



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월06일
(11) 등록번호 10-2106933
(24) 등록일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B41M 5/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B41M 5/5245 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7009457

(22) 출원일자(국제) 2013년09월18일

심사청구일자 2018년08월03일

(85) 번역문제출일자 2015년04월13일

(65) 공개번호 10-2015-0053997

(43) 공개일자 2015년05월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/060447

(87) 국제공개번호 WO 2014/047200

국제공개일자 2014년03월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-204825 2012년09월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP07017129 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 3 항

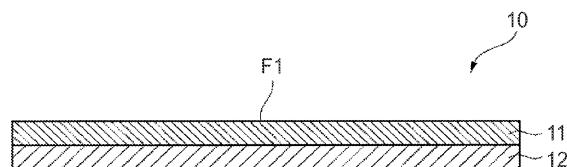
심사관 : 최익준

(54) 발명의 명칭 수계 컬러 잉크젯 인쇄용 인쇄 매체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

기재, 및 기재의 일 면 상에 제공된, 인쇄 표면으로서 사용될 기재에 면하지 않는 표면을 갖는 잉크 수용 층을 포함하는 수계 잉크용 인쇄 매체로서, 잉크 수용 층은 친수성 제1 수지 및 열 접착성을 갖는 제2 수지를 포함하고, 인쇄 표면에는 제1 수지 및 제2 수지에 의해 형성된 마이크로-상분리 구조가 존재하며, 제2 수지는 4차화 아미노기를 갖는 아크릴 중합체를 함유하는, 수계 잉크용 인쇄 매체.

대표도 - 도1



(72) 발명자

야마다 다케시

일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6-7-29

오이시 마사타카

일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6-7-29

(56) 선행기술조사문헌

JP07032720 A

JP09109546 A

JP09254533 A

JP11123869 A

JP2002096556 A

JP2005212458 A

JP2006001231 A

JP2011255650 A

명세서

청구범위

청구항 1

수계 잉크용 인쇄 매체로서, 제1 표면을 갖는 기재(base), 및 상기 기재의 상기 제1 표면의 적어도 일부분 상의 잉크 수용 층(ink reception layer)을 포함하며, (1) 상기 잉크 수용 층은 제2 수지 성분보다 제1 수지 성분을 더 많이 함유하는 복수의 제1 마이크로-상 분리 영역, 및 제1 수지 성분보다 제2 수지 성분을 더 많이 함유하는 복수의 제2 마이크로-상 분리 영역을 갖고; (2) 상기 제1 수지 성분은 친수성이며; (3) 상기 제2 수지 성분은 4 차화 아미노 기를 갖는 아크릴 중합체를 포함하고 열 접착성을 나타내며, 각각의 제2 마이크로-상 분리 영역은 각각의 제1 마이크로-상 분리 영역을 둘러싸고, 복수의 제2 마이크로-상 분리 영역은 불록한, 인쇄 매체.

청구항 2

제1항의 인쇄 매체를 제조하기 위한 방법으로서, (1) 제1 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계; (2) 제1 수지 성분 조성물과 제2 수지 성분 조성물의 블렌드를 제공하는 단계; (3) 상기 블렌드를 상기 기재의 상기 제1 표면의 적어도 일부분에 도포하여 상기 기재 상에 코팅을 형성하는 단계; 및 (4) 상기 코팅으로부터 용매를 제거하여, 제2 수지 성분보다 제1 수지 성분을 더 많이 함유하는 복수의 제1 마이크로-상 분리 영역, 및 제1 수지 성분보다 제2 수지 성분을 더 많이 함유하는 복수의 제2 마이크로-상 분리 영역을 생성하는 단계를 포함하고, 각각의 제2 마이크로-상 분리 영역은 각각의 제1 마이크로-상 분리 영역을 둘러싸고, 복수의 제2 마이크로-상 분리 영역은 불록한, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 도포액은 상기 제1 수지 성분 및 상기 제2 수지 성분으로 이루어진 수지 입자를 포함하는 현탁액인, 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 인쇄 매체, 특히 수계 컬러 잉크젯 인쇄용 인쇄 매체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 종래의 인쇄 매체로서, 종이, 합성지, 및 수지 필름과 같은 다양한 제품이 알려져 있다. 이러한 인쇄 매체는 다양한 대상에 부착되며, 예를 들어, 인쇄 매체 상에 접착제를 제공하거나, 양면 접착 테이프를 도포하는 등에 의해 사용된다.
- [0003] 근년에는, 인쇄 표면이 또한 접착 표면으로서 기능하여 인쇄 이미지 위에 접착제를 도포할 필요가 없는 인쇄 매체의 구성이 잘 알려져 있다. 예시적인 예가 하기에 개시되어 있다: D1 - 일본 특허 공개 제2004-276613호; D2 - 일본 특허 공개 제11-165457호; D3 - 일본 특허 공개 제2008-087276호; D4 - 일본 특허 공개 제2008-087324호; 및 D5 - 일본 특허 공개 제2011-255650호.
- [0004] 특허 고속 인쇄 응용에 사용하기 위한, 개선된 이미지 블리드 저항성(resistance to image bleed), 물의 흡수 및 물로 인한 손상에 대한 저항성을 나타내는 수계 잉크젯 수용성(receptive) 매체에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명은 개선된 잉크젯 수용성 인쇄 매체 및 그러한 매체의 제조 방법을 제공한다.
- [0006] 간단히 요약하면, 본 발명의 인쇄 매체는 제1 표면을 갖는 기재(base), 및 기재의 제1 표면의 적어도 일부분 상의 잉크 수용 층(ink reception layer)을 포함한다. 본 발명에 따르면: (1) 잉크 수용 층은 제1 수지 성분 조성물과 제2 수지 성분 조성물의 블렌드의 마이크로-상분리(micro-phase separation)에 의해 형성되는 인쇄 표면을 갖고; (2) 제1 수지 성분은 친수성이고; (3) 제2 수지 성분은 4차화 아미노기를 갖는 아크릴 중합체를 포함하며 열 접착성을 나타낸다. 놀랍게도, 본 명세서에 기재된 바와 같은 마이크로-상분리 구조에 의해 형성되는 인쇄 표면 또는 구역을 갖는 잉크 수용 층은 예상치 못한 유리한 결과를 제공하는 것으로 나타났다.
- [0007] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 제1 및 제2 수지 성분은 인쇄 표면에서 마이크로-상분리 구조를 나타낸다.
- [0008] 간단히 요약하면, 본 발명의 인쇄 매체의 제조 방법은: (1) 제1 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계; (2) 제1 수지 성분 조성물과 제2 수지 성분 조성물의 블렌드를 제공하는 단계; (3) 블렌드를 기재의 제1 표면의 적어도 일부분에 도포하여 그 상에 코팅을 형성하는 단계; 및 (4) 코팅으로부터 용매를 제거하여, 제1 수지 성분과 제2 수지 성분의 마이크로-상분리가 일어나게 하는 단계를 포함한다.
- [0009] 본 발명에 의해 제공되는 매체는, 수계 잉크에 대한 양호한 고해상도 수용성, 이미지 블리드 저항성, 물의 흡수 및 물로 인한 손상에 대한 저항성, 및 양호한 접착 특성 - 즉, 인쇄 표면은 원하는 피착물에 접착될 것임 - 을 포함한 상당한 이점들의 놀라운 조합을 제공한다. 본 발명의 매체는 고속 인쇄 응용에 사용하기에 매우 적합하며 고품질, 고해상도, 내구성 이미지를 그 상에 갖는 물품을 제조하는 데에 사용될 수 있다.
- [0010] 이전에, 예를 들어, 참고 문헌 D1 내지 D4에 기재된 바와 같은 종래 기술은 원하는 성능 및 기능이 가능한 인쇄 매체를 제공하지 못했다. 참고 문헌 D5는 원하는 성능 및 기능을 나타내는 매체를 개시한다고 주장하지만, 그에 개시된 매체는 수계 잉크로서 염료 잉크가 25 mm/sec 초과的高速 제트 인쇄로 도포되는 경우에 염료 블리딩(bleeding)을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0011] 본 발명에 따르면, 인쇄 표면은 제2 수지 성분보다 제1 수지 성분을 더 많이 함유하는 복수의 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 수지 성분보다 제2 수지 성분을 더 많이 함유하고, 각각의 상기 마이크로-상분리 영역을 대략 링의 형상으로 둘러싸고, 상대적으로 불룩한 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 본 발명이 도면을 참조하여 추가로 설명된다.
- 도 1은 본 발명의 인쇄 매체의 하나의 예시적인 실시 형태를 나타내는 개략 단면도.
- 도 2는 본 발명의 인쇄 매체의 다른 예시적인 실시 형태를 나타내는 개략 단면도.
- 도 3은 본 발명의 인쇄 매체의 또 다른 예시적인 실시 형태를 나타내는 개략 단면도.
- 도 4는 광학 현미경으로 관찰한 때의 실시예 1에서 얻은 인쇄 매체의 표면을 나타내는 도면.
- 도 5a 및 도 5b는 실시예 1에서 얻은 인쇄 매체의 비접촉 표면 거칠기를 측정 장비로 측정한 결과를 나타내는 도면.

도 6은 비교예 1에서 얻은 인쇄 매체 2의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과를 나타내는 도면.

도 7a 및 도 7b는 비교예 1에서 얻은 인쇄 매체의 비접촉 표면 거칠기를 측정 장비로 측정한 결과를 나타내는 도면.

도 1 내지 도 3은 일정한 축척으로 작성되지 않았으며, 도 1 내지 도 7은 단지 예시하고자 하는 것이며 제한하는 것은 아니다.

