



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월24일
(11) 등록번호 10-2137557
(24) 등록일자 2020년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/30 (2014.01) C09D 11/322 (2014.01)
C09D 11/324 (2014.01) C09D 11/326 (2014.01)
C09D 17/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/30 (2013.01)
C09D 11/322 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7001381
(22) 출원일자(국제) 2013년06월24일
심사청구일자 2018년05월24일
(85) 번역문제출일자 2015년01월19일
(65) 공개번호 10-2015-0036121
(43) 공개일자 2015년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/051471
(87) 국제공개번호 WO 2013/190251
국제공개일자 2013년12월27일
(30) 우선권주장
1255925 2012년06월22일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US20120083566 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
세브 에스.아.
프랑스 69130 에펠리 콤플렉스 세브 슈마 뒤 물랑
카롱 112
(72) 발명자
까이이에 로랑
프랑스 에프-74150 휴밀리 알레 데 끌로세프 8
르 브리 스페르니
프랑스 에프-73000 상베리 뒤 크로아 도르 36
(74) 대리인
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 잉크

(57) 요약

본 발명은 바람직하게는 안료첨가(pigmented)되고, 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 95 중량%의 물, 및 90 중량% 내지 5 중량%의 입자 형태의 적어도 1종의 플루오르화 열-안정성 결합제를 포함하고, 그의 특징적인 치수 중 적어도 하나는 800 nm보다 작은, 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 11/324 (2013.01)

C09D 11/326 (2013.01)

C09D 17/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011507994 A

JP2010189625 A*

JP2000517370 A

JP2011183770 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

- 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 95 중량%의 물, 및
- 조성물의 총 중량을 기준으로 90 중량% 내지 5 중량%의 적어도 1종의 플루오르화 열-안정성 결합제를 포함하는 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 조성물(heat-stable particulate composition)로서,
상기 플루오르화 열-안정성 결합제는 입자 형태이고, 그의 특징적인 치수 중 적어도 하나는 800 nm보다 작고, 적어도 250℃의 온도에서 안정하고,
상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%의, 5℃ 내지 50℃에 포함되는 온도 및 대기압에 대해서 물의 증기압보다 낮은 증기압을 갖는 적어도 1종의 증발 지연 화합물을 더 포함하고, 상기 화합물은 적어도 부분적으로 수산화성 형태인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 열-안정성 결합제 및 열-안정성 안료가 조성물의 총 중량의 90 내지 5 중량%를 구성하도록 하는 양으로 적어도 1종의 열-안정성 안료를 더 포함하고, 상기 열-안정성 안료는 또한 입자 형태이고, 그의 특징적인 치수 중 적어도 하나는 800 nm보다 작은 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 조성물 중에 함유된 플루오르화 열-안정성 결합제의 입자 및 열-안정성 안료의 입자의 특징적인 치수 중 적어도 하나가 400 nm보다 작은 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 증발 지연 화합물이 계면활성제, 보습제, 소포제, 및 수용성 용매 또는 부분적으로 수용성인 용매를 포함하는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 2종의 증발 지연 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 증발 지연 화합물이 적어도

- o 2종의 상이한 계면활성제, 또는
- o 계면활성제 및 용매, 또는
- o 계면활성제 및 보습제, 또는
- o 보습제 및 용매, 또는
- o 2종의 용매

를 포함하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 2종의 증발 지연 화합물의 중량 백분율의 합이 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량%를 초과하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 제2 증발 지연 화합물의 양에 대한 제1 증발 지연 화합물의 양의 중량비가 0.001 내지 1000인

조성물.

청구항 9

제2항에 있어서, 열-안정성 안료가 카본 블랙, 미네랄 안료 및 유기 안료, 써모크로믹(thermochromic) 반도체 안료, 및 그들의 혼합물 중에서 선택되는 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 안료를 함유하지 않고, 적어도 용매 및/또는 보습제를 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 1종의 플루오르화되지 않은 제2 열-안정성 결합제를 포함하는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 플루오르화되지 않은 열-안정성 결합제가 폴리페닐렌 술피드 (PPS), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK), 폴리에테르 케톤 (PEK), 폴리아미드-이미드 (PAI), 및 폴리이미드 중에서 선택되는 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오르화 열-안정성 결합제가 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로프로필 비닐 에테르 공중합체 (PFA), 및 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로펜 공중합체 (FEP), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), MFA (테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로메틸 비닐 에테르 공중합체), 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로메틸 비닐 에테르/플루오로(알킬 비닐 에테르) 삼원공중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE), 그들의 공중합체 및 그들의 혼합물 중에서 선택되는 플루오로카르보네이트화 수지인 조성물.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 임의의 유형의 기재 상에서 사용될 수 있지만, 특히 제조 또는 사용 동안 고온 (구체적으로 250℃ 이상의 온도)에 적용되는 기재 상에서 사용될 수 있는, 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 조성물 (heat-stable particulate composition) 또는 잉크의 제제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 의도되는 분야는 주로 조리 용품의 분야이지만, 본 발명은 또한 형상화될 의도의 모든 다른 유형의 물품 및/또는 높은 사용 온도에 적용될 의도의 모든 다른 유형의 물품, 예컨대 다리미 바닥 또는 스트레이트닝 아이론 (straightening iron)의 판, 튀김기 또는 제빵기의 보울(bowl) 또는 블렌더의 보울에 관한 것일 수 있다.

[0003] 본 발명의 의미에서, 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 잉크 (또는 조성물)는 잉크젯 인쇄 장치에 의해서 배출될 수 있고, 적어도 1종의 열-안정성 플루오르화 결합제를 포함하는 수성 조성물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0004] 조성물이 임의의 열-안정성 안료를 포함하지 않으면, 잉크는 투명하고, 대신에 바니시(varnish)를 구성하고, 이러한 유형의 잉크는 예를 들어, 라미네이트 또는 요철(relief) 효과를 수득하기를 원할 경우 사용된다.

[0005] 조성물이 또한 열-안정성 플루오르화 결합제이외에 적어도 1종의 열-안정성 안료를 포함하면, 사실 용어의 통상적인 의미의 잉크를 구성한다. 본 발명의 내용에서, 열-안정성 미립자 조성물은 적어도 110℃ 온도 및 특히 적어도 250℃의 온도에 노출된 후 인쇄 결과가 임의의 인지될 수 있거나, 바람직하지 않거나 또는 제어되지 않는 색상 변화 또는 특성 변화를 나타내지 않도록 하는 것이다.

