

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
B41M 5/00

(45) 공고일자 1984년03월 16일
(11) 공고번호 84-000293

(21) 출원번호	특1981-0000233	(65) 공개번호	특1983-0004979
(22) 출원일자	1981년01월24일	(43) 공개일자	1983년07월23일
(30) 우선권주장	115543 1980년01월25일 미국(US)		
(71) 출원인	스터어링 드럭그 인코포레이티드 죠오지 에드워드 하이트리이 미합중국 뉴욕주 뉴욕시 파아크 아바뉴 90		
(72) 발명자	존 윌리엄 델라니 미합중국 켄터키주 포오트 미첼 그리인브 라이 아바뉴 17		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 라기상 (책자공보 제916호)

(54) 유동성 농축 수용성 분산액 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

유동성 농축 수용성 분산액 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 압력에 민감한 무탄소복사 및 열 마킹(marking)시스템을 위한 종이를 제조하는데 있어 유용한 한개 또는 그 이상의 무색 염료 선구물질을 함유하고 유동이 자유로우며 신규 안정한 농축 수용성 분산액 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 농축 분산액 조성물을 상기 시스템에서 이용된 피복 조성물에 도입함으로써 무색염료 선구물질을 압력에 민감한 무탄소 복사 매니폴드(manifold) 시스템 및 열마킹시스템에 병합시킬 수 있다.

여러가지 구조 형태의 유기 화합물중 수중류가 무탄소 복사 시스템에 대한 무색 선구물질로서 유용한 것으로 알려졌다. 보다 중요한 종류로서는, 벤조일 류코 메틸렌 블루와 같은 페노티아진 : 결정 자색 락톤과 같은 프탈리드 : 2'-아닐리노-6'-디에틸아미노플루오란 및 2'-디벤질 아미노 -6'-디에틸아미노플루오란과 같은 플루오란 : 및 일반 무탄소 복사 시스템에서 최근 이용되는 여러가지 무색 선구물질이 있다.

종래 기술에서 나타내고 있는 전형적인 복사 시스템은 각각 1955년 7월 5일, 1957년 7월 23일 및 1962년 6월 26일 공보된 미국특허 제 2,712,507 ; 2,800,457 및 3,041,289호에 명시되어 있다. 이러한 특허 및 기타종전 특허에서는 무색 선구물질이 특수하고 값비싼 용매에 용해된 다음 마이크로캡슐형으로 되는 시스템에 대해서 기술하고 있다. 무색 선구물질의 용액을 함유하는 마이크로 캡슐은 결합제를 선택적으로 함유하는 현탁액으로 부터 종이에 피복된다. 최근, 마이크로캡슐은 뜨거운 왁스 혼합물에 분산되며 용융상태에서 종이에 피복된다. 전형적인 이러한 시스템들은 각각 1978년 9월 5일, 1979년 2월 13일 및 1979년 3월 13일 공보된 미국특허 제 4,112,138, 4,139,218 및 4,143,890 호에 기술되어 있다. 무탄소 복사시스템의 이러한 마이크로 캡슐형은 몇가지 단점을 갖고 있다. 한 가지 단점은 무색 선구물질의 바람직한 용해도를 얻기 위해서 특수하고도 값비싼 용매를 사용한다는 것이다. 압력에 민감한 복사장치에 사용하기 위한 충분한 농도의 마이크로캡슐형 용액을 얻어야 하기 때문에, 용해도는 중요하다. 또 다른 단점은 무색 선구물질을 마이크로캡슐로 만들어야 하는데 이는 압력에 민감한 복사 및 열 종이의 제조시 비용이 많이드는 부가조작이 따로 필요하다는 것을 의미한다.

다음 특허들은 본 발명과 가장 관련된 종래 기술을 나타내고 있다.

1979년 2월 6일 공보된 미국특허 제 4,138,508호에서는 락토프탈리드, 락톤 플루오란 및 담체 기름에 용해된 그들의 혼합물로부터 선정된 무색 선구물질로 구성되어 있는 종이 피복조성물에 대하여 권리 주장을 하고 있다. 그 결과형성된 용액은 액체, 방사-큐어 물질에 분산되어 피복조성물을 형성한다.

1970년 11월 10일 공보된 미국특허 제 3,539,375호 에서는 열-감응 기록종이를 제조하는데 있어 물, 폴리 비닐알콜, 결정 자색락톤 및 4, 4'-이소프로필리딘 디페놀로 구성된 종이 피복 슬러리에 대해서 기술하고 있다.