도면 부호의 설명

구성요소 특징	도면 부호
인쇄 매체	10, 20, 30
잉크 수용 층	11, 21, 31
기재	12, 22, 32
지지 층	23, 34
오염-방지 층(Anti-grime Layer)	33
인쇄 표면	F1, F2, F3

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 첨부 도면을 참조하여 설명할 것이다.

[0014] 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 성분들의 양, 특성, 예를 들어 분자량, 반응 조건 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 상기의 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기술된 수치적 파라미터는 근사치이며, 이 근사치는 본 발명의 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한, 그리고 특허청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다. 본 발명의 넓은 범주를 기재하는 수치적 범위 및 파라미터는 근사치이지만, 구체적인 실시예에 기재된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 그 개개의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필수적으로 생기는 특정 오차를 본질적으로 포함한다.

[0015] 중량 퍼센트, 중량을 기준으로 한 퍼센트, 중량% 등은 물질의 중량을 조성물의 중량으로 나누고 이것에 100을 곱한 것으로서 상기 물질의 농도를 이르는 동의어들이다.

[0016] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함). 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형은 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어 "화합물"을 함유하는 조성물에 대한 언급은 2종 이상의 화합물들의 혼합물을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 달리 명백히 나타내지 않는 한 그 의미에 "및/또는"을 포함하는 것으로 사용된다.

[0017] 본 발명의 인쇄 매체에서, 인쇄 표면은 제1 수치 성분 조성물과 제2 수치 성분 조성물의 블렌드의 마이크로-상분리에 의해 형성된다. 생성되는 인쇄 표면은 대부분이 제1 수치 성분인 제1 도메인(domain)과 대부분이 제2 수치 성분인 제2 도메인의 매트릭스(matrix)로 형성되며, 이들 도메인은 놀라운 성능을 야기하는 특징들의 물리적 구성 및 조합을 갖는다는 것을 발견하였다.

[0018] 전형적인 실시 형태에서, 잉크 수용 층은 제2 수치 성분보다 제1 수치 성분을 더 많이 함유하는 복수의 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 수치 성분보다 제2 수치 성분을 더 많이 함유하고, 각각의 제1 마이크로-상분리 영역을 대략 링 (즉, 실질적으로 완전히 에워싸는 셀)의 형상으로 둘러싸며, 상대적으로 불룩한 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는다.

[0019] 마이크로-상분리로부터 기인하는 제1 마이크로-상분리 영역과 제2 마이크로-상분리 영역 사이의 특징적인 불균일 표면 특성의 결과로서, 인쇄 동안 수계 잉크의 경향이 감소되어, 심지어 25 mm/sec 초과 (예를 들어, 100 mm/sec)의 고속 인쇄의 경우에도, 어떠한 번짐도 없는 선명한 인쇄 이미지가 형성된다.

- [0020] 일부 바람직한 실시 형태에서, 제1 수지 성분은 폴리알킬렌 옥사이드를 포함한다. 그러한 실시 형태에서는, 폴리알킬렌 옥사이드가 수계 잉크에 대한 접착 특성과 함께 개선된 수용성을 부여하기 때문에, 인쇄 표면의 인쇄 특성 및 접착성이 개선된다.
- [0021] 일부 실시 형태에서, 제2 수지 성분의 아크릴 중합체는 페녹시 기를 포함한다. 이러한 성분으로 제조되는, 생성된 잉크 수용 층은 원하는 피착물에 대한 잉크 수용 층의 개선된 접착성을 제공하며 그 상에 인쇄된 이미지에 개선된 내수성을 부여한다.
- [0022] 일부 실시 형태에서, 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 상대적 비율은, 생성되는 잉크 수용 층에서 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 총 100 질량%에 대해 제1 수지 성분이 30 내지 60 질량%를 구성하게 하는 것이다. 이러한 제형에서, 인쇄 표면의 고속 인쇄 특성과 인쇄 이미지의 내수성 사이의 양호한 균형이 달성될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 태양은 수계 잉크용 인쇄 매체의 제조 방법에 관한 것이다. 수계 잉크용 인쇄 매체의 제조 방법은, 제1 수지 성분, 제2 수지 성분, 및 용매를 함유하는 블렌드를 기재에 도포하여 기재 상에 코팅을 형성하는 단계, 및 코팅으로부터 용매를 제거하여 제1 수지 성분과 제2 수지 성분의 마이크로-상분리가 일어나게 하는 단계를 포함한다.
- [0024] 이러한 제조 방법에 따르면, 인쇄 표면은 접착 표면으로서 기능하고 양호한 접착 특성 및 인쇄 특성 둘 모두를 갖는 인쇄 매체이고, 심지어 수성 염료 잉크로 인쇄될 때에도 인쇄 이미지의 내수성 및 블리드 특성이 양호한 수계 잉크용 인쇄 매체가 용이하게 얻어질 수 있다.
- [0025] 일부 실시 형태에서, 도포액은 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분을 포함하는 현탁액일 수 있다. 그러한 도포액에 의해 형성되는 잉크 수용 층은, 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분을 사용하여 인쇄 표면에서 마이크로-상분리 구조를 형성하는 것을 쉽도록 만든다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 인쇄 매체의 하나의 예시적인 실시 형태를 나타내는 개략 단면도이다. 인쇄 매체(10)는 기재(12), 및 기재(12)의 일 면 상에 제공된 잉크 수용 층(11)을 가지며, 이 잉크 수용 층은 기재(12)에 면하지 않는, 즉 도식된 실시 형태에서 그 반대편에 있는 표면(F1)을 인쇄 표면으로서 갖는다.
- [0027] 잉크 수용 층(11)은 친수성 제1 수지 성분 및 열 접착성 제2 수지 성분을 포함하고, 이들로 본질적으로 이루어질 수 있으며, 인쇄 표면(F1)에는 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분에 의해 형성되는 마이크로-상분리 구조를 갖는다. 제2 수지 성분은 4차화 아미노 기를 갖는 아크릴 중합체를 포함한다.
- [0028] 인쇄 매체(10)의 인쇄 표면(F1)에서, 제1 수지 성분은 이미징 잉크, 예를 들어, 잉크젯 도포되는 수계 잉크에 대한 원하는 수용성을 제공하는 수계 잉크 수용 구역으로서 기능할 수 있고, 제2 수지 성분은 원하는 피착물에 대한 매체의 원하는 접착을 제공하는 접착 구역으로서 기능할 수 있다. 그러므로, 인쇄 표면(F1) 상에서는 수계 잉크를 사용한 이미지 인쇄가 가능하며, 인쇄 표면은 접착 표면으로서도 기능한다.
- [0029] 게다가, 인쇄 매체(10)는 상기에 기술된 구성을 갖기 때문에, 그것은 인쇄 표면(F1)에서 양호한 접착 특성 및 양호한 고속 인쇄 특성을 가지며, 예를 들어, 25 mm/sec 초과的高速 제트 인쇄용 인쇄 매체로서 사용하기에 적합하다.
- [0030] 또한, 인쇄 매체(10)에서, 인쇄 표면(F1) 상에 수계 잉크를 사용하여 형성되는 인쇄 이미지는 내수성 및 내블리드성(bleed resistance)이 우수해진다. 특히, 종래의 인쇄 매체 (예를 들어, 참고 문헌 D5에 기재된 인쇄 매체)에서는, 수계 잉크로서 염료 잉크가 사용되는 경우에, 인쇄 이미지에서 염료 블리딩을 방지하기 어려웠지만, 이러한 인쇄 매체(10)에 따르면 심지어 수성 염료 잉크를 사용하여 형성되는 인쇄 이미지에서도 블리딩이 충분히 억제될 수 있다. 그러므로, 인쇄 매체(10)는 수성 염료 잉크용 인쇄 매체로서 적합하게 사용될 수 있다.
- [0031] 이러한 이론에 의해 구해되고자 하지는 않지만, 하기인 것으로 생각된다. 제1 수지 성분으로 된 미세한 잉크 수용 구역 및 제2 수지 성분으로 된 미세한 접착 구역은 인쇄 표면(F1)에서 마이크로-상분리로 인해 이러한 복잡한 구조를 달성한다. 그러므로, 수계 잉크는 충돌 지점에서는 잉크 수용 구역으로 침투하지만, 충돌 지점의 잉크 수용 구역으로부터 충돌 지점 이외의 잉크 수용 구역으로의 침투로 인한 확장(블리딩)은 접착 구역에 의해 차단된다. 그러므로, 인쇄에 있어서 수계 잉크의 블리딩이 방지될 수 있으며, 선명한 이미지가 형성될 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 심지어 수계 잉크가 인쇄된 후에도, 유사한 이유로 수계 잉크의 블리딩이 방지되기 때문에 인쇄 이미지의 내수성이 우수해지는 것으로 여겨진다.
- [0032] 제2 수지 성분은 인쇄 표면(F1)에서 4차화 아미노 기를 포함한다. 그러므로, 수성 염료 잉크로 인쇄 될 때, 잉

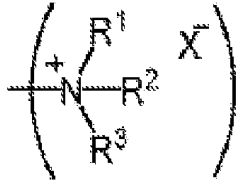
크 수용 구역과 접착 구역의 계면에서, 염료의 고착(fixation)이 매우 우수해지며 염료 블리딩이 억제된다. 염료가 산 염료인 경우에, 이러한 고착이 훨씬 더 현저하게 얻어지며 블리드가 훨씬 더 현저하게 억제되는 것으로 생각됨에 주의한다. 이것이, 인쇄 매체(10)가 산 염료 잉크용 인쇄 매체로서 사용하기에 특히 적합할 수 있는 이유이다.

