

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111472 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 11/38 (2014.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015039
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 21일 (21.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0185492 2015년 12월 23일 (23.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeong-sangbuk-do (KR). 주식회사 잉크테크 (INKTEC CO., LTD.) [KR/KR]; 15426 경기도 안산시 단원구 능안로 98-12, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이정환 (LEE, Jung-Hwan); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 유경표 (YU, Kyung-Pyo); 15426 경기도 안산시 단원구 능안로 98-12 잉크테크, Gyeonggi-do (KR). 송연균 (SONG, Yon-Kyun); 57807 전라남도 광양시 폭포사

랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 이광진 (LEE, Gwang-Jin); 15426 경기도 안산시 단원구 능안로 98-12 잉크테크, Gyeonggi-do (KR). 김진태 (KIM, Jin-Tae); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 최하나 (CHOL, Ha-Na); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COLOR INK COMPOSITION HAVING EXCELLENT ADHESIVENESS FOR STEEL MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED STEEL PLATE USING SAME, AND PRINTED STEEL PLATE MANUFACTURED ACCORDING TO SAME

(54) 발명의 명칭 : 밀착성이 우수한 철강 소재용 칼라 잉크 조성물, 이를 이용한 프린트 강판 제조 방법 및 이에 따라 제조된 프린트 강판

[도1]



AA ... Print layer
BB ... Steel plate

(57) Abstract: The present invention relates to: a color ink composition for printed steel plates, the color ink composition having excellent adhesiveness, processability, and solvent resistance and the like with respect to steel plates; a method for manufacturing a printed steel plate using the color ink composition; and a printed steel plate manufactured according to the method. Specifically, the present invention relates to a color ink composition for steel material, the color ink composition comprising: 10 to 30 parts by weight of a mixture of a urethane acrylate oligomer and a different acrylate oligomer other than the urethane acrylate oligomer; 50 to 80 parts by weight of a photocurable monomer, which is a mixture of a monofunctional photocurable monomer and a difunctional or higher photocurable monomer; 5 to 20 parts by weight of a photoinitiator; 0.1 to 10 parts by weight of a pigment; and, in terms of dispersant solid content per 100 parts by weight of the pigment, 3 to 300 parts by weight of the dispersant, wherein the urethane acrylate oligomer and the different acrylate oligomer are mixed in a 1:1 to 10:1 weight ratio, and the monofunctional photocurable monomer and the difunctional

[다음 쪽 계속]

WO 2017/111472 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

or higher photocurable monomer are mixed in a 5:1 to 100:1 weight ratio. Moreover, the present invention specifically relates to a method for manufacturing a printed steel plate, the method comprising: a step for jetting, onto a steel plate, a color ink composition for steel plates; and a step for curing to form a print layer. Furthermore, the present invention specifically relates to a printed steel plate comprising: a steel plate; and a print layer formed on the steel plate using the color ink composition for steel plates according to the present invention.

(57) **요약서:** 본 발명은 강판에 대한 밀착성, 가공성, 내용제성 등이 우수한, 프린트 강판용 칼라 잉크 조성물, 이를 이용한 프린트 강판 제조 방법 및 이에 따라 제조된 프린트 강판에 관한 것이다. 구체적으로, 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머 이외의 이중 아크릴레이트 올리고머의 혼합물 10 중량부 내지 30 중량부; 1 관능기 광경화형 모노머와 2 관능기 이상의 광경화형 모노머의 혼합물인 광경화형 모노머 50 중량부 내지 80 중량부; 광 개시제 5 중량부 내지 20 중량부; 안료 0.1 중량부 내지 10 중량부; 및 안료 100 중량부당 분산제 고형분 함량으로, 분산제 3 내지 300 중량부를 포함하며, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이중 아크릴레이트 올리고머는 1:1 내지 10:1 중량비로 그리고, 상기 1 관능기 광경화형 모노머와 2 관능기 이상의 광경화형 모노머는 5:1 내지 100:1 중량비로 혼합되는 철강 소재용 칼라 잉크 조성물, 강판에 본 발명의 강판용 칼라 잉크 조성물을 젖팅하는 단계; 및 경화하여 프린트층을 형성하는 단계를 포함하는 프린트 강판의 제조방법, 그리고, 강판; 및 강판에 본 발명의 강판용 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층을 포함하는 프린트 강판에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 밀착성이 우수한 철강 소재용 칼라 잉크 조성물, 이를 이용한 프린트 강판 제조 방법 및 이에 따라 제조된 프린트 강판 기술분야

- [1] 본 발명은 칼라 잉크 조성물, 이를 이용한 프린트 강판 제조 방법 및 이에 따라 제조된 프린트 강판에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 강철에 대한 밀착성, 가공성, 내용제성 등이 우수한, 프린트 강판용 칼라 잉크 조성물, 이를 이용한 프린트 강판 제조 방법 및 이에 따라 제조된 프린트 강판에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 종래 강판에 무늬가 있는 프린트 강판은 실크스크린이나 롤프린트 방식으로 제작되어 왔다. 그러나, 실크스크린 방식으로 프린트 강판을 제조하는 경우, 단속적인 배치 타입(batch type)의 공정으로 코일이 아닌 시트(sheet) 상에 대한 프린트 공정으로 제조된다. 롤 프린트 방식으로 프린트 강판을 제조하는 경우에는, 롤에 인쇄무늬를 식각한 후, 식각된 롤에 잉크나 페인트를 묻혀 강판에 코팅하는 방식으로 프린트 강판이 제조된다.

[4]

- [5] 이와 같이, 기존에 프린트 강판은 실크스크린이나 롤프린트, 또는 라미네이팅 방식을 통해 제작되어 왔으나, 이러한 종래의 프린트 방식은 고해상도의 패턴 인쇄가 불가능하다. 뿐만 아니라, 스크린이나 롤 제작으로 인한 제작비 상승, 낮은 실수율, 다양한 컬러의 제품 생산이 불가능한 단점을 갖는다. 이를 해결하기 위해 잉크젯 프린트 방식을 철강에 적용하여 기존 프린트 강판 제작 방식의 단점을 보완하고자 한다.

