈

(CrystalUX Series)"라는 상표명으로서 시판된다.

- [0061] 본 발명의 제품은 잉크 수용층을 포함하는 기재 및 이 잉크 수용층 상에 잉크-분사된 이미지를 포함한다. 본원에서 "잉크-분사된 이미지" 및 "잉크젯 인쇄된 이미지"란 둘 다, 비-수성의, 용매계 또는 방사선 경화성 피에조 잉크 조성물을 사용하는 잉크젯 인쇄 방법으로 제조된 이미지를 말한다. 이미지는 단색, 다색 또는 가시광선 스펙트럼에서 비-가시적인, 문자, 그래픽, 코드(예를 들면 바코드) 등일 수 있다.
- [0062] 이러한 제품은, 표면의 적어도 일부가 잉크 수용 표면층을 형성하는 잉크 수용 조성물을 포함하는 기재를 포함한다. 제조를 쉽게 하기 위해서, 기재의 전 표면이 잉크 수용 조성물을 포함할 수 있다. 비-수성의 용매계 또는 방사선 경화성 잉크를 잉크 수용층에 도포(예를 들면 잉크젯 인쇄)하고 건조시킨다. 가장 간단한 구조에서는, 잉크 수용 코팅을 기재 상에 직접 도포한다. 추가의 코팅을 사용하는 다른 실시양태에서는, 잉크 수용층을 기재와 제품의 관찰 표면(viewing surface) 사이에 배치한다. 예를 들면, 제품은 이미지화 잉크 수용층 상에 위치한 추가적인 상부 코팅 또는 상부 필름을 포함할 수 있다. 한편으로는, 잉크 수용 코팅을 상부 필름에 도포할 수 있다. 따라서 코팅된 표면은 역으로 이미지화될 수 있고 제 2 기재에 결합될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 잉크 수용층, 잉크 조성물 뿐만 아니라 전체 제품은 우수한 내후성을 나타내고 옥외 사용시 내구성이다. 바람직하게는, 잉크 수용 조성물은, 추가의 보호층이 필요없을 정도로 충분히 내구성이다.
- [0063] 잉크 수용층의 두께는 바람직하게는 약 0.2 마이크로 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.5 마이크로 이상, 가장 바람직하게는 약 1 마이크로 이상이다. 필요에 따라 소량의 잉크 수용 코팅을 사용하는 것이 전형적으로 바람직하며, 두께는 바람직하게는 약 25 마이크로 미만, 더욱 바람직하게는 약 10 마이크로 미만, 가장 바람직하게는 약 5 마이크로 미만이다. 너무 얇은 잉크 수용층 두께에서는, 잉크 수용층에 의한 개선이 최소화된다.
- [0064] 제품 또는 기재(예를 들면 필름, 시트)는 2개의 주표면을 갖는다. 본원에서 "관찰 표면"이라고 칭해지는 제 1 표면은 잉크 수용 조성물 및 이미지(예를 들면 잉크-분사된 이미지)를 포함한다. 제품의 반대편 표면은 "제 2 관찰 표면"을 형성하는 인쇄된 이미지를 포함할 수도 있다. 이러한 실시양태에서, 제 2 관찰 표면은 잉크 수용 조성물 및 이미지를 포함할 수도 있다. 한편으로는, 그러나 가장 통상적으로는, 반대편 표면은 전형적으로 릴리스 라이너에 의해 보호된 감압성 접착제를 포함하는 비-관찰 표면이다. 릴리스 라이너는 나중에 제거되며, 이미지화 기재(예를 들면 시트, 필름)는 표지판, 게시판, 자동차, 트럭, 비행기, 건물, 차양, 창, 바닥 등과 같은 목표 표면에 부착된다.
- [0065] 잉크 수용 조성물은 다양한 기재에 사용되기에 적합하다. 잉크 수용 조성물은 종이와 같은 기재에도 도포될 수 있지만, 종이는 전형적으로 비에 노출시 열화되므로, 옥외 용도에 사용되기에 충분히 내구성이 아니다. 마찬가지로, 잉크 수용 조성물은 낮은 연화점, 예를 들면 약 100°F(38°C) 미만의 연화점을 갖는 기재 또는 기재층에도 도포될 수도 있다. 그러나, 이러한 구조도 낮은 내구성을 나타낸다. 따라서, 기재는 전형적으로 약 120°F(49°C) 초과, 바람직하게는 약 140°F(60°C) 초과, 더욱 바람직하게는 약 160°F(71°C) 초과, 더욱 더 바람직하게는 약 180°F(82°C) 초과, 가장 바람직하게는 약 200°F(93°C) 초과,의 연화점을 갖는다. 전형적으로 기재로서 사용되기에 적합하지 않은 기타 물질은 물의 존재하에서 부식(예를 들면 산화) 또는 용해되는 물질, 예를 들면 다양한 금속, 금속 산화물 및 염을 포함한다.
- [0066] 본 발명의 제품에서 기재로서 사용되기에 적합한 물질은 다양한 시트, 바람직하게는 열가소성 또는 열경화성 중합체 물질로 이루어진 시트, 예를 들면 필름을 포함한다. 추가로 잉크 수용 조성물은 특히 낮은 표면에너지 기재에 사용되기에 유리하다. "낮은 표면에너지"란 약 50 dynes/cm(= 50 밀리뉴턴/미터) 미만의 표면장력을 갖는 물질을 말한다. 중합체 기재는 전형적으로 무공질이다. 그러나, 전술된 바와 같이 기재가 물 및 극한 온도에 노출시 열화되거나 충분되지 않는 한, 미공질 물질, 다공질 물질 뿐만 아니라, 실리카 및/또는 초흡수성 중합체와 같은 수-흡수성 입자를 추가로 포함하는 물질도 사용될 수 있다. 기타 적합한 기재는 직물 및 부직포, 특히 폴리에스테르, 나일론 및 폴리올레핀과 같은 합성 섬유로 이루어진 것을 포함한다.
- [0067] 본 발명에 사용되는 기재 뿐만 아니라 이미지화된 제품(예를 들면 시트, 필름, 중합체 물질)은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 추가로, 기재 및 이미지화된 제품은 무색일 수 있고, 단색이거나 색 패턴을 포함할 수 있다. 추가로, 기재 및 이미지화 제품(예를 들면 필름)은 투과성, 반사성 또는 역반사성일 수 있다.
- [0068] 본 발명에서 기재로서 사용되는 중합체 물질(예를 들면 시트, 필름)의 대표적인 예는 단층 및 다층 구조의 아크릴-함유 필름(예를 들면 폴리(메틸) 메타크릴레이트[PMMA]), 폴리(비닐 클로라이드)-함유 필름, (예를 들면 강화 비닐, 비닐/아크릴 블렌드), 폴리(비닐 플루오라이드)-함유 필름, 우레탄-함유 필름, 멜라민-함유 필름, 폴