- [0033] 여기서, 용어 "마이크로-상분리 구조"는 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분이 미시적인 상분리 구조를 나타냄을 의미한다. 예를 들어, 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분 중 적어도 하나가 인쇄 표면(F1)에서 독립적인 상을 이루고 그러한 상의 평균 직경이 100 μm 이하인 경우를 마이크로-상분리 구조라고 말할 수 있다. 상의 평균 직경은 표면 광학 현미경 사진 및 전자 현미경 사진으로 관측된 임의의 수, 10 내지 100개의 상의 직경을 합계하고 평균함으로써 알아낼 수 있음에 주의한다.
- [0034] 마이크로-상분리 구조는 바람직하게는 상기에 기술된 독립적인 상의 평균 직경이 인쇄 표면(F1)에 제공된 수계 잉크의 도트 직경 이하여야 한다. 예를 들어, 잉크젯 인쇄에서 잉크 도트의 평균 직경이 30 μm , 20 μm , 또는 10 μm 이하가 되도록 인쇄하는 경우에, 상기에 기술된 독립적인 상은 바람직하게는 30 μm , 20 μm , 또는 10 μm 의 평균 직경 이하의 미세한 크기여야 한다. 그에 의해 훨씬 더 선명한 이미지를 형성하는 것이 가능하게 된다.
- [0035] 이해될 바와 같이, 상기에 기술된 독립적인 상의 평균 직경의 최소값은 특별히 제한되지 않으며, 0.01 μm 초과일 수 있고, 일부 실시 형태에서 심지어 0.1 μm 초과일 수 있다.
- [0036] 마이크로-상분리 구조의 예로는 섬(island) 구조, 실린더 구조, 라멜라(lamellar) 구조, 및 공연속체(cocontinuum) 구조가 있다. 구체적으로, 친수성을 갖는 제1 수지 성분은 섬의 형상이고, 제2 수지 성분은 그 주위의 바다를 이루는 섬 구조가 바람직하다.
- [0037] 제1 수지 성분은 친수성이다. 이는, 제1 수지 성분이 수계 잉크를 흡수할 수 있는 특성을 가짐을 의미한다. 예를 들어, 넓은 면적을 덮기에 충분하게 물을 수지 성분 표면 상에 적하하고, 수지 성분이 수 초(예를 들어, 5초) 이내에 물방울을 흡수하는 경우, 수지 성분이 친수성이라고 말할 수 있다.
- [0038] 예시적인 실시 형태에서, 제1 수지 성분은 폴리알킬렌 옥사이드, 친수성 아크릴산 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 에틸렌 비닐 알코올 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0039] 바람직하게는 제1 수지 성분은 폴리알킬렌 옥사이드를 함유한다. 이러한 경우에는, 폴리알킬렌 옥사이드가 수계 잉크의 수용성 면에서 우수하고 접착 특성을 갖기 때문에, 인쇄 표면(F1)의 인쇄 및 접착 특성이 훨씬 더 양호해진다. 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 및 프로필렌 옥사이드 공중합체가 폴리알킬렌 옥사이드로서 주어진다.
- [0040] 제1 수지 성분 내에서, 폴리알킬렌 옥사이드는 제1 수지 성분의 총 질량의 바람직하게는 80 질량% 초과, 그리고 더욱 바람직하게는 90 질량% 초과이다. 또한, 제1 수지 성분은 폴리알킬렌 옥사이드일 수 있다.
- [0041] 제2 수지 성분은 열 접착성 수지 성분이며 적어도 4차화 아미노 기를 갖는 아크릴 중합체를 함유한다.
- [0042] 아크릴 중합체는 페녹시 기를 추가로 포함할 수 있다. 이에 의해, 인쇄 표면의 접착 특성 및 인쇄 이미지의 내수성이 훨씬 더 개선된다.
- [0043] 아크릴 중합체는, 4차화 아미노 기를 갖는 아크릴 단량체를 포함하는 단량체 성분의 중합체일 수 있다. 또한, 단량체 성분은 페녹시 기를 갖는 아크릴 단량체, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 (메트)아크릴산을 추가로 포함할 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 4차화 아미노 기를 갖는 아크릴 단량체 및 알킬 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산을 포함하는 단량체 성분의 중합체가 아크릴 중합체의 한 형태로서 주어지며, 단량체 성분은 페녹시 기를 갖는 아크릴 단량체를 포함할 수 있다.
- [0045] 여기서, 단량체 성분 중 4차화 아미노 기를 갖는 아크릴 단량체의 비는 3 내지 13 질량%일 수 있거나, 그것은 5 내지 11 질량%일 수 있다. 또한, 단량체 성분 중 알킬 (메트)아크릴레이트의 비는 20 내지 90 질량%일 수 있고, 바람직하게는 25 내지 70 질량%이고, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 질량%여야 한다. 게다가, 단량체 성분 중 (메트)아크릴산의 비는 1 내지 8 질량%일 수 있다. 더욱이, 단량체 성분 중 페녹시 기를 갖는 아크릴 단량체의 비는 0 내지 70 질량%일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 65 질량%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 질량%여야 한다.

[0046] 이러한 실시 형태에서, 단량체 성분 중 알킬 (메트)아크릴레이트와 페녹시 기를 갖는 아크릴 단량체의 총계는 60 내지 94 질량%일 수 있고, 바람직하게는 70 내지 90 질량%여야 한다.

[0047] 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시되는 기가 4차화 아미노 기로서 제공된다:

[0048] [화학식 1]



[0049]

[0050] 상기 식에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 독립적으로 알킬 기 또는 아릴 기이고 X^- 는 음이온이다. R^1 , R^2 , 및 R^3 은 바람직하게는 각각 알킬 또는 페닐 기, 더욱 바람직하게는 알킬 기, 그리고 더욱 더 바람직하게는 C_{1-2} 의 알킬 기 (1 또는 2의 탄소 수를 갖는 알킬 기)여야 한다.

[0051] X^- 로 표시되는 1가 음이온은 특별히 제한되지 않지만, 할로겐화물 이온 (클로라이드 이온, 브로마이드 이온, 요오다이드 이온)과 같은 예가 있다. 이들 중에서, 클로라이드 이온이 그의 용이한 입수가능성으로 인해 더욱 바람직하다.

[0052] 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 (메트)아크릴 아마이드, 및 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 프로필 (메트)아크릴 아마이드가, 4차화 아미노 기를 갖는 아크릴 단량체로서 사용하기에 적합하다.

[0053] 페녹시 에틸 (메트)아크릴레이트가 페녹시 기를 갖는 아크릴 단량체로서 주어진다. 알킬 (메트)아크릴레이트로서는, C_{1-16} 알킬 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, C_{1-10} 알킬 (메트)아크릴레이트가 더욱 바람직하다. 여기서, " C_{1-16} " 및 " C_{1-10} "은 (메트)아크릴로일 기를 제외한 알킬 기의 탄소 수를 나타낸다.

[0054] 제2 수지 성분은, 아크릴 중합체 이외의 열 접착성 수지 성분으로서 소수성 수지 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 제2 수지 성분은 폴리에스테르, 소수성 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 우레탄 수지, 및 에틸렌 비닐 아세테이트를 함유할 수 있다. 소수성이란, 수계 잉크를 반발하는 특성을 가짐을 의미함에 주의한다. 예를 들어, 수지 표면 상에 물을 적하했을 때, 거의 모든 물방울이 반발되는 경우, 소수성 수지라고 말할 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 제2 수지 성분 내에서, 상기에 기술된 아크릴 중합체는 제2 수지 성분의 50 질량% 초과, 그리고 더욱 바람직하게는 60 질량% 초과를 구성한다. 일부 경우에, 제2 수지 성분은 아크릴 중합체로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0056] 잉크 수용 층(11) 중 제1 수지 성분의 함량은 제1 및 제2 수지 성분의 총 중량 100 질량%에 대해 20 내지 70 질량%일 수 있으며, 또한 30 내지 60 질량%일 수 있다. 이에 의해, 인쇄 표면(F1)의 마이크로-상분리 구조에서 잉크 수용 구역 및 접착 구역의 존재 비가 적합하게 되며, 인쇄 표면(F1)의 고속 인쇄 특성과 인쇄 이미지의 내수성 사이의 양호한 균형이 달성될 수 있는 것으로 생각된다. 이때에, 예를 들어, 심지어 100 mm/sec 초과의 고속 인쇄에서도 블리딩이 없는 선명한 인쇄 이미지가 얻어질 수 있다.

[0057] 인쇄 표면(F1)에서, 제1 수지 성분으로 된 잉크 수용 구역의 총 면적 (S_1)과 제2 수지 성분으로 된 잉크 수용 구역의 총 면적 (S_2)의 비 (S_1/S_2)는, 예를 들어, 0.2 내지 4.0일 수 있으며, 그것은 0.4 내지 1.5일 수 있다. 잉크 수용 구역 및 접착 구역을 그러한 면적비로 제공함으로써 인쇄 특성, 접착 특성 및 내수성이 훨씬 더 우수해진다.

[0058] 잉크 수용 층(11)은, 예를 들어, 10 내지 40 μm 로 설정될 수 있을 뿐만 아니라 20 내지 30 μm 로도 설정될 수 있다. 그러한 두께가 되도록 제조된 잉크 수용 층(11)은 인쇄 표면(F1)의 인쇄 및 접착 특성이 훨씬 더 양호하다. 그러한 효과에 대한 이유가 항상 분명한 것은 아니지만, 15 μm 초과의 두께에서 제2 수지 성분의 접착 강도가 효과적으로 나타나며 양호한 접착 강도가 보장될 수 있는 것으로 생각된다. 두께가 40 μm 미만일 때 균

질한 마이크로-상분리 구조가 용이하게 형성된다.