[6]

- [7] 그러나, 철강 소재 위에 직접 칼라 잉크 조성물을 젯팅하는 경우에, 흡수층 부재로 인하여 잉크와 소재 간의 밀착성을 확보하기 어려워 제품으로서 활용이 불가능하다. 또한, 밀착성뿐만 아니라 가공성, 내용제성 등을 모두 만족시켜야 하므로 기존의 프린트 강판을 대체하기에는 한계가 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 철강 소재에 대한 밀착성이 우수한 칼라 잉크 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 헤드에서의 젯팅성, 작업성, 가공성, 내용제성이 우수한 철강 소재용 칼라 잉크 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10]

[11] 본 발명은 강판에 잉크젯 방식으로 칼라 잉크 조성물을 적용함으로써, 우수한 젯팅성, 및 작업성으로 강판에 대한 프린트층의 밀착성, 가공성 및 내용제성 우수한 프린트 강판을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12]

[13] 본 발명은 강판에 대한 밀착성, 가공성 및 내용제성이 우수한 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명은, 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머 이외의 이종 아크릴레이트 올리고머의 혼합물 10 중량부 내지 30 중량부,

[16] 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머의 혼합물인 광경화형 모노머 50 중량부 내지 80 중량부;

[17] 광 개시제 5 중량부 내지 20 중량부;

[18] 안료 0.1 중량부 내지 10 중량부; 및

[19] 안료 100 중량부당 분산제 고형분 함량으로, 분산제 3 내지 300 중량부를 포함하며,

[21] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종 아크릴레이트 올리고머는 1:1 내지 10:1 중량비로 그리고, 상기 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머는 5:1 내지 100:1 중량비로 혼합되는 철강 소재용 칼라 잉크 조성물을 제공한다.

[22]

[23] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 중량 평균 분자량이 500 내지 12,000 인 우레탄 아크릴레이트 올리고머가 사용될 수 있다.

[24]

[25] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머로는 지방족 우레탄 아크릴레이트가 사용될 수 있다.

[26]

[27] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 3개 이하인 것이 사용될 수 있다.

[28]

[29] 상기 이종 아크릴레이트 올리고머는 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머, 및 에폭시 아크릴레이트 올리고머로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[30]

[31] 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머로는 관능기 수가 4개 이하인 것이 사용될 수 있다.

[32]

[33] 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머로는 중량 평균 분자량이 500 내지 3,000 인 것이 사용될 수 있다.

[34]

[35] 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머로는 관능기 수가 2개 이하인 것이 사용될 수 있다.

[36]

[37] 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머로는 중량 평균 분자량이 500 내지 2,000 인 것이 사용될 수 있다.

[38]

[39] 상기 1관능기 광경화형 모노머는 이소옥틸 아크릴레이트, 시클릭 트리메틸올프로판 포말 아크릴레이트 (cyclic trimethylolpropane formal acrylate), 페녹시 벤질 아크릴레이트, 트리메틸 사이클로헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트, 에톡시 에톡시 에틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 프로필 아크릴레이트, 아크릴 모르폴린, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, N-비닐-2-피롤리돈, 및 N-비닐카프로락탐으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[40]

[41] 상기 2관능기 이상의 광경화형 모노머는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[42]

[43] 상기 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 상온에서 점도가 40 cps이하인 것이 바람직하다.

[44]

[45] 상기 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 표면 장력이 20 내지 50 dyne/cm일 수 있다.

[46]

[47] 본 발명은 강판에 본 발명의 강판용 칼라 잉크 조성물을 젯팅하는 단계; 및
[48] 젯팅된 칼라 잉크 조성물을 경화하여 프린트층을 형성하는 단계를 포함하는

프린트 강판의 제조방법을 제공한다.

[49]

[50] 본 발명은, 강판; 및 강판에 상기 본 발명의 강판용 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층을 포함하는 프린트 강판을 제공한다.

[51]

[52] 상기 프린트 강판은 상기 강판과 프린트층 사이에 칼라 도막층, 크롬층 및 크롬프리층으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 하나의 전처리층을 포함할 수 있다.

[53]

발명의 효과

[54]

본 발명의 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 이로 형성된 프린트층의 철강에 대한 밀착성이 우수하다. 뿐만 아니라, 상기 프린트층은 우수한 가공성, 내용제성, 강도 및 색감을 갖는 것으로, 상기 프린트층이 형성된 프린트 강판은 고품질의 프린트 강판으로 사용된다. 또한, 본 발명의 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 상온에서의 점도가 충분히 낮아 잉크젯으로 철강 소재에 적용될 수 있다.

[55]

도면의 간단한 설명

[56]

도 1은 강판과 강판에 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판의 측단면도를 나타낸다.

[57]

도 2는 크롬처리 또는 크롬프리 처리의 전처리층이 구비된 강판에 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판의 측단면도를 나타낸다.

[58]

도 3은 전처리층, 칼라도막층이 형성된 강판에 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판을 측단면도를 나타낸다.

[59]

발명의 실시를 위한 형태

[60]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[61]

[62] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머 이외의 이종 아크릴레이트 올리고머의 혼합물 10 중량부 내지 30 중량부,

[63]

1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머의 혼합물인 광경화형 모노머 50 중량부 내지 80 중량부;

[64]

광 개시제 5 중량부 내지 20 중량부;

[65]

안료 0.1 중량부 내지 10 중량부; 및

- [66] 안료 100 중량부당 분산제 고형분 함량으로, 분산제 3 내지 300 중량부를
[67] 포함하며,
[68] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이중 아크릴레이트 올리고머는 1:1
내지 10:1 중량비로 그리고, 상기 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의
광경화형 모노머는 5:1 내지 100:1 중량비로 혼합되는 철강 소재용 칼라 잉크
조성물 (이하, '일 실시형태의 칼라 잉크 조성물'이라 하기도 한다)이 제공된다.
이하, 본 발명의 철강 소재용 칼라 잉크 조성물의 구성에 대하여 설명한다.
- [69]
[70] 본 발명의 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 우레탄 아크릴레이트 올리고머를
주제로 포함한다. 일반적으로 UV 경화형 수지 조성물에는 폴리에스터
아크릴레이트 올리고머, 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 우레탄 아크릴레이트
올리고머가 사용된다. 그러나, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머는
내용제성과 내스크레치성은 양호하지만 가공성이 좋지 않다. 에폭시
아크릴레이트 올리고머는 경도와 내용제성이 우수하나 황변이 발생하는 문제가
있다. 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 가공성, 내용제성, 경도, 밀착성 등
프린트 강판의 프린트층에서 요구되는 대부분의 물성을 만족하며, 특히
가공성에 있어서 탁월한 효과가 있다. 따라서, 우레탄 아크릴레이트 올리고머가
주제로 사용된다.
- [71]
[72] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 밀착성, 경화성, 경도 등의 측면에서
벤젠 고리를 포함하지 않는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머인 것이
바람직하다.
- [73]
[74] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 3개 이하, 바람직하게는
관능기 수가 1 내지 3개인 것이 사용될 수 있다. 우레탄 아크릴레이트
올리고머의 관능기 수가 3개를 초과하는 경우 도막의 유연성이 부족하여
가공성이 떨어질 수 있다. 관능기를 적어도 하나는 가져야 경화반응에 의해
도막을 형성할 수 있다.
- [75]
[76] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 중량 평균 분자량(M_w)이 500 내지
12,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 500 미만이면,
가교 밀도가 높아져 가공성이 떨어질 수 있으며, 중량 평균 분자량이 12,000을
초과하면, 일반적으로 물질의 점도가 높아져 잉크 조성물의 젯팅 가능한 점도를
구현하기에 제약이 따르며, 도막의 가교 밀도가 떨어져 내용제성이 약화될 수
있다.
- [77]
[78] 상기 우레탄 올리고머의 비제한적인 예로 Miwon사의 Miramer PU210, Miramer
PU2034C, Miramer PU2100, Miramer PU2200, Miramer PU330, Miramer PU340,