- [0006] 본 발명의 의미에서, 결합제는 잉크에 초기에 존재하고, 건조, 융합(coalescence) 또는 열 처리에 의해서 필름을 형성할 수 있는 고분자량 (1000 Da 초과)을 갖는 화학적 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0007] 열-안정성 결합제는 필름이 형성될 때, 적어도 250℃의 온도를 비롯한 온도에서 온도-안정성이고, 임의의 변화 (예컨대, 색 절단)를 나타내지 않는 결합제를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0008] 본 발명의 의미에서, 열-안정성 안료는 열을 효과적으로 견디거나 또는 온도에 반응하여 안정한 물리화학적 특성을 갖는 미립자 또는 불용성 염료 물질을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0009] 본 발명의 내용에서, 열-안정성 안료는 또한 써모크로믹 안료를 포함하며, 온도에 반응하는 그의 안정한 거동은 그의 색상 변화의 온도보다 높은 온도에 이전에 노출된 후에도, 온도에 반응하여 동일한 색상 대비를 나타내는 능력으로 표현된다.
- [0010] 조리 용품을 장식하기 위한 몇몇 종류의 기술이 선행 기술에 공지되어 있다. 구체적으로, 조리 용품을 장식하기 위해서 편평한 표면에 패턴을 적용하기 위한 스크린 인쇄 또는 패드 인쇄의 기술을 사용하는 것이 본 기술 분야의 숙련인에게 공지되어 있다. 이러한 기술은 스크린 인쇄 또는 패드 인쇄에 의해서 패턴을 적용한 후 수행되는 용품의 형상화 작업을 가능하게 한다.
- [0011] 다양한 색상의 패턴을 적용하기 위해서 스크린 인쇄 (또는 패드 인쇄)를 사용하면, 색상의 수에 따라서, 몇몇 스크린 인쇄 (또는 패드 인쇄) 작업을 순서대로 수행할 필요가 있으며, 각각의 색상은 스크린 인쇄 (또는 패드 인쇄)를 통과할 필요가 있고, 명백하게는 각각의 인쇄는 다음 층의 잉크를 인쇄하기 전에 건조 작업이 수반되어야 한다. 이러한 인쇄 기술은 동일한 이미지 또는 패턴이 상당한 수의 기재 상에 적용되는 경우에만 유익하다. 적은 수의 아이템에 인쇄를 적용하는 경우, 멀티컬러 스크린 인쇄 (또는 패드 인쇄)는 매우 고비용이어서 결코 유익하지 않은데, 그 이유는 개별 스크린 (또는 조각된 스탬프)이 각각의 기본 색상에 대해서 요구되기 때문이다. 또한, 인쇄 스크린의 제조 및 세정 비용이 높으며, 스크린을 제조하는데 걸리는 시간이 길고, 이것은 완전한 제조 스케줄을 필요로 한다. 추가로, 심지어는 동일한 그래픽에서의 색조(hue) 변화도 철저한 세정이 필요하여, 제조 시간이 추가된다 (조각된 스탬프도 마찬가지임). 또한, 스크린 인쇄 및 패드 인쇄의 기술은 중간 제품 및 성분 (구체적으로, 잉크, 스크린, 반가공 캡 등)의 상당한 재고품을 생성한다.
- [0012] 장식된 조리 용품을 수득하기 위해서 염료 승화(dye sublimation) 인쇄 기술을 사용하는 것이 선행 기술에 또한 공지되어 있다. 기본적으로, 승화는 고체를 액체 상태를 통하지 않고 기체 또는 증기로 변형시키는 것이다. 염료 승화 인쇄 기술에 따라서, 기재 (종이 또는 플라스틱 필름) 상에 먼저 인쇄된 패턴을 장식될 용품의 표면 상에 프레싱하고, 이어서 그 전체를 150℃ 내지 210℃에 포함되는 온도에 잠시 적용한다. 표준 염료 승화 인쇄는 단지 편평한 용품에 대해서만 사용되는데, 그 이유는 편평하지 않은 용품 상의 기재를 프레싱하는 경우 주름을 유발하여 결국 인쇄 결합을 유발할 것이기 때문이다. 그러나, 참고 문헌 EP 0451067 및 EP 544603에는 임의의 형상의 용품의 모든 표면의 장식을 가능하게 하는 염료 승화 인쇄 방법의 개선이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 개선은 염료 승화 인쇄 방법을 사용하기에 매우 복잡하게 하여, 생산성이 매우 크지는 않다.
- [0013] 잉크젯으로서 공지된 인쇄 기술을 사용하는 것이 또한 선행 기술에 공지되어 있는데, 이것은 작은 개구부로부터의 잉크 드롭(drop)을 기재 상의 정밀하게 결정된 위치 상에 배출하여 이미지를 생성하는 것으로 구성된다. 잉크젯 인쇄는 유일한 비-접촉 인쇄 기술이다.
- [0014] 2 종류의 잉크젯 인쇄 기술 간에는 차이가 있는데, 첫번째는 "연속식 잉크젯" (CIJ)으로서 공지되어 있고, 두번째는 "드롭 온 디맨드(drop on demand)" (DOD)로서 공지되어 있다.
- [0015] CIJ 잉크젯 인쇄 기술은 유체 제트의 제어되는 분절화를 기초로 한다. 간섭(interference)이 정확하게 결정된 속도로 제트의 분산(break-up)을 제어된 크기의 소적으로 유도한다. 이것은 제트의 분산과 그의 속도를 일치시킴으로써 성취된다. 인쇄 기재에 도달하는 잉크 소적은 정전기 수단에 의해서 선택된다 (드롭은 대전되고, 이어서 이러한 드롭은 전기장에 의해서 편향된다).
- [0016] 이에 비해서, DOD 잉크젯 인쇄 기술은 상이한 물성을 기초로 한다: 유체의 부피에 적용된 압력이 표면 장력을 초과하여, 소적의 배출을 허용할 때까지, 잉크는 용기 내에 남아있고, 노즐에서 메니스커스(meniscus)를 형성한다. 현재 선호되는 이러한 기술적인 선택은 4종의 배출 기술, 즉 압전(piezoelectric), 열 (또는 버블 제트), 밸브 제트 및 열 융해(heat fusion)를 기초로 한다. 압전 배출 기술은 현재 가장 발전된 것이다. 이것은 하기 원리에 따라서 작동한다:
- [0017] ● 인쇄 장치의 인쇄 용기를 (펄스 형태의) 전기 여기를 기계적 힘으로 전환하도록 설계된 압전 결정과 접촉시