1975년 7월 8일 공보된 미국특허 제 3,894,168호에서는 비수용성, 핵유전적, 거의 무색인 염기성 염

료 선구 물질을 흡수하는 물, 결합재 물질과 비수용성, 화학적으로 중성이며 영료 선구물질에 불활성인 광물질의 종이 피복 입자로 구성되어 있는 종이 피복 슬러리에 대해서 기술하고 있다.

1976년 7월 27일 공보된 캐나다 특허 제 993,656호에서는 적어도 두 개의 얇은 막으로 구성되어 있는 압력에 민감한 무탄소 복사장치에 대해서 나타내고 있는데, 산성 현상액과 치밀한 접촉을 할 때 두 개의 막중 상단의 것은 산성 현상액을 함유하는 왁스로 내면에 피복되며 다른 막은 색을 나타낼 수 있는 영료 선구물질로 상단면에 피복된다.

본 발명에서는, 압력에 민감한 무탄소 복사 및 열에 민감한 마킹장치를 위해 피복물에 병합하는데 유용한 무탄소 복사 영료 선구물질의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물을 제공하고 있다. 본 발명의 조성물은 피복 조성물에 직접 첨가될 수 있어 용매에 선구물질을 먼저 용해시킬 필요가 없고 종래 수 많은 장치에서 처럼 용액을 마이크로 캡슐형으로 만들 필요가 없기 때문에 장점이 크다.

물질의 조성으로 볼 때, 본 발명의 신규 안정하게 농축되고 유동이 자유로운 수용성 분산액 조성물은 적어도 하나의 무색 무탄소 복사 영료 선구물질과 적어도 하나의 표면활성제를 함유한다.

공정면에 있어서는, 본 발명은 적어도 하나의 무색 무탄소 복사 영료 선구물질과 물에 용해되어 있는 적어도 하나의 표면활성제를 함께 분쇄하는 것으로 구성되어 있는 신규 안정하게 농축되고 유동이 자유로운 수용성 분산액 조성물을 제공하는 것이다.

사용 방법면에 있어서는, 본 발명에서는 무탄소 복사 매니포울드시스템을 위해 유동이 자유로우며 안정한 농축 분산액 조성물을 피복 조성물에 병합하고 있다.

특히, 본 발명의 물질 조성에 있어, 유동이 자유로우며 신규 안정 농축 수용성 분산액의 조성물은, 전체 조성물의 중량을 기준으로, 적어도 한개의 무색 무탄소 복사 영료 선구물질 약 2.5-50% ; 음이온 표면활성제, 비이온 표면활성제, 양이온 표면활성제 및 양쪽성 표면 활성제로 부터 선정되는 적어도 한개의 표면활성제 약 0.1-30%로 구성되어 있으며 나머지는 전체 조성물의 중량 기준으로, 하기 물질을 선택적으로 한두개 함유하는 물로 구성되어 있다.

소포제 2%이하 : 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르로부터 선정되는 글리콜 10%이하 : 트리에탄올 아민, 탄산칼륨 및 탄산나트륨으로 부터 선정되는 알칼리성 물질 3% 이하.

상기 물질의 조성에 따른 특별실시에서 무탄소 복사 영료 선구물질로서 프탈리드, 페노티아진, 플루오란 아릴술폰메탄, 푸로피리딘 및 푸로피라지논으로 부터 선정되는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 유동이 자유로우며 신규 안정 농축 수용성 분산액 조성물에 대해 특히 받으려 한다.

방법에 있어서는, 적어도 하나의 무색 무탄소 복사 영료 선구물질과 적어도 한개의 표면활성제(함께 분쇄됨)를 함유하고, 전체 조성물의 중량기준으로 적어도 한개의 무색 무탄소 복사영료 선구물질 약 2.5-50% ; 음이온 표면활성제, 비이온 표면활성제, 양이온 표면활성제 및 양쪽성 표면활성제로 부터 선정되는 적어도 하나의 표면 활성제 약 0.1%-30%로 구성되어 있으며 나머지는 한 두개의 다음 물질을 선택적으로 함유하는 물로 구성되어 있는 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물의 제조방법에 대해서 특히 받으려 한다. 소포제 2%이하 : 항미생물 제 3%이하 : 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르로부터 선정되는 글리콜 10%이하 : 그리고 트리에탄올 아민, 탄산나트륨 및 탄산칼륨으로 부터 선정되는 알칼리성 물질 3%이하.