Miramer PU3200, Miramer PU2560, Cytec사의 EBECRYL 244, EBECRYL 245, EBECRYL 254, EBECRYL 264, EBECRYL 265, EBECRYL 270, EBECRYL 280, EBECRYL 284, EBECRYL 285, EBECRYL 294, EBECRYL 1259, EBECRYL 1290, EBECRYL 4830, EBECRYL 4835, EBECRYL 4883, EBECRYL 8296, EBECRYL 8402, EBECRYL 8465, EBECRYL 8800, EBECRYL 8803, EBECRYL 8804, EBECRYL 8805, EBECRYL 8806, EBECRYL 9215, EBECRYL 9216, EBECRYL 9259, EBECRYL 9260, EBECRYL 9270, EBECRYL 9370, UA 7933, UP 112, UP 136, UP 137 등을 들 수 있다. 이들 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 필요에 따라 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[79]

[80] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머 이외의 다른 이종 아크릴레이트 올리고머와 함께 사용한다. 즉, 필요로 하는 물성의 제어 측면에서, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 이종 아크릴레이트 올리고머와 배합하여 사용함으로써 밀착성, 경도, 내용제성, 가공성, 점도 등의 물성을 적합하게 제어할 수 있다.

[81]

[82] 상기 본 발명의 조성물에서 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종의 아크릴레이트 올리고머의 혼합물의 함량은 컬러 잉크 조성물의 중량을 기준으로, 일 실시형태에 의한 칼라 잉크 조성물의 다른 성분의 함량에 대하여, 10 내지 30중량부일 수 있다. 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종의 아크릴레이트 올리고머의 혼합물의 함량이 10중량부 미만이면, 접착성, 가공성, 내용제성 등이 약해진다. 상기 함량이 30중량부를 초과하면, 점도가 너무 높아져서 분사가 어려워지며, 따라서, 잉크젯 시스템에서 사용이 불가능해진다.

[83]

[84] 상기 이종 아크릴레이트 올리고머로는 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머, 및 에폭시 아크릴레이트 올리고머로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것이 사용될 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수도 있다.

[85]

[86] 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머로는 관능기 수가 4개 이하, 바람직하게는 관능기 수가 1개 이상 그리고 4개 이하인 것이 사용될 수 있다. 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머의 관능기 수가 4개 초과하면, 가교 밀도가 높아져 가공성이 떨어질 수 있다. 관능기를 적어도 하나는 가져야 중합반응에 의해 프린트층이 형성될 수 있다.

[87]

[88] 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머는 중량 평균 분자량이 500 내지 3,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 500 미만이거나 3,000을 초과하면, 물성을 효과적으로 제어하기 어려울 수 있다.

- [89] 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머의 비제한적인 예로는 Miwon사의 Miramer PS4040, Miramer PS420, CYTEC사 EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 84, EBECRYL 452, EBECRYL 657, EBECRYL 800, EBECRYL 810, EBECRYL 851, EBECRYL 852, EBECRYL 884, EBECRYL 1657, EBECRYL 1810, UP 039 등을 들 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.
- [90]
- [91] 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머로는 관능기 수가 2개 이하, 바람직하게는 관능기 수가 1개 이상 그리고 2개 이하인 것이 사용될 수 있다. 에폭시 아크릴레이트 올리고머의 관능기 수가 2개 초과하는 경우 가공성이 떨어질 수 있다. 관능기를 적어도 하나는 가져야 중합반응에 의해 프린트층이 형성될 수 있다.
- [92]
- [93] 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머는 중량 평균 분자량이 500 내지 2,000 인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 500미만이거나 2,000을 초과하면, 요구되는 물성을 만족시키기 어려울 수 있다.
- [94]
- [95] 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머는 비스페놀A형, 비스페놀F형, 노볼락형 등 종류에 특별히 한정이 없이 비제한적인 예로 Miwon사의 Miramer EA2235, Miramer EA2255, Miramer EA2259, Miramer EA2280, Cytec사의 EBECRYL 600, EBECRYL 604, EBECRYL 605, EBECRYL 606, EBECRYL 608, EBECRYL 629, EBECRYL 645, EBECRYL 648, EBECRYL 1608, EBECRYL 1940, EBECRYL 2959, EBECRYL 3105, EBECRYL 3200, EBECRYL 3201, EBECRYL 3500, EBECRYL 3502, EBECRYL 3600, EBECRYL 3605, EBECRYL 3700, EBECRYL 3701, EBECRYL 3702, EBECRYL 3703, EBECRYL 3708, EBECRYL 3720, EBECRYL 6040, EBECRYL 9686, EBECRYL 9706, EBECRYL 9704 등을 들 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.
- [96]
- [97] 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종 아크릴레이트 올리고머는 1:1 내지 10:1 중량비, 바람직하게는 1.2:1 내지 7:1 중량비, 보다 더 바람직하게는 1.2:1 내지 5:1 중량비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종 아크릴레이트 올리고머를 상기 혼합비 범위로 혼합하여 사용하는 것이 균형적인 물성 구현 측면에 있어서 바람직하다.
- [98]
- [99] 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종 아크릴레이트 올리고머의 혼합물의 희석제로서 광경화형 모노머를 포함한다. 상기 광경화성 모노머로는 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머가 함께 사용된다. 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의

광경화형 모노머가 함께 사용함으로써, 프린트층 형성시, 밀착성, 가공성, 내용제성, 표면경도가 향상된다.

[100]

[101] 본 발명의 잉크 조성물에서 상기 광경화성 모노머의 함량은 칼라 잉크 조성물의 중량을 기준으로, 일 실시형태에 의한 칼라 잉크 조성물의 다른 성분의 함량에 대하여, 50 중량부 내지 80 중량부일 수 있다. 상기 광경화형 모노머의 함량이 50 중량부 미만이면, 점도가 높아져 잉크젯 시스템을 사용한 절강 소재에 대한 잉크 조성물의 적용이 불가능해진다. 반면에 광경화형 모노머의 함량이 80 중량부를 초과하면, 전반적인 도막 물성에 좋지 않은 영향을 미친다.

