



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월17일
(11) 등록번호 10-1939849
(24) 등록일자 2019년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/00 (2014.01) B41M 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0046146
(22) 출원일자 2013년04월25일
심사청구일자 2018년04월24일
(65) 공개번호 10-2013-0121045
(43) 공개일자 2013년11월05일
(30) 우선권주장
13/456,805 2012년04월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011516627 A
JP2011515567 A
JP2012233171 A
JP2012233166 A

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505
(72) 발명자
벨엘리 제니퍼 엘.
캐나다 엘6엘 4에이5 온타리오 오크빌 리지뱅크
드라이브 1320
반베시엔 대릴 더블유.
캐나다 엘7엘 6엘6 온타리오 버링톤 패스파인더
드라이브 2249
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 16 항

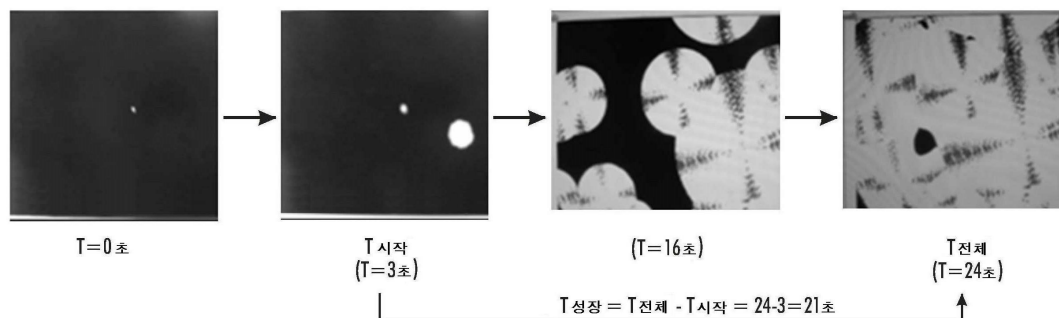
심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 유기 안료를 포함하는 상 변화 잉크

(57) 요약

코팅된 종이 기재 상에 인쇄하는 것을 포함하여, 잉크젯 인쇄에 적합한 고체 잉크 조성물이 개시된다. 특히, 상기 고체 잉크 조성물은 결정질 화합물, 비결정질 화합물 및 유기 안료를 포함하며, 강고하고 빠른 결정화 잉크를 제공한다.

대표도



(72) 발명자

이프타임 가브리엘

캐나다 엘5엔 4티1 온타리오 미시사우가 가니메테
로드 6629

오텔 피터 지.

캐나다 엘5제이 1엘3 온타리오 미시사우가 발삼 애
비뉴 1855

모리미츠 겐타로

캐나다 엘5엔 7알8 온타리오 미시사우가 김버마운
트 애비뉴 #1102 4879

초프라 나빈

캐나다 엘5엔 1제이2 온타리오 오크빌 스프루시데
일 드라이브 2071

명세서

청구범위

청구항 1

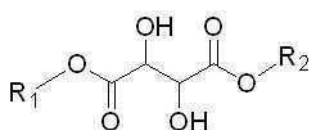
비결정질 화합물;

결정질 화합물; 및

유기 안료를 포함하는 상 변화 잉크로서,

상기 상 변화 잉크는 유기 안료가 없는 동일한 조성물에 비해 액체 상태에서부터 더 빠르게 결정화되고, 상기 안료는 10 내지 400nm의 평균 입자 크기를 가지며,

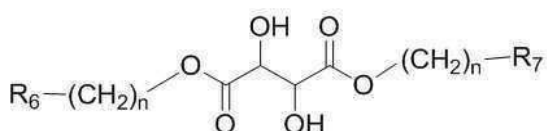
상기 비결정질 화합물은 하기 식 I의 타르타르산의 제 1 에스테르를 포함하고:



1

상기 식에서, R₁ 및 R₂ 중 하나는 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R₁ 및 R₂ 중 다른 하나는 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실 또는 시클로헥실이거나, 또는 R₁ 및 R₂ 중 하나는 4-t-부틸시클로헥실이고, R₁ 및 R₂ 중 다른 하나는 시클로헥실이다; 및

상기 결정질 화합물은 다음 식 III의 타르타르산의 에스테르를 포함한다;



상기 식에서, 각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 저급 알킬 및 알콕시로 선택적으로 치환된 헥테로아릴 또는 아릴이고, 각각의 n 은 독립적으로 0 내지 3이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 상 변화 잉크는 20초 이내에 결정화되는 상 변화 잉크.

청구항 3

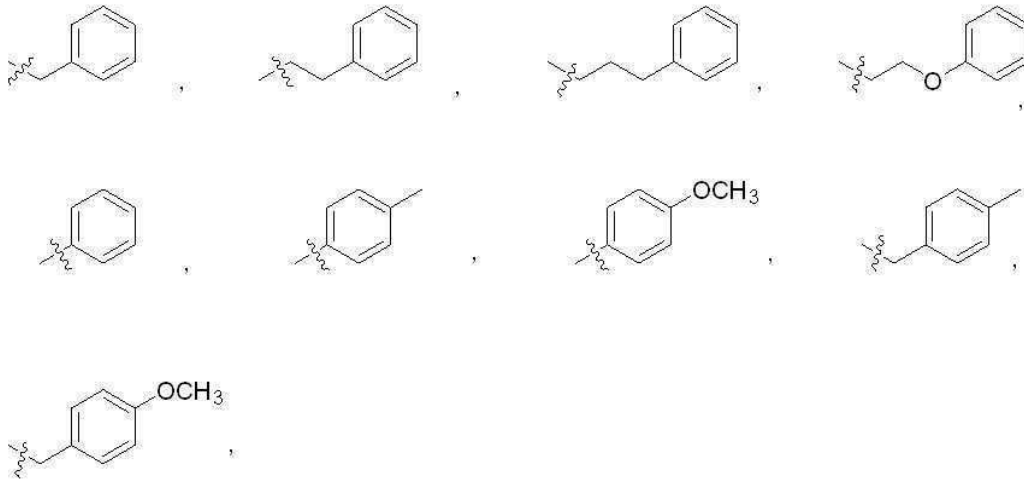
청구항 1에 있어서,

상기 타르타르산의 백본은 L-(+)-타르타르산, D-(-)-타르타르산, DL-타르타르산 또는 메조타르타르산 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 상 변화 잉크.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 다음의 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 상 변화 잉크.



청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 결정질 화합물은 상기 상 변화 잉크의 전체 중량의 60 중량% 내지 95 중량%의 양으로 존재하는 상 변화 잉크.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 비결정질 화합물은 상기 상 변화 잉크의 전체 중량의 5 중량% 내지 40 중량%의 양으로 존재하는 상 변화 잉크.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 결정질/비결정질의 비는 60:40 내지 95:5의 중량비인 상 변화 잉크.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유기 안료는 카본 블랙, 피그먼트 블루 15, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 1, 피그먼트 블루 10, 피그먼트 블루 14, 피그먼트 블루 60, 피그먼트 블루 61, 피그먼트 옐로우 1, 피그먼트 옐로우 3, 피그먼트 옐로우 12, 피그먼트 옐로우 13, 피그먼트 옐로우 14, 피그먼트 옐로우 17, 피그먼트 옐로우 24, 피그먼트 옐로우 55, 피그먼트 옐로우 62, 피그먼트 옐로우 63, 피그먼트 옐로우 65, 피그먼트 옐로우 73, 피그먼트 옐로우 74, 피그먼트 옐로우 81, 피그먼트 옐로우 83, 피그먼트 옐로우 93, 피그먼트 옐로우 95, 피그먼트 옐로우 97, 피그먼트 옐로우 110, 피그먼트 옐로우 111, 피그먼트 옐로우 123, 피그먼트 옐로우 126, 피그먼트 옐로우 127, 피그먼트 옐로우 139, 피그먼트 옐로우 147, 피그먼트 옐로우 150, 피그먼트 옐로우 151, 피그먼트 옐로우 154, 피그먼트 옐로우 155, 피그먼트 옐로우 168, 피그먼트 옐로우 170, 피그먼트 옐로우 174, 피그먼트 옐로우 175, 피그먼트 옐로우 176, 피그먼트 옐로우 179, 피그먼트 옐로우 180, 피그먼트 옐로우 183, 피그먼트 옐로우 185, 피그먼트 옐로우 188, 피그먼트 옐로우 191, 피그먼트 옐로우 194, 피그먼트 옐로우 214, 피그먼트 레드 2, 피그먼트 레드 3, 피그먼트 레드 4, 피그먼트 레드 5, 피그먼트 레드 8, 피그먼트 레드 9, 피그먼트 레드 12, 피그먼트 레드 13, 피그먼트 레드 21, 피그먼트 레드 22, 피그먼트 레드 23, 피그먼트 레드 31, 피그먼트 레드 32, 피그먼트 레드 48:1, 피그먼트 레드 48:2, 피그먼트 레드 48:3, 피그먼트 레드 48:4, 피그먼트 레드 49:1, 피그먼트 레드 49:2, 피그