- [0059] 잉크 수용 층(11)은 광학 투명성을 가져야 한다. 그러한 잉크 수용 층(11)에 따르면, 인쇄 표면(F1) 상에 인쇄된 이미지를 인쇄 표면(F1) 이외의 표면으로부터 볼 수 있다. 이러한 경우에, (이하에서 언급되는) 기재(12)도 함께 광학 투명성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0060] 잉크 수용 층(11)은 제2 수지 성분보다 제1 수지 성분을 더 많이 함유하는 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 수지 성분보다 제2 수지 성분을 더 많이 함유하고, 제1 마이크로-상분리 영역을 대략 링의 형상으로 둘러싸며, 상대적으로 볼록한 제2 마이크로-상분리 영역을 가질 수 있다. 이러한 방식으로, 제2 수지 성분이 상대적으로 많은 영역 (제2 마이크로-상분리 영역)을 제1 수지 성분이 상대적으로 많은 영역 (제1 마이크로-상분리 영역) 주위에 배치함으로써, 영역 계면에서 블리딩이 효과적으로 방지되고 고속 인쇄 특성이 크게 개선된다.
- [0061] "제2 수지 성분보다 제1 수지 성분을 더 많이 함유한다"는 것은, 그러한 영역을 점유하는 제1 수지 성분으로 된 표면의 면적비가 제2 수지 성분으로 된 표면의 면적비보다 크다는 것을 의미함에 주의한다. 게다가, "상대적으로 볼록한"은, 그러한 영역이 적어도 인접한 제1 상분리 영역보다 높다는 것을 의미한다.
- [0062] 바람직하게는 복수의 제1 마이크로-상분리 영역이 존재하여야 하고, 바람직하게는 이들 각각을 제2 마이크로-상분리 영역이 대략 링의 형상으로 둘러싸야 한다. 다시 말해서, 잉크 수용 층(11)은 바람직하게는 제1 마이크로-상분리 영역 주위를 제2 마이크로-상분리 영역이 둘러싸는 구조를 가져야 하고, 이러한 구조 단위는 하나의 단위로서 인쇄 표면(F1)에 반복된 불균일 구조를 갖는다.
- [0063] 바꾸어 말하면, 인쇄 표면(F1)에서, 잉크 수용 층(11)은 바람직하게는 오목부 및 오목부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 볼록부를 갖는 불균일 구조를 가져야 하며, 여기서 오목부는 제2 수지 성분보다 제1 수지 성분을 더 많이 함유하는 제1 마이크로-상분리 영역을 형성하고, 볼록부는 제1 수지 성분보다 제2 수지 성분을 더 많이 함유하는 제2 마이크로-상분리 영역을 형성한다.
- [0064] 이러한 방식으로, 제2 마이크로-상분리 영역을 이루는 볼록부가 제1 마이크로-상분리 영역을 이루는 오목부의 외측을 화산 분화구의 외측 테두리와 유사하게 둘러싸므로써, 인쇄 표면(F1)에서의 수계 잉크의 보유가 개선되고 인쇄 특성이 추가로 개선되는 것으로 생각된다.
- [0065] 또한, 제1 마이크로-상분리 영역은 제1 수지 성분을 더 많이 포함하며 수계 잉크의 흡수가 양호하다. 오목부에 의해 마이크로-상분리 영역을 형성함으로써, 오목부에 의해 보유되는 수계 잉크가 제1 마이크로-상분리 영역의 높은 흡수성으로 인해 잉크 수용 층(11)에 정착하는 것으로 생각된다.
- [0066] 게다가, 제2 마이크로-상분리 영역은 제2 수지 성분을 더 많이 포함하며, 제1 수지 성분은 상대적으로 적다. 이러한 종류의 제2 마이크로-상분리 영역이 접촉에 의해 대상에 접촉하게 되는 볼록부로 인해, 우수한 접촉 특성 및 내수성이 실현되는 것으로 생각된다.
- [0067] 제1 마이크로-상분리 영역의 형상은 대략 원형, 타원형, 또는 다각형일 수 있으나, 전형적으로는 원형이다. 제1 마이크로-상분리 영역의 직경은, 예를 들어, 10 μm 내지 500 μm 또는 50 μm 내지 300 μm 일 수 있다.
- [0068] 제2 마이크로-상분리 영역은 상대적으로 볼록부를 형성하지만; 인접한 제1 마이크로-상분리 구조의 평균 높이 h_1 과 제2 마이크로-상분리 영역의 평균 높이 h_2 사이의 차이 ($h_2 - h_1$)는 전형적으로 1 μm 내지 30 μm 일 수 있고, 일부 경우에 2 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0069] 제2 마이크로-상분리 영역은 바람직하게는 링의 형상으로 제1 마이크로-상분리 영역을 둘러싸야 하지만; 제1 마이크로-상분리 영역 주위에 대략 링의 형상으로 제2 마이크로-상분리 영역이 형성되기만 한다면, 완전한 원형일 필요는 없음에 주의한다.
- [0070] 기재(12)는 잉크 수용 층(11)을 제공할 수 있는 표면을 가져야 한다. 인쇄 매체(10)에서, 기재(12)는 필름의 형상을 이루지만, 기재가 항상 본 발명에 사용되는 필름의 형상일 필요는 없음에 주의한다.
- [0071] 종이; 합성지; 폴리비닐 클로라이드 수지, 폴리에틸렌 수지, 아크릴산 수지, 폴리에스테르, 및 폴리우레탄 수지와 같은 수지로부터 제조된 수지 필름 또는 수지 시트가 기재(12)로서 사용될 수 있다. 기재는 단층 또는 다층일 수 있으며, 그 상의 잉크 수용 층의 형성 및 인쇄 매체의 후속적인 취급 및 가공을 위해 충분한 치수 안정성을 제공하여야 한다. 당업자는 원하는 가요성, 인열 강도, 신축성, 탄성, 중량 등을 고려하여 기재에 적합한 재료를 용이하게 선택할 수 있을 것이다.

- [0072] 기재(12)는 광학 투명성을 갖는 것이 바람직하다. 기재(12) 및 잉크 수용 층(11) 둘 모두가 광학 투명성을 가짐으로 인해, 인쇄 표면(F1) 상에 인쇄된 이미지를, 잉크 수용 층(11) 및 기재(12)를 통해 볼 수 있다.
- [0073] 본 발명의 실시 형태에 따른 수계 잉크용 인쇄 매체의 용도를 하기에 설명할 것이다. 본 발명의 수계 잉크용 인쇄 매체의 용도는 하기 실시 형태로 제한되지 않음에 주의한다.
- [0074] 인쇄 매체(10)에 의하면, 수계 잉크를 사용하여 선명한 이미지를 인쇄 표면(F1) 상에 인쇄할 수 있고 인쇄 표면(F1)은 또한 접착 표면으로서 기능한다. 그러므로, 인쇄 매체(10)는 임의의 별도의 접착 처리 없이 용이하게 대상에 접촉될 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 인쇄 매체(10)는 IC 카드, 사진 신분증 등에 부착되는 필름으로서 사용하기에 적합하다. 이러한 경우에, 예를 들어, 우선 IC 카드 상에 표시하고자 하는 이미지를 인쇄 표면(F1) 상에 인쇄하고, 이어서 인쇄된 표면(F1)과 IC 카드를 서로 마주보게 하여 열 라미네이팅한다.
- [0076] 그러한 용도에서는, 인쇄 매체(10)의 인쇄 특성, 접착 특성 및 내수성이 우수하기 때문에, 선명한 이미지를 갖는 IC 카드가 신속하게 제조될 수 있다. 또한, 제조된 IC 카드도 내수성이 우수해진다.
- [0077] 또한, 예를 들어, 인쇄 매체(10)가 IC 카드 상에 도포된 후에 박리될 경우, 미세한 잉크 수용 구역이 파괴되고, 인쇄 매체(10)의 인쇄 표면(F1) 내의 마이크로-상분리 구조로 인해 인쇄 내용이 판독불가능하게 된다. 그러므로, 인쇄 매체(10)에 따르면, IC 카드는 부정확한 목적의 재사용이 방지될 수 있다.
- [0078] 또한, 인쇄 매체(10)는 불균일 또는 만곡된 표면을 갖는 대상에 접촉되어 장식 필름으로서 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 바람직하게는 인쇄 매체(10)의 기재(12)에 대해 열 신장성 기재가 사용되어야 한다. 예를 들어, 그러한 인쇄 매체(10)는 드라이어 등으로 인쇄 매체(10)를 가열하면서 불균일 또는 만곡된 표면을 갖는 대상에 그 형상을 취하도록 접촉될 수 있다.
- [0079] 인쇄 매체(10)는, 용도에 따라, 인쇄 매체(10)를 지지하고 취급 특성을 개선하기 위해, 기재(12)의 다른 표면 상에 지지 층을 가질 수 있다. 그러한 상황이 도 2에 도시되어 있다.
- [0080] 도 2에 도시된 인쇄 매체(20)는 기재(22), 기재(22)의 일 면 상에 제공된, 기재(22)에 면하지 않는 표면(F2)을 갖는 잉크 수용 층(21), 및 기재(22)의 다른 면 상에 제공된 지지 층(23)을 갖는다. 인쇄 매체(20)에서의 기재(22) 및 잉크 수용 층(21)은 인쇄 매체(10)에서의 기재(12) 및 잉크 수용 층(11)과 동등함에 주의한다.
- [0081] 인쇄 매체(20)는, 기재(22) 및 잉크 수용 층(21)이 지지 층(23)에 의해 지지되기 때문에 취급 특성이 우수하다. 인쇄 매체(20)에 의하면, 예를 들어, 수계 잉크 인쇄 이미지가 형성된 후에 지지 층(23)이 박리될 수 있으며, 오직 기재(22) 및 잉크 수용 층(21)만이 대상에 접촉될 수 있다.
- [0082] 인쇄 매체(10)는, 용도에 따라, 인쇄 매체(10)가 대상에 접촉된 후에 먼지 및 오염물이 최외측 표면에 부착되는 것을 방지하기 위해, 기재(12)의 다른 표면 상에 오염-방지 층을 가질 수 있다. 그러한 상황이 도 3에 도시되어 있다.
- [0083] 도 3에 도시된 인쇄 매체(30)는 기재(32), 기재(32)의 일 면 상에 제공된, 기재(22)와 면하지 않는 표면(F3)을 인쇄 표면으로서 갖는 잉크 수용 층(31), 및 기재(32)의 다른 면 상에 제공된 오염-방지 층(33)을 갖는다. 인쇄 매체(30)에서의 기재(32) 및 잉크 수용 층(31)은 인쇄 매체(10)에서의 기재(12) 및 잉크 수용 층(11)과 동등함에 주의한다. 예를 들어, 오염-방지 층(33)은 불소 수지를 함유하는 수지 조성물로부터 형성될 수 있다.
- [0084] 또한, 인쇄 매체(30)는 기재(32), 잉크 수용 층(31) 및 오염-방지 층(33)을 지지하는 지지 층(34)을 또한 가질 수 있다. 인쇄 매체(30)에 의하면, 예를 들어, 수계 잉크 인쇄 이미지가 형성된 후에 지지 층(34)이 박리될 수 있으며, 오직 기재(32), 잉크 수용 층(31) 및 오염-방지 층(33)만이 대상에 접촉될 수 있다.
- [0085] 다음으로, 이러한 실시 형태에 따른 수계 잉크용 인쇄 매체를 위한 인쇄 방법의 예를 설명할 것이다.
- [0086] 수계 잉크를 인쇄 매체(10)의 인쇄 표면(F1) 상에 인쇄하는 방법은 특별히 제한되지 않지만; 잉크젯 인쇄가 바람직하다. 잉크젯 인쇄가 수행되는 경우, 인쇄 이미지가 신속하게 형성될 수 있으며, 상기에 기술된 IC 카드가 훨씬 더 신속하게 제조될 수 있다.
- [0087] 잉크젯 인쇄의 인쇄 속도는 25 mm/sec 초과, 50 mm/sec 초과, 또는 심지어 100 mm/sec 초과일 수 있다. 본 발명의 이점은, 인쇄 매체(10)가 인쇄 표면(F1)에서의 고속 인쇄 특성이 우수하기 때문에, 그러한 인쇄 속도에서조차도 잉크 블리딩의 발생 없이 본 발명의 매체 상에 선명한 이미지가 형성될 수 있다는 점을 포함한다.