키고,

- [0018] ● 전기 여기가 용기의 벽의 탈형을 유도하고, 결과적으로 이것이 과압을 유발하고,
- [0019] ● 이러한 과압이 드롭의 배출을 유발한다.
- [0020] 잉크젯 인쇄 기술은, 컴퓨터 장치의 발전 및 인쇄 품질 및 속도의 증가와 함께, 그의 성공을 설명하는 본질적인 이점을 갖는다.
- [0021] 방법 관점으로부터, 그러한 기술 (잉크젯 인쇄)은 제어할 잉크 제제의 수 (쿼드리크롬(quadrichrome) 인쇄의 경우에는 4개, 헥사크롬 인쇄의 경우에는 6개)를 제한할 수 있으며, 이는 제제 및 저장의 관점에서 명백한 이점이다. 또한, 잉크젯 인쇄는 기재와 접촉하지 않는 인쇄 기술이며, 이미지 캐리어 (스크린, 조각된 스탬프 또는 염료 승화를 위한 미리 인쇄된 기재)의 부재는 다른 인쇄 기술을 사용할 때 필요한 준비 작업, 즉 스크린의 준비, 스탬프 또는 가능하게는 기재 (종이 또는 플라스틱 필름)의 조각 작업을 제거할 수 있다. 또한, 인쇄될 각각의 대상에 따라서 매우 특별하게 가변적인 인쇄 데이터의 동적 제어가 용품의 개별 맞춤(personalization)을 가능하게 하고, 상당한 비용을 발생시키지 않고 매우 작은 시리즈를 제조하는 것을 허용한다. 잉크가 낭비되지 않고, 소모량이 정확히 필요한 만큼으로 감소되고, 인쇄 헤드의 소형화로 인해서 장비의 손실이 매우 적다. 마지막으로, 잉크젯 인쇄는 시리즈의 즉각적인 변화 및 제조 추적성(traceability)을 허용한다. 결론적으로, 잉크젯 인쇄 장치가 차지하는 공간은 동일한 출력물을 제조하는데 사용되는 일련의 스크린 인쇄 또는 패드 인쇄 기계에 비해서 작다.
- [0022] 제품 관점에서, 잉크젯 인쇄는 선명도가 높은 매우 다양한 색상 및 복잡한 패턴 (사진, 텍스처, 스톤, 우드 또는 마블(marble) 효과 등)의 디자인을 제조할 수 있게 한다. 이러한 기술은 또한 헤드를 로봇과 커플링함으로써 기재 상에 요철이 있게 인쇄할 수 있게 한다.
- [0023] 잉크젯 인쇄에 의해서 잉크를 적용하기 위해서 사용되는 기재의 본성과 관련하여) 응용 관점에서, 사무 작업 및 문서 개별 맞춤 (요청에 따른 맞춤 디자인) 이외에, 잉크젯 인쇄의 응용은 대형 및 초대형 포맷 포스터, 텍스타일 상의 인쇄, 세라믹 상의 디자인, 레이블링, 어드레싱(addressing), 식품 상의 인쇄, 활성 성분의 침착(deposition), 생물질의 침착, 전기 전도성 잉크로의 인쇄 등으로 다양하다.
- [0024] 잉크젯 인쇄 기술의 다양한 응용 중에서, 한 응용은 제조 방법이 매우 높은 온도에서의 베이킹을 요구하는 용품, 예를 들어 세라믹 타일의 장식에 관한 것이다.
- [0025] 이러한 분야에서, 제조 기술, 예컨대 소결 또는 분말 용해(powder fusion)는 용품을 적어도 300℃, 가능하게는 최대 1300℃ 이상의 온도에 노출시키는 것이 필요하다. 따라서, 잉크젯 기술을 사용하는 경우, 종이 또는 텍스타일 인쇄에서 사용되는 표준 잉크를 사용하여 디자인을 인쇄하는 것은 가능하지 않는데, 그 이유는 후자가 높은 온도를 견디지 못하는 유기 염료 화합물을 함유하는 수계 (수성) 잉크이기 때문이다. 베이킹의 높은 온도 또는 사용 사이클은 전형적으로 유기 안료를 산화시킬 뿐만 아니라 그의 구성성분 결합체도 산화시킨다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0026] 따라서, 본 발명은 제조 또는 사용 동안 110℃를 초과하는 온도에 적용되는 용품 (예를 들어, 조리 용품) 상에 잉크젯 인쇄에 의해서, 관능성 또는 장식성 층을 생성하는 것을 가능하게 하는 문제를 논의한다.
- [0027] 따라서, 본 발명의 목적은
- [0028] ● 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 95 중량%의 물, 및
- [0029] ● 조성물의 총 중량을 기준으로 90 중량% 내지 5 중량%의, 입자 형태이고, 특징적인 치수 중 적어도 하나는 800 nm보다 작은 적어도 1종의 플루오르화 열-안정성 결합제를 포함하는, 열-안정성 잉크젯 용도를 위한 미립자 조성물이다.
- [0030] 본 발명의 내용에서, 입자의 특징적인 치수는 입자의 크기를 특징분석하는 치수 (구체적으로 구체 입자의 경우에는 직경)뿐만 아니라 예를 들어, 특징적인 치수 "D50" 또는 "D99"과 관련된 그의 입자 크기 분포를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0031] 본 발명의 내용에서, 용어 "D50"은 입자의 50%가 갖는 최대 치수 (입자-크기 분포의 중간)을 의미하는 것으로 이해된다.

- [0032] 본 발명의 내용에서, 용어 "D99"은 입자의 99%가 갖는 최대 치수를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0033] 본 발명의 미립자 조성물 중의 열-안정성 결합제는 수성 잉크 층이 요구되는 표면 및 내구성 특성을 갖는 것을 보장하여, 특별한 경우에는 보호성 라미네이트 층이 필요없게 할 수 있다.
- [0034] 이롭게는, 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물은 또한 상기 플루오르화 열-안정성 결합제 및 열-안정성 안료가 조성물의 총 중량의 90 내지 5 중량%이도록 하는 양으로 적어도 1종의 열-안정성 안료를 포함할 수 있으며, 여기서, 상기 열-안정성 안료는 또한 입자 형태이고, 그의 특징적인 치수 중 적어도 하나는 800 nm보다 작다.
- [0035] 800 nm보다 작은 결합제, 및 적용된 경우 안료의 입자의 특징적인 치수는 클로깅(clogging) 및 인쇄 헤드 노즐의 손상 위험을 제거하거나 또는 적어도 제한할 수 있게 한다.
- [0036] 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물에서 사용될 수 있는 플루오르화 열-안정성 결합제로서, 구체적으로 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로프로필 비닐 에테르 공중합체 (PFA), 및 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로펜 공중합체 (FEP), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), MFA (테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로메틸 비닐 에테르 공중합체), 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로메틸 비닐 에테르/플루오로(알킬 비닐 에테르) 삼원공중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE), 그들의 공중합체 및 그들의 혼합물을 언급할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물에서 사용될 수 있는 안료로서, 구체적으로, 카본 블랙, 열-안정성 안료 (예를 들어, CoAl_2O_4 , 산화철(III), 크롬 및 안티몬 티타네이트, 실리코-알루미늄에이트, 니켈-티타늄 옐로우, 이산화티타늄, 다양한 산화금속을 포함하는 스피넬(spinel) 결정 구조를 갖는 무기 안료, 산화철 또는 산화티타늄으로 코팅된 미카 글리터(mica glitter), 산화철로 코팅된 알루미늄 글리터, 페릴렌 레드, 써모크로믹 반도체 안료 (예를 들어, 반도체 산화금속, 예컨대 Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , BiVO_4 등) 및 그들의 혼합물을 언급할 수 있다.
- [0038] 이들 안료는, 카본 블랙 또는 산화금속 또는 유기 분자, 예컨대 페릴렌 레디든지 간에 우수한 내열성을 가지며, 특히 온도-안정성이다.
- [0039] 마지막으로, 안료로서, 크기가 5 내지 200 nm인 나노미터 크기의 무기 입자를 사용할 수 있으며, 이것은 그의 매우 작은 크기로 인해서 잉크의 제제 중에서 반드시 유색일 필요는 없지만, 건조 후에 재응집(re-agglomerating)에 의해서 전형적으로는 크기가 350 nm를 초과하는 더 큰 단위를 형성함으로써 그의 색상을 나타내고, 그 결과 육안으로 색상이 보이게 된다. 이러한 해결책이 특히 유용한데, 그 이유는 이것이 노즐의 클로깅이 없는 기능을 보장하고, 노즐을 덜 마모되게 하는 것을 보장하기 때문이다.
- [0040] 이롭게는, 본 발명의 조성물 중에 함유된 열-안정성 결합제 및 적용된 경우 열-안정성 안료의 입자는 400 nm보다 작은 특징적인 치수를 나타낼 수 있다.
- [0041] 이러한 치수를 갖는 입자를 사용하는 것의 가치는, 이상적으로는 입자 직경/노즐 개구부 직경 비가 약 1:100인 작은 개구부를 갖는 노즐을 사용할 수 있게 하는 것에 있다. 이것은 드롭의 부피를 제한할 수 있게 한다. 이것은 더 정확한 윤곽(contour) 및 이에 따른 더 양호한 렌더링(rendering)을 갖는 인쇄물을 의미한다. 이것은 또한 고른 색조 (균일한 색상)를 제조하기를 원하는 경우에도 이로운데, 그 이유는 이것이 잉크 소모량을 제한하기 때문이다.
- [0042] 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물 (또는 수성 잉크)은 DOD 잉크젯 인쇄 장치의 용도에 적합할 수 있는데, 그 이유는 이것이 인쇄 장치의 노즐에 맞게 구성된 입자 크기 이외에, 하기 물리화학적 특성 및 레올로지 특성을 갖기 때문이며:
- [0043] - 배출 온도에서 2 내지 25 mPa.s에 포함되는 점도,
- [0044] - 22 내지 40 mN/m에 포함되는 표면 장력 (감마),
- [0045] 유체의 점도 및 표면 장력은 균일한 크기 및 형상의 소적의 형성을 제어할 수 있게 한다.
- [0046] 또한 그리고 전체 인쇄 시스템 (특히 인쇄 헤드 및 유체 시스템)의 구성 재료를 변경하지 않도록, 본 발명의 조성물의 pH는 가능한 중성에 가까워야 한다.
- [0047] 이롭게는, 본 발명의 조성물은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%의, 5°C 내지 50°C에 포함되는 온도 및 대기압에 대해서 물의 증기압보다 낮은 증기압을 갖는 적어도 1종의 증발 지연 화합물을 추가로 포함하며, 상기 화합물은 적어도 부분적으로 수산화성 형태이다.