먼트 레드 52:1, 피그먼트 레드 52:2, 피그먼트 레드 53:1, 피그먼트 레드 53:3, 피그먼트 레드 57:1, 피그먼트 레드 63:1, 피그먼트 레드 81, 피그먼트 레드 112, 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 123, 피그먼트 레드 144, 피그먼트 레드 146, 피그먼트 레드 149, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 169, 피그먼트 레드 170, 피그먼트 레드 171, 피그먼트 레드 175, 피그먼트 레드 176, 피그먼트 레드 177, 피그먼트 레드 178, 피그먼트 레드 179, 피그먼트 레드 184, 피그먼트 레드 185, 피그먼트 레드 188, 피그먼트 레드 189, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 208, 피그먼트 레드 210, 피그먼트 레드 224, 피그먼트 레드 242, 피그먼트 레드 245, 피그먼트 레드 254, 피그먼트 레드 266, 피그먼트 레드 268, 피그먼트 레드 269, 피그먼트 오렌지 5, 피그먼트 오렌지 13, 피그먼트 오렌지 16, 피그먼트 오렌지 34, 피그먼트 오렌지 36, 피그먼트 오렌지 63, 피그먼트 바이올렛 1, 피그먼트 바이올렛 2, 피그먼트 바이올렛 3, 피그먼트 바이올렛 19, 피그먼트 바이올렛 23, 피그먼트 바이올렛 27, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 36 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 상 변화 잉크.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 유기 안료는 전체 상 변화 잉크를 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 상 변화 잉크.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

100℃ 내지 140℃의 온도에서 5 내지 22cps의 점도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 결정질 화합물은 디벤질 L-타르트레이트, 디페네틸 L-타르트레이트, 비스(3-페닐-1-프로필) L-타르트레이트, 비스(2-페녹시에틸) L-타르트레이트, 디페닐 L-타르트레이트, 비스(4-메틸페닐) L-타르트레이트, 비스(4-메톡실페닐) L-타르트레이트, 비스(4-메틸벤질) L-타르트레이트, 비스(4-메톡실벤질) L-타르트레이트, 및 이들의 임의의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 상 변화 잉크.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 비결정질 화합물은 비스(2-이소프로필-5-메틸시클로헥실) L-타르트레이트 또는 (4-t-부틸시클로헥실)(시클로헥실)-L-타르트레이트, 및 이들의 임의의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 상 변화 잉크.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

140℃의 온도에서 15cps 이내의 점도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

실온에서 10^6 cps 이상의 점도를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 15

디벤질 L-타르트레이트, 디페네틸 L-타르트레이트, 비스(3-페닐-1-프로필) L-타르트레이트, 비스(2-페녹시에틸) L-타르트레이트, 디페닐 L-타르트레이트, 비스(4-메틸페닐) L-타르트레이트, 비스(4-메톡실페닐) L-타르트레이트, 비스(4-메틸벤질) L-타르트레이트, 비스(4-메톡실벤질) L-타르트레이트, 디시클로헥실 L-타르트레이트, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) L-타르트레이트, 및 이들의 임의의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 결정질 화합물;

비스(2-이소프로필-5-메틸시클로헥실) L-타르트레이트, 및 이의 임의의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군

으로부터 선택되는 비결정질 화합물; 및

유기 안료를 포함하는 상 변화 잉크로서,

상기 상 변화 잉크는 유기 안료가 없는 동일한 조성물에 비해 액체 상태에서부터 더 빠르게 결정화되고, 상기 유기 안료는 10 내지 400nm의 평균 입자 크기를 갖는 상 변화 잉크.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 유기 안료는 전체 상 변화 잉크를 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 상 변화 잉크.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실온에서는 고체이고, 용융된 잉크가 기재에 적용되는 상승 온도에서는 용융되는 것을 특징으로 하는 고체 잉크 조성물에 관한 것이다. 이러한 고체 잉크 조성물은 잉크젯 인쇄용으로 사용될 수 있다.

[0002] 본 발명은 비결정질 화합물, 결정질 화합물 및 착색제를 포함하는 신규한 고체 조성물, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 상기 비결정질 화합물은 타르타르산 또는 시트르산의 에스테르이고, 상기 결정질 화합물은 타르타르산의 에스테르이다.

배경 기술

[0003] 잉크젯 인쇄 공정은 실온에서는 고체이고 상승 온도에서는 액체인 잉크를 이용할 수 있다. 이러한 잉크는 고체 잉크, 핫멜트 잉크, 상변화 잉크 등으로 일컬어질 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 참조로서 그 내용 전체가 병합되는 미국 특허 제4,490,731호는 종이와 같은 기록 매체 상에 인쇄를 하기 위해 상 변화 잉크를 제공하는 장치를 개시한다. 핫멜트 잉크를 이용하는 피에조(piezo) 잉크젯 인쇄 공정에서는 고체 잉크가 인쇄 장치에서 히터에 의해 용융되고, 종래의 피에조 잉크젯 인쇄와 유사한 방식으로 액체로 이용(분사)된다. 인쇄 기록 매체와 접촉하면, 용융된 잉크는 빠르게 고화되며, 착색제가 모세관 기능에 의해 기록 매체(예를 들어, 종이)로 이동하는 대신에 기록 매체의 표면 상에 대부분 남도록 함으로써, 일반적으로 액체 잉크로 얻어지는 것보다 높은 인쇄 밀도를 가능하게 한다. 따라서, 잉크젯 인쇄에서의 고체 잉크의 이점은 취급시 잉크의 옆질러질 가능성을 없애고, 폭넓은 범위의 인쇄 밀도 및 품질, 최소한의 종이 구겨짐 또는 뒤틀림, 감소된 프린트-스루(print-through), 심지어 노즐을 캡핑하지 않고도 노즐의 막힘 위험 없이 인쇄하지 않는 기간을 무기한 가능하게 한다.

[0004] 일반적으로 상 변화 잉크(종종 "핫 멜트 잉크"로 일컬어짐)는 주변 온도에서는 고체상이지만, 잉크젯 인쇄 장치가 작동하는 상승 온도에서는 액체상으로 존재한다. 분사 온도에서 액체 잉크의 방울은 인쇄 장치로부터 토출되며, 잉크 방울은 직접 또는 전사 벨트 또는 드럼이 가열된 중간 부재를 통해 기록 매체의 표면과 접촉하면, 빠르게 고화되어서 소정의 고화된 잉크 방울의 패턴을 형성한다.

[0005] 상 변화 잉크는 배송, 장기간 저장 등 동안에 실온에서 고체상으로 존재하기 때문에 잉크젯용으로 바람직하다. 아울러, 잉크 증발의 결과로서 노즐의 막히는 것과 같은 액체의 잉크젯 잉크와 관련 있는 문제점들이 대부분 해소됨으로써, 잉크젯 인쇄의 신뢰성을 향상시킨다. 나아가, 상 변화 잉크젯 프린터에서 잉크 방울이 최종 기록 매체(예를 들어, 종이, 투명 물질 등) 상으로 직접 적용되는 경우, 상기 방울은 기록 매체와 접촉하여 즉시 고화되고, 그 결과 인쇄 매체를 따라 잉크의 이동이 방지되어 점(dot) 품질은 향상된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기한 종래의 고체 잉크 기술은 일반적으로 선명한 이미지를 만들어내고, 다공성 종이 상에 기재 선택의 자유 및 분사 용도의 경제성을 제공하는데는 성공적이긴 했지만, 이러한 기술이 코팅된 기재에 대하여는 만족스럽지 못했다. 따라서, 알려진 조성물 및 공정들이 이들의 의도된 목적에 적합하긴 하지만, 코팅된 종이 기재 상에 인쇄하거나 이미지를 형성하기 위한 추가적인 수단에 대한 필요성은 남아 있다. 그것으로서, 고체 잉크 조성물에 대한 대안의 조성물을 찾을 필요성이 있으며, 아울러 고객에게는 모든 기재 상에 뛰어난 이미지 품질을 갖는 인쇄 기술을 제공할 필요성이 있다.

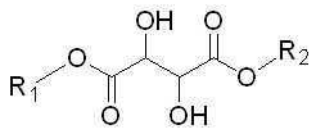
[0007] 나아가, 인쇄 제품과 같이 빠른 인쇄 환경에 적합한 고체 잉크 조성물을 제공할 필요성이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 코팅된 종이 기재 상에 인쇄하는 것을 포함하여, 결정질 화합물, 비결정질 화합물 및 유기 안료를 포함하는 잉크젯 인쇄용의 신규한 고체 잉크 조성물이 제공되며, 상기 상 변화 잉크는 유기 안료가 없는 동일한 조성물에 비해 액체 상태에서부터 더 빠르게 결정화된다.

[0009] 구체적으로, 본 발명은 비결정질 화합물; 결정질 화합물; 및 유기 안료를 포함하는 상 변화 잉크로서, 상기 상 변화 잉크는 유기 안료가 없는 동일한 조성물에 비해 액체 상태에서부터 더 빠르게 결정화되는 상 변화 잉크를 제공한다.

[0010] 구현예에서, 하기 식 I의 타르타르산의 제 1 에스테르를 포함하는 비결정질 화합물; 결정질 화합물; 유기 안료; 및 염료를 포함하는 상 변화 잉크가 제공된다:



I

[0011]

[0012] 상기 식에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 독립적으로 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분기형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 방향족기 또는 헤테로 방향족기이고, 상기 상 변화 잉크는 유기 안료가 없는 동일한 조성물에 비해 액체 상태에서부터 더 빠르게 결정화된다.