- [0088] 인쇄에 사용되는 수계 잉크는 특별히 제한되지 않지만, 수성 염료 잉크일 수 있거나 그것은 산 염료 잉크일 수 있다. 인쇄 매체(10)에 따르면, 염료 잉크가 사용될 때, 블리딩이 충분히 억제될 수 있다.
- [0089] 다음으로, 이러한 실시 형태에 따른 수계 잉크용 인쇄 매체의 제조 방법을 설명할 것이다. 본 발명의 수계 잉크용 인쇄 매체는 하기 제조 방법에 의해 제조되는 인쇄 매체로 제한되지 않음에 주의한다.
- [0090] 이러한 제조 방법은, 제1 수지 성분, 제2 수지 성분 및 용매를 함유하는 용액을 기재에 도포하여 기재 상에 코팅을 형성하는 단계, 및 코팅으로부터 용매를 제거하여 제1 수지 성분과 제2 수지 성분의 마이크로-상분리가 일어나게 하는 단계를 포함한다.
- [0091] 이러한 제조 방법에 따르면, 인쇄 표면은 접착 표면으로서 기능하고 양호한 접착 특성 및 인쇄 특성 둘 모두를 갖는 인쇄 매체이고, 심지어 수성 염료 잉크로 인쇄될 때에도 인쇄 이미지의 내수성 및 블리드 특성이 양호한 수계 잉크용 인쇄 매체(구체적인 예로 인쇄 매체(10) 참조)가 용이하게 얻어질 수 있다.
- [0092] 제1 공정의 도포액에서, 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분은 용매에 용해될 수 있으며, 용매 중에 수지 성분 미세 입자로서 분산되어 현탁액을 형성할 수 있다 (본 명세서에서 용어 "용매"는, 대상 유체가 액체 매질, 액체 분획 등으로서 더욱 명확하게 지칭되는 그러한 실시 형태를 언급하는 데 사용된다).
- [0093] 용매는 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분이 도포액 중에 균일하게 용해되거나 분산될 수 있게 하는 것일 수 있으며, 유기 용매가 적합하게 사용될 수 있다. 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌과 같은 방향족 유형; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤; 에틸 아세테이트, 및 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메탄올 및 에탄올과 같은 알코올이 유기 용매의 예로서 주어진다. 이들은 함께 배합되거나 개별적으로 사용될 수 있다. 또한, 이러한 제조 방법에서는 물 또는 물과 알코올의 혼합물을 용매로서 사용할 수 있다.
- [0094] 도포액은 필요하다면 가열할 수 있다. 예를 들어, 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분을 용해시키기 위해 도포액을 30 내지 60℃로 가열할 수 있다.
- [0095] 이러한 제조 방법의 하나의 상황에서, 도포액은 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분을 포함하는 현탁액일 수 있다. 그러한 도포액을 사용하여 형성되는 잉크 수용 층은, 인쇄 표면에서 옉목부 및 옉목부를 둘러싸는 피크-형상의 볼록부를 갖는 특징적인 불균일 형상을 이루며, 볼록 및 옉목 형상으로 형성되는 경우, 인쇄 이미지의 내수성 및 블리드 특성이 추가로 개선된다.
- [0096] 수지 미세 입자는, 제1 수지 성분과 제2 수지 성분 사이의 용해성 차이를 이용하여, 제1 용액과 제2 용액을 함께 혼합할 때 제1 수지 성분 및/또는 제2 수지 성분이 부분적으로 분리되게 함으로써 형성될 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 제1 수지 성분이 폴리알킬렌 옥사이드인 경우, 제1 수지 성분은 40℃에서 메틸 에틸 케톤 / 톨루엔 / 메탄올 (중량비 2/1/1)의 혼합 용매 중에 용해시킬 수 있다. 또한, 제2 수지 성분인 아크릴 중합체는 실온 (예를 들어, 20℃)에서 아세톤 / 메탄올의 혼합 용매 중에 용해시킬 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 제1 수지 성분이 메틸 에틸 케톤 / 톨루엔 / 메탄올의 혼합 용매 (2/1/1) 중에 용해된 40℃의 제1 용액과, 제2 수지 성분이 아세톤 / 메탄올의 혼합 용매에 용해된 20℃의 제2 용액을 실온 (20℃)에서 혼합하여, 상기에 기술된 수지 미세 입자를 함유하는 도포액을 얻을 수 있다.
- [0099] 제1 수지 성분이 폴리알킬렌 옥사이드인 경우, 제1 용액은 바람직하게는 메틸 에틸 케톤, 톨루엔 및 메탄올을 용매로서 함유하여야 하며, 그것은 바람직하게는 35 내지 60℃로 가열되어야 한다. 반면에, 제2 용액은 바람직하게는 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤 및 메탄올을 용매로서 함유하여야 하며, 온도는 바람직하게는 15 내지 30℃여야 한다.
- [0100] 제1 용액 중 제1 수지 성분의 농도는 바람직하게는 10 내지 20 질량%이고, 더욱 바람직하게는 14 내지 16 질량%여야 한다. 또한, 제2 용액 중 제2 수지 성분의 농도는 바람직하게는 30 내지 40 질량%이고, 더욱 바람직하게는 33 내지 38 질량%여야 한다.
- [0101] 코팅은 도포액을 기재의 일 면 상에 도포함으로써 적용될 수 있다. 도포액의 적용 방법은 특별히 제한되지 않지만, 잘 알려진 방법, 예를 들어, 나이프 코팅 방법, 스핀 코팅 방법, 롤 코팅 방법, 실크스크린 코팅 방법, 및 그라비아 코팅 방법이 사용될 수 있다.
- [0102] 바람직하게는, 코팅은 제2 공정 후에 형성된 잉크 수용 층의 두께가 10 내지 40 μm 가 되도록 형성되어야 한다. 코팅이 그러한 두께가 되도록 형성되는 경우에, 얻어지는 잉크 수용 층의 인쇄 표면은 인쇄 특성 및 그의 접착

특성이 훨씬 더 우수해진다.

- [0103] 제2 공정에서 코팅으로부터 용매가 제거된다. 가열에 의해 용매를 휘발시켜 제거하는 방법 및 공기-건조 방법이 유기 용매를 제거하는 방법으로서 주어진다. 제2 공정에서, 코팅의 용매를 반드시 완전히 제거할 필요는 없으며, 잉크 수용 층은 약간의 용매를 함유할 수 있다.
- [0104] 이해될 바와 같이, 본 발명의 인쇄 매체는 시트 또는 롤의 형태로 형성될 수 있다.
- [0105] 상기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 적합한 실시 형태를 설명하였지만; 본 발명은 상기에 기술된 실시 형태로 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 발명에 있어서, 인쇄 매체(10)의 인쇄 표면(F1) 상에 수계 잉크로 형성된 인쇄 이미지는 장식 필름일 수 있다. 또한, 본 발명은, 인쇄 표면(F1) 상에 수계 잉크에 의해 인쇄 이미지가 형성되어 있는 인쇄 매체(10)를 대상 (예를 들어, IC 카드의 본체)에 접착한 장식 아이템 (예를 들어, 인쇄 이미지를 갖는 IC 카드)일 수 있다.
- [0106] 실시예
- [0107] 이하에서, 하기 예시들을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명할 것이다.
- [0108] 아크릴 중합체 B1: 33 질량%의 메틸 아크릴레이트 (이하에서, 경우에 따라 "MA"로 표시함), 55 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트 (이하에서, 경우에 따라 "PhEA"로 표시함), 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트 (이하에서, 경우에 따라 "DMAEA-Q"로 표시함), 및 2 질량%의 아크릴산 (이하에서, 경우에 따라 "AA"로 표시함)을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이스부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B1의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0109] 아크릴 중합체 B2: 43 질량%의 메틸 아크릴레이트, 45 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이스부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B2의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0110] 아크릴 중합체 B3: 23 질량%의 메틸 아크릴레이트, 65 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이스부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B3의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0111] 아크릴 중합체 B4: 73 질량%의 메틸 아크릴레이트, 15 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이스부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B4의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0112] 아크릴 중합체 B5: 33 질량%의 2-에틸 헥실 아크릴레이트 (이하에서, 경우에 따라 "2EHA"로 표시됨), 55 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이스부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중

합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B5의 35 질량% 용액을 얻었다.