[102]

[103] 1관능기 광경화형 모노머는 본 발명의 칼라 잉크 조성물이 낮은 점도를 가지게 하고, 본 발명의 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층의 밀착성 및 가공성을 향상시킨다. 1관능기 광경화형 모노머의 비제한적인 예로는 이소옥틸 아크릴레이트, 시클릭 트리메틸올프로판 포말 아크릴레이트, 페녹시 벤질 아크릴레이트, 트리메틸 사이클로헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트, 에톡시 에톡시 에틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 프로필 아크릴레이트, 아크릴 모르폴린, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐카프로락탐 등을 들 수 있다. 이들 1관능기 광경화형 모노머는 필요에 따라, 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[104]

[105] 2관능기 이상의 광경화형 모노머는 본 발명의 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층의 내용제성 및 표면강도를 향상시킨다. 2관능기 이상의 광경화형 모노머의 비제한적인 예로는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 2관능기 광경화형 모노머는 필요에 따라, 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 2관능기 이상의 광경화형 모노머에서 관능기는 최대 6관능기일 수 있다. 이는 상기 광경화형 모노머가 가질 수 있는 관능기 수가 최대 6개이기 때문이다.

[106]

[107] 상기 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머는 5:1 내지

100:1의 중량비, 바람직하게는 5:1 내지 90:1 중량비, 보다 바람직하게는 6:1 내지 90:1 중량비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머를 상기 비율로 혼합하는 것이 점도 조절 측면과 전반적인 도막의 물성을 효과적으로 제어하는 측면에서 바람직하다.

[108]

[109] 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 자외선을 이용하여 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이중 아크릴레이트 올리고머의 혼합물 및 광경화형 모노머의 중합반응을 유도하기 위해서 광 개시제를 포함한다. 광 개시제로는 본 발명에 의한 칼라 잉크 조성물의 광중합 반응을 유도할 수 있는 어떠한 광 개시제가 사용될 수 있다.

[110]

[111] 광 개시제의 구체적인 예시는, 하기 화합물 또는 이들의 조합을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 광 개시제의 예로는 벤조페논 및 치환된 벤조페논류, 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤, 이소프로필티옥산톤과 같은 티옥산톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-(4-모폴리노페닐)부탄-1-온, 벤질 디메틸케탈, 비스(2,6)-디메틸펜조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀옥사이드, 2-메틸-1-[4(메틸티오)페닐]-2-모폴리노프로판-1-온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 5,7-디아이오도-3-부톡시-6-플루오론, 디페닐아이오도늄 플로라이드 및 트리페닐설포늄 헥사플로오로포스페이트 등을 들 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[112]

[113] 본 발명의 칼라 잉크 조성물에 사용가능한 광 개시제의 비제한적인 예로는 또한, Irgacure® 184, 500, 369, 379, 907, 819, Darocur® 1173, MBF, TPO, BP, ITX 등을 들 수 있다. 이들 광 개시제는 필요에 따라 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[114]

[115] 본 발명의 칼라 잉크 조성물에서 상기 광 개시제의 함량은, 칼라 잉크 조성물의 중량으로 기준으로, 일 실시형태에 의한 칼라 잉크 조성물의 다른 성분의 함량에 대하여, 5 중량부 내지 20 중량부일 수 있다. 상기 광 개시제가 5 중량부 미만이면, 프린트층이 충분히 경화되지 않아 프린트층의 성능이 제대로 구현되지 않는다. 반면에, 20 중량부를 초과하면 프린트층에 황변이 발생하거나 조성물의 저장안정성이 저하된다.

[116]

[117] 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 철강 소재에 색을 부여하기 위한 안료를

포함한다. 상기 안료의 함량은 칼라 잉크 조성물의 중량을 기준으로, 일 실시형태에 의한 칼라 잉크 조성물의 다른 성분의 함량에 대하여, 0.1 중량부 내지 10 중량부일 수 있다. 안료의 함량이 0.1 중량부 미만이면, 착색력이 떨어지고, 10 중량부를 초과하면, 분산성이 떨어져 잉크 안정성이 저하된다.

[118]

[119] 상기 안료로는 유기 안료, 무기 안료 등이 사용될 수 있다.

[120]

[121] 상기 무기안료의 비제한적인 예로는 카본 블랙, 산화티타늄, 산화아연, 아연황, 레드옥사이드, 카드뮴적, 군청, 감청 등을 들 수 있다. 상기 유기 안료의 비제한적인 예로는 불용성 아조 안료, 가용성 아조 안료, 프탈로시아닌계 유기 안료, 퀴나크리돈계 유기 안료, 페릴렌계 유기 안료, 이소인돌리논계 유기 안료, 피란트론계 유기 안료, 티오인디고계 유기 안료, 축합 아조계 유기 안료, 벤즈이미다졸론계 유기 안료, 퀴노프탈론계 유기 안료, 이소인돌린계 유기 안료, 니켈아조 옐로우, 디옥사진 바이올렛 등을 들 수 있다. 상기 안료는 필요에 따라 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[122]

[123] 상기 안료는 시안, 마젠타, 옐로우, 블랙, 화이트, 레드, 그린, 블루, 오렌지, 바이올렛, 브라운 색상, 이들의 혼합물 등 일 수 있다.

[124]

[125] 유기 안료를 컬러 인덱스(C.I.) 넘버로 예시하면, C. I. 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 20, 24, 73, 74, 75, 83, 93, 95, 97, 98, 109, 110, 114, 117, 120, 125, 128, 129, 130, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 166, 168, 180, 185, 213, 214; C. I. 피그먼트 레드 5, 7, 9, 12, 48, 49, 52, 53, 57, 97, 112, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 184, 192, 202, 206, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 238, 240, 254; C. I. 피그먼트 그린 7, 36, 58; C. I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64; C. I. 피그먼트 오렌지 16, 36, 43, 51, 55, 59, 61; C. I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50; C. I. 피그먼트 브라운 23, 25, 26 등을 들 수 있다.

[126]

[127] 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 안료를 분산시키기 위해 분산제를 포함한다. 상기 분산제로는 고분자 분산제가 사용될 수 있으며, 이들의 종류를 특히 한정하는 것은 아니다. 사용가능한 고분자 분산제의 비제한적인 예로 Lubrizol사의 SOLSPERSE 분산제, BYK사의 DISPERBYK 분산제, BASF사의 EFKA 분산제 등을 들 수 있다. 이들은 필요에 따라, 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[128]

[129] 상기 칼라 잉크 조성물에서 분산제의 함량은 통상 안료의 종류 및 농도에 따라 달라진다. 상기 분산제는, 분산제 고형분 함량이 안료 100 중량부당 3 내지

300중량부, 바람직하게는 5 내지 200 중량부인 것이 분산성과 분산안정성에 있어서 바람직하다.