리비닐 부티랄-함유 필름, 폴리올레핀-함유 필름, 폴리에스테르-함유 필름(예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리카르보네이트-함유 필름을 포함한다. 추가로, 기재는 이러한 중합체의 공중합체를 포함할 수 있다. 본 발명에서 기재로서 사용되는 기타 특수한 필름은 미국특허 제 5,721,086 호(Emslander 등)에 개시된 바와 같이, 산- 또는 산/아크릴레이트 개질 에틸렌 비닐 아세테이트 수지를 포함하는 이미지 수용층을 갖는 다층 필름을 포함한다. 이미지 수용층은 2종 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는데, 이 때 한 단량체 단위는 치환된 알켄(이 때 각 분자는 0 내지 약 8 개의 탄소 원자를 포함함)을 포함하고, 또다른 단량체 단위는 비-3차 알킬 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르(이 때 알킬기는 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 함유하고, 알킬쇄 내에 헤테로원자를 포함할 수 있고, 알콜은 본질적으로 선형, 분지형 또는 고리형일 수 있음)를 포함한다. 증가된 내인열성을 갖는 바람직한 필름은 미국특허 제 5,591,530 호 및 제 5,422,189 호에 기술된 것과 같은 다층 폴리에스테르/코폴리에스테르 필름을 포함한다.

[0069] 중합체 물질 및 기재 두께의 선택에 따라서, 기재(예를 들면 시트, 필름)는 강성 또는 가요성일 수 있다. 바람직한 잉크 수용 조성물 및 잉크 조성물은 바람직하게는 적어도 기재만큼은 가요성이다. "가요성"이란, 50 마이크론의 두께를 갖는 이미지화 잉크 수용층이 25℃에서 어떠한 가시적 균열을 나타내지 않고서 구부러질 수 있는 물성을 말한다.