[0013]

또 다른 구현예에서, 디벤질 L-타르trate, 디페닐 L-타르trate, 비스(3-페닐-1-프로필) L-타르trate, 비스(2-페녹시에틸) L-타르trate, 디페닐 L-타르trate, 비스(4-메틸페닐) L-타르trate, 비스(4-메톡시페닐) L-타르trate, 비스(4-메틸벤질) L-타르trate, 비스(4-메톡시벤질) L-타르trate, 디시클로헥실 L-타르trate, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) L-타르trate, 및 이들의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 비결정질 화합물; 비스(2-이소프로필-5-메틸시클로헥실) L-타르trate, 및 이의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 결정질 화합물; 및 유기 안료를 포함하는 상 변화 잉크로서, 상기 상 변화 잉크는 유기 안료가 없는 동일한 조성물에 비해 액체 상태에서부터 더 빠르게 결정화되는 상 변화 잉크가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 대표적인 잉크 베이스의 결정화 시작에서 결정화 완료에 이르기까지 결정질 형성의 이미지를 보여주는 TROM 공정을 도시한다.

도 2는 안료계 잉크의 주파수 스위프 리올로지 데이터를 도시하는 그래프이다.

도 3은 잉크 베이스 및 안료계 잉크의 온도 스위프 리올로지를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "알킬"이란 용어는 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬 모이어티는 "포화된 알킬"기일 수 있으며, 어떠한 알켄이나 알킨 모이어티도 함유하지 않음을 의미한다. 알킬 모이어티는 "불포화된 알킬" 모이어티일 수도 있으며, 적어도 하나의 알켄 또는 알킨 모이어티를 함유함을 의미한다. "알켄" 모이어티는 적어도 2개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 기를 의미하고, "알킨" 모이어티는 적어도 2개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 기를 의미한다. 알킬 모이어티는 포화되었던 불포화되었던 간에 분기형 사슬, 선형 사슬 또는 환형일 수 있다.

[0016]

알킬기는 1 내지 40개의 탄소 원자(본 명세서에서 나타날 때마다 "1 내지 40"과 같은 수치 범위는 주어진 범위 내의 각 정수를 의미하며; 예를 들어 "1 내지 40개의 탄소 원자"는 1, 2, 3 등부터 40개를 포함하는 탄소 원자로 구성될 수 있는 알킬기를 의미하지만, 본 정의는 수치 범위가 지정되지 않은 "알킬"이란 용어를 포함시킨다). 상기 알킬기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 상기 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는

저급 알킬일 수 있다. 본 발명 화합물의 알킬기는 "C1 내지 C4 알킬" 또는 유사한 지정으로 즉, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 지정될 수 있다.

[0017] 상기 알킬기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 치환되는 경우, 수소 이외의 임의의 기가 치환기가 될 수 있다. 치환되는 경우, 치환기는 개별적 또는 독립적으로 다음에 나열된 비제한적인 대표적인 예 중 하나 또는 그 이상의 기이다: 모노- 및 디-치환 아미노기를 포함하여, 알킬, 시클로알킬, 히드록시, 알콕시, 시아노, 할로 및 아미노기. 전형적인 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함한다. 각각의 치환기는 더 치환될 수 있다.

[0018] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "아릴"이란 용어는 단독으로 또는 조합되어서 하나, 둘 또는 세개의 고리를 함유하는 카르보시클릭 방향족 시스템을 의미하며, 이때 이러한 고리는 부착되는 방식으로 서로 부착될 수 있거나 또는 접합될 수 있다. "아릴"이란 용어는 벤질, 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐과 같은 방향족 라디칼을 포괄한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "아릴알킬"이란 용어는 단독으로 또는 조합되어서 알킬기를 통해 모 분자 모이어티에 부착된 아릴기를 의미한다.

[0020] "알칸디일"이란 용어는 알칸기의 2가의 라디칼을 의미한다. 이러한 알칸디일은 일반식 $-C_n(R_xR_y)_n-$ 을 가지며, 이때 각각의 R_x 및 R_y 는 독립적으로 저급 알킬기 또는 수소이다.

[0021] 고체 잉크 기술은 인쇄 능력 및 수많은 시장에 걸쳐 있는 고객 베이스를 넓혀 주고, 인쇄 적용분야의 다양화는 인쇄 헤드 기술, 인쇄 공정 및 잉크 재료의 효과적인 통합에 의해 촉진될 것이다. 고체 잉크 조성물은 실온(예를 들어, 20-27℃)에서 고체이고, 용융 잉크가 기재에 적용되는 상승 온도에서는 용융되는 것을 특징으로 한다. 현재의 잉크 옵션은 다공성 종이 기재에 대하여는 성공적이지만, 이들 옵션이 코팅된 종이 기재에 대해 항상 만족스러운 것은 아니다.

[0022] 고체 잉크 배합물 중의 결정질 및 비결정질의 작은 분자 화합물의 혼합물을 사용함으로써 강고한 잉크, 특히 코팅된 종이 상에 강고한 이미지를 보여주는 고체 잉크(미국 특허 출원 제13/095,636호)를 제공하는 것은 이미 발견되었다. 이러한 상 변화 잉크로 제조된 인쇄 샘플은 현재 이용되고 있는 상 변화 잉크에 비해 스크래치, 폴드 및 폴드 오프셋에 대해 더욱 뛰어난 강고성을 보여준다.

[0023] 하지만, 이러한 접근을 이용하는 것은 결정질 또는 비결정질 물질의 이미 알려진 특성으로 인해 놀라운 것이다. 결정질 물질의 경우, 작은 분자는 일반적으로 고화될 때에 결정화되는 경향이 있어, 저분자량의 유기 고체는 일반적으로 결정이다. 결정질 물질이 일반적으로 좀더 단단하고 좀더 내성이 있는 반면, 이러한 물질은 또한 좀더 잘 부러지기 때문에, 주로 결정질 잉크 조성물을 이용하여 제조된 인쇄물은 손상에 매우 민감하다. 비결정질 물질의 경우, 폴리머와 같은 고분자량의 비결정질 물질은 고온에서 점성이 있고 끈적끈적한 액체이지만, 고온에서는 충분히 낮은 점도를 보이지 않는다. 그 결과, 폴리머는 바람직한 분사 온도($\leq 140^\circ\text{C}$)에서 프린thead 노즐로부터 분사될 수 있다. 하지만, 구현예에서, 강고한 고체 잉크는 결정질 화합물과 비결정질 화합물의 블렌드를 통해 얻어질 수 있다는 것이 발견되었다.

[0024] 그러나, 본 발명자들은 많은 경우에 있어서 비결정질 화합물과 결정질 화합물로 구성된 잉크 베이스 조성물에 염료 착색제를 첨가함으로써 빠른 인쇄에 유용하도록 매우 느리게 고화, 즉 결정화되는 잉크가 얻어지는 것을 알아냈다. 더욱이, 비결정질 및 결정질 성분의 혼합물로 제조된 수많은 잉크 베이스 조성물이 매우 느리게 고화되는 것도 보여준다. 잉크의 고화는 잉크가 냉각될 때에 결정질 성분의 결정화에 기인하는 것이다. 본 발명자들은 빠른 결정화가 결정질-비결정질 조성물의 고유의 특성이 아니라는 것을 알아냈다. 결정질-비결정질 잉크의 빠른 결정화를 제공하는 방법은 분명하지 않다.

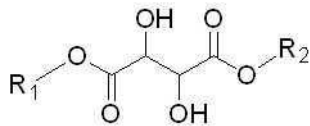
[0025] 본 발명자들은 결정질 및 비결정질 성분으로 제조된 조성물에 유기 안료를 첨가함으로써 용융 상태에서부터 냉각될 때에 잉크의 결정화를 촉진시키는 것을 알아냈다.

[0026] 본 구현예는 일반적으로 중량비가 각각 약 60:40 내지 약 95:5인 (1) 결정질 및 (2) 비결정질 화합물의 블렌드를 포함하는 새로운 유형의 잉크젯 고체 잉크 조성물을 제공한다. 구현예에서 비결정질 화합물에 대한 결정질 화합물의 중량비는 약 65:35 내지 약 95:5, 또는 약 70:30 내지 약 90:10, 또는 약 70:30 내지 약 80:20이다. 다른 구현예에서, 결정질 화합물과 비결정질 화합물은 각각 약 1.5 내지 약 20, 또는 약 2.0 내지 약 10의 중량 비로 블렌드된다.

[0027] 각각의 화합물 또는 성분들은 고체 잉크에 특별한 특성을 부여하고, 이들 비결정질 화합물 및 결정질 화합물의 블렌드를 포함하는 결과 잉크는 비코팅된 기재 및 코팅된 기재 상에 뛰어난 강고성을 나타낸다. 잉크 배합물 중의 결정질 화합물은 상 변화 잉크가 냉각시 빠르게 결정화되도록 한다. 상기 결정질 화합물은 또한 최종 잉크막의 구조를 마련하고, 비결정질 화합물의 점착성을 감소시킴으로써 하드 잉크를 만든다. 상기 비결정질 화합물은 점착성을 제공하고, 인쇄된 잉크에 강고함을 부여한다.

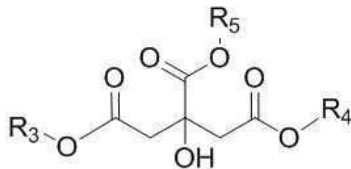
[0028] **비결정질 화합물**

[0029] 구현예에서, 비결정질 화합물은 하기 식 I의 타르타르산의 제 1 에스테르 및 하기 식 II의 시트르산의 제 1 에스테르를 포함한다:



I

[0030]



II

[0031]

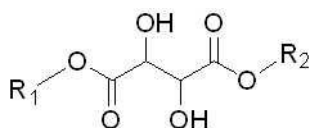
[0032] 상기 식에서, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분기형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 방향족기 또는 헤테로 방향족기이다. 구현예에서, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 및 t-부틸로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 알킬기로 선택적으로 치환된 시클로헥실기이다.