- [0048] 본 발명의 내용에서, 증발 지연 화합물은 본 발명의 조성물의 증발은 감소/지연시키는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0049] 사실, 노즐에서 메니스커스를 형성하는 수성 잉크는 2개의 제트 사이에서 건조되지 않아야 한다. 따라서, 이를 위해서, 본 발명의 수성 조성물은 물의 증기압보다 작은 증기압을 갖는 것, 즉 물보다 더 느리게 증발하는 조성을 갖는 것이 바람직하며, 이것이 노즐 수분을 유지시킬 수 있게 한다.
- [0050] 본 발명의 수성 조성물 중의 증발 지연 화합물의 존재로 인해서, 노즐의 팁(tip)에서 본 발명의 조성물의 드롭(건조됨에 따라서 점차적으로 화합물 중에서 더 농축됨)이 유지되어 다음 드롭에 의한 벽의 재습윤이 용이해지고, 그 결과 드롭 트레인(drop train)의 재생 및 이에 따른 인쇄 품질에 기여한다.
- [0051] 때로는 증발 곡선이 거의 알려지지 않은 특정 수의 화합물로부터 증발 지연 화합물을 선택하기 위해서, 이들 화합물의 비등점 데이터를 사용할 수 있다.
- [0052] 사실, 135℃보다 높은 비등점을 갖는 화합물이 일반적으로 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물에서 사용될 수 있는 증발 지연 유체를 수득할 수 있게 한다.
- [0053] 본 발명의 범주에서 사용될 수 있는 화합물 중에서, 계면활성제, 보습제, 소포제, 및 수용성 용매 또는 부분적으로 수용성인 용매를 언급할 수 있다. 이러한 화합물은 잉크의 물리화학적 특성을 조정하여, 인쇄 헤드에 의한 그의 배출 안정성, 기재의 습윤성, 필름 형성 등을 조절할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 내용에서, 계면활성제는 (특히 안료를 안정화시키기 위한) 분산제, 습윤제, 유화제 및 발포제(foaming agent)를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0055] 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물에서 사용될 수 있는 수용성 용매 또는 부분적으로 수용성인 용매로서, 구체적으로 알콜, 글리콜, 알킬-글리콜, 알킬 포스페이트, 산 및 그들의 유도체, 아미노-알콜 및 비양자성(aprotic) 극성 용매를 언급할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 내용에서, 보습제는 수용성 또는 부분적으로 수용성 (각각 혼화성 또는 부분적으로 혼화성)이고, 인쇄 헤드에서 잉크의 수분 보유를 증가시킬 수 있는 화합물을 의미한다고 이해된다.
- [0057] 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물에서 사용될 수 있는 보습제로서, 구체적으로, 당(sugar), 카르복실산 (바람직하게는 12개를 초과하는 탄소 원자를 포함하는 탄소 채를 가짐)의 나트륨, 마그네슘, 아연 및 칼슘 염, 및 우레아를 언급할 수 있다.
- [0058] 특정 화합물 (예를 들어, 글리콜)은 보습제 및 용매로서의 이중 역할을 가질 수 있다.
- [0059] 이롭게는, 본 발명의 조성물은 적어도 2종의 증발 지연 화합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 2종의 증발 지연 화합물의 조합은 잉크의 품질 또는 렌더링을 상당히 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 증발 지연 화합물 중 하나는 안료 또는 열-안정성 결합체의 분산 안정성을 강화시키기 위해서 선택될 수 있고, 나머지는 기재에 대한 습윤 또는 퍼짐을 용이하게 하기 위해서 선택될 수 있다.
- [0061] o 2종의 상이한 계면활성제, 또는
- [0062] o 계면활성제 및 용매, 또는
- [0063] o 계면활성제 및 보습제, 또는
- [0064] o 보습제 및 용매, 또는
- [0065] o 2종의 용매로 구성된 이러한 2종의 증발 지연 화합물이 바람직하다.
- [0066] 이러한 경우 (본 발명의 조성물 중에 적어도 2종의 증발 지연 화합물이 존재하는 경우), 2종의 증발 지연 화합물의 중량 백분율의 합은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량%를 초과하고, 바람직하게는 10 중량%를 초과한다.
- [0067] (본 발명의 수성 조성물의 증발을 고려할 때) 이러한 화합물의 지연 효과는 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량%에서 관찰되기 시작할 수 있지만, 그 효과는 이러한 백분율이 증가될 때 강해진다. 이는, 인쇄 헤드 노즐의 개방 시간이 길어져서, 산업적인 사용을 용이하게 한다는 것을 의미한다.
- [0068] 제2 화합물에 대한 제1 화합물의 양의 중량비는 바람직하게는 0.001 내지 1000, 보다 바람직하게는 0.01 내지

100에 포함된다.

- [0069] 마지막으로, 열-안정성 결합제 또는 결합제, 및 적용된 경우 안료 또는 증발 지연 화합물 등 이외에, 본 발명의 조성물은 하기 첨가제를 추가로 포함할 수 있다:
- [0070] o (구체적으로 잉크를 인쇄 기재에 정착시키기 위한) 정착제 및/또는 페네트레이터(penetrator),
- [0071] o (구체적으로 세균 및/또는 진균의 성장을 억제하기 위한) 살생물제 및/또는 살진균제,
- [0072] o (pH를 조절하기 위한) 완충액,
- [0073] o 및 또한 부식 방지제, 소포제 등.
- [0074] 본 발명의 수성 조성물 중에 증발 지연 화합물이 존재하지 않아도, 인쇄 헤드에 의한 조성물의 배출이 여전히 가능하지만, (구체적으로 노즐 세정을 위해서) 인간이 개입하지 않고는 장기간 동안 가능하지는 않다.
- [0075] 이롭게는, 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하는 본 발명의 미립자 조성물은 안료를 함유하지 않을 수 있고, 이미 정의된 바와 같은 적어도 1종의 용매를 포함할 수 있다.
- [0076] 이러한 실시양태는 연속적인 필름을 수득할 수 있게 한다.
- [0077] 이롭게는, 본 발명의 미립자 조성물은 안료를 함유하지 않을 수 있고, 이미 정의된 바와 같은 적어도 1종의 보습제를 포함할 수 있다.
- [0078] 이러한 실시양태는 본 발명의 조성물이 기재 (커버) 상에 퍼질 수 있게 한다.
- [0079] 일반적으로, 고안된 실시양태와 관계없이, 본 발명의 조성물은 적어도 1종의 플루오르화되지 않은 제2 열-안정성 결합제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 열-안정성 미립자 조성물에서 사용될 수 있는 플루오르화되지 않은 열-안정성 결합제로서, 구체적으로 폴리페닐렌 술피드 (PPS), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK), 폴리에테르 케톤 (PEK), 폴리아미드-이미드 (PAI), 및 폴리이미드를 언급할 수 있다.
- [0081] 본 발명은 하기 실시예에서 보다 상세하게 설명된다.
- [0082] 이들 실시예에서 백분율 및 부 모두는 달리 언급되지 않는 한 중량 백분율로서 표현된다.
- [0083] **실시예**
- [0084] **잉크젯 (DOD)에 의해서 작동하는 장식 장치**
- [0085] 인쇄 장치로서, DOD 유형 장치를 사용하며, 이는 브랜드명 아르데제(ARDEJE) HA5 하에 판매되는 인쇄 헤드를 포함하고, 노즐, 챔버 및 잉크 회로를 포함한다.
- [0086] **제품**
- [0087] 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 조성물:
- [0088] - **담체:** 물,
- [0089] - **용매:**
- [0090] - 에틸렌 글리콜,
- [0091] - 프로필렌 글리콜,
- [0092] - 에탄올,
- [0093] - **보습제:** 글리세롤,
- [0094] - **안료:**
- [0095] - 셰퍼드(Shepherd) 알루미늄-코발트 블루 안료 (상표명 10C595),
- [0096] - 셰퍼드 크롬 및 안티몬 티타네이트 옐로우 안료 (상표명 Y193),
- [0097] - 베이페록스(Bayferrox)로 판매되는 산화철 레드 안료 (상표명 110M),