[0070] 시판 필름은 표지판 및 광고용 그래픽 용도에 전형적으로 사용되는 여러 필름을 포함하며, 예를 들면 쓰리엠에서 "파나플렉스(Panaflex)", "노매드(Nomad)", "스카치컬", "스카치라이트(Scotchlite)", "콘트롤탁(Controltac)" 및 "콘트롤탁 플러스(Controltac Plus)"라는 상표명으로서 시판되는 것이다.

[0071] 임의의 적합한 기술을 사용하여, 원하는 성분들을 함께 혼합함으로써, 잉크 수용 조성물을 제조한다. 예를 들면, 1단계 방법에서는, 모든 성분들을 합하고, 블렌딩하고, 교반하고, 분쇄하거나, 달리 혼합하여 균질한 조성물을 형성한다. 또다른 변형양태에서는, 몇몇 성분들을 첫번째 단계에서 함께 블렌딩할 수 있다. 이어서, 하나 이상의 추가의 단계에서, 존재한다면, 나머지 성분들 및 1종 이상의 첨가제를 블렌딩, 분쇄 또는 기타 혼합 기술을 통해 조성물에 혼합시킬 수 있다.

[0072] 본 발명의 제품의 제조 공정 동안에, 잉크 수용 조성물을 기재 표면에 도포한다. 스크린 인쇄, 분무, 잉크-분사, 압출-다이 코팅, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄, 그라비아 코팅, 나이프 코팅, 솔질, 커튼 코팅, 와이어가 감긴 봉을 사용한 코팅(wire-wound rod coating), 바 코팅 등을 포함하는 임의의 적합한 코팅 기술을 사용하여, 잉크 수용 코팅을 도포할 수 있다. 잉크 수용 조성물을 전형적으로는 기재에 직접 도포한다. 한편으로는, 잉크 수용 조성물을 릴리스 라이너 상에 코팅하고 기재에 전사 코팅할 수 있다.

[0073] 잉크 수용 조성물을 코팅한 후에는, 이것을 건조시킨다. 코팅된 기재를 바람직하게는 실온에서 24 시간 이상 동안 건조시킨다. 한편으로는, 코팅된 기재를, 약 40 내지 약 70 ℃로 가열된 오븐에서 약 5 내지 약 20 분 동안 건조시킨 후, 실온에서 약 1 내지 3 시간 동안 건조시킨다. 장벽층(barrier layer)을 사용하는 실시양태에서는, 건조 시간을 최소로 하기 위해서 최소 두께의 잉크 수용 코팅을 사용하는 것이 바람직하다.

[0074] 이미지화된 중합체 시트는 완성품 또는 중간물이고, 표지판 및 광고용 그래픽 필름을 포함하는 다양한 제품에 유용하다. 표지판은 교통표지판과 같은 다양한 역반사 시트 제품 뿐만 아니라, 후면조명간판과 같은 비-역반사 표지판을 포함한다.

[0075] 본 제품은 교통표지판, 롤-업(roll-up) 표지판, 깃발, 현수막 및 기타 제품, 예를 들면 기타 교통 경고물, 예를 들면 롤-업 시트, 원뿔형 표지 포장 시트, 풋말 포장 시트, 배럴 포장 시트, 자동차번호판 시트, 통행차단물 시트 및 표지판 시트; 차량 표시 및 구획화 차량 표시; 노면 표시 테이프 및 시트; 뿐만 아니라 역반사 테이프로서 사용하기에 적합하다. 이 제품은 의류, 건설현장의 조끼, 구명복, 우의, 로고, 패치, 광고물, 수하물, 서류가방, 책가방, 배낭, 래프트, 지팡이, 우산, 동물용 목띠, 트럭 표시, 트레일러 커버 및 커튼 등을 포함하는 다양한 역반사 안전장치에도 유용하다.

[0076] 광고용 그래픽 필름은 다양한 광고, 홍보물 및 기업 로고가 이미지화된 필름을 포함한다. 필름은 전형적으로, 자동차, 트럭, 비행기, 계시판, 건물, 차양, 창, 바닥 등과 같은 목표 표면에 부착될 수 있도록, 비-관찰 표면 상에 감압성 접착제를 포함한다. 한편으로는, 접착제를 갖지 않는 이미지화 필름은, 예를 들면 전시를 위해 건물에 기계적으로 부착될 수 있는 현수막 등에 적합하다. 임의의 접착제 및/또는 라이너를 갖는 필름의 두께는, 약 5mil(0.127mm) 내지 인쇄기(예를 들면 잉크젯 인쇄기)에 의해 수용될 수 있는 정도의 두께이다.