[0033] 구현예에서, 식 I을 참조하면, R_1 및 R_2 중 하나는 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R_1 및 R_2 중 다른 하나는 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실 또는 시클로헥실이거나, 또는 R_1 및 R_2 중 하나는 4-t-부틸시클로헥실이고, R_1 및 R_2 중 다른 하나는 시클로헥실이다. 구현예에서, R_1 및 R_2 는 각각 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이다. 구현예에서, R_1 은 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R_2 는 4-t-부틸시클로헥실이다. 구현예에서, R_1 은 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R_2 는 시클로헥실이다. 구현예에서, R_1 은 4-t-부틸시클로헥실이고, R_2 는 시클로헥실이다.

[0034] 구현예에서, 식 II를 참조하면, R_3 , R_4 및 R_5 중 하나는 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R_3 , R_4 및 R_5 중 다른 하나는 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실, 4-t-부틸시클로헥실 또는 시클로헥실이고, 또는 R_3 , R_4 및 R_5 중 하나는 4-t-부틸시클로헥실이고, R_3 , R_4 및 R_5 중 다른 하나는 시클로헥실이다. 구현예에서, R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이다. 구현예에서, R_3 은 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R_4 및 R_5 는 각각 4-t-부틸시클로헥실이다. 구현예에서, R_3 은 2-이소프로필-5-메틸시클로헥실이고, R_4 및 R_5 는 각각 시클로헥실이다. 구현예에서, R_1 은 4-t-부틸시클로헥실이고, R_4 및 R_5 는 각각 시클로헥실이다.

[0035] 어떤 구현예에서, 비결정질 화합물은 비스(2-이소프로필-5-메틸시클로헥실) L-타르트레이트, 또는 (4-t-부틸시클로헥실)(시클로헥실)-L-타르트레이트, 및 이들의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0036] 몇 가지 적합한 비결정질 물질은 미국 특허 출원 제13/095,784호에 개시되어 있다. 상기 비결정질 물질은 다음식을 갖는 타르타르산의 에스테르를 포함한다:



[0037]

[0038]

상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 알킬 부분이 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분기형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환일 수 있는 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로 방향족기로 이루어진 기로부터 선택된다. 구현예에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 및 t-부틸로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 알킬기로부터 선택적으로 치환된다.

[0039]

타르타르산의 백본은 L-(+)-타르타르산, D-(-)-타르타르산, DL-타르타르산 또는 메조타르타르산, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 타르타르산의 입체 화학 및 R기에 따라서, 에스테르는 결정 또는 안정한 비결정질 화합물을 형성할 수 있다. 구체적 구현예에서, 비결정질 화합물은 디-L-멘틸 L-타르트레이트, 디-DL-멘틸 L-타르트레이트(DMT), 디-L-멘틸 DL-타르트레이트, 디-DL-멘틸 DL-타르트레이트 및 이들의 입체 이성질체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0040]

이들 물질은 분사 온도 근처($\leq 140^\circ\text{C}$, 또는 약 100 내지 약 140°C , 또는 약 105 내지 약 140°C)에서는 비교적 낮은 점도($< 10^2$ 센티푸아즈(cps), 또는 약 1 내지 약 100cps, 또는 약 5 내지 약 95cps)를 보여주고, 실온에서는 매우 높은 점도($> 10^5$ cps)를 보여준다.

[0041]

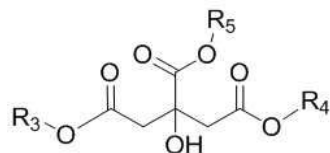
비결정질 성분을 합성하기 위해, 미국 특허 출원 제13/095,784호에 나타낸 바와 같이 디-에스테르를 제조하기 위해 타르타르산은 다양한 알코올과 반응된다. 본 구현예에서 사용되는 적합한 알코올은 알킬 알코올일 수 있으며, 상기 알코올의 알킬 부분은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분기형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 알킬기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로 방향족기, 및 이들의 혼합물이 될 수 있다. 멘톨, 이소멘톨, 네오멘톨, 이소네오멘톨 및 이들의 입체 이성질체 및 혼합물과 같은 다양한 알코올이 에스테르화 반응에서 사용될 수 있다. 지방족 알코올의 혼합물이 에스테르화 반응에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 2개의 지방족 알코올의 혼합물이 에스테르화 반응에서 사용될 수 있다. 상기 지방족 알코올의 몰비는 25:75 내지 75:25, 40:60 내지 60:40, 또는 약 50:50일 수 있다. 그 혼합물이 타르타르산과 반응하였을 때 비결정질 화합물을 형성하는 적합한 지방족 알코올의 예는 시클로헥산을 및 치환된 시클로헥산(예를 들어, 2, 3 또는 4-tert-부틸-시클로헥산)을 포함한다.

[0042]

구현예에서, 타르타르산의 디-에스테르를 제조하기 위해 2몰 당량 또는 그 이상의 당량의 알코올이 반응에서 사용될 수 있다. 만약 1몰 당량의 알코올이 사용되는 경우, 그 결과물은 대부분 모노-에스테르이다.

[0043]

다른 적합한 비결정질 성분은 미국 특허 출원 제13/095,795호에 개시된 것들을 포함한다. 상기 비결정질 물질은 다음 식을 갖는 화합물을 포함할 수 있다:



[0044]

[0045]

상기 식에서, R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분기형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환될 수 있는 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로 방향족기, 및 이들의 혼합물이다.

[0046]

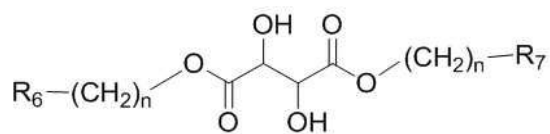
이들 비결정질 물질은 시트르산의 에스테르화 반응에 의해 합성된다. 특히, 시트르산은 다양한 알코올과 반응하여 상기 미국 출원에 개시된 합성 도식에 따라 트리-에스테르가 제조된다. 구현예에서, 상 변화 잉크 조성물은 에스테르화 반응에서 시트르산과 적어도 하나의 알코올로부터 합성되는 비결정질 화합물을 이용하여 얻어진다.

[0047]

구현예에서, 비결정질 물질은 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 5 퍼센트 내지 40 퍼센트, 또는 5 퍼센트 내지 35 퍼센트, 또는 10 퍼센트 내지 30 퍼센트의 양으로 존재한다.

[0048] 결정질 화합물

[0049] 구현예에서, 결정질 화합물은 다음 식 III의 타르타르산의 제 2 에스테르를 포함한다:

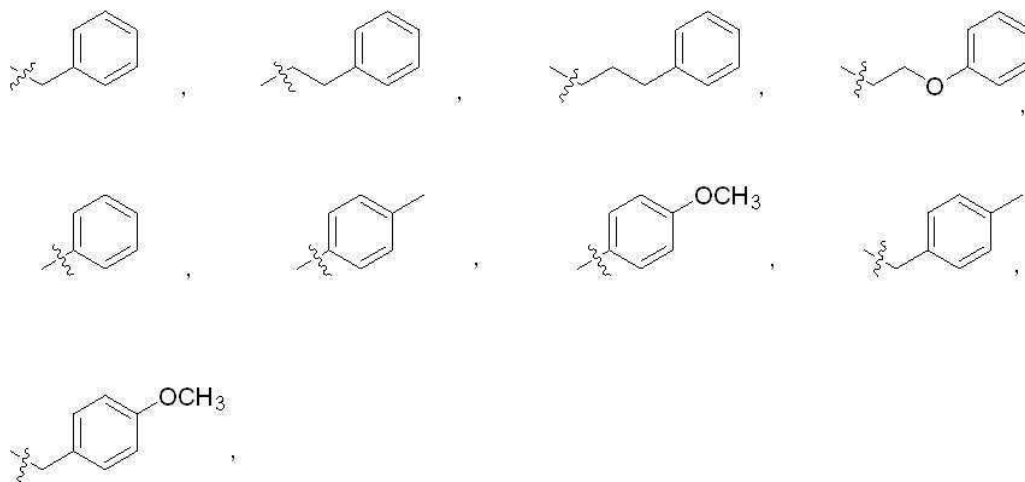


III

[0050]

[0051] 상기 식에서, 각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 저급 알킬 또는 알콕시로 선택적으로 치환된 헤테로아릴 또는 아릴 이고, 각각의 n 은 독립적으로 0 내지 3이다. 어떤 구현예에서, 각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 페닐과 같은 선택적으로 치환된 아릴이다. 구현예에서, 각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 치환되지 않거나, 또는 메틸, 에틸, 이소프로필, 메톡시 또는 에톡시로 치환된다. 구현예에서, 각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 메틸 또는 메톡시로 선택적으로 치환된 페닐이다.

[0052] 구현예에서, 각각의 R_6 및 R_7 은 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0053]

[0054] 및 이들의 혼합물.