- [0113] 아크릴 중합체 B6: 29 질량%의 메틸 아크릴레이트, 55 질량% 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B6의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0114] 아크릴 중합체 B7: 88 질량%의 메틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. DMAEA-Q로서 고형분 79 질량%의 수용액을 사용하였음에 주의한다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B7의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0115] 아크릴 중합체 B8: 58 질량%의 메틸 아크릴레이트, 35 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 5 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B8의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0116] 아크릴 중합체 B9: 33 질량%의 메틸 아크릴레이트, 55 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트 (경우에 따라 "DMAEA"로 표시되는 3급 아민) 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B9의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0117] 아크릴 중합체 B10: 43 질량%의 메틸 아크릴레이트, 55 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B10의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0118] 아크릴 중합체 B11: 28 질량%의 메틸 아크릴레이트, 55 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 15 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 2 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B5의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0119] 아크릴 중합체 B12: 25 질량%의 메틸 아크릴레이트, 55 질량%의 페녹시 에틸 아크릴레이트, 10 질량%의, 메틸 클로라이드로 4차화된 N,N-다이메틸아미노 에틸 아크릴레이트, 및 10 질량%의 아크릴산을, 148.58 질량%의 아세톤 및 34.49 질량%의 메탄올의 혼합 용매에 균일하게 용해시키고 용액을 반응시켰다. 이러한 반응 용액을 내압 내열 유리 용기에 붓고, 개시제로서 0.1 질량%의 아조비스아이소부티로니트릴을 첨가한 후에, 10분 동안 교반하면서 반응 용액에 질소를 통과시켜 탈산소화를 수행하였다. 이어서, 50℃에서 20시간 동안 가온하여 공중합 반응을 수행하였고, 아크릴 중합체 B5의 35 질량% 용액을 얻었다.
- [0120] 아크릴 중합체 B1 내지 아크릴 중합체 B10을 구성하는 단량체 단위의 비 (질량비)가 하기 표 1에 나타나 있다.

[0121] [표 1]

아크릴 중합체	MA	2EHA	PhEA	DMAEA-Q	DMAEA	AA
B1	33	—	55	10	—	2
B2	43	—	45	10	—	2
B3	23	—	65	10	—	2
B4	73	—	15	10	—	2
B5	—	33	55	10	—	2
B6	29	—	55	10	—	6
B7	88	—	—	10	—	2
B8	58	—	35	5	—	2
B9	33	—	55	—	10	2
B10	43	—	55	—	—	2

[0122]

[0123] 실시예 1

[0124] 아쿠아 코크(AQUA COKE)(등록상표) (스미토모 세이카 케미칼스 컴퍼니 리미티드(Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.)로부터의 것, 폴리알킬렌 옥사이드, 고형분 100 질량%)를 40℃에서 메틸 에틸 케톤 / 톨루엔 / 메탄올의 혼합 용매 (질량비 2/1/1)에 용해시켜, 고형분 농도가 15 질량%인 용액 A1을 제1 수지 성분으로서 제조하였다. 또한, 35 질량%의 아크릴 중합체 B1을 갖는 용액 (이하, 용액 B1로 지칭됨)을 제2 수지 성분으로서 사용하였다.

[0125] 40℃인, 용액 A1 및 용액 B1을 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 질량비가 60/40이 되도록 혼합하여, 혼합물 C1을 제조하였다.

[0126] 나이프 코팅 방법을 사용하여 용액 C1을 두께가 50 μm 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (PET 필름) 상에 도포하고, 80℃로 설정된 오븐에서 용액 C1을 10분 동안 건조시켜 PET 필름 상에 잉크 수용 층을 형성함으로써, 인쇄 매체 1을 얻었다. 그때에, 건조 후에 형성되는 잉크 수용 층의 두께가 25 μm 가 되도록 조정하였다. PET 필름 표면과 나이프 표면 사이의 간극을 조정함으로써 잉크 수용 층의 두께를 조정함에 주의한다.

[0127] 얻어진 인쇄 매체 1을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 1의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다. 그 결과가 도 4에 나타나 있다.

[0128] 또한, 얻어진 인쇄 매체 1의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코(Zaygo)로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 그 결과가 도 5에 나타나 있다. 도 5에 나타난 결과로부터, 독특한 불균일 구조 배열을 확인하였는데, 여기서 대략 원의 형상의 제1 마이크로-상분리 영역과, 그의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 불룩한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역으로 이루어진 구조 단위가 존재하였다. 다시 말해, 제2 마이크로-상분리 구조가 피크의 형상으로 솟아서 대략 원의 형상의 제1 마이크로-상분리 영역을 둘러싸도록 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.

[0129] 인쇄 표면의 마이크로-상분리 구조는 섬 구조를 형성하였고, 섬의 평균 직경은 약 5 μm 였다. 또한, 대략 원의 형상의 제1 마이크로-상분리 영역의 직경은 대략 50 내지 300 μm 였고, 제1 마이크로-상분리 구조의 평균 높이 h_1 과 제2 마이크로-상분리 영역의 평균 높이 h_2 사이의 차이 ($h_2 - h_1$)는 대략 25 내지 30 μm 였다.

[0130] 또한, 원자력 현미경 (AFM)을 사용한 표면 관찰로부터, 제1 마이크로-상분리 영역에는 제1 수지 성분이 제2 수지 성분보다 많고, 제2 마이크로-상분리 영역에는 제2 수지 성분이 제1 수지 성분보다 많음을 확인하였다. 구체적으로, 그러한 존재 비는 제1 수지 성분에 의해 나타나는 결정 배향 상태로부터 확인하였다.

[0131] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 1에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

[0132] 실시예 2

[0133] 또한, 제2 수지 성분으로서 용액 B1 대신에 35 질량%의 아크릴 중합체 B2를 갖는 용액 (이하, 용액 B2로 지칭됨)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 2를 얻었다.

- [0134] 얻어진 인쇄 매체 2를 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 2의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0135] 또한, 얻어진 인쇄 매체 2의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 2의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 볼록한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.
- [0136] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 2에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0137] 실시예 3
- [0138] 또한, 제2 수지 성분으로서 용액 B1 대신에 35 질량%의 아크릴 중합체 B3을 갖는 용액 (이하, 용액 B3으로 지칭됨)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 3을 얻었다.
- [0139] 얻어진 인쇄 매체 3을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 3의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0140] 또한, 얻어진 인쇄 매체 3의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 3의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 볼록한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.
- [0141] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 3에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0142] 실시예 4
- [0143] 또한, 제2 수지 성분으로서 용액 B1 대신에 35 질량%의 아크릴 중합체 B4를 갖는 용액 (이하, 용액 B4로 지칭됨)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 4를 얻었다.
- [0144] 얻어진 인쇄 매체 4를 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 4의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0145] 또한, 얻어진 인쇄 매체 4의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 4의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 볼록한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.
- [0146] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 4에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0147] 실시예 5
- [0148] 또한, 제2 수지 성분으로서 용액 B1 대신에 35 질량%의 아크릴 중합체 B5를 갖는 용액 (이하, 용액 B5로 지칭됨)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 5를 얻었다.
- [0149] 얻어진 인쇄 매체 5를 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 5의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0150] 또한, 얻어진 인쇄 매체 5의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 5의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 볼록한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.

- [0151] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 5에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0152] 실시예 6
- [0153] 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 질량비가 50/50이 되도록, 40℃인, 용액 A1과 용액 B1을 혼합하여 제조된 혼합물 C2를 용액 C1 대신에 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 6을 얻었다.
- [0154] 얻어진 인쇄 매체 6을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 6의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0155] 또한, 얻어진 인쇄 매체 6의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 6의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 불룩한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.
- [0156] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 6에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0157] 실시예 7
- [0158] 또한, 제2 수지 성분으로서 용액 B1 대신에 35 질량%의 아크릴 중합체 B6을 갖는 용액 (이하, 용액 B6으로 지칭됨)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 7을 얻었다.
- [0159] 얻어진 인쇄 매체 7을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 7의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0160] 또한, 얻어진 인쇄 매체 7의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 7의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 불룩한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.
- [0161] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 7에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0162] 실시예 8
- [0163] 아쿠아 코크(등록상표) (스미토모 세이카 케미칼스 컴퍼니 리미티드로부터의 것, 폴리알킬렌 옥사이드, 고형분 100 질량%)를 40℃에서 메틸 에틸 케톤 / 톨루엔 / 메탄올의 혼합 용매 (질량비 2/1/1)에 용해시켜, 고형분 농도가 15 질량%인 용액 A2를 제1 수지 성분으로서 제조하였다. 용액 A2를 용액 A1 대신에 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 8을 얻었다.
- [0164] 얻어진 인쇄 매체 8을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 8의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0165] 또한, 얻어진 인쇄 매체 8의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로서, 인쇄 매체 8의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서는 실시예 1에서 관찰된 독특한 불균일 구조가 관찰되지 않았고, 거대한 산 형상의 셀이 표면 구조를 형성하였다.
- [0166] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 8에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0167] 실시예 9
- [0168] 실시예 8의 것과 유사하게 용액 A2를 제조하였다. 이어서, 40℃인, 용액 A2 및 용액 B1을 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 질량비가 30/70이 되도록 혼합하여, 혼합물 C3을 제조하였다.
- [0169] 혼합물 C3을 혼합물 C1 대신에 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 9를 얻었다.