[130]

[131] 본 발명의 칼라 잉크 조성물에서 안료의 평균 입자 크기는 젯팅성에 있어서 중요한 특징 중 하나이다. 안료 입자는 잉크젯 헤드를 통하여 젯팅이 가능하고 노즐 막힘을 일으키지 않도록 충분히 작아야 한다. 또한, 안료의 종류에 따라 다르지만 안료의 분산성 및 분산 안정성이 양호하고 충분한 색을 표현하기 위해서 안료의 평균 입자 크기는 10 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm 인 것이 바람직하다. 안료의 평균 입자 크기가 10 nm 미만일 경우 내광견뢰도가 떨어질 수 있으며, 500 nm를 초과하는 경우 큰 입자에 의한 잉크젯 시스템의 헤드 노즐이 막힐 수 있어 젯팅 안정성의 저하를 초래할 수 있다. 상기 안료의 평균 입자 크기는 Microtrac사의 Nanotrac 250 Particle Size Analyzer를 사용하여 측정하였다.

[132]

[133] 본 발명의 칼라 잉크 조성물에서 안료는 입자 크기가 매우 작은 것으로 조성물에 고르게 분산시키기 어렵다. 따라서, 상기 분산제에 안료를 별도로 먼저 분산시킨 안료 분산액으로 제조한 다음에 칼라 잉크 조성물의 다른 성분과 배합하여 칼라 잉크 조성물을 제조한다.

[134]

[135] 한편, 원하는 안료의 평균 입자 크기는 분산제와 함께 분산매질 속에 안료를 넣어 습윤, 분쇄, 분산함으로써 얻어질 수 있다. 상기 안료 분산액의 제조 방법은 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어 비드 밀링, 볼 밀링, 3롤 밀링 등의 분쇄 기법을 통해 안료를 입자 크기를 원하는 크기로 조절하면서 제조할 수 있다.

[136]

[137] 상기 본 발명의 칼라 잉크 조성물에는 필요에 따라서는 레벨링제, 소포제, 산화방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 부착 증진제 등이 요구되는 물성을 저하시키지 않는 범위 내의 함량으로 포함될 수 있다.

[138]

[139] 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 잉크젯 시스템을 통하여 프린트층을 형성하기 위해서 기존의 실크스크린이나 롤 프린팅 방식의 조성물에 비해 낮은 점도를 가진다. 구체적으로, 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 상온 (예를 들어, 15 내지 25°C)에서 40 cps이하, 바람직하게는 30 cps이하, 보다 바람직하게는 20 cps 내지 30 cps의 점도를 갖는다. 상기 점도 범위인 칼라 잉크 조성물이 잉크젯 시스템으로 철강 소재에 도막을 형성하기에 적합하게 적용될 수 있다. 이와 같이 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 잉크젯 시스템으로 젯팅하여 대상 소재에 적용 가능한 점도를 가지며, 따라서, 잉크젯 시스템으로 철강 소재에 적용될 수 있다. 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 이와 같이 유기 용제를 사용하지 않고도 잉크젯 시스템에서 사용 가능한 수준의 점도가 확보되는 이점을 갖는다.

[140]

[141] 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 용제를 포함하지 않는 무용제 시스템이지만, 경화 전에는 잉크젯 시스템을 사용하여 소재에 프린트층을 형성할 수 있도록 충분히 낮은 점도를 갖으며, 경화되어 철강 소재에 형성된 프린트층은 철강 소재에 대한 만족할 만한 수준의 밀착성, 가공성, 내용제성, 경도를 갖는다.

[142]

[143] 또한, 칼라 잉크 조성물은 잉크젯 시스템에서 젯팅하여 철강 소재에 적용하기 위해서 적절한 표면장력을 갖는 것이 좋다. 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 상온 (예를 들어, 15 내지 25°C)에서 20 내지 50 dyne/cm, 바람직하게는 22 내지 40 dyne/cm 의 표면장력을 갖는다. 표면장력이 20 dyne/cm 미만이면, 잉크젯 시스템의 헤드 노즐 부위에 잉크가 맺혀 노즐을 막아 분사를 방해하는 현상이 발생하거나 노즐 빠짐 현상이 발생하며 노즐 부분에서 잉크 누수현상이 발생할 수 있다. 표면장력이 50 dyne/cm를 초과하면, 잉크젯 프린터 헤드로의 잉크 공급이 원활하지 않아 연속 젯팅에 어려움이 발생하거나 철강소재에 젯팅될 경우 소재 표면에 퍼짐(Leveling)성이 떨어져 바람직한 도막 구현이 어려울 수 있으며 요구되는 물성을 만족시키기 어려울 수 있다.

[144]

[145] 상기 철강 소재는 특히 제한되지 않으며, 예를 들어, 강판을 들 수 있다. 상기 강판으로는 표면에 별도의 전처리 도장이 되지 않는 강판, 및 표면에 별도의 전처리 도장이 된 도장 강판, 표면처리 강판이 모두 사용될 수 있다. 본 발명의 칼라 잉크 조성물이 적용될 수 있는 강판의 종류를 특히 한정하는 것은 아니지만, 이들의 비제한적인 예로는 냉연강판, 열연강판, 아연도금강판, 알루미늄 도금강판, 스테인레스 강판, 마그네슘 강판, 알루미늄 강판, 아연강판, 티타늄 강판, 컬러도장강판, 내지문 강판 등을 들 수 있다. 본 발명의 잉크 조성물은 강판의 표면에 적용되는 것으로, 잉크 조성물이 적용되는 강판의 두께는 특히 한정되지 않는다. 일반적으로 0.1mm 내지 10mm 두께의 강판이 사용될 수 있다.

[146]

[147] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 강판에 본 발명의 강판용 칼라 잉크 조성물을 젯팅하는 단계; 및 젯팅된 칼라 잉크 조성물을 경화하여 프린트층을 형성하는 단계를 포함하는 프린트 강판의 제조방법이 제공된다. 상기 칼라 잉크 조성물에 기재된 사항은 프린트 강판 제조방법에 동일하게 적용된다.

[148]

[149] 본 발명의 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층은 철강 소재에 대한 밀착성이 우수하고, 상기한 바와 같이 상온에서 점도가 낮은 것으로 강판에 잉크젯 시스템으로 젯팅하여 적용될 수 있다.

[150]

[151] 상기 철강소재, 구체적으로 강판에 본 발명의 칼라 잉크 조성물은 잉크젯

시스템으로 젯팅하여 적용된다. 잉크젯 인쇄 시스템용으로 광범위하게 사용되고 있는 프린트 헤드는 크게 헤드 내 가열판에서 순간적인 열 발생을 통해 기포를 형성하여 잉크를 젯팅하는 써멀젯(Thermal jet) 방식과 프린트 헤드 내의 압전식 세라믹 변환기를 전압의 인가로 변화시켜 잉크를 채우고, 젯팅하는 압전식(Piezoelectric) 헤드로 구분할 수 있으며 이밖에 연속식, 정전식 등과 같은 다양한 유형을 포함할 수 있다. 본 발명에서는 잉크젯 인쇄 시스템용의 헤드로 압전식(Piezoelectric) 헤드를 사용하였으나 특별히 이에 한정 되지는 않으며, 상기 다양한 유형의 헤드가 사용될 수 있다.