[0055] 구현예에서, 타르타르산의 백본은 L-(+)-타르타르산, D-(-)-타르타르산, DL-타르타르산 또는 메조타르타르산, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0056] 구현예에서, 결정질 화합물은 디벤질 L-타르trate, 디페닐 L-타르trate, 비스(3-페닐-1-프로필) L-타르trate, 비스(2-페녹시에틸) L-타르trate, 디페닐 L-타르trate, 비스(4-메틸페닐) L-타르trate, 비스(4-메톡시페닐) L-타르trate, 비스(4-메틸벤질) L-타르trate, 비스(4-메톡실벤질) L-타르trate, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0057] 상기 결정질 물질은 날카로운 결정화, 약 140℃에서는 비교적 낮은 점도($\leq 10^1$ 센티푸아즈(cps), 또는 약 0.5 내지 약 20cps, 또는 약 1 내지 약 15cps)를, 실온에서는 매우 높은 점도($> 10^6$ cps)를 보여준다. 이들 물질은 150℃, 약 65 내지 약 150℃, 또는 약 66 내지 약 145℃의 용융 온도($T_{\text{용융}}$)를 갖고, 60℃ 이상, 또는 약 60 내지 약 140℃, 또는 약 65 내지 약 120℃의 결정화 온도($T_{\text{결정화}}$)를 갖는다. $T_{\text{용융}}$ 과 $T_{\text{결정화}}$ 간의 ΔT 는 약 55℃ 이하이다.

[0058] 구현예에서, 결정질 물질은 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 60 퍼센트 내지 95 퍼센트, 65 퍼센트 내지 95 퍼센트, 또는 70 퍼센트 내지 90 퍼센트의 양으로 존재한다.

[0059] 본 구현예의 결정질 물질 및 비결정질 물질은 서로 잘 섞여서, 결정질 물질과 비결정질 물질로 배합된 결과 잉

크 조성물은 우수한 유동학적 프로파일을 보여준다.

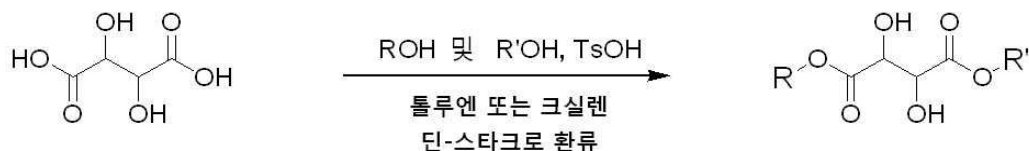
[0060] K-proofer에 의한 코팅된 종이 상의 상 변화 잉크 조성물에 의해 얻어지는 이미지 샘플은 뛰어난 강고함을 나타낸다. K-proofer는 프린트 샵에 있는 일반적인 시험용 고정구이다. 이러한 경우에 있어서, K-proofer는 변경되어 가열판을 가열함으로써, 상 변화 잉크를 용융시킨다. 사용된 K-Proofer는 각각 대략 $9.4 \times 4.7\text{cm}$ 의 직사각형의 그라비아 패턴을 갖는다. 제 1 직사각형의 셀 밀도는 명목상 100%이고, 제 2 직사각형은 80%, 제 3 직사각형은 60%이다. 실용상 이러한 K-Proofer 판은 두께(또는 높이)가 약 5 미크론인 막(또는 픽셀)을 형성한다. 시험용 잉크를 가열된 그라비아 판 위에 바르고, 판 표면 전체에 걸쳐 와이핑 블레이드를 통과시킨 다음, 즉시 시험용 종이가 확보되어 있는 고무 롤에 의해 수행됨으로써 시험용 인쇄물을 만든다. 종이 롤이 통과함에 따라, 잉크가 그라비아 셀로부터 종이로 전사된다. 나아가, 본 발명의 결정질 물질 및 비결정질 물질을 잠재하는 바이오계 공급원으로부터 이용함으로써 비용이 낮아지는 추가의 이점을 갖는다.

[0061] 본 구현예는 비결정질 물질과 결정질 물질을 균형을 이루게 포함함으로써, 원하는 수준의 점도를 유지하면서 액체로부터 고체로의 날카로운 상 전이를 실현하고, 단단하고 강고한 인쇄 이미지를 가능하게 한다. 이러한 잉크로 제조된 인쇄물은 예를 들어 스크래치에 대한 더욱 뛰어난 강고함과 같이, 상업적으로 이용 가능한 잉크에 대하여 이점을 보여준다. 따라서, 상 변화 잉크의 결정질 화합물을 제공하는 본 발명의 타르트레이트 화합물 및 그의 유도체는 바람직한 유동학적 프로파일을 갖고, 게다가 잉크젯 인쇄를 위한 요구 사항을 만족시키는 강고한 잉크를 제조한다는 것을 알아냈다.

[0062] 구현예에서, 고체 잉크 조성물은 착색제와 조합된 결정질 및 비결정질 물질을 포함할 수도 있다. 본 구현예는 비결정질 물질과 결정질 물질을 균형을 이루게 포함함으로써, 원하는 수준의 점도를 유지하면서 액체로부터 고체로의 날카로운 상 전이를 실현하고, 단단하고 강고한 인쇄 이미지를 가능하게 한다. 이러한 잉크로 제조된 인쇄물은 예를 들어 스크래치에 대한 더욱 뛰어난 강고함과 같이, 상업적으로 이용 가능한 잉크에 대하여 이점을 보여준다. 따라서, 결정질 화합물과 비결정질 화합물의 블렌드를 포함하는 결과 잉크 조성물은 뛰어난 유동학적 프로파일을 보여주고, 잉크젯 인쇄를 위한 많은 요구 사항을 만족시킨다.

[0063] 타르타르산 에스테르의 합성

[0064] 타르타르산을 다양한 알코올과 반응시켜 디-에스테르를 제조하였으며, 본 구현예의 타르타르산 디-에스테르 화합물의 제조를 도시한다. 에스테르화 반응은 1단계의 반응에 의해 수행하였다:



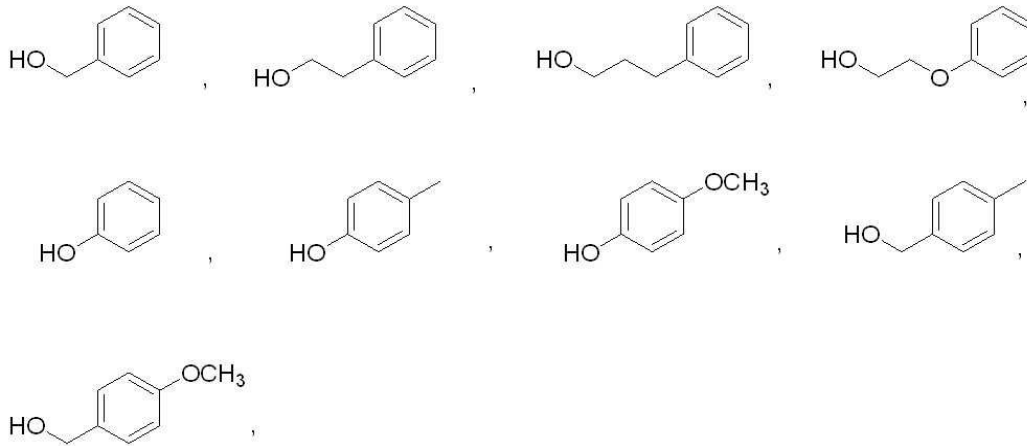
[0065]

[0066] ROH 및 R'OH는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0067] 비결정질 물질을 합성하기 위해, 멘톨, 이소멘톨, 네오멘톨, 이소네오멘톨, 및 이들의 입체 이성질체 및 혼합물과 같은 다양한 지방족 알코올이 에스테르화 반응에서 사용될 수 있다.

[0068] 실험 데이터를 위해 선택된 알코올은 멘톨이었다. 타르타르산과 멘톨 모두 입체 이성질체를 가지며, 따라서 키랄성의 관점에서 많은 가능한 조합이 존재한다. 타르타르산과 멘톨의 3가지 조합(디-L-멘틸 L-타르트레이트, 디-DL-멘틸 L-타르트레이트, 디-L-멘틸 DL-타르트레이트)을 합성하였다. 놀랍게도 모든 조합이, 광학적으로 순수한 L-멘톨 및 L-타르타르산의 조합 조차도 비결정질로 설정된 물질을 만들었다. 본 구현예와 사용되는 적합한 알코올은 알킬 알코올로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 이때 알코올의 일킬 부분은 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분기형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0069] 결정질 물질을 합성하기 위해, 다양한 방향족 알코올이 에스테르화 반응에서 사용될 수 있다. 방향족 알코올의 비제한적인 예는 다음에 나타내는 구조를 포함한다:



[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

및 이들의 입체 이성질체 및 혼합물.

구현예에서, 타르타르산의 디-에스테르를 제조하기 위해 2몰 당량 또는 그 이상의 당량의 알코올이 반응에 사용될 수 있다. 만약 1몰 당량의 알코올이 사용되는 경우, 그 결과물은 대부분 모노-에스테르이다.