[0077] 잉크 수용층은 인쇄된 이미지에 대해, ASTM D 3359-95A에 따라 측정시, 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상의 부착성을 나타낼 정도로, 부착성이 우수하다. 바람직한 잉크 수용 조성물은 기재에 대해 충분한 부착성을 나타낸

다. 기재에 대한 부착성을 동일한 방식으로 평가할 수 있다. 기재에 대해 부착성이 낮은 경우, 단지 잉크 뿐만 아니라, 잉크와 잉크 수용층 둘 다가 기재로부터 제거된다. 잉크 수용 조성물이 우수한 잉크 부착성과 더불어 우수한 기재 부착성을 나타내는 실시양태에서는, 추가의 결합층(예를 들면 접합층(tie layer), 접촉제층)이 필요하지 않다.

[0078] 본원에서 기술된 잉크-분사된 제품은 바람직하게는 "옥외 사용시 내구성"인데, 이는 제품이 극한 온도, 및 이슬 내지 폭풍우의 범위인 수분에의 노출을 견디고 일광 자외선 하에서 변색되지 않고 안정한 것을 말한다. 내구성의 한도는 제품이 노출되기 쉬운 조건에 따라 달라지므로 다양할 수 있다. 그러나 최소한, 본 발명의 제품은, 상온(25°C)의 물에 24 시간 동안 침지된 경우나, 약 -40 내지 약 140 °F(60°C)의 (습윤 또는 건조) 환경에 노출되는 경우에, 층분리되거나 열화되지 않는다.

[0079] 광고용 그래픽 필름의 내구성을 표준 시험, 예를 들면 ASTM D3424-98인 "인쇄물의 내광성 및 내후성의 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Evaluating the Lightfastness and Weatherability of Printed Matter)", 및 ASTM D2244-93(2000)인 "기계로 측정된 색차표로부터 색차를 계산하기 위한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates)"에 따라 평가할 수 있다. 본 발명의 광고용 그래픽 필름은 바람직하게는 제품의 수명 동안 20% 미만의 변동을 나타낸다. 광고용 그래픽 필름은 전형적으로 필름의 최종 용도에 따라 1년, 3년, 5년 또는 9년의 수명을 갖는다.

[0080] 교통표지판의 경우, 본 발명의 제품은 바람직하게는, 제품이 1년 이상, 바람직하게는 3년 이상 동안 기후를 견딜 수 있도록 충분히 내구성이다. 이를, 여러 유형의 역반사 시트에 대한 가속화 옥외 기후 시험의 초기 및 그 이후에서, 용도에 따르는 최소 성능 요건을 기술하는, ASTM D4956-99인 "교통표지판용 역반사 시트의 표준 사양(Standard Specification of Retroreflective Sheeting for Traffic Control)"으로 결정할 수 있다. 초기에는, 반사 기재는 최소 역반사계수를 충족하거나 넘어서었다. I형 백색 시트("공업용")의 경우, 최소 역반사계수는 0.2°의 관찰각 및 -4°의 입사각에서 70 cd/fc/ft<sup>2</sup>인 반면, III형 백색 시트("고강도")의 경우, 최소 역반사계수는 0.2°의 관찰각 및 -4°의 입사각에서 250 cd/fc/ft<sup>2</sup>이다. 추가로, 수축, 가요성 부착성, 내충격성 및 광택에 대한 최소 사양은 바람직하게는 충족된다. 12, 24 또는 36 개월 동안의 가속화 옥외 기후 시험 후, 시트의 유형 및 용도에 따라서, 역반사 시트는 바람직하게는 알아차릴만한 균열, 벗겨짐, 구멍 뚫림, 기포 형성, 가장자리 들뜸 또는 말림, 또는 특정 시험 기간 후 0.8mm 초과 수축 또는 팽창을 나타내지 않는다. 추가로, 기후에 노출된 역반사 제품은 바람직하게는 적어도 최소 역반사계수를 나타내고 변색되지 않는다. 예를 들면, 사양을 충족시키기 위해, 영구적 표지 용도를 위한 I형 "공업용" 역반사 시트는 옥외 기후에 노출된 지 24 개월 후에도 초기 최소 역반사계수의 50% 이상을 유지하며, 영구적 표지 용도를 위한 III형 "고강도" 역반사 시트는 옥외 기후에 노출된 지 36 개월 후에 초기 최소 역반사계수의 80% 이상을 유지한다. 옥외 기후 노출의 초기 및 그 이후 둘 다의 경우에서, 역반사계수는, 이미지화 역반사 기재의 관점에서, 전형적으로 약 50% 더 낮다.