[152]

[153] 잉크젯 인쇄 헤드는 칼라 잉크 조성물의 하나 이상의 성분의 잠재적 휘발성 및 반응성, 헤드 내구성 등으로 인해 통상적으로 65°C 이하, 바람직하게는 50°C 이하, 보다 바람직하게는 50°C 이하 내지 상온(예를 들어, 15 내지 25°C)의 온도로 젯팅한다. 젯팅되는 액적(drop)의 이동 속도는 4m/s 내지 15m/s의 속도를 가지며, 절감소재와 헤드와의 거리는 1mm 내지 10mm, 바람직하게는 1mm 내지 7mm의 거리를 형성하는 것이 올바른 화상 구현에 유리할 수 있다.

[154]

[155] 젯팅된 액적을 통해 형성된 도막의 두께는 구현하고자 하는 화상의 해상도나 인쇄 층의 개수에 따라 달라질 수 있으나, 5 μ m 내지 50 μ m, 바람직하게는 5 μ m 내지 30 μ m의 두께를 형성하는 것이 도막의 물성을 확보하기에 유리할 수 있다.

[156]

[157] 그 후, 젯팅된 칼라 잉크 조성물에 자외선을 조사하여 경화시켜서 도막을 형성한다. 경화 수단은 잉크젯 프린터의 프린트 헤드와의 조합으로 배열되어 프린트 헤드와 같이 이동하여 자외선을 조사하거나, 정적인 고정 경화 수단을 통해 자외선이 조사될 수 있다. 이들은 한가지 종류가 사용되거나 또는 2종 이상을 함께 사용할 수 있다.

[158]

[159] 상기 경화 수단을 통하여 조사되는 자외선은 파장에 따라 일반적으로 400nm 내지 320nm 영역의 UV-A, 320nm 내지 290nm 영역의 UV-B, 290nm 내지 100nm 영역의 UV-C로 분류할 수 있다. 수은 램프나 메탈-할라이드 램프, 갈륨램프의 경우 자외선 전 영역에서 복합 파장으로 자외선이 조사되며 LED 램프의 경우 특정 파장대의 자외선을 LED 모듈의 구성에 따라 조사할 수 있다.

[160]

[161] 자외선 경화형 램프는 램프 내 발광물질 종류에 따라 수은램프, 메탈-할라이드 램프, 갈륨램프 등으로 구분되며, 조사하는 파장에 따라서는 H-벌브(H-Bulb), D-벌브, A-벌브 등으로 분류할 수 있다.

[162]

[163] 본 발명에 따른 잉크 조성물은 Integration사의 H-Bulb 자외선 램프를 경화 수단으로 사용하였으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 어떠한 종류의

램프가 사용될 수 있다.

[164]

[165] 본 발명의 잉크 조성물은 잉크젯 프린터 헤드로부터 절강 소재에 젯팅된 후, 자외선 경화 수단에 의해 경화되어 도막으로 형성될 수 있다. 경화에너지의 양은 관계한 반응물의 양과 타입, 에너지원, 에너지원으로부터의 거리 및 경화되는 도막의 두께 등 많은 인자에 의해 정해지며 통상적으로 자외선 조사량은 약 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 내지 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 이며, 자외선에 노출되는 시간은 약 1초 미만 내지 10분 이하일 수 있다. 또한 자외선의 조사는 공기 중 또는 질소 등의 불활성 환경에서 일어날 수 있다. 상기 자외선 조사량 및 노출 시간으로 경화시킴으로써 원하는 물성의 도막이 형성될 수 있다.

[166]

[167] 또한, 상기 본 발명의 칼라 잉크 조성물이 적용되는 강판에는 칼라 잉크 조성물의 적용 전에, 칼라 도막층, 크롬층 또는 크롬프리층이 형성될 수 있다. 칼라 도막층이 형성된 강판에 본 발명의 칼라 잉크 조성물을 적용함으로써 색상대비에 의해 원하는 컬러 프린트층을 선명한 색상 및/또는 무너로 구현할 수 있다. 또한, 크롬층 또는 크롬프리층을 형성함으로써 칼라 도막층 또는 프린트층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 본 발명의 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층 위에 필요에 따라 추가적으로 클리어 탑 코트층, 자외선 경화 도막층 등을 형성할 수도 있다. 상기 칼라 도막층, 크롬층, 크롬프리층, 클리어 탑 코트층, 자외선 경화 도막층 등은 이 기술분야에서 일반적인 강판 처리에 해당하는 것으로 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 이 기술분야의 기술자가 필요에 따라 적합하게 조합하여 적용할 수 있다.

[168]

[169] 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 강판; 및 강판에 본 발명의 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판이 제공된다. 본 발명의 프린트 강판에는 상기한 칼라 잉크 조성물 및 프린트 강판 제조 방법에 기재한 사항들이 동일하게 적용된다. 도 1에 강판과 강판에 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판의 측면면도를 나타낸다. 도 2에 크롬처리 또는 크롬프리 전처리로 형성된 전처리층이 구비된 강판에 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판의 측면면도를 나타낸다. 그리고 도 3에 상기 전처리층, 칼라도막층이 형성된 강판에 형성된 프린트층을 갖는 프린트 강판을 측면면도를 나타낸다.

[170]

[171] 상기와 같이 본 발명의 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층은 강판에 대한 밀착성이 우수할 뿐만 아니라, 프린트층의 내용제성, 경도, 색감 등이 우수하다. 따라서, 이를 포함하는 본 발명의 프린트 강판 또한 고품질의 것으로 프린트 강판에서 요구되는 물성을 만족하는 것이다.

[172]

[173] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기

실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[174]

[175] 1. 칼라 잉크 조성물의 제조

[176]

[177] (실시예 1)

[178] 흑색안료(Carbon Black, 대구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[179]

[180] (실시예 2)

[181] 흑색안료(Carbon Black, 대구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 에폭시 아크릴레이트 올리고머(EBECRYL 3200, Cytec사, 2관능기, Mw 500) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[182]

[183] (실시예 3)

[184] 블루 안료(PB15:3, 클라리언트사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부,

분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[185]

[186] (실시예 4)

[187] 바이올렛 안료(PV19, 클라리언트사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[188]

[189] (실시예 5)

[190] 옐로우 안료(PY155, 클라리언트사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[191]

[192] (실시예 6)

[193] 흑색안료(Carbon Black, 대구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 하이드록시 프로필 아크릴레이트(2-HPA) 24.5중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[194]

[195] (실시예 7)

[196] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramers PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramers PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 에톡시 에톡시 에틸 아크릴레이트(EOEOEA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[197]

[198] (실시예 8)

[199] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramers PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramers PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[200]

[201] (비교예 1)

[202] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Miramers PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 5중량부, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머(Miramers PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 10중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퓨릴 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[203]

[204] (비교예 2)