- [0170] 얻어진 인쇄 매체 9를 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 9의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0171] 또한, 얻어진 인쇄 매체 9의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이고로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로서, 인쇄 매체 8의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서는 실시예 1에서 관찰된 독특한 불균일 구조가 관찰되지 않았고, 거대한 산 형상의 셀이 표면 구조를 형성하였다.
- [0172] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 9에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0173] 실시예 10
- [0174] 실시예 8의 것과 유사하게 용액 A2를 제조하였다. 또한, 아크릴 중합체 B7의 35 질량% 용액 (이하, 용액 B7로 지칭됨)을 제2 수지 성분으로서 사용하였다. 이어서, 40℃인, 용액 A2 및 용액 B7을 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 질량비가 40/60이 되도록 혼합하여, 혼합물 C4를 제조하였다.
- [0175] 혼합물 C4를 혼합물 C1 대신에 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 10을 얻었다.
- [0176] 얻어진 인쇄 매체 10을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 10의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0177] 또한, 얻어진 인쇄 매체 10의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이고로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로서, 인쇄 매체 9의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서는 실시예 1에서 관찰된 독특한 불균일 구조가 관찰되지 않았고, 거대한 산 형상의 셀이 표면 구조를 형성하였다.
- [0178] 실시예 11
- [0179] 또한, 제2 수지 성분으로서 용액 B1 대신에 35 질량%의 아크릴 중합체 B8을 갖는 용액 (이하, 용액 B8로 지칭됨)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 11을 얻었다.
- [0180] 얻어진 인쇄 매체 11을 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 11의 잉크 수용 층은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 가졌다.
- [0181] 또한, 얻어진 인쇄 매체 11의 잉크 수용 층의 인쇄 표면을 비접촉 표면 거칠기-측정 장비 (제이고로부터의 것)를 사용해 측정하여, 인쇄 표면의 표면 거칠기를 측정하였다. 비접촉 표면 거칠기 측정 장비를 사용한 측정의 결과로부터, 인쇄 매체 11의 잉크 수용 층의 인쇄 표면에서도, 실시예 1의 것과 유사하게, 제1 마이크로-상분리 영역, 및 제1 마이크로-상분리 영역의 외주부를 대략 링의 형상으로 둘러싸는 볼록한 형상의 제2 마이크로-상분리 영역을 갖는 다수의 배열된 독특한 불균일 구조가 형성되었음을 확인하였다.
- [0182] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 9에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0183] 비교예 C1
- [0184] 실시예 8의 것과 유사하게 용액 A2를 제조하였다. 이어서, 용액 A2 및 아크릴 중합체 B9의 35 질량% 용액 (이하, 용액 B9로 지칭됨)을 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 질량비가 40/60이 되도록 혼합하여, 혼합물 D1을 제조하였다.
- [0185] 혼합물 D1을 혼합물 C1 대신에 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 21을 얻었다.
- [0186] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 21에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0187] 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 21은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 갖는 것으로 확인되었음에 주의한다. 그러나, 비접촉 표면 거칠기 측정 장비 (제이고로부터의 것)를 사용한 측정 결과로부터, 인쇄 표면에서는 실시예 1에서 관찰된 독특한 불균일 구조가 관찰되지 않았고, 거대한 산 형상의 셀이 표면 구조를 형성하였다. 표면 광학 현미경의 관찰 결과는 도 6에 나타나 있으며, 비접촉 표면 거칠기 측정 장비의 측정 결과는 도 7에 나타나 있다.

- [0188] 비교예 C2
- [0189] 실시예 1의 것과 유사하게 용액 A1을 제조하였다. 이어서, 용액 A1 및 아크릴 중합체 B10의 35 질량% 용액 (이하, 용액 B10으로 지칭됨)을 제1 수지 성분 및 제2 수지 성분의 질량비가 40/60이 되도록 혼합하여, 혼합물 D2를 제조하였다.
- [0190] 혼합물 D2를 혼합물 C1 대신에 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사하게 인쇄 매체 22를 얻었다.
- [0191] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 22에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0192] 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 22는 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 갖는 것으로 확인되었음에 주의한다. 그러나, 비접촉 표면 거칠기 측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용한 측정 결과로부터, 인쇄 표면에서는 실시예 1에서 관찰된 독특한 불균일 구조가 관찰되지 않았다.
- [0193] 비교예 C3
- [0194] 40 질량%의 아쿠아 코크(등록상표) (스미토모 세이카 케미칼스 컴퍼니 리미티드로부터의 것, 고형분 100 질량%), 및 열 접착성을 갖는 소수성 수지로서의 40 질량%의 소수성 폴리에스테르 바이론(Byron)(등록상표) 670 (토요보 컴퍼니 리미티드(Toyobo Co., Ltd.)로부터의 것, 폴리에스테르), 및 20 질량%의 폴리우레탄 수지 바이론(등록상표) UR-3200 (토요보 컴퍼니 리미티드로부터의 것, 폴리에스테르 우레탄 수지, 유리 전이 온도: -3°C , 고형분 30 질량%)을 60°C 에서 메틸 에틸 케톤 / 톨루엔 (질량비 1/1)의 혼합 용매 중에 충분히 교반하여 분산시켰다.
- [0195] 나이프 코팅 방법을 사용하여 용액 D3을 두께가 $50\ \mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (PET 필름) 상에 캐스팅하고, 80°C 로 설정된 오븐에서 용액 D3을 10분 동안 건조시켜 PET 필름 상에 잉크 수용 층을 형성함으로써, 인쇄 매체 23을 얻었다. 그때에, 건조 후에 형성되는 잉크 수용 층의 두께가 $25\ \mu\text{m}$ 가 되도록 조정하였다.
- [0196] 표면 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 인쇄 매체 23은 인쇄 표면에서 거의 균일한 마이크로-상분리 구조를 갖는 것으로 확인되었음에 주의한다. 그러나, 비접촉 표면 거칠기 측정 장비 (제이코로부터의 것)를 사용한 측정 결과로부터, 인쇄 표면에서는 실시예 1에서 관찰된 독특한 불균일 구조가 관찰되지 않았다.
- [0197] 또한, 하기 평가 방법에 따라 인쇄 매체 23에 대해 인쇄 특성, 내수성, 상온 접착 강도, 및 고온 접착 강도를 평가하였다. 평가 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0198] 시험 방법
- [0199] 인쇄 특성의 평가: 6색 수성 염료 잉크 인쇄를 사용하여, 인쇄 속도 $25\ \text{mm/sec}$ 또는 $100\ \text{mm/sec}$ 에서, 캐논(CANON)(등록상표) 잉크젯 프린터 p-640L로, 인쇄 매체의 잉크 수용 층 상에 인물 사진 및 문자를 인쇄하였다. 인쇄된 이미지를 하기에 기술된 5 등급으로 시각적으로 평가하였다. "D"는 인쇄된 이미지가 가장 불선명하였음을 나타내고, 인쇄된 이미지의 선명성은 개선되는 순서대로 "C", "B", 및 "A"로 표시되고, 가장 선명한 인쇄 이미지에 주어지는 점수는 "AA"였다. $25\ \text{mm/sec}$ 의 인쇄 속도에서 얻은 결과를 "인쇄 특성"으로서 평가하였고, $100\ \text{mm/sec}$ 의 인쇄 속도에서 얻은 결과를 "고속 인쇄 특성"으로서 평가하였음에 주의한다.
- [0200] 블리딩 특성의 평가: 인쇄 특성 평가와 유사하게 인쇄 매체의 잉크 수용 층 상에 이미지를 인쇄하고 평가하였다. 이어서, 인쇄 매체 및 비닐 클로라이드 수지 카드를, 인쇄 매체의 인쇄 표면과 카드의 일 면이 서로 마주보도록 배치하고, 이어서, 롤 유형 열 라미네이터를 사용하여 (120°C 에서 1초 동안) 열 라미네이팅하였다. 샘플을 80°C 에서 7일의 기간 동안 정치한 후에, 인쇄 이미지에 임의의 번짐이 있는지를 시각적으로 관찰하였다. 하기에 기술된 5 등급으로 평가하였다.
- [0201] AA: 전혀 변화가 없음.
- [0202] A: 대조군에 비해 변화가 거의 없음.
- [0203] B: 대조군에 비해 현저한 변화가 있음.
- [0204] C: 현저한 번짐이 있음.
- [0205] D: 전체 표면에 걸친 매우 명백한 현저한 번짐.
- [0206] 상온 접착 강도의 평가: 인쇄 특성 평가와 유사하게 인쇄 매체의 잉크 수용 층 상에 이미지를 인쇄하고 평가하

였다. 이어서, 인쇄 매체 및 비닐 클로라이드 수지 카드를, 인쇄 매체의 인쇄 표면과 카드의 일 면이 서로 마주보도록 배치하고, 이어서, 롤 유형 열 라미네이터를 사용하여 (120℃에서 1초 동안) 열 라미네이팅하였다.

[0207] 얻어진 측정 샘플을 23℃에서 24시간 동안 정치한 후에, 23℃에서 인장 시험기를 사용하여 180° 박리 강도 (N/25 mm)를 측정하였다. 측정 조건은 200 mm/min의 인장 속도로 설정하였다. 측정 결과는, 15 N/25 mm 초과이거나 재료가 손상된 경우 "A"로, 15 내지 10 N/25 mm인 경우 "B"로, 그리고 10 N/25 mm 미만인 경우 "C"로 평가하였다.