[0081] 본 발명의 목적 및 이점을 다음의 실시예를 통해 추가로 예시하지만, 이 실시예에서 언급된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건 및 세부사항이 본 발명을 과도하게 제한해서는 안 된다. 달리 언급이 없는 한, 실시예에서 모든 부, % 및 비율은 중량 기준이다.

**실시예**

[0082] 다음과 같은 실시예 1 내지 4 및 6은, 폴리우레탄 중합체와 아크릴 수지의 블렌드를 포함하는 코팅 조성물 및 잉크 수용층을 포함한다. 실시예 1 내지 3 및 6에서, 코팅된 중합체 시트는 용매계 잉크로 잉크젯 인쇄되는 반면, 실시예 4에서는 방사선 경화성 잉크가 사용된다. 실시예 5 및 7 내지 9는 우레탄 아크릴 공중합체를 포함하는 코팅 조성물을 예시한다. 실시예 5 및 8에서 기본 중합체는 우레탄 아크릴 공중합체로만 이루어지고, 실시예 7에서는 우레탄 아크릴 공중합체는 아크릴 중합체와 블렌딩되며, 실시예 9에서는 우레탄 아크릴 공중합체는 폴리우레탄 중합체와 블렌딩된다. 실시예 10은 폴리우레탄의 블렌드를 포함하는 잉크젯 수용 코팅을 예시한다.

[0083] 실시예 1

[0084] 분산액 혼합물을 제조하기 위해, 물(54g)을 이소프로필 알콜(30g)에 첨가하고 혼합하였다. 이어서 네오레즈 R-960 수성 폴리우레탄 분산액(10g)과 네오크릴 A-612 수성 아크릴 중합체 분산액(5g)을 물/알콜 혼합물에 첨가하면서 교반하여, 분산액 혼합물을 얻었다.

[0085] 이어서 N-메틸피롤리돈(1.0g), 티누빈 1130(0.05g), 티누빈 292(0.05g) 및 유비텍스(UVITEX) OB(0.005g)를 용해시킴으로써 용액을 만들었다.

[0086] 이어서 이 용액을 분산액 혼합물에 첨가하면서 교반하여, 코팅 혼합물을 얻었다. 코팅 혼합물의 최종 조성이 표 2에 명시되어 있다.

표 2

물질	물질의 유형	제조사	배합물 중 중량	% 고형분 함량
네오레즈 R-960	수성 폴리우레탄 분산액	미국 메사추세츠주 윌밍톤 소재의 아베시아 인코포레이티드 (Avecia Inc.)	10	64.5
네오크릴 A-612	수성 아크릴 유액		5	32.4
탈이온수	희석제		54	0
이소프로필 알콜	용매		30	0
N-메틸피롤리돈	공용매		1	0
티누빈 1130	HALS(장애 아민 광안정제)	미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈	0.05	1
티누빈 292	자외선광 흡수제		0.05	1
유비텍스 OB	형광제		0.005	0.1
자마(XAMA) 7	3관능성 아지리딘 가교제	미국 뉴저지주 소머빌 소재의 헥스트 셀라니즈 코포레이션 (Hoechst Celanese Corp.)	0.025	0.5

[0088] 27.4 마이크론(1mil)의 습윤 코팅 두께를 제공하도록 설계된, 와이어가 감긴 봉인 마이어 로드 12호(Mayer Rod #12)(미국 뉴욕주 웨스터 소재의 알디 스페셜티즈 인코포레이티드(RD Specialties, Inc.)에서 시판되는, 크기가 12인 실험실용 코팅봉)를 사용하여, 쓰리엠에서 "콘트롤택 플러스 그래픽 필름 180-10"이라는 상표명으로서 시판되는 비닐 필름 상에 코팅 혼합물을 코팅하고, 95°C(203°F)에서 2분 동안 건조시켰다.