- [205] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트
 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 14중량부, 폴리에스터
 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 1중량부,
 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴
 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부,
 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사)
 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur
 TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부,
 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을
 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [206]
- [207] (비교예 3)
- [208] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트
 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터
 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부,
 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 24.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴
 아크릴레이트(THFA) 15중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 15중량부,
 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 15중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사)
 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur
 TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부,
 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을
 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [209]
- [210] (비교예 4)
- [211] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트
 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 10중량부, 폴리에스터
 아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 5중량부,
 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 29중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴
 아크릴레이트(THFA) 20중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 20중량부,
 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 0.5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사)
 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur
 TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부,
 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을
 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [212]
- [213] (비교예 5)
- [214] 흑색안료(Carbon Black, 테구사사) 3중량부, 우레탄 아크릴레이트
 올리고머(Miramer PU2560, Miwon사, 2관능기, Mw 10,400) 25중량부, 폴리에스터

아크릴레이트 올리고머(Miramer PS420, Miwon사, 4관능기, Mw 1,800) 10중량부, 페녹시 에틸 아크릴레이트(2-PEA) 14.5중량부, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트(THFA) 15중량부, 이소보닐 아크릴레이트(IBOA) 15중량부, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 5중량부, 광개시제 Irgacure 184(BASF사) 2중량부, 광개시제 Irgacure 369(BASF사) 3중량부, 광개시제 Darocur TPO(BASF사) 5중량부, 레벨링제(BYK-UV3510, BYK사) 0.5중량부, 분산제(Solsperse35000, Lubrizol사) 2중량부를 혼합하여 잉크 조성물을 제조하였다. 사용된 성분의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[215]

[216] [표 1]

[217]

(조성 단위: 중량부)

구분	실시 예								비교예				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
Carbon Black	3	3				3	3	3	3	3	3	3	3
PB15:3			3										
PV19				3									
PY155					3								
Miramer PU2560	10	10	10	10	10	10	10	10	5	14	10	10	25
Miramer PS420	5		5	5	5	5	5	5	10	1	5	5	10
EBECRYL 3200		5											
2-PEA	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5		24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	29	14.5
THFA	20	20	20	20	20	20		20	20	20	15	20	15
IBOA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	20	15
2-HPA						24.5							
EOEOEA							20						
HDDA	5	5	5	5	5	5	5		5	5	15	0.5	5
DPGDA								5					
Irgacure 184	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Irgacure 369	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Darocur TPO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
BYK-UV3510	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Solsperse 35000	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

[218] (* 실시예 1-8 및 비교예 1-5의 칼라 잉크 조성물의 표면장력은 25 내지 30 dyne/cm였으며, 안료는 분산제와 먼저 비드-밀링으로 입도를 조절하면서 배합하여 안료 분산액으로 제조한 다음에 다른 성분과 배합하였다)

[219]

[220] 2. 시편의 제작

[221] 상기 실시예 1~8, 및 비교예 1~5의 칼라 잉크 조성물을 10~15 μm 로 도장된 백색도장강판에 InkTec사의 UV프린터 JETRIX KX6SD를 이용하여 젯팅하고

UV 경화하여 5~10 μ m 두께의 프린트층을 형성하여, 시편을 제조하였다.
구체적인 인쇄 조건은 하기와 같다.

[222]

[223] 사용장비 : InkTec사 JETRIX KX6SD

[224] 사용헤드 : Konica Minolta사 KM1024SHB

[225] 헤드온도 : 45°C

[226] 이미지 해상도 : 1440 x 720 dpi

[227] 출력모드 : Fine art (12pass)

[228] UV광원 : Integration사 Subzero Lamp 170mm H-bulb

[229] 경화모드 : Normal Full Cure

[230] 자외선 조사 광량 : EIT사 UV Power Puck II 측정, 누적광량으로 약 2J/cm²

[231] 자외선 조사 시간: 3초

[232] 도막두께: 7 μ m

[233] 소재와 프린트 헤드와의 거리: 2mm

[234] 액적의 이동 속도: 4 m/sec 내지 15 m/sec

[235]

[236] 3. 평가방법

[237] 상기와 같이 제작된 시편 및 칼라 잉크 조성물에 대해서는 다음과 같은 방법으로 점도, 밀착성(부착성), 가공성, 내용제성, 연필 경도를 평가하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[238]

[239] (1) 점도

[240] 잉크 조성물의 점도는 25°C에서 BrookField사 점도계 DV II+ CPE-40 시편들을 사용하여 측정, 평가하였다.

[241]

[242] (2) 평균 입도

[243] 평균 입도는 안료의 평균 입자 크기로 Microtrac사 Nanotrac 250 Particle Size Analyzer를 사용하여 측정하였다.

[244]

[245] (3) 밀착성 (부착성)

[246] 밀착성은 시편의 위를 가로세로 간격이 1mm가 되도록 커터(cutter)로 10줄씩 그어 100개를 만들고 그 위에 셀로판 접착테이프를 붙인 다음 떼어내어 프린트층의 밀착성을 평가한다.

[247] (◎: 이상없음(탈락하지 않음), ○: 10개이내 탈락, △: 50개이내 탈락, X: 완전탈락)

[248]

[249] (4) 가공성

[250] 가공성은 시편을 3T(3장 소재두께) 180° 굴곡 가공한 후 크랙(crack) 발생

여부를 확인하였다.

[251] (○: 이상없음(크랙발생 없음), X: 크랙 발생)

[252]

[253] (5) 내용제성

[254] 내용제성은 거즈에 MEK(메틸에틸케톤)를 묻혀 일정한 힘을 가해 왕복으로 문지른 후 프린트층의 양호한 상태를 관찰하였다. 도막이 용제에 벗겨지거나 손상되는 회수를 구분하여 평가하였다.

[255] (◎: 50회 이상, ○: 20회 미만, △: 10회 미만, X: 5회 미만)

[256]

[257] (6) 연필경도

[258] 연필경도는 JIS K5600-5-4KS에 따라 측정하였다. 여기서, 상기 연필경도는 9B~9H까지 순차적으로 측정하였으며, 9B에 근접할수록 경도가 약한 것이고 9H에 근접할수록 경도가 강한 것이다.

[259]

[260] [표 2] 물성 평가

[261]

구분	실시 예								비교예				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
점도 (cps)	20.3	21.6	20.8	21.3	20.1	20.4	20.6	20.8	18.4	24	21.3	23.2	58.2
평균 입도(nm)	102.8	105.7	132.7	128.3	151.6	104.7	109.4	105.2	101.7	102.9	103.3	106.2	103.7
부착성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
가공성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	◎	X	◎	-
내용제성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	-
연필경도	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	H	3H	F	-

[262] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명의 칼라 잉크 조성물의 조성을 만족하는 칼라 잉크 조성물인 실시예 1 내지 8은 모두 젯팅에 있어서 큰 어려움 없는 점도와 평균 입도가 확보되었다. 또한, 이로 형성된 프린트층은 우수한 밀착성, 가공성, 내용제성 및 연필경도를 나타내었다.