유기 안료

본 구현예의 잉크 조성물은 유기 안료를 포함한다. 유기 안료는 상 변화 잉크에 적합한 착색제이다. 유기 안료의 예는 카본 블랙, 피그먼트 블루 15, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 1, 피그먼트 블루 10, 피그먼트 블루 14, 피그먼트 블루 60, 피그먼트 블루 61, 피그먼트 옐로우 1, 피그먼트 옐로우 3, 피그먼트 옐로우 12, 피그먼트 옐로우 13, 피그먼트 옐로우 14, 피그먼트 옐로우 17, 피그먼트 옐로우 24, 피그먼트 옐로우 55, 피그먼트 옐로우 62, 피그먼트 옐로우 63, 피그먼트 옐로우 65, 피그먼트 옐로우 73, 피그먼트 옐로우 74, 피그먼트 옐로우 81, 피그먼트 옐로우 83, 피그먼트 옐로우 93, 피그먼트 옐로우 95, 피그먼트 옐로우 97, 피그먼트 옐로우 110, 피그먼트 옐로우 111, 피그먼트 옐로우 123, 피그먼트 옐로우 126, 피그먼트 옐로우 127, 피그먼트 옐로우 139, 피그먼트 옐로우 147, 피그먼트 옐로우 150, 피그먼트 옐로우 151, 피그먼트 옐로우 154, 피그먼트 옐로우 155, 피그먼트 옐로우 168, 피그먼트 옐로우 170, 피그먼트 옐로우 174, 피그먼트 옐로우 175, 피그먼트 옐로우 176, 피그먼트 옐로우 179, 피그먼트 옐로우 180, 피그먼트 옐로우 183, 피그먼트 옐로우 185, 피그먼트 옐로우 188, 피그먼트 옐로우 191, 피그먼트 옐로우 194, 피그먼트 옐로우 214, 피그먼트 레드 2, 피그먼트 레드 3, 피그먼트 레드 4, 피그먼트 레드 5, 피그먼트 레드 8, 피그먼트 레드 9, 피그먼트 레드 12, 피그먼트 레드 13, 피그먼트 레드 21, 피그먼트 레드 22, 피그먼트 레드 23, 피그먼트 레드 31, 피그먼트 레드 32, 피그먼트 레드 48:1, 피그먼트 레드 48:2, 피그먼트 레드 48:3, 피그먼트 레드 48:4, 피그먼트 레드 49:1, 피그먼트 레드 49:2, 피그먼트 레드 52:1, 피그먼트 레드 52:2, 피그먼트 레드 53:1, 피그먼트 레드 53:3, 피그먼트 레드 57:1, 피그먼트 레드 63:1, 피그먼트 레드 81, 피그먼트 레드 112, 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 123, 피그먼트 레드 144, 피그먼트 레드 146, 피그먼트 레드 149, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 169, 피그먼트 레드 170, 피그먼트 레드 171, 피그먼트 레드 175, 피그먼트 레드 176, 피그먼트 레드 177, 피그먼트 레드 178, 피그먼트 레드 179, 피그먼트 레드 184, 피그먼트 레드 185, 피그먼트 레드 188, 피그먼트 레드 189, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 208, 피그먼트 레드 210, 피그먼트 레드 224, 피그먼트 레드 242, 피그먼트 레드 245, 피그먼트 레드 254, 피그먼트 레드 266, 피그먼트 레드 268, 피그먼트 레드 269, 피그먼트 오렌지 5, 피그먼트 오렌지 13, 피그먼트 오렌지 16, 피그먼트 오렌지 34, 피그먼트 오렌지 36, 피그먼트 오렌지 63, 피그먼트 바이올렛 1, 피그먼트 바이올렛 2, 피그먼트 바이올렛 3, 피그먼트 바이올렛 19, 피그먼트 바이올렛 23, 피그먼트 바이올렛 27, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 36, Society of Dyers and Colourists 및 American Association of Textile Chemists and Colorists에 의한 컬러 인덱스 발행물에 게시되어 있는 모든 것을 포함한다.

[0075]

유기 안료의 구체적인 예는 PALIOGEN Violet 5100 (BASF); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASF); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D (클라리언트); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (클라리언트); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); ORACET Pink RF (BASF); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74

(Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (클라리언트); IRGALITE Blue BCA (BASF); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (알드리치), Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (클라리언트); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1 355, D1 351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (클라리언트); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (클라리언트); Permanent Yellow GRL 02 (클라리언트); Permanent Rubine L6B 05 (클라리언트); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); 및 REGAL 330 (Cabot), Carbon Black 5250, Carbon Black 5750 (Columbia Chemical)와 같은 카본 블랙, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 하나의 구현예에서, 잉크는 하나의 유기 안료를 함유할 수 있다. 다른 구현예에서, 잉크는 적어도 2개의 상이한 유기 안료의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0076] 구체적 구현예에서, 유기 안료는 잉크 조성물 중에 잉크 조성물의 전체 중량에 대하여 적어도 0.1 퍼센트 내지 50 퍼센트, 또는 적어도 0.5 퍼센트 내지 20 퍼센트, 0.5 퍼센트 내지 10 퍼센트, 1 퍼센트 내지 5 퍼센트의 양으로 존재한다.

[0077] 전형적으로, 본 발명에서 사용하기에 적합한 유기 안료 입자는 평균 입자 크기가 10nm 내지 400nm, 50nm 내지 300nm, 또는 80nm 내지 250nm이다.

[0078] 컬러 인쇄용 상 변화 잉크는 전형적으로 상 변화 잉크와 상용성 있는 착색제와 조합된 상 변화 잉크 캐리어 조성물을 포함한다. 하나의 구현예에서, 일련의 컬러 상 변화 잉크는 잉크 캐리어 조성물과 상용성 감원 착색제(subtractive primary colorant)를 조합함으로써 형성될 수 있다. 상기 감원 컬러 상 변화 잉크는 4 가지 성분의 염료 또는 안료, 즉 시안색, 마젠타색, 노란색 및 검은색을 포함할 수 있지만, 잉크가 이들 4 가지 색으로 한정되지는 않는다. 이들 감원 컬러 잉크는 단일 염료 또는 안료, 또는 염료의 혼합물, 또는 안료의 혼합물, 또는 염료와 안료의 혼합물을 사용함으로써 형성될 수 있다.

[0079] 상기 상 변화 잉크 조성물은 동시에 2 가지 유형의 착색제를 함유하는 잉크를 생성시키는 별도의 안료 착색제: 안료 및 염료를 추가로 포함할 수 있다. 염료 단독일 경우 느린 결정화 잉크를 제공할 것이다. 안료는 빠른 결정화를 가능하게 한다. 따라서, 염료와 안료의 조합이 원하는 색상 및 빠른 인쇄 성능 모두를 제공하기 때문에 유용하다. 어떤 바람직하거나 또는 효과적인 안료 착색제가 잉크 캐리어에 용해될 수 있고, 다른 잉크 성분들과 상용성이 있다면 상 변화 잉크 조성물에 이용될 수 있다. 상기 상 변화 캐리어 조성물은 통상의 상 변화 잉크 염료 착색제 물질과 조합되어 사용될 수 있다.

[0080] 추가의 염료 착색제는 상 변화 잉크 중에 잉크 중량 기준으로 적어도 0.1 퍼센트 내지 50 퍼센트, 적어도 0.2 퍼센트 내지 20 퍼센트, 및 적어도 0.5 퍼센트 내지 10 퍼센트와 같이, 원하는 색상 또는 색조를 얻기에 바람직하거나 효과적인 양으로 존재할 수 있다.

[0081] 구현예에서, 결과로 얻은 고체 잉크는 용융 상태에서 분사 온도에서 약 1 내지 약 22cps, 또는 약 4 내지 약 15cps, 또는 약 6 내지 약 12cps의 점도를 갖는다. 상기 분사 온도는 전형적으로 약 100℃ 내지 약 140℃의 범위로 구성된다. 구현예에서, 고체 잉크는 실온에서 약 10⁶ cps 이상의 점도를 갖는다. 구현예에서, 고체 잉크는 10℃/분의 속도로 DSC에 의해 결정되는 바와 같이 약 65 내지 약 150℃, 또는 약 70 내지 약 140℃, 또는 약 80 내지 약 135℃의 T_{용융} 및 약 40 내지 약 140℃, 또는 약 45 내지 약 130℃, 또는 약 50 내지 약 120℃의 T_{결정화}를 갖는다.

[0082] 구현예에서, 잉크는 통상의 첨가제와 관련되어서 알려진 기능성을 이용하기 위해 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 적어도 하나의 산화방지제, 소포제, 슬립제, 레벨링제, 정화제(clarifier), 점도 조정제, 점착제, 분산제, 가소제 등을 포함할 수 있다.

[0083] 상기 잉크는 선택적으로 산화방지제를 함유함으로써 이미지가 산화되는 것을 보호할 수 있고, 또한 잉크 성분이 잉크 저장소에서 가열된 용융물로 존재하는 동안에 산화되는 것을 보호할 수 있다. 산화방지제가 존재하는 경우, 잉크 중에 임의의 원하는 양 또는 효과적인 양, 예를 들어 잉크 중량을 기준으로 0.25 퍼센트 내지 10 퍼센트, 또는 1 퍼센트 내지 5 퍼센트의 양으로 존재할 수 있다.

[0084] 잉크 베이스 중의 안료 분산물은 분산제에 의해 안정화될 수 있다. 액체 비히클 중에서 안료의 분산을 가능하게

하기 위해, 분산제 또는 분산제와의 조합물이 선택적으로 제공될 수 있다. 전형적으로 분산제는 잉크 비히클 중에서 입자를 안정화시키는데 사용될 수 있다. 상기 분산제는 일반적으로 분산제를 안료 입자에 고정시키는 제 1 기능기와 잉크 비히클과 상용성이 있는 제 2 기능기를 포함한다. 상기 제 1 기능기는 수소 결합, 화학 결합, 산-염기 반응, 반 데르 발스 작용과 같은 임의의 적합한 방법으로 안료 입자에 적절히 고정되거나 또는 흡착될 수 있다.