- [0098] - 바스프(BASF)로부터 브랜드명 팔리오겐(Paliogen)® 레드 K 3911 하에 판매되는 페틸렌 레드 레드 안료,
- [0099] - 캐봇(Cabot) 표면 개질된 카본 블랙, 수 중 20%,
- [0100] - **계면활성제 (분산제):**
- [0101] - 브랜드명 솔스퍼스(SOLSPERSE)® 하에 루브리졸(LUBRIZOL)에서 판매되는 고분자량 과분산제(hyperdispersant) 중합체,
- [0102] - 50 중량% 디스퍼비크(DISPERBYK)®-190 및 50 중량% 디스퍼비크®-180의 혼합물 (이들 분산제 모두는 비크(BYK)에서 판매됨),
- [0103] - 브랜드명 테고(TEGO)® 하에 에보닉(EVONIK)에서 판매되는 지방산 유래 비이온성 계면활성제,
- [0104] - **계면활성제 (습윤제):**
- [0105] - 비이온성 계면활성제: 브랜드명 제나폴(GENAPOL)® 하에 클라리언트(Claritan)에서 판매되는 폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실,
- [0106] - **소포제:**
- [0107] - 에보닉에서 판매되는 첨가제가 있는 광유,
- [0108] - **열-안정성 결합제:**
- [0109] - **플루오르화 열-안정성 결합제:**
- [0110] · 상표명 TF 5035Z 하에 디네온(Dyneon)에서 판매되는 58% 건조 물질을 갖는 PTFE 분산액,
- [0111] · 상표명 FEP 6300GZ 하에 디네온에서 판매되는 55% 건조 물질을 갖는 FEP 분산액,
- [0112] - **플루오르화되지 않은 열-안정성 결합제:**
- [0113] · 제품명 톨론(Torlon) AI30 하에 솔베이(Solvay)에서 판매되는 폴리아미드-이미드 수지.
- [0114] **시험**
- [0115] 잉크젯 용도를 위한 열-안정성 미립자 조성물의 제트성 평가
- [0116] 물리화학적 파라미터, 예컨대 잉크 조성물의 pH, 점도 및 표면 장력이 필요하지만, 시간에 따른 잉크 조성물의 균일하고 안정한 배출을 보장하기에 충분한 조건은 아니다. 사실, 배출 시기에 유체에 적용되는 힘 (전단력 및 스위치-온 주파수)은 표준 분석 장비로 모의실험될 수 없다.
- [0117] 따라서, 제제의 제트성 (즉, 충분한 배출 속도 및 시간에 따른 안정성을 갖는 균일한 크기 및 형상의 소적의 형성)을 확인하는 것이 또한 필수적이다.
- [0118] 본 발명의 내용에서, 제트성은 시험되는 조성물에 대해서 하기 기준이 충족되는 것을 의미하는 것으로 이해된다:
- [0119] 1/ 드롭이 인쇄 노즐로부터 배출될 가능성,
- [0120] 2/ 배출된 드롭의 트레인이 규칙적일 가능성,
- [0121] 3/ 드롭이 형상을 벗어나지 않을 (꼬리 (드롭이 늘어진 형상을 갖는 것) 및 위성 (노즐의 평면에 대해서 올바른 각도와 다르게 배출된 기생 드롭)이 없을) 가능성,
- [0122] 4/ 15초 (이러한 개방 시간은 노즐에 잉크 증발 잔류물이 존재하지 않는 시간에 상응함) 보다 긴 노즐 개방 시간.
- [0123] 시험된 조성물의 제트성을 제품명 HA5 하에 아르테제(ARDEJE)에서 판매되는 인쇄 장치에 의해서 1.7 kHz의 주파수 및 25℃ 또는 35℃의 제어되는 온도에서의 작동에서 평가한다.
- [0124] 관찰 및 스트로보스코픽(stroboscopic) 기록을 수행하며, 이것은 드롭의 형상 및 시간에 따른 드롭 트레인의 규칙성을 가시화할 수 있게 한다.

[0125] **레올로지 프로파일/점도 측정의 평가**

[0126] 맬버른 게미니 레오메터(Malvern Gemini rheometer) 상에서 점도를 측정한다. 이동식 콘(mobile cone)/플레이트 (55 mm 직경의 경우 2% 기울기)를 사용하여, 잉크의 배출을 위한 목표하는 온도에서 측정을 수행한다. 5 s^{-1} 보다 큰 속도 구배에 대해서 측정된 순간 점도를 평균냄으로써 점도를 계산한다.

[0127] **실시예 1: 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하고, 중발 지연 화합물을 포함하는, 본 발명의 안료첨가 수성 잉크 EA1**

[0128] 교반 하에, 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하지 않는 안료첨가 초기 조성물 CP1을 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 표현된 그의 각각의 양을 하기에 제공한다:

[0129] 안료첨가 초기 조성물 CP1:

[0130] 에틸렌 글리콜 : 24.3%

[0131] 폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실 : 6.1%

[0132] 과분산제 중합체 혼합물 : 0.9%

[0133] 증류수 : 47.2%

[0134] 글리세롤 : 12.2%

[0135] 소포제 : 0.3%

[0136] 블루 10C595 안료 : 9%

[0137] 총 : 100%

[0138] 수성 조성물 CP1에서, 용해된 블루 10C595 안료는 하기 입자 크기 분포를 갖는다:

[0139] - D50 = 930 nm, 및

[0140] - D99 = 3360 nm.

[0141] 입자 크기 분포의 구간을 나타내는 용어 "D50"은 상기에 정의된 바와 같고, 용어 "D99"도 마찬가지로 상기에 정의된 바와 같고, 본 발명의 내용에서 입자의 99%의 최대 치수를 나타낸다.

[0142] 따라서, 수성 조성물 CP1 중의 안료의 입자 크기 분포는 현재 상태로는 잉크젯에 의한 응용에 적합하지 않다. 이를 위해서, 안료첨가 조성물 CP1을 ZrO_2 비드로 충전된 수평 핀 밀(pin mill)에서 분쇄한다.

[0143] 2시간의 밀링 후, 열-안정성 결합제를 함유하지 않은 2차 안료첨가 조성물 CP1'를 수득하고, 이 경우 블루 안료에 대해서 하기 입자 크기 분포가 얻어진다:

[0144] - D50 = 170 nm, 및

[0145] - D99 = 415 nm.

[0146] 이러한 2차 조성물 CP1'는 9%의 건조 물질 백분율을 갖는다.