[0208] 고온 접착 강도의 평가: 상온 접착 강도의 평가와 유사한 방법으로 측정 샘플을 얻었다. 얻어진 측정 샘플을 23℃에서 24시간 동안 정치한 후에, 80℃에서 인장 시험기를 사용하여 180° 박리 강도 (N/25 mm)를 측정하였다. 측정 조건은 200 mm/min의 인장 속도로 설정하였다. 측정 결과는, 15 N/25 mm 초과이거나 재료가 손상된 경우 "A"로, 15 내지 10 N/25 mm인 경우 "B"로, 그리고 10 N/25 mm 미만인 경우 "C"로 평가하였다.

[0209] 내수성의 평가: 상온 접착 강도의 평가와 유사한 방법으로 측정 샘플을 얻었다. 측정 샘플을 실온 (25℃)에서 수중에 24시간 동안 정치한 후에, 외관의 변화를 시각적으로 확인하였다. 내수성 평가에서, 변화가 관찰되지 않은 경우는 "AA" 등급이었고, 라미네이트의 단부가 3 내지 5 mm 폭만큼 팽윤되었으나 원래의 상태로 회복될 수 있는 경우는 "A" 등급이었고, 라미네이트의 단부가 3 내지 5 mm 폭만큼 팽윤되었고 원래의 상태로 회복될 수 없는 경우는 "B" 등급이었고, 접착제 층이 용출된 경우는 "C" 등급이었고, 필름이 버르(burr)를 갖는 경우는 "D" 등급이었음에 주의한다.

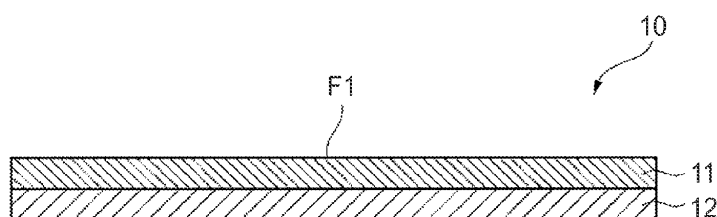
[0210] [표 2]

예	내블리드성의 평가	인쇄 특성의 평가		접착 강도의 평가		내수성의 평가
		25 mm/sec	100 mm/sec	상온 (25 ° C)	고온 (80 ° C)	
1	A	AA	A	A	A	A
2	A	AA	A	A	A	A
3	A	AA	A	A	A	A
4	A	AA	A	B	A	B
5	A	AA	A	A	A	A
6	A	AA	A	A	A	A
7	A	AA	A	A	A	A
8	A	A	B	A	A	B
9	AA	A	C	B	B	B
10	A	A	C	B	B	B
11	A	AA	A	A	A	A
C1	D	A	C	B	B	C
C2	D	A	C	A	A	A
C3	C	B	C	A	A	C

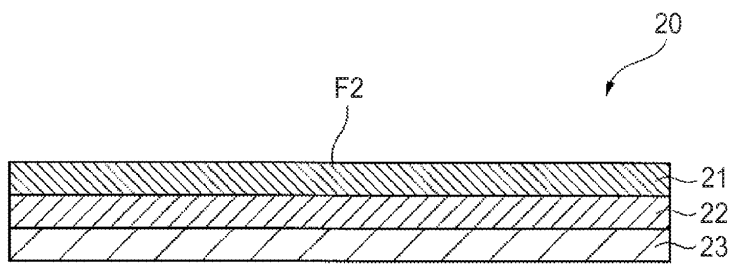
[0211]

도면

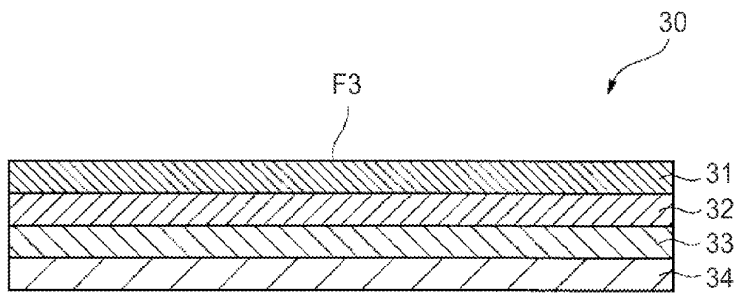
도면1



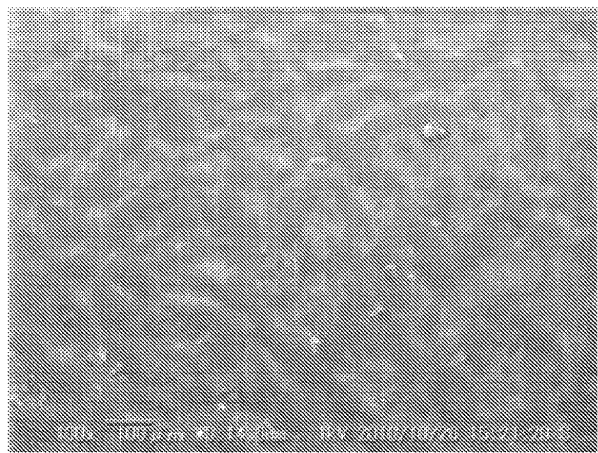
도면2



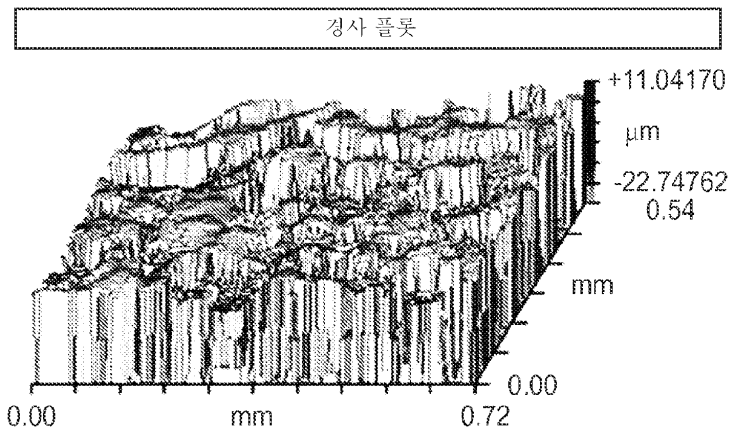
도면3



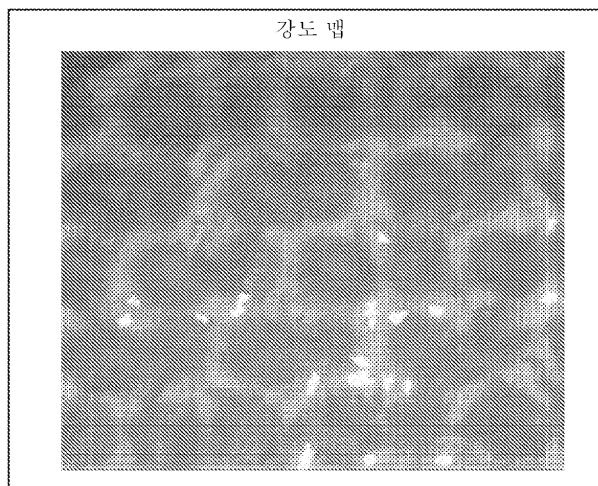
도면4



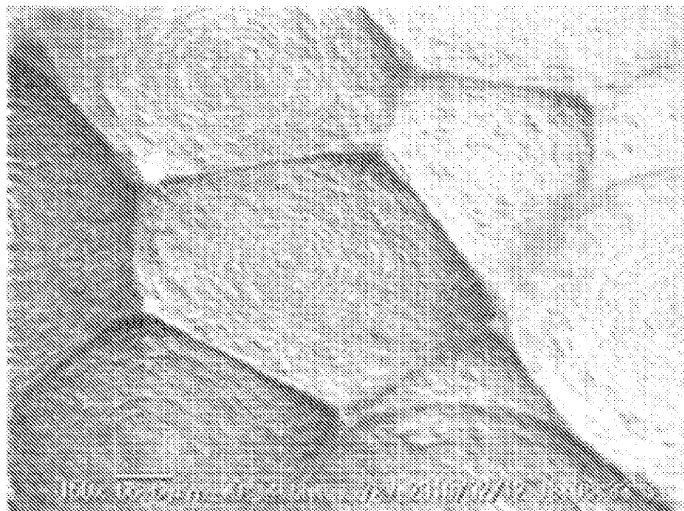
도면5a



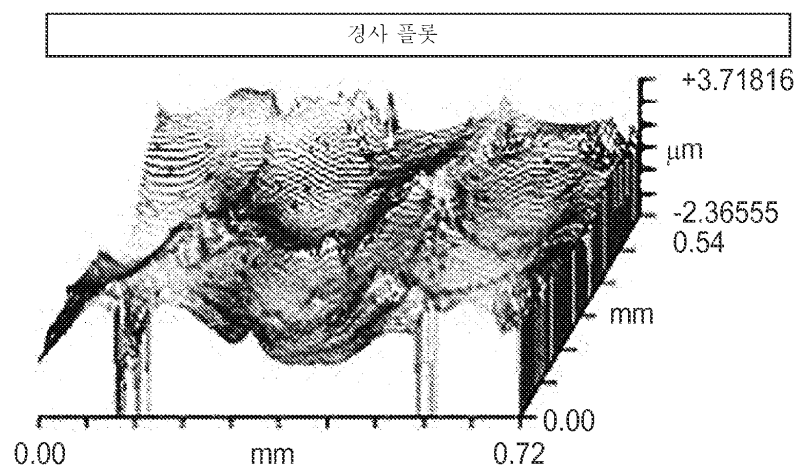
도면5b



도면6



도면7a



도면7b