사용방법에 있어서는, 본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산 조성물을 상기 설명한 바와 같이 상기 피복 조성물에 병합하는 것으로 구성되어 있는 압력에 민감한 무탄소 복사 매니포울드 시스템 또는 열 마킹 장치를 위해 한 두개의 무색영료 선구물질을 피복조성물에 병합시키는 방법을 특허 받으려 한다.

"무색 무탄소 복사영료 선구물질"란 용어는 압력에 민감하고 열에 감응되는 마킹 시스템에 이용되는 무색 영료 선구물질 들을 뜻하는 일반적인 의미로 사용된다. 이러한 영료 선구물질중 양호한 것으로는 프탈리드, 페노티아진, 플루오란, 아릴 술폰메탄, 푸로피리딘 및 푸로피라지논으로서 종래기술에서 일반적으로 알려진 것들로 부터 선정된 화합물이 있다. 본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물에 병합될 수 있는 몇몇 적당한 무색 무탄소 복사 영료 선구물질의 예로는 다음 물질들이 있다 디아릴 프탈리드(예를들면, 결정자색 락톤 또는 CVL로서 알려진 3, 3-비스(4-디메틸아미노 페닐)-6-디메틸아미노프탈리드, 3-(4-디메틸아미노페닐)3-[2, 4-비스(디메틸아미노)페닐]-6-디메틸아미노프탈리드와 1978년 6월 13일 공보된 미국특허 제 4,094,877에 기술된 유사 화합물) : 아릴 헤테릴 프탈리드(예를들면, 1978년 8월 28일 특허된 벨기에 특허 제 864,376호에 기술된 3-[2, 4-비스(디메틸아미노)페닐]-3-(1-에틸-2-메틸-3-인돌릴)프탈리드와 1970년 1월 20일과 1979년 5월 8일에 각각 특허된 미국특허 제 3,491,112 및 4,153,609호에 기술된 유사 화합물) : 비스(헤테릴)프탈리드(예를들면, 3, 3-비스(1-에틸-2-메틸-3-인돌릴)프탈리드, 3, 3-비스(1-n-부틸-2-메틸-3-인돌릴)-프탈리드와 1970년 1월 20일과 1978년 7월 5일에 각각 특허된 미국특허 제 3,509,173 및 4,102,893호에 기술된 유사화합물) : 아릴 또는 헤테릴 디페닐아미노 프탈리드(예를들면, 3-(4-디메틸아미노페닐)-3-[디(4-옥틸페닐)아미노]프탈리드 및 3-(1-에틸-2-메틸-3-인돌릴)-3-(디페닐 아미노)프탈리드 그리고 1979년 9월 18일 및 1980년 1월 8일 각각 특허된 미국특허 제 4,032,527. 및 4,182,714호에 기술된 유사화합물) : 페노티아진(예를들면, 일반적으로 BLMB라 불리는 벤조일 류코 메틸렌 블루) : 플루오란(예를들면, 1972년 8월 1일 특허된 미국특허 제 3,681,390호에 기술된 2-아닐리노-3-메틸-6-디에틸아미노플루오란, 1974년 10월 1일 특허된 미국특허 제 3,839,361호에 기술된 2-디벤질아미노-6-디에틸아미노플루오란과 1979년 5월 4일 출원된 미국출원번호 039,017호에 기술된 2-아닐리노-3-메틸-6-디에틸아미노-5'/6'-에톡시카르보닐플루오란 그리고 유사플루오란) : 아릴 및 헤테릴 두개가 치환된 아릴술폰 메탄(예를들면, [비스(4-디메틸아미노페닐)(4-메틸페닐술폰)]메탄 및 [(4-디메틸아미노페닐)(1-에틸-2-메틸-3-인돌릴)(4-메틸페닐술폰

닐) 메탄과 1979년 6월 16일 출원된 미국출원번호 048,599호에 기술된 기타 유사 화합물) : 그리고 푸로피리디논과 푸로피라지논(예를들면, 1974년 11월 13일 공보된 일본특허 공개번호 118515/74호에 기술된 5/7-(2-메톡시-4-디에틸아이노페닐)-5/7-(1-에틸-2-메틸-3-인돌릴)-푸로[3, 4-b] 피리딘-5(7H)/7(5H)-one과 5/7-(1-에틸-2-메틸-3-인돌릴)-5/7-[N-페닐-N-(4-페닐술폰아미도)-페닐]푸로[2, 4-b] 피리딘-(7H)/7(5H)-one과 1978년 12월 11일 출원된 미국 출원번호 제 968,082호에 기술된 기타 유사 화합물).