[263]

[264] 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종 아크릴레이트 올리고머의 혼합비가 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 1 및 2로 형성된 프린트층은 균형적인 물성을 만족시킬 수 없었다. 1관능기 모노머와 2관능기 이상의 모노머의 혼합비가 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 3 및 4는 상반된 물성의 악화를 가지고 오는 것을 확인할 수 있다. 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이종 아크릴레이트 올리고머의 총 함량이 30중량부를 초과하고 광경화형 모노머가 50중량부 미만인 비교예 5는 점도가 높아 잉크젯 시스템으로 젯팅이 어려운 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머 이외의 이중 아크릴레이트 올리고머의 혼합물 10 중량부 내지 30 중량부, 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머의 혼합물인 광경화형 모노머 50 중량부 내지 80 중량부; 광 개시제 5 중량부 내지 20 중량부; 안료 0.1 중량부 내지 10 중량부; 및 안료 100 중량부당 분산제 고형분 함량으로, 분산제 3 내지 300 중량부를 포함하며, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 이중 아크릴레이트 올리고머는 1:1 내지 10:1 중량비로 그리고, 상기 1관능기 광경화형 모노머와 2관능기 이상의 광경화형 모노머는 5:1 내지 100:1 중량비로 혼합되는 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 중량 평균 분자량이 500 내지 12,000 인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 지방족 우레탄 아크릴레이트인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 3개 이하인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 이중 아크릴레이트 올리고머는 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머, 및 에폭시 아크릴레이트 올리고머로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머로는 관능기 수가 4개 이하인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머로는 중량 평균 분자량이 500 내지 3,000 인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 2개 이하인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 9] 제5항에 있어서, 상기 에폭시 아크릴레이트 올리고머로는 중량 평균 분자량이 500 내지

- 2,000인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 1관능기 광경화형 모노머는 이소옥틸 아크릴레이트, 시클릭 트리메틸올프로판 포말 아크릴레이트, 페녹시 벤질 아크릴레이트, 트리메틸 사이클로헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴 아크릴레이트, 에톡시 에톡시 에틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 프로필 아크릴레이트, 아크릴 모르폴린, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, N-비닐-2-피롤리돈, 및 N-비닐카프로락탐으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 2관능기 이상의 광경화형 모노머는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
 상기 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 상온에서 점도가 40 cps이하인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
 상기 철강 소재용 칼라 잉크 조성물은 표면 장력이 20 내지 50 dyne/cm인 철강 소재용 칼라 잉크 조성물.
- [청구항 14] 강판에 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 철강 소재용 칼라 잉크 조성물을 젯팅하는 단계; 및
 젯팅된 칼라 잉크 조성물을 경화하여 프린트층을 형성하는 단계를 포함하는 프린트 강판의 제조방법.
- [청구항 15] 강판; 및 강판에 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 철강 소재용 칼라 잉크 조성물로 형성된 프린트층을 포함하는 프린트 강판.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
 상기 프린트 강판은 상기 강판과 프린트층 사이에 칼라 도막층, 크롬층 및 크롬프리층으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 하나의 전처리층을 포함하는 프린트 강판.

[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015039**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09D 11/38(2014.01)i, C09D 4/00(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 11/38; C09D 4/02; C09D 175/06; C09D 7/12; C09D 133/08; C09D 201/00; C09D 133/04; C09D 175/04; C09D 4/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: steel plate, color ink, urethane acrylate, acrylate oligomer, photocurable monomer, photoinitiator, pigment, dispersant, print

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1403769 B1 (POSCO) 03 June 2014 See paragraphs [0026]-[0028], [0030], [0031], [0035]-[0038], [0058], [0066], [0072], [0080]; claims 1-3, 5, 13.	1-16
A	KR 10-1118570 B1 (NOROO HOLDINGS CO., LTD. et al.) 27 February 2012 See paragraphs [0019], [0025], [0028], [0029], [0032], [0042]; claims 1, 5.	1-16
A	KR 10-0848082 B1 (DPI HOLDINGS CO., LTD.) 24 July 2008 See claims 1, 4, 9.	1-16
A	KR 10-2004-0082628 A (UMADE FINE CHEMICALS CO., LTD.) 30 September 2004 See claim 1.	1-16
A	KR 10-2013-0074522 A (POSCO et al.) 04 July 2013 See claims 1, 3, 4.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 MARCH 2017 (22.03.2017)

Date of mailing of the international search report

22 MARCH 2017 (22.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1403769 B1	03/06/2014	NONE	
KR 10-1118570 B1	27/02/2012	KR 10-2011-0043234 A	27/04/2011
KR 10-0848082 B1	24/07/2008	KR 10-2008-0061581 A	03/07/2008
KR 10-2004-0082628 A	30/09/2004	KR 10-0451302 B1 WO 2004-083327 A1	06/10/2004 30/09/2004
KR 10-2013-0074522 A	04/07/2013	KR 10-1309977 B1	17/09/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 11/38(2014.01)i, C09D 4/00(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 11/38; C09D 4/02; C09D 175/06; C09D 7/12; C09D 133/08; C09D 201/00; C09D 133/04; C09D 175/04; C09D 4/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 강판, 칼라 잉크, 우레탄 아크릴레이트, 아크릴레이트 올리고머, 광경화형 모노머, 광 개시제, 안료, 분산제, 프린트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1403769 B1 (주식회사 포스코) 2014.06.03 단락 [0026]-[0028], [0030], [0031], [0035]-[0038], [0058], [0066], [0072], [0080]; 청구항 1-3, 5, 13 참조.	1-16
A	KR 10-1118570 B1 (주식회사 노루홀딩스 등) 2012.02.27 단락 [0019], [0025], [0028], [0029], [0032], [0042]; 청구항 1, 5 참조.	1-16
A	KR 10-0848082 B1 ((주)디피아이 홀딩스) 2008.07.24 청구항 1, 4, 9 참조.	1-16
A	KR 10-2004-0082628 A (유메이드 주식회사) 2004.09.30 청구항 1 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0074522 A (주식회사 포스코 등) 2013.07.04 청구항 1, 3, 4 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 22일 (22.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 22일 (22.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



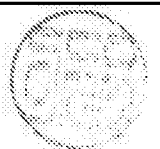
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1403769 B1	2014/06/03	없음	
KR 10-1118570 B1	2012/02/27	KR 10-2011-0043234 A	2011/04/27
KR 10-0848082 B1	2008/07/24	KR 10-2008-0061581 A	2008/07/03
KR 10-2004-0082628 A	2004/09/30	KR 10-0451302 B1	2004/10/06
		WO 2004-083327 A1	2004/09/30
KR 10-2013-0074522 A	2013/07/04	KR 10-1309977 B1	2013/09/17