[0085] 따라서, 분산제를 안료 입자에 고정시키는 제 1 기능기의 적합한 예는 에스테르, 아마이드, 카르복실산, 히드록실, 안하이드라이드, 우레탄, 우레아, 아민, 아마이드, 4급 암모늄염과 같은 염 등과 같은 기능기를 포함한다. 제 1 기능기는 분산제를 착색제 입자에 고정시킴으로써, 분산제는 예를 들어, 안료 입자에 흡착되거나, 부착되거나, 또는 그래프트된다. 마찬가지로, 잉크 비히클과 상용성이 있는 제 2 기능기의 예는 선형 또는 분기형, 포화 또는 불포화 등일 수 있는 알킬기와 같은 기를 포함한다. 각각의 분산제 또는 조합물은 선택적으로 상승제(synergist)와 함께 사용될 수 있다.

[0086] 상기 분산제는 고체 잉크 중에 임의의 효과적인 양, 예를 들어 잉크 중량의 0.1% 내지 40%, 바람직하게는 0.5% 내지 25%, 또는 1% 내지 13%의 양으로 존재할 수 있다.

[0087] 구현예에서, 상 변화 잉크용의 잉크 캐리어는 용융 상태에서 분사 온도에서 약 1 내지 약 22cps, 또는 약 4 내지 약 15cps, 또는 약 6 내지 약 12cps의 점도를 가질 수 있다. 상기 분사 온도는 전형적으로 약 100℃ 내지 약 140℃의 범위로 구성된다. 구현예에서, 고체 잉크는 실온에서 약 10⁶ cps 이상의 점도를 갖는다. 구현예에서, 고체 잉크는 10℃/분의 속도로 DSC에 의해 결정되는 바와 같이 약 65 내지 약 150℃, 또는 약 70 내지 약 140℃, 또는 약 80 내지 약 135℃의 T_{용융} 및 약 40 내지 약 140℃, 또는 약 45 내지 약 130℃, 또는 약 50 내지 약 120℃의 T_{결정화}를 갖는다.

[0088] 잉크 조성물은 임의의 원하거나 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 잉크 캐리어의 각 성분들을 함께 혼합한 다음, 그 혼합물을 적어도 그의 용융점, 예를 들어 60℃ 내지 150℃, 80℃ 내지 145℃, 및 85℃ 내지 140℃의 온도로 가열한다. 잉크 성분들을 가열하기 전, 또는 잉크 성분들을 가열한 후에, 선택적인 염료 착색제를 첨가할 수 있다. 안료 및 분산제는 용융된 혼합물에 첨가하고, 마쇄기(attritor) 또는 볼 밀(ball mill) 장치 또는 다른 고 에너지 혼합 장비에서 분쇄하여 잉크 캐리어 중의 안료의 분산에 영향을 주도할 수 있다. 그런 다음, 상기 가열된 혼합물을 약 5초 내지 약 30분 이상 동안 교반하여 실질적으로 균질하고 균일한 용융물을 얻음 다음, 상기 잉크를 주변 온도(20℃~25℃)로 냉각시킨다. 상기 잉크는 주변 온도에서는 고체이다. 구체적인 구현예에서, 형성 공정 동안에 용융 상태에 있는 잉크를 몰드에 부은 다음, 냉각 및 고화시켜서 잉크 스틱을 형성한다.

[0089] 상기 잉크는 직접 인쇄 잉크젯 공정 및 간접(오프셋) 인쇄 잉크젯 적용을 위한 장치에서 이용될 수 있다. 다른 구현예는 본 명세서에 개시된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치에 투입하는 단계와, 잉크를 용융하는 단계와, 용융된 잉크의 방울을 기록 기재 상으로 이미지화된 패턴으로 노출시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 다른 구현예는 본 명세서에 개시된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치에 투입하는 단계와, 잉크를 용융하는 단계와, 용융된 잉크의 방울을 중간 전사 부재 상으로 이미지화된 패턴으로 노출시키는 단계와, 상기 중간 전사 부재로부터 이미지화된 패턴의 잉크를 최종 기록 기재 상으로 전사하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 본 명세서에 개시된 상 변화 잉크는 핫멜트 잉크젯 인쇄 공정 이외의 인쇄 공정에서도 사용될 수 있다.

[0090] 코팅된 종이 및 평지를 포함하여 임의의 적합한 기재 또는 기록 시트를 이용할 수 있다. 투명 물질, 직물, 섬유 제품, 플라스틱, 폴리머성 필름, 금속 및 목재와 같은 무기 매체 또한 사용될 수 있다.

[0091] 이러한 강고한 잉크는 높은 속도로 인쇄 장치와 함께 사용될 수 있다. 일반적으로 디지털 제품은 약 100 내지 500피트/분 또는 그 이상으로 구성된 속도로 인쇄물을 누른다. 이는 빠른 인쇄 공정 동안에 인쇄된 이미지의 오프셋을 방지하기 위해 일단 종이 상에 배치되면 매우 빠르게 고화될 수 있는 잉크를 필요로 하며, 이때 인쇄되는 종이가 적층되어 있거나 또는 말려 있다. 빠른 결정화는 결정질-비결정질 강고한 잉크의 일반적이거나 또는 고유한 성질이 아니다. 따라서, 모든 결정질-비결정질 잉크가 빠른 인쇄에 적합한 것은 아니다.

[0092] 빠른 인쇄를 위한 시험용 잉크의 적합성을 평가하기 위해, 결정질 성분을 함유하는 고체 잉크의 결정화 속도를 측정하기 위한 양적인 방법이 개발되었다. TROM(Time-Resolved Optical Microscopy)은 다양한 시험 샘플들간의 비교를 가능하게 하는 것으로, 그 결과 빠른 결정화 잉크의 디자인에 대하여 만들어지는 진행을 모니터링하는데 유용한 수단이다.

- [0093] TROM은 함께 계류 중인 미국 특허 출원 제13/456,847호에 개시되어 있다.
- [0094] 시간 분해 광학 현미경(Time-Resolved Optical Microscopy, TROM)
- [0095] TROM은 편광 광학 현미경(Polarized Optical Microscopy, POM)을 이용하여 결정의 성장 및 외관을 모니터한다. 결정질 물질은 복굴절되기 때문에 눈에 잘 보인다. 예를 들어, 빛을 전달하지 않는 용융 상태에 있는 잉크와 유사한 비결정질 물질 또는 액체는 POM 하에서 검정색으로 보인다. 따라서, POM은 결정질 성분을 볼 때에는 이미지의 콘트라스트를 가능하게 하고, 용융된 상태에서부터 설정된 온도로 냉각될 때에는 결정질-비결정질 잉크의 결정화 반응 속도론의 진행을 가능하게 한다. 편광 광학 현미경(POM)은 결정질 성분을 볼 때에 예외적인 이미지 콘트라스트를 가능하게 한다.
- [0096] 상이하고 다양한 샘플들간의 비교를 허용하는 데이터를 얻기 위해, 실제 인쇄 공정과 관련된 많은 파라미터를 포함하는 것을 목표로 하여 표준화된 TROM 실험 조건을 설정하였다. 주요한 설정 파라미터는 다음을 포함한다:
- [0097] (a) 유리 슬라이드의 직경은 16-25mm, 0.2mm 내지 0.5mm를 포함하는 두께
- [0098] (b) 잉크 샘플의 두께는 5 내지 25 마이크론의 범위로 구성
- [0099] (c) 냉각 온도를 40℃에서 설정
- [0100] 결정 형성 및 성장은 카메라로 기록하였다.
- [0101] TROM 공정의 주요한 단계를 도 1에 도시하며, 비결정질 성분과 결정질 성분만을 함유하는 주류의 잉크 베이스(염료 또는 안료는 없음)를 이용한 측정 공정에서의 주요 단계를 강조한다. POM 하에서 보았을 때, 시간이 0일 때 용융된 결정질-비결정질 잉크는 빛이 통과하지 않았기 때문에 검정색으로 보인다. 샘플이 결정화됨에 따라, 결정질의 영역은 더 밝아 보인다. TROM에 의해 기록된 수치는 최초 결정(결정화 시작)으로부터 마지막 결정(결정화 완료)까지의 시간을 포함한다.
- [0102] TROM 공정에서의 측정된 주요 파라미터의 정의는 다음에 나타낸다:
- [0103] 시간 0 ($T=0$ 초) - 현미경 하에서 용융된 샘플을 냉각 단계에 둔다.
- [0104] $T_{\text{시작}}$ = 최초의 결정이 보이는 시간
- [0105] $T_{\text{성장}}$ = 최초 결정($T_{\text{시작}}$)으로부터 결정화가 완료($T_{\text{전체}}$)될 때까지의 결정 성장의 기간
- [0106] $T_{\text{전체}} = T_{\text{시작}} + T_{\text{성장}}$
- [0107] 선택된 잉크에 대해 TROM 방법으로 얻어진 결정화 시간은 실제 인쇄 장치에서의 잉크 방울의 결정화 시간이 될 것과 동일하지 않다. 프린터와 같은 실제 인쇄 장치에서는 잉크가 훨씬 빠르게 고화된다. 본 발명자들은 TROM 방법에 의해 측정되는 전체 결정화 시간과 프린터 중의 잉크의 고화 시간 사이의 우수한 상관 관계가 있다는 것을 알아냈다. 상기에 설명된 표준화된 조건에서, 본 발명자들은 잉크가 TROM 방법에 의해 측정된 10-15초 이내에 또는 그 이하에서 고화되고, 일반적으로 100피트/분 또는 그 이상의 속도로 빠른 인쇄용으로 적합하다는 것을 알아냈다. 따라서, 본 발명의 목적을 위해, 15초보다 낮은 결정화 속도가 빠른 결정화라고 간주된다.
- [0108] 구현예에서, 상 변화 잉크는 20초 이내에 결정화된다.
- [0109] **실시예**
- [0110] **실시예 1**
- [0111] **잉크 샘플 제조**
- [0112] 잉크계 배합물에 비결정질 화합물로서 디-DL-멘틸 L-타르트레이트(DMT)를 사용하였고, 결정질 화합물로서 디-페네틸 L-타르트레이트(DPT)를 사용하였다. 이들 물질의 합성은 모두 이미 미국 특허 출원 제13/095,784호에 DMT가 개시되어 있고, 미국 특허 출원 제13/095,715호에 DPT가 개시되어 있다.
- [0113] DMT와 DPT의 혼합물을 염료없이 140℃에서 용융 상태로 교반한 다음, 냉각시켜 잉크 베이스 샘플을 얻었다. 잉크 샘플의 결정질:비결정질의 비는 대강 중량 퍼센트로 80:20이었다. 상기 결정질 물질과 비결정질 물질은 이러한 혼합 비에서 잘 섞였다.
- [0114] 잉크 배합물의 상세한 사항을 표 1에 나타낸다. 잉크 샘플 1은 착색제 없이 DPT 및 DMT를 함유한다. 상기 잉크