[0089] 쓰리엠에서 "쓰리엠 피에조 잉크젯 잉크 시리즈 6700"이라는 상표명으로서 시판되는 용매계 잉크젯 잉크가 장착된, 미국 미네소타주 이간 소재의 오세 와이드 포맷 프린팅 시스템즈(Oce Wide Format Printing Systems)에서 "오세 아리조나 30 피에조 잉크젯 프린터(Oce Arizona 30 Piezo Ink Jet Printer)"라는 상표명으로서 시판되는 잉크젯 인쇄기를 사용하여, 200% 단색 녹색 시험 패턴(100% 남색 및 100% 황색) 뿐만 아니라 0 내지 400 %의 도포율을 갖는 영역을 함유하는 6-색 시험 패턴 이미지를, 코팅된 비닐 필름에 인쇄하였다.

[0090] 샘플을 시각적으로 관찰하여, 이것이 우수한 이미지 품질을 나타내고, 색 번짐 및 반점(mottle) 결함을 나타내지 않는다는 것을 알았다.

[0091] 실시예 2

[0092] "네오레즈 R-960" 대신에 "네오레즈 R-966"을 사용한다는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 샘플을 시각적으로 관찰하여, 이것이 우수한 이미지 품질을 나타내고, 색 번짐 및 반점 결함을 나타내지 않는다는 것을 알았다.

[0093] 실시예 3

[0094] "네오레즈 R-960" 대 "네오크릴 A-612"의 비율이 2/1이 아니라 55/45라는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 샘플을 시각적으로 관찰하여, 이것이 우수한 이미지 품질을 나타내고, 색 번짐 및 반점 결함을 나타내지 않는다는 것을 알았다.

[0095] 실시예 4

[0096] 실시예 1의 코팅 조성물을 실시예 1에 기술된 바와 같은 비닐 필름 상에 코팅하였다. WO 02/085638에 기술된 바와 같이, 실온에서 X-Y 방향 이송 장치가 장착된 자르 젯(Xaar Jet) XJ128-200 인쇄헤드를 사용하여, 방사선 경화성 잉크를 잉크 조성물 2와 함께 잉크젯 인쇄하였다. 미국 메릴랜드주 개터스버그 소재의 퓨전 시스템즈 인코포레이티드(Fusion Systems, Inc.)에서 시판되는, 표시 전구(indicated bulb)가 장착된 퓨전 시스템즈 유

브이 프로세서(Fusion Systems UV Processor), 또는 미국 일리노이주 플레인필드 소재의 알피씨 인더스트리즈(RPC Industries)에서 시판되는, 30.5cm 중압 수은 전구 2개가 장착된, 알피씨 유브이 프로세서(RPC UV Processor)를 사용하여, 오프-라인 경화를 달성하였다. 잉크의 속성 부분 경화를 달성하는데도 사용되는 에포스 울트라큐어 100에스에스 플러스(EFOS ULTRACURE 100SS Plus) 램프를 사용하여, 인-라인 및 지연된 인-라인 경화를 수행하였다. 이 방법에서, 에포스 단위 램프에서 나오는 자외선("UV")광은 겔-충진된 가요성 연결부를 통해 인쇄헤드와 인접한 위치로 전달되었다. 이러한 구조에서, 인쇄와 경화 사이의 소요 시간은 1초의 몇분의 1이었다. 광 출력은 경화를 완결시키기에 충분하지 않았다. 따라서 퓨전 시스템즈 유브이 프로세서를 사용하여 오프-라인으로 경화를 완결시켰다.

[0097] 잉크 수용 코팅이 없는 상태에서 동일한 방사선 경화성 잉크를 동일한 방식으로 동일한 비닐 필름 상에 잉크젯 인쇄함으로써, 비교실시예를 만들었다. 3가지의 상이한 경화 조건을 사용하여 실시예 및 비교실시예를 평가하였다. 인-라인 경화란 인쇄된 잉크가 인쇄 후 1초 내에 경화됨을 말한다. 지연된 인-라인이란, 잉크의 유동이 허용되도록, 잉크가 약 2초의 지연 시간 후 경화됨을 말한다. 오프-라인 경화란, 잉크가 인쇄된 후 통상적으로 약 2분 후에, 인쇄된 이미지가 라인을 빠져나온 후 경화됨을 말한다. 지연된 인-라인 경화는 시판 자외선 잉크젯 인쇄기의 대표적인 경화 방법이다.