[0147] 이러한 밀링 단계 후, PTFE 분산액을 나노미터 크기의 CP1' 안료 분산액에 하기에 지시된 비율 (중량부)로 첨가하여 수성 잉크 조성물 EA1을 형성한다:

수성 잉크 조성물 EA1	비율 (중량부)
CP1' 안료 분산액 (9% 건조 물질)	100
PTFE 분산액 (60% 건조 물질)	7.5

[0148]

[0149] PTFE의 첨가는 안료를 응집시키지 않는다. 수성 잉크 조성물 EA1의 레올로지 프로파일은 뉴턴성(Newtonian)이다. 25°C 에서 측정된 점도는 $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이다.

[0150] 아르테제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz 의 주파수에서 25°C 에서 잉크 EA1의 제트성을 확인하였다. 하기 특

징이 얻어진다:

- 드롭 속도는 4.5 m/s이고,

- 노즐의 개방 시간은 1분보다 길고,

- 드롭 트레인은 잘 분리되고, 플랭크(flank)가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,

- 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.

글리세롤로 인해서, 기재에 대한 드롭의 각인(imprint)이 균일하고, 후광(halo)이 존재하지 않는다.

인쇄 결과는, 적어도 110℃의 온도, 특히 적어도 250℃의 온도에 노출된 후에 색상 또는 특성에서 어떤 인지되거나, 바람직하지 않거나, 제어되지 않는 변화를 나타내지 않는다.

실시예 2: 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하고, 적어도 1종의 중발 지연 화합물을 포함하는, 본 발명의 비-안료첨가(non-pigmented) 수성 잉크 EA2

플루오르화 열-안정성 결합제를 포함하는 비-안료첨가 수성 잉크 조성물 EA2를 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 표현된 그의 각각의 양을 하기에 제공한다:

비-안료첨가 수성 조성물 EA2:

폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실 : 4.1%

PTFE 분산액 : 17.2%

증류수 : 73.7%

글리세롤 : 5%

총 : 100%

수성 조성물 EA2를 하기와 같이 제조한다:

- 적당하게 교반하면서, 물을 PTFE 분산액에 첨가하여 희석된 PTFE 분산액을 형성하고,

- 다음으로, 계면활성제 및 이어서 글리세롤을 희석된 PTFE 분산액에 첨가하고,

- 안정한 분산액을 수득하고, 이것을 예를 들어, 다공도가 0.8 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터, 그 다음에는 다공도가 0.45 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 통한 전량 여과(dead-end filtration)에 의해서 여과한다. 글리세롤 및 계면활성제의 첨가는 분산액 중의 여러 종의 크기를 변형하지 않는다.

25℃에서 측정된 수성 잉크 EA2의 점도는 2.8 mPa.s이고, 윌헬미 플레이트 텐시오미터(WILHELMY plate tensiometer)에 의해서 측정된 유체의 표면 장력은 28.3 mN/m이고, 프로파일은 뉴턴성이다.

25℃의 온도에서 작동하는 아르테제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 잉크 EA2의 체트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:

- 드롭 속도는 4 m/s이고,

- 노즐의 개방 시간은 1분이고,

- 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,

- 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.

글리세롤로 인해서, 기재에 대한 드롭의 각인이 균일하고, 후광이 존재하지 않는다.

인쇄 결과는, 적어도 110℃의 온도, 특히 적어도 250℃의 온도에 노출된 후에 색상 또는 특성에서 어떤 인지되거나, 바람직하지 않거나, 제어되지 않는 변화를 나타내지 않는다.

실시예 3: 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하고, 중발 지연 화합물을 포함하는, 본 발명의 비-안료첨가 수성 잉크 EA3

[0178] 플루오르화 열-안정성 결합제를 포함하는 비-안료첨가 수성 잉크 조성물 EA3을 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 표현된 그의 각각의 양을 하기에 제공한다:

[0179] 비-안료첨가 수성 조성물 EA3:

[0180]	폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실	: 4.1%
[0181]	PTFE 분산액 (58% DM)	: 17.2%
[0182]	증류수	: 48.7%
[0183]	프로필렌 글리콜	: 30.0%
[0184]	총	: 100%

[0185] 수성 조성물 EA3을 하기와 같이 제조한다:

[0186] - 적당하게 교반하면서, 물을 PTFE 분산액에 첨가하여 희석된 PTFE 분산액을 형성하고,
 [0187] - 다음으로, 계면활성제 및 이어서 프로필렌 글리콜을 희석된 PTFE 분산액에 첨가하고,
 [0188] - 안정한 분산액을 수득하고, 이것을 예를 들어, 다공도가 0.8 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터, 그 다음에는 다공도가 0.45 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 통한 전량 여과에 의해서 여과한다. 프로필렌 글리콜 및 계면활성제의 첨가는 분산액 중의 여러 종의 크기를 변형하지 않는다.

[0189] 35°C에서 측정된 수성 잉크 EA3의 점도는 3.6 mPa.s이고, 윌헬미 플레이트 텐시오미터에 의해서 측정된 유체의 표면 장력은 30.3 mN/m이다.

[0190] 35°C의 온도에서 작동하는 아르테제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 잉크 EA3의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:

[0191] - 드롭 속도는 4.5 m/s이고,
 [0192] - 노즐의 개방 시간은 2분이고,
 [0193] - 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,
 [0194] - 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.

[0195] 인쇄 결과는, 적어도 110°C의 온도, 특히 적어도 250°C의 온도에 노출된 후에 색상 또는 특성에서 어떤 인지되거나, 바람직하지 않거나, 제어되지 않는 변화를 나타내지 않는다.

[0196] **실시예 4: 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하는, 본 발명의 비-안료첨가 수성 잉크 EA4**

[0197] 플루오르화 열-안정성 결합제를 포함하는 비-안료첨가 수성 잉크 조성물 EA4를 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 표현된 그의 각각의 양을 하기에 제공한다:

[0198] 비-안료첨가 수성 조성물 EA4:

[0199]	폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실	: 5%
[0200]	FEP 분산액 (55% DM)	: 10.0%
[0201]	증류수	: 80%
[0202]	글리세롤	: 5.0%
[0203]	총	: 100%

[0204] 수성 조성물 EA4를 하기와 같이 제조한다:

[0205] - 적당하게 교반하면서, 물을 FEP 분산액에 첨가하여 희석된 FEP 분산액을 형성하고,
 [0206] - 다음으로, 계면활성제 및 이어서 글리세롤을 희석된 FEP 분산액에 첨가하고,
 [0207] - 안정한 분산액을 수득하고, 이것을 예를 들어, 다공도가 0.8 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터, 그

다음에는 다공도가 0.45 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 통한 전량 여과에 의해서 여과한다. 글리세롤 및 계면활성제의 첨가는 분산액 중의 여러 종의 크기를 변형하지 않는다.