베이스(샘플 1)에 염료 또는 안료를 첨가하여 컬러 잉크를 제조하였다. 잉크 샘플 2, 3 및 4는 각각 염료 SB101, SB67 및 DR60을 함유한다. 잉크 샘플 5, 6 및 7은 모두 시안 안료인 B4G 또는 Spectra PAC을 함유한다.

표 1

잉크 배합물

성 분	구 조	잉크 샘플 (wt %)						
		1	2	3	4	5	6	7
Di-페네틸 L-타르트레이트(DPT)		80	79.2	78.4	78.4	76.8	76.8	76.8
Di-DL-멘틸 L-타르트레이트(DMT)		20	19.8	19.6	19.6	19.2	19.2	19.2
SB101-Keyplast	염료		1.0					
SB67	염료			2.0				
DR60	염료				2.0			
B4G	시안 안료					2.0		
SpectraPAC							2.0	2.0
Solsperse 32000	분산제					2.0		
EFKA 4340							2.0	2.0

[0115]

실시예 2

[0116]

TROM 결과(결정화 속도)

[0117]

잉크 베이스(샘플 1) 및 6개의 대표적인 잉크를 TROM에 의해 관찰하였다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 안료 잉크 배합물(샘플 5-7)은 잉크 베이스(샘플 1)보다 결정화 총 시간이 빠르고, 염료 잉크 배합물(샘플 2-4)보다 결정화 총 시간이 훨씬 빠르다는 것을 보여준다. 샘플의 총 결정화 시간은 TROM에 의해 측정하였으며, 표에서 보여지는 시간은 2개의 유리 슬라이드 샘플의 3개의 측정값의 평균, 즉 6개의 측정값의 평균을 나타냈다. 예를 들어, 측정된 잉크 베이스(샘플 1)의 총 결정화 시간의 범위는 20 내지 28초이고, 평균 총 결정화 시간은 상이한 샘플 및 잉크 성분들의 제품 번호에 대한 약 8개의 측정값으로부터 계산된 24초였다.

[0119]

안료계 잉크인 샘플 5, 6 및 7에 대한 총 결정화 시간은 각각 14초, 19초 및 12초이다. 따라서, 잉크를 안료화 함으로써, 총 결정화 시간은 1.3 또는 그 이상의 정도로 가속화되었다.

[0120]

잉크 베이스 배합물(즉, 염료 또는 안료가 없음)과 비교하였을 때 잉크의 결정화 속도(T 전체)의 가속화를 계산하기 위해 가속 계수(acceleration factor, AF)를 사용한다. AF는 $AF = T \text{ 전체 베이스} / T \text{ 전체 잉크}$ 로 정의된다. 따라서, $AF > 1$ 은 잉크 베이스와 비교하여 더 빠른 결정화(보다 짧은 시간)를 의미한다. $AF < 1$ 은 잉크 베이스와 비교하여 더 느린 결정화(보다 긴 시간)를 의미한다.

[0121]

표 2는 모든 안료계 잉크(샘플 5-7)가 잉크 베이스보다 빠르게 결정화되는 반면, 모든 염료계 잉크(샘플 2-4)는 잉크 베이스보다 느리게 결정화되는 것을 보여준다. 모든 안료계 잉크는 잉크 베이스와 비교하였을 때 결정화 공정의 가속화($AF > 1$)를 보여준다

표 2

TROM에 의한 결정화 시간

잉크	T _{용융}	T _{시작} (s)	T _{성장} (s)	T _{전체} (s)	가속 계수 (AF)	결정화에 대한 효과
1	115	3-4	17-24	24	1	---
2	115	8	99	107	0.2	감속
3	120	61	220	281	0.09	감속
4	120	5	60	65	0.3	감속
5	125	5	9	14	1.7	가속
6	125	6	13	19	1.3	가속
7	125	3	9	12	2.0	가속

[0122]

[0123]

T_{용융}은 TROM 측정을 위해 잉크가 용융될 때에, 즉 TROM 냉각 공정이 시작될 때에 섭씨로 측정된 온도이다. 이 온도는 전형적으로 10 내지 12cps로 구성된 이상적인 분사 온도와 동일한 것과 같이 선택된다.

[0124]

실시예 3

[0125]

안료계 잉크의 리올로지

[0126]

잉크 샘플 5, 6 및 7을 Pelletier 가열판을 구비한 RFS3 변형 제어된 레오미터(TA 인스트루먼트)를 이용하고, 25mm 평행판을 이용하여 측정하였다. 잉크의 점도는 0.1Hz로부터 15.8Hz까지로 증가하는 주파수에 대한 함수로서 측정하였다. 제조된 안료계 잉크 샘플의 리올로지 데이터는 표 2에 나타낸다.

[0127]

안료계 잉크는 140℃에서 Newtonian 점도를 나타냈고(도 2), 동일 온도에서 분사 가능한 점도(즉, ≤12cps)를 나타냈다(도 3). 도 3에서, 잉크 점도는 140℃에서 시작하여 5단계로 30℃까지 감소시켜 온도의 함수로서 측정하였다.

[0128]

그 다음, 잉크 샘플 5를 Xerox digital Color Elite Gloss, 120gsm(DCEG) 상으로 K-인쇄 proofer(RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 00Z, U.K.)를 이용해 코팅하여 기재로부터 쉽게 제거될 수 없는 강고한 이미지를 형성하였다.

[0129]

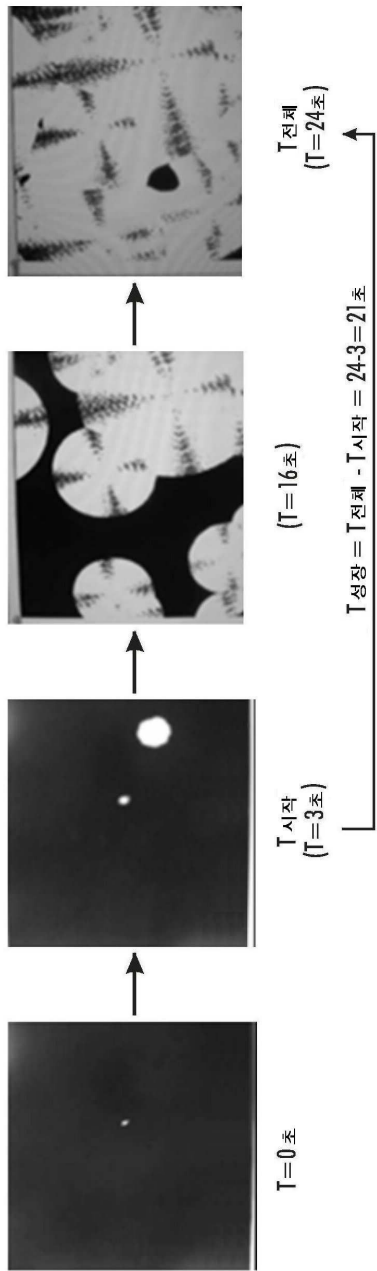
수직으로부터 15°로 굽은 팁을 갖고, 528g의 중량이 적용된 스크래치/가우지 핑거를 대략 13mm/초의 속도로 이미지 전체에 걸쳐 끌었을 때, 이미지로부터 제거되는 잉크는 보이지 않았다. 상기 스크래치/가우지(gouge) 팁은 대략 12mm의 곡률 반경을 갖는 선반 라운드 노우즈(lathe round nose) 절단 공구와 유사하다.

[0130]

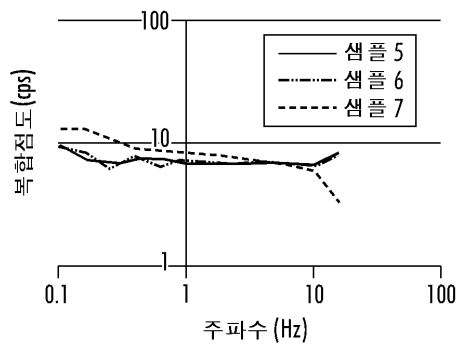
본 명세서에서 언급된 모든 특허 및 출원은 발명의 상세한 설명 중에 그 전체가 참조로서 본 명세서에 모두 병합된다.

도면

도면1



도면2



도면3