[0098] 평가 결과는 다음과 같다.

[0099]

기재	경화방법	자홍색 농도 (Dm)	도트 직경 (마이크론)	이미지 품질에 대한 설명
비교실시예-잉크 수용층을 갖지 않는 180-10	인-라인	0.793	120	완벽하게 원형인 도트, 약간의 응집 및 밴딩 현상
	지연된 인-라인	0.834	132	약간 원형인 도트, 밴딩 현상
	오프-라인	0.972	152	불규칙한 도트, 약간의 밴딩 현상, 심각한 반점 결함
실시예 1에 기술된 바와 같이 코팅된 180-10	인-라인	1.13	112	완벽하게 원형인 도트, 완전히 빈틈없이 채워짐, 탁월한 색 농도
	지연된 인-라인	1.19	201	완벽하게 원형인 도트, 위와 동일하나 광택이 증가
	오프-라인	1.32	340	매우 큰 원형인 도트, 도트 퍼짐이 너무 많음

[0100] 상기 결과는, 180-10 기재의 표면 상에 잉크 수용층을 제공하면 모든 경화 조건에서 이미지 품질이 개선되고 결함이 생기지 않는다는 것을 보여준다.

[0101] 실시예 5

[0102] 미국 메사추세츠주 윌밍톤 소재의 네오레진즈 인코포레이티드에서 "네오팍 R-9000"이라는 상표명으로서 시판되는 지방족 우레탄 아크릴 공중합체를, #14 메이어(Meyer) 붓을 사용하여, 난 야 코포레이션(Nan Ya Corporation)에서 "XL80B"라는 상표명으로서 시판되는 백색 배향 폴리프로필렌 필름 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 150°F에서 10분 동안 강제 공기 오븐에서 건조시켰다.

[0103] 건조된 코팅의 12"×12" 샘플을 전사 접착제에 라미네이팅시키고, 이 복합체를, 샘플을 인쇄기에 운반하는 운반체 필름의 역할을 하는 "180-10" 필름의 물에 라미네이팅시켰다. 쓰리엠에서 "쓰리엠 피에조 잉크젯 잉크 시리즈 6700"이라는 상표명으로서 시판되는 용매계 잉크젯 잉크가 장착된, 미국 미네소타주 이간 소재의 오세 와이드 포맷 프린팅 시스템즈에서 "오세 아리조나 180 피에조 잉크젯 프린터"라는 상표명으로서 시판되는 잉크젯 인쇄기를 사용하여, 200% 단색 녹색 시험 패턴(100% 남색 및 100% 황색) 뿐만 아니라 0 내지 400%의 도포율을 갖는 영역을 함유하는 6-색 시험 패턴 이미지를, 12"×12" 샘플을 함유하는 운반체 물에 인쇄하였다.

[0104] 그 결과의 이미지를 시각적으로 관찰하여, 이것이 매우 우수한 색 농도 및 모서리 선예도를 가짐을 알았다.

[0105] 실시예 6

[0106] 800g의 네오레즈 R-600과 200g의 네오크릴 A-612를 혼합함으로써, 네오레진즈에서 "네오레즈 R-600"이라는 상표명으로서 시판되는 지방족 우레탄 분산액 및 "네오크릴 A-612"로부터 80/20 용액을 제조하였다. 그 결과의 용액을 탈이온수와 IPA의 50/50 블렌드로써 50% 희석하였다. 그 결과의 용액의 소량 샘플(4 내지 5 g)을 채취하고, 샘플을 150°F 오븐에 밤새 넣어 두어 용매를 증발시킴으로써, 용액의 % 고형분 함량을 결정하였다. % 고형

분 함량은 16.4%인 것으로 측정되었다.