- [0208] 25℃에서 측정된 수성 잉크 EA4의 점도는 20 mPa.s이다.
- [0209] 25℃의 온도에서 작동하는 아르테제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 잉크 EA4의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:
- [0210] - 드롭 속도는 4.5 m/s이고,
- [0211] - 노즐의 개방 시간은 2분이고,
- [0212] - 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,
- [0213] - 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 또한 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.
- [0214] 인쇄 결과는, 적어도 110℃의 온도, 특히 적어도 250℃의 온도에 노출된 후에 색상 또는 특성에서 어떤 인지되거나, 바람직하지 않거나, 제어되지 않는 변화를 나타내지 않는다.
- [0215] **실시예 5: 플루오르화 열-안정성 결합제 및 플루오르화되지 않은 열-안정성 결합제, 뿐만 아니라 증발 지연 화합물을 함유하는, 본 발명의 안료첨가 수성 잉크 EA5**
- [0216] 플루오르화 열-안정성 결합제 및 플루오르화되지 않은 열-안정성 결합제를 함유하지 않는 안료첨가 초기 조성물 CP5를 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 표현된 그의 각각의 양을 하기에 제공한다:
- [0217] 안료첨가 초기 조성물 CP5:
- [0218] 에틸렌 글리콜 : 24.3%
- [0219] 폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실 : 7%
- [0220] 증류수 : 11.2%
- [0221] 글리세롤 : 12.2%
- [0222] 소포제 : 0.3%
- [0223] 20% 캐봇 카본 블랙 : 45.0%
- [0224] 총 : 100%
- [0225] 수성 조성물 CP5에서, 용해된 블랙 안료는 하기 입자 크기 분포를 갖는다:
- [0226] - D50 = 140 nm, 및
- [0227] - D99 = 335 nm.
- [0228] 이 안료는 현재 상태로 잉크젯 인쇄에 적합하다.
- [0229] 이 안료 분산액 (CP5)에 PTFE 분산액 및 수성 상의 PAI를 하기에 언급된 비율 (중량부)로 첨가하여 수성 잉크 조성물 EA5를 형성한다:

수성 잉크 조성물 EA5	비율 (중량부)
CP5 안료 분산액 (9% 건조 물질)	100
PTFE 분산액 (58% 건조 물질)	7.5
수성 상의 폴리아미드-이미드 (10% 건조 물질)	4.5

- [0230]
- [0231] PTFE 및 PAI의 첨가는 안료를 응집시키지 않는다. 수성 잉크 조성물 EA5의 레올로지 프로파일은 뉴턴성이고, 25℃에서의 점도는 21 mPa.s이다.

- [0232] 아르데제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 25℃에서 잉크 EA5의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:
- [0233] - 드롭 속도는 4.5 m/s이고,
- [0234] - 노즐의 개방 시간은 2분이고,
- [0235] - 드롭 트레이가 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,
- [0236] - 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 또한 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.
- [0237] 글리세롤로 인해서, 기재에 대한 드롭의 각인이 균일하고, 후광이 존재하지 않는다.
- [0238] 인쇄 결과는, 적어도 110℃의 온도, 특히 적어도 250℃의 온도에 노출된 후에 색상 또는 특성에서 어떤 인지되거나, 바람직하지 않거나, 제어되지 않는 변화를 나타내지 않는다.
- [0239] **비교 실시예 1: 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하지 않고, 물의 증기압보다 큰 증기압을 갖는 용매를 함유하는 안료첨가 수성 잉크 EC1**
- [0240] 플루오르화 열-안정성 결합제를 함유하지 않은 안료첨가 초기 조성물 EC1을 제조하고, 여기서 용매는 에탄올이고, 이것은 5℃ 내지 50℃의 온도 및 대기압에 대해서 물의 증기압보다 높은 증기압을 갖는 용매이다.
- [0241] 조성물의 각종 구성성분 및 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 표현된 그의 각각의 양을 하기에 제공한다:
- [0242] 안료첨가 초기 조성물 EC1:
- [0243] 증류수 : 50.0%
- [0244] 에탄올 : 25.0%
- [0245] 20% 캐봇 카본 블랙 : 25.0%
- [0246] 총 : 100%
- [0247] 수성 조성물 EC1에서, 용해된 블랙 안료는 하기 입자 크기 분포를 갖는다:
- [0248] - D50 = 140 nm, 및
- [0249] - D99 = 335 nm.
- [0250] 안료는 현재 상태로 잉크젯 인쇄에 적합하다.
- [0251] 수성 잉크 조성물 EC1의 레올로지 프로파일은 뉴턴성이고, 점도는 4.4 mPa.s이다.
- [0252] 아르데제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 25℃에서 잉크 EC1의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:
- [0253] - 드롭 속도는 4.5 m/s이고,
- [0254] - 노즐의 개방 시간은 5초이고,
- [0255] - 노즐의 팁이 즉시 건조되는 것이 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 없다는 것을 명백히 나타낸다.
- [0256] **비교 실시예 2: 열-불안정성(non-heat stable) 아크릴 결합제를 갖는 미립자 잉크**
- [0257] 열-불안정성 아크릴 결합제 (벤질 아크릴레이트/메타크릴산 공중합체)를 포함하는 비-안료첨가 수성 잉크 조성물을 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 그의 각각의 양을 하기에 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 제공한다:
- [0258] 비-안료첨가 수성 조성물:
- [0259] 폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실 : 5%
- [0260] 벤질 아크릴레이트/메타크릴산 공중합체 분산액 (55% DM) : 10.0%

- [0261] 증류수 : 80%
- [0262] 글리세롤 : 5.0%
- [0263] 총 : 100%
- [0264] 수성 조성물을 하기와 같이 제조한다:
- [0265] - 계면활성제 및 이어서 글리세롤을 벤질 아크릴레이트/메타크릴산 공중합체 분산액에 첨가하고,
- [0266] - 안정한 분산액을 수득하고, 이것을 예를 들어, 다공도가 0.8 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터, 그 다음에는 다공도가 0.45 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 통한 전량 여과에 의해서 여과한다. 글리세롤 및 계면활성제의 첨가는 분산액 중의 여러 종의 크기를 변형하지 않는다.
- [0267] 25℃에서 측정된 수성 잉크의 점도는 22 mPa.s이다.
- [0268] 25℃의 온도에서 작동하는 아르테제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 잉크의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:
- [0269] - 드롭 속도는 4.6 m/s이고,
- [0270] - 노즐의 개방 시간은 2분이고,
- [0271] - 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,
- [0272] - 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 또한 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.
- [0273] 인쇄 결과는, 250℃의 온도에 적용된 후에 특성에서 인지되는 변화를 나타낸다. 사실, 인쇄된 층은 아크릴 공중합체의 분해로 인해서 상기 온도에 노출된 후 상당한 황변을 나타낸다.
- [0274] **비교 실시예 3: 열-불안정성 폴리우레탄 결합제를 함유하는 미립자 잉크**
- [0275] 열-불안정성 폴리우레탄 수지 결합제를 포함하는 비-안료첨가 수성 잉크 조성물을 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 그의 각각의 양을 하기에 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 제공한다:
- [0276] 비-안료첨가 수성 조성물 EA4:
- [0277] 폴리에틸렌 글리콜 이소트리테실 : 5%
- [0278] 폴리우레탄 수지 수성분산액 : 10.0%
- [0279] 증류수 : 80%
- [0280] 글리세롤 : 5.0%
- [0281] 총 : 100%
- [0282] 수성 조성물을 하기와 같이 제조한다:
- [0283] - 계면활성제 및 이어서 글리세롤을 폴리우레탄 수지 분산액에 첨가하고,
- [0284] - 안정한 분산액을 수득하고, 이것을 예를 들어, 다공도가 0.8 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터, 그 다음에는 다공도가 0.45 μm 인 셀룰로오스 아세테이트 주사기 필터를 통한 전량 여과에 의해서 여과한다. 글리세롤 및 계면활성제의 첨가는 분산액 중의 여러 종의 크기를 변형하지 않는다.
- [0285] 25℃에서 측정된 수성 잉크의 점도는 23 mPa.s이다.
- [0286] 25℃의 온도에서 작동하는 아르테제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 잉크의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:
- [0287] - 드롭 속도는 4.6 m/s이고,
- [0288] - 노즐의 개방 시간은 2분이고,
- [0289] - 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,