"표면활성제"란 용어는 표면성질을 변화시키는 능력, 특히 제재가 병합되는 시스템내의 액체에 고체의 분산을 안정화하고 분산을 형성을 촉진하는 능력을 갖는 물질을 뜻한다. 분자내에 일반적으로 친수 및 소수기 모두를 갖는 이러한 물질 들은 매우 낮은 농도로 사용될 때, 일부 또는 완전 용해되는 액체의 표면 장력과 고체와 액체사이의 상호면의 장력을 감소시키는 성질을 갖는다. 본 발명을 실시 하는데 유효한 표면활성제는 음이온, 비이온, 양이온 또는 양쪽성 성질을 가질 수 있는 여러가지 화합물을 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 양호한 표면활성제는 일반적으로 잘 알려져 있으며 시판되고 있다. 뉴저지, 글렌락에 있는 더 메뉴팩처링 컨택처너 퍼블리싱 컴퍼니의 McCutcheon Division 에서 발행한 "McCutcheon's Detergents 및 Emulsifiers 1978 North American Edition"에서 기술된 바와 같이 음이온, 비이온, 양이온 및 양쪽성 표면활성제가 여러 형태가 있다. 다음은 몇개의 양호한 표면활성제의 예이다.

본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물의 제조에 유용한 음이온 표면활성제는 농축된 나프탈렌 술폰산의 알카리 금속염과 중합 가르복실산의 알카리 금속염이 있는데, 예를들면, 롬 앤 하아스 회사의 "Tamolos[®]" ; GAF회사의 "Igepons[®]"인 N-시크로헥실-N-팔미토일 타우레이트의 나트륨염과 같은 타우레이트의 알카리 금속염 ; 과 GAF회사의 "Gantrezs[®]"인 폴리(메틸비닐에테르/말제무수물)이 있다.

본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성분산액 조성물의 제조에 유용한 비이온 표면활성제는 소르비탄 유도체(예를들면, ICI Americas Inc의 "Spans[®]"및 "Tweens[®]") ; 에톡실화 알콜(예를들면, ICI Americas Inc의 "Brijs[®]");

"Myrjs[®]") ; 알킬 아릴 폴리에테르 알콜 또는 에톡실화 알킬페놀(예를들면 롬 앤 하아스사의 "Tritons[®]") ; 아세틸렌 글리콜(예를들면, Air Products and Chemical Inc 및 "Surfynols[®]") ; 친수성 염기와 함께 알킬렌 산화물의 농축액(BASF Wyandotte의 "Pluronic[®]")과 에틸렌 디아민으로 산화되는 프로필렌의 부가 생성물의 에틸렌 산화물 농축액(예를들면, BASF Wyandotte의 "Tetronics[®]") 등이 있다.

본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물의 제조에 유용한 양이온 표면활성제는 알킬 디메틸 벤질 암모늄 할로겐화물(예를들면, Hilton-Davis Chemical Co. Div.의 "Rocalls[®]"과 중합4차 암모늄 할로겐화물(예를들면, Hilton-Davis Chemical Co. Div.의 "Aquonium[®]" "C-IV")이 있다.

본 발명이 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물의 제조에 유용한 양쪽성 표면활성제는 지방 알킬아이노 치환지방산(예를들면, Armak Industrial Chemical Div.의 "Armeen[®]" "Z")이 있다.

여기서 사용된 "항미생물제"란 용어는 농축분산액 조성물 내에서 박테리아나 또는 균류의 성장을 방지하는 작용을 갖는 분산액 조성물과 양립할 수 있는 물질(예를들면, Troy Chemical 회사의 Troysan 174)을 뜻한다.

여기서 사용된 "소포제"란 용어는 농축 분산액 조성물에서 거품을 제거 또는 방지하는 분산액 조성물과 양립할 수 있는 물질을 말하여 그 예로는 Diamond Sharnrock Crop 의 Foamaster[®] AP, Troy Chemical Crop. 의 Troykyd 999 및 Witco Chemical Co.의 Balab[®] Bubble Buster 등이 있다.