- [0107] 이어서, 유비텍스 OB 염료(즉 실시예 1의 염료)를 우선 마스터 배치로서 만들기 위해, 염료 1g을 m-피롤 99g에 블렌딩하였다. 염료를 m-피롤에 분산시킨 후에는, 1% 염료 용액 10g을 채취하고 이것을 IPA 90g과 블렌딩함으로써 0.1% 염료 용액을 제조하는 방식으로, 상기 용액을 1%의 고형분 함량에서 0.1%의 고형분 함량이 되게 추가로 희석하였다. 이 염료 용액을 0.01 중량%의 % 고형분 함량이 되게 폴리우레탄/아크릴 혼합물에 첨가하였다.
- [0108] 미국 일리노이주 샴버그 소재의 플라이언트 코퍼레이션(Pliant Corporation)에서 "XP-6427A"라는 상표명으로서 시판되는 필름 롤(너비 12 인치×500 야드)을 일본 나라 소재의 하리노 텍시드 캄파니 리미티드(Harino Tecseed Co. LTD)에 의해 제조된 히라노 코터(Hirano Coater) 모델 M-200L 상에, 코팅이 필름의 광택면에 도포될 수 있도록 적재하였다. XP-6427A 필름은 이산화티탄을 함유하는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 포함하는 코어층을 포함하고, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 표피층을 양쪽 면에 포함한다.
- [0109] 부피 인자가  $36.2 \times 10^9$  입방마이크론/in<sup>2</sup>인 롤링 밀 그라비아 실린더를 사용하여, 필름의 광택면을 R-600/A-612 블렌드로 역-그라비아 코팅하였다. 기기를 10mpm의 라인 속도로 설정하고, 건조 오븐을 85℃로 설정하였다. 그라비아 속도를 8mpm의 속도로 설정하였다. 따라서 그라비아 롤비는 10:8이어서, 두께가 약 8 마이크론인 잉크 수용층을 제공하였다.
- [0110] 실시예 7
- [0111] 실시예 6과 유사한 공정을 사용하여, 네오레진즈에서 "네오팍 R-9000"이라는 상표명으로서 시판되는 지방족 우레탄 아크릴 공중합체 및 네오크릴 A-612로부터 80/20 용액의 5% 용액을 제조하였다. 농축된 블렌드를, 탈이온수와 IPA의 70/30 블렌드로써, 5% 고형분 함량이 되게 희석하였다.
- [0112] 이어서, 실시예 6에서와 동일한 설정 조건을 사용하여, 5% 고형분 함량 R-9000/A-612 블렌드를 사용하여 필름을 히라노 코터에 2차로 통과시켰다. 속도를 15mpm으로 설정하였고 오븐을 85℃로 유지하였다. 그라비아 속도를 5mpm으로 설정하였다. 따라서, 이러한 2차 코팅을 위한 롤비는 15:5이었다.
- [0113] 이어서, 실시예 6 및 실시예 7에서 얻어진 코팅된 기재를 실시예 5에서와 동일한 방식으로 잉크젯 인쇄하였다. 인쇄된 샘플을 가지적으로 관찰하여, 이것이 우수한 이미지 밀도를 갖고 인쇄 결함을 갖지 않는다는 것을 알았다.
- [0114] 실시예 8
- [0115] 어떠한 희석제 또는 염료 없이 네오팍 R-9000만을 사용한다는 것을 제외하고는 실시예 7에서의 동일한 공정을 사용하여 제 2 필름 롤을 코팅하였다. 라인 속도를 10mpm으로 설정하였고, 오븐을 85℃로 설정하고, 그라비아 롤을 10mpm으로 설정하였다. 따라서 롤비는 10:10 또는 실제로는 1:1이었다.
- [0116] 실시예 9
- [0117] 35% 고형분 함량을 갖는 "네오레즈 R-9637"과 "네오팍 R-9000"의 50/50 용액을 마이어 로드 10호로써 180-10 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 실시예 5에 기술된 바와 동일한 방식으로 잉크젯 인쇄하고, 이것이 실시예 1에 필적할만한 이미지 품질을 가짐을 알게 되었다.
- [0118] 실시예 10
- [0119] 네오레즈 R-960과 네오레즈 R-989의 90/10 용액을, 일본 미쓰비시 케미칼 엠케이브이 캄파니(Mitsubishi Chemical MKV Company)에서 "#WT001"이라는 상표명으로서 시판되는 폴리프로필렌 필름 상에 코팅하였다. 노치바 코팅을 사용하여 14 마이크론의 건조 두께를 갖는 코팅을 제공하였다. 코팅을 65℃에서 5분 동안 건조시킨 후, 85℃에서 2분 동안 건조시켰다. 뷰텍(VUTEK) 이미지화를 사용하여 코팅된 기재에 잉크를 분사시켰다. 이 이미지화 제품을 검사하여, 이것이 동일한 농도에서 네오레즈 R-989 대신에 네오크릴 A-612를 사용하는 조성물보다 더 좋은 이미지 품질을 가짐을 알게 되었다.