- [0290] - 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 또한 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.
- [0291] 인쇄 결과는, 250℃의 온도에 적용된 후에 특성에서 인지되는 변화를 나타낸다. 사실, 인쇄된 층은 폴리우레탄 수지의 분해로 인해서 그 온도에 노출된 후 상당한 황변을 나타낸다.
- [0292] **비교 실시예 4: 열-불안정성 아크릴 결합제를 함유하고, 증발 지연 화합물을 포함하는 안료첨가 수성 잉크**
- [0293] 교반 하에, 아크릴 결합제를 함유하는 초기 안료첨가 조성물을 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 그의 각각의 양을 하기에 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 제공한다:
- [0294] 초기 안료첨가 조성물:
- [0295] 에틸렌 글리콜 : 24.3%
- [0296] 폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실 : 6.1%
- [0297] 과분산제 중합체 혼합물 : 0.9%
- [0298] 증류수 : 47.2%
- [0299] 글리세롤 : 12.2%
- [0300] 소포제 : 0.3%
- [0301] 블루 10C595 안료 : 9%
- [0302] 총 : 100%
- [0303] 수성 조성물에서, 용해된 블루 10C595 안료는 하기 입자 크기 분포를 갖는다:
- [0304] - D50 = 930 nm, 및
- [0305] - D99 = 3360 nm.
- [0306] 입자 크기 분포의 중간을 나타내는 용어 "D50"은 상기에 정의된 바와 같고, 용어 "D99"도 마찬가지로 상기에 정의된 바와 같고, 본 발명의 내용에서 입자의 99%의 최대 치수를 나타낸다.
- [0307] 따라서, 수성 조성물 중의 안료의 입자 크기 분포는 현재 상태로는 잉크젯 응용에 적합하지 않다. 이를 위해서, 안료첨가 조성물을 ZrO₂ 비드로 충전된 수평 핀 밑에서 분쇄한다.
- [0308] 2시간의 밀링 후, 임의의 열-안정성 결합제를 함유하지 않은 2차 안료첨가 조성물을 수득하고, 이 경우 블루 안료에 대해서 하기 입자 크기 분포가 얻어진다:
- [0309] - D50 = 170 nm, 및
- [0310] - D99 = 415 nm.
- [0311] 이러한 2차 조성물은 9%의 건조 물질 백분율을 갖는다.
- [0312] 이러한 밀링 단계 후, 아크릴 공중합체 분산액을 나노미터 크기의 안료 분산액에 하기에 지시된 비율 (중량부)로 첨가하여 수성 잉크 조성물을 형성한다:
- | 수성 잉크 조성물 | 비율
(중량부) |
|---|-------------|
| 안료 분산액
(9% 건조 물질) | 100 |
| 벤질 아크릴레이트/메타크릴산
공중합체 분산액 (60% 건조 물질) | 7.5 |
- [0313]
- [0314] 수성 잉크 조성물의 레올로지 프로파일은 뉴턴성이다. 25℃에서 측정된 점도는 20 mPa.s이다.
- [0315] 아르데제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 25℃에서 잉크의 져트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:
- [0316] - 드롭 속도는 4.5 m/s이고,

- [0317] - 노즐의 개방 시간은 1분보다 길고,
- [0318] - 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,
- [0319] - 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 또한 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.
- [0320] 인쇄 결과는, 250℃의 온도에 적용된 후에 특성에서 인지되는 변화를 나타낸다. 사실, 인쇄된 층은 아크릴 공중합체의 분해로 인해서 상기 온도에 노출된 후 상당한 황변을 나타낸다.
- [0321] **비교 실시예 5: 열-불안정성 아크릴 결합제, 열-안정성 플루오르화 입자의 분산액 및 증발 지연 화합물을 함유하는 안료첨가 수성 잉크**
- [0322] 아크릴 중합체 기재에 의해서 결합된 PTFE 입자의 사용은, 인쇄된 후 이를 함유하는 조성물에 윤활 특성 및 내마모성을 제공한다고 선행 기술에 공지되어 있다.
- [0323] 교반 하에, 아크릴 결합제를 함유하는 초기 안료첨가 조성물을 제조하고, 그의 각종 구성성분 및 그의 각각의 양을 하기에 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 제공한다:
- [0324] 초기 안료첨가 조성물:
- [0325] 에틸렌 글리콜 : 24.3%
- [0326] 폴리에틸렌 글리콜 이소트리데실 : 6.1%
- [0327] 과분산제 중합체 혼합물 : 0.9%
- [0328] 증류수 : 47.2%
- [0329] 글리세롤 : 12.2%
- [0330] 소포제 : 0.3%
- [0331] 블루 10C595 안료 : 9%
- [0332] 총 : 100%
- [0333] 수성 조성물에서, 용해된 블루 10C595 안료는 하기 입자 크기 분포를 갖는다:
- [0334] - D50 = 930 nm, 및
- [0335] - D99 = 3360 nm.
- [0336] 입자 크기 분포의 구간을 나타내는 용어 "D50"은 상기에 정의된 바와 같고, 용어 "D99"도 마찬가지로 상기에 정의된 바와 같고, 본 발명의 내용에서 입자의 99%의 최대 치수를 나타낸다.
- [0337] 따라서, 수성 조성물 중의 안료의 입자 크기 분포는 현재 상태로는 잉크젯 응용에 적합하지 않다. 이를 위해서, 안료첨가 조성물을 ZrO₂ 비드로 충전된 수평 핀 밑에서 분쇄한다.
- [0338] 2시간의 밀링 후, 열-안정성 결합제를 함유하지 않은 2차 안료첨가 조성물을 수득하고, 이 경우 블루 안료에 대해서 하기 입자 크기 분포가 얻어진다:
- [0339] - D50 = 170 nm, 및
- [0340] - D99 = 415 nm.
- [0341] 이러한 2차 조성물은 9%의 건조 물질 백분율을 갖는다.
- [0342] 이러한 밀링 단계 후, PTFE 입자 분산액 및 아크릴 공중합체 분산액을 나노미터 크기의 안료 분산액에 하기에 지시된 비율 (중량부)로 첨가하여 수성 잉크 조성물을 형성한다:

수성 잉크 조성물	비율 (중량부)
안료 분산액 (9% 건조 물질)	100
벤질 아크릴레이트/메타크릴산 공중합체 분산액 (60% 건조 물질)	5
PTFE 입자 분산액 (58% 건조 물질)	5

[0343]

[0344]

수성 잉크 조성물의 레올로지 프로파일은 뉴턴성이다. 25℃에서 측정된 점도는 20 mPa.s이다.

[0345]

아르데제 HA5 인쇄 장치를 사용하여 1.7 kHz의 주파수에서 25℃에서 잉크의 제트성을 확인하였다. 하기 특징이 얻어진다:

[0346]

- 드롭 속도는 4.5 m/s이고,

[0347]

- 노즐의 개방 시간은 1분보다 길고,

[0348]

- 드롭 트레인이 잘 분리되고, 플랭크가 균일한 방식으로 증가되는 것이 인지되고,

[0349]

- 인쇄가 마무리된 후에 노즐의 팁이 여전히 깨끗한 것이 또한 인지되며, 이는 노즐이 오염 없이 장기간 동안 기능할 수 있다는 것을 명백히 나타낸다.

[0350]

인쇄 결과는, 고온에 적용된 후에 특성에서 인지되는 변화를 나타낸다.

[0351]

250℃에서, 인쇄된 층은 아크릴 공중합체의 분해로 인해서 상당한 황변을 나타낸다. 이 경우, 필름의 품질이 불량하고, 기재에 대한 안료 및 PTFE 입자의 총 부착력(cohesion)이 부족하다.

[0352]

PTFE 입자의 용해 온도보다 높은 350℃에서, 필름은 불량한 품질이었는데, 그 이유는 아크릴 중합체의 분해가 플루오르화 중의 필름 형성을 방해하기 때문이다.

[0353]

모든 경우에, 인쇄 렌더링은 아크릴의 온도-유도 갈변에 의해서 변색된다.