본 발명의 무색 염료 선구물질 분산액 조성물은 결합제(예를들면, 전분, 폴리비닐알콜 또는 카르복시메틸 셀룰로오스), 선택적으로 충전제(예를들면, 이산화티타늄, 탄산칼슘 또는 중성 점토 및 물을 함유하는 피복 조성물 제재에 희석될 때 무탄소 복사 색형성 막을 제조하기 위한 수용성 피복조성물을 형성하는 무색염료 농축액으로서 유용하다. 피복 및 건조된 후에 이러한 막들은 바닥막의 상단을 형성하는 무색 염료 선구물질을 함유하는 종이의 피복면과 함께 매니포울드 시스템으로 도입된다. 상단막의 바닥면은 전자형태의 현상물질을 함유하는 왁스 피복물로 피복된다. 이러한 장치들은 캐나다 특허 제993,656호에 기술되어 있다. 바늘, 타자기 또는 기타 인쇄기구를 사용하여 매니포울드의 상단 막에 압력을 주면 압력을 받는 일부 왁스층으로 하여금 상단막의 뒷면으로부터 바닥막의 상단면으로 전이하게 하고 무색 염료 선구물질과 접촉시 착색력이 좋은 색상을 재현시키게 한다. 물론 이러한 형식을 이용할 수 있는 것이 많이 있다. 예를들면, 매니포울드에서 수용막은 산성 현상제로 대신 피복될 수 있으며 분산액 조성물은 매니포울드에서 상단 막의 바닥막에 이용되는 왁스 피복물을 병합될 수 있다.

본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물은 미국특허 제 3,539,375호에 기술된 바와 같이 분산액 조성물을 미국특허 제 3,539,375호에 기술된 형태의 산성 현상제와 치밀하게 혼합하고 상기 혼합물을 종이에 피복시킴으로서 열 감응 종이에 대한 피복 조성물에 병합될 수 있다. 산성 현상제(예를들면, 비스페놀)와 혼합시 가열될 때, 분산액 조성물에 병합되는 화합물이 진한 색을 형성할 수 있기 때문에 열 종이 마킹 시스템에서 유용하다. 여기서 원본 및 이중복사는 열 종이를 종래에 일반적으로 알려진 어떤 방법에 있어서 가열된 바늘 또는 기타형태와 접촉시킬 때

만들어진다.

본 발명의 유동이 자유로우며 안정하게 농축된 수용성 분산액 조성물은 자동화 증가추세로 비추어 볼 때 특히 장점이 있다. 그 이유는 이러한 분산액 조성물들은 편리하게 다룰 수 있고 펌프 및 메터기에 의해서 정확히 측정된 양으로 피복조성물에 첨가될 수 있기 때문이다. 본 분산액 조성물 농축액은 보통 저장 조건하에서 안정하고 유동이 자유롭기 때문에 개량조작에 특히 적당하다. 본 분산액 조성물의 또 다른 장점은 피복 장치에서 쉽게 분산되며 본 기술에서 보통 이용되는 무색 건조 염료 선구물질로 인한 일반 습윤제거문제를 해결할 수 있다는 것이다. 농축 분산액 조성물의 또 다른 장점은 조작 및 운반의 편리성이다. 또한 농축 분산액 조성물은, 종이 막에 이용하기 전에 피복 혼합물 내의 건조분말을 현탁시킬 때 야기되는 제진 및 점결문제에 있어 건조 분말 무색 염료 선구물질을 다루는 문제를 해결하게 되므로 무탄소 복사지 제조에 매우 편리하다.

본 발명을 실시하는데 있어 본 발명자가 고안한 가장 좋은 방식은 본 기술에 숙련된 사람들로 하여금 쉽게 이용하고 만들 수 있게 명시되어 있을 것이다.

본 발명의 공정에 따라서 한 두개의 무색 염료 선구물질을 함유하는 유동이 자유롭고 안정한 농축 수용성 분산액 조성물은, 한 두개의 무색 염료 선구물질이 적어도 한 개의 표면활성제(음이온, 양이온, 비이온 양쪽성 또는 그의 혼합물)와 함께 물에서 혼합 및 분쇄되는 공정에 의해서 얻어진다. 액체에 현탁된 고체의 입자크기를 작게하기 위해서 보통 이용되는 분쇄기로 분쇄가 이루어진다. 분쇄기의 예로는 볼분쇄기 Kady[®] 분쇄기(Kinetic Dispersion Crop., Buffalo, 뉴욕), Cowles Dissolver (Cowles Dissolver Co. Inc., Cayuga, 뉴욕), Cayuga 분쇄기(Process Equipment Co. Inc., Auburn 뉴욕), Attritor (UnionProcess Inc., Akron, 오토하이오), Shot분쇄기(Schold Machine Co., St. Petersburg, 플로리다) 또는 Eppenbach Homo-Mixer (Gifford-Wood Co., 허드슨, 뉴욕) 등이 있다. 선택적으로 본 조성물은 분산액의 물리적 및 저장특성을 증진시키기 위해 한 두개의 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 선택적인 성분은 소포제, 향미생물제, 글리콜 및 알칼리성 물질이 있으며, 이들 모두 또는 어떠한 것은 분산액 조성물에 그들 각각의 특성을 부여하기 위해 경우에 따라 필요한 양으로 첨가될 수 있다. 상기 선택적인 성분은 제조시 어느 때에라도 조성물에 첨가될 수 있다. 즉, 선택성분의 물리적 성질 및 기능에 따른 분쇄조작 완료전, 완료동안 또는 완료시에 첨가될 수 있다. 분쇄 및 분산조작은 약간의 외부냉각(필요하다면)과 함께 주위온도에서 편리하게 실시된다. 분산액 조성물중 성분들은 적당량 사용되어 전체 조성물의 중량기준으로 약 2.5-50%의 적어도 하나의 무색 무탄소 복사 염료선구물질 : 음이온 표면활성제, 비이온 표면활성제, 양이온 표면활성제 및 양쪽성 표면활성제로부터 선정되는 적어도 한개의 표면활성제 약 0.1-30% ; 그리고 적어도 다음 물질을 선택적으로 한두개 함유하는 물을 형성한다. 소포제 2%이하 ; 향미생물제 3%이하 ; 에틸렌 글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르로부터 선정되는 글리콜 10%이하 ; 그리고 트리에탄올 아민, 탄산칼슘 및 탄산나트륨으로부터 선정되는 알칼리성 물질 3%이하 다음 실시예를 통하여 압력에 민감한 무탄소 복사 및 열 마킹 시스템을 위한 종이를 제조하는데 유용한 무색염료 선구 물질의 유동이 자유롭고 안정 농축 수용성 분산액 조성물의 제조방법을 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예들을 통하여본 발명의 한계를 정하지 않고 본 발명을 더 예증하고 있다.

다음 실시예에서, 실험 결과치는 농축 분산액 조성물이 피복장치에 도입되고 피복된 막이 제조되며 막이 두 개의 막매니포울드에 도입되어 실시예 1에서와 같이 실험될 때 현상된 상의 질을 나타낸다. 바늘에 의해서 매니포울드의 상단막(피복된 이면, CB)의 표면에 압력이 가해질때 두번째 막(피복된 전면, CF)의 표면에 현상된 상은 낮에 검사되고 현상된 색상의 강도에 대한 평가를 한다. 다음 척도를 기준으로 등급을 나타낸다 : 강함=매우 강렬한 상 : 온건함=중간정도로 착색된 상 : 그리고 약함=읽을 수 있을 정도이나 매우 약하게 착색된 상.

[실시예 1]

분산액의 제조

다음 물질들로 구성되어 있는 혼합물이 롤러 분쇄기에 위치한 용기에 넣어 있다. : 3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 2.5g ; 벤조일 류코 메틸렌 블루 0.5g ; 3-[2,4-비스(디메틸아미노)페닐]-3-(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 2.0g ; 양이온 중합 4차 염화암모늄-형 표면활성제 (Aqunium[®] C-IV, Hilton Davis Chemical CO. Div.의 20% 수용액 1.0g ; 물 40ml ; 그리고 3/8인치 직경의 강철 분쇄구슬 80.0g 주위온도에서 약 8시간 회전시켰다. 무명 한병사를 통하여 혼합물을 여과하여 강철 구슬을 제거해냈다.

이와 같이해서 얻어지고 전체 조성물의 중량기준으로 무색 염료 선구물질 약 10.7%, 표면활성제 약 0.5%와 물 약 88.8%를 함유하는 분산액을 무탄소 복사 매니포울드 시스템용 피복 막을 제조하기 위해서 사용되는 피복조성물에 첨가하였다.

매니포울드 장치에서 피복된 막의 실험 및 제조

A. 상기 제조된분산액 1.0g을 고반하면서 이산화티탄분말 2.5g, 물 5.2g 및 폴리비닐알콜 5% 수용액 1.0g(약 99%가 가수분해된 것)을 균일하게 혼합하였다.

혼합물을 코팅봉(스텐레스 강 6번선으로 감긴 스텐레스 강 봉)을 이용하여 막에 균일하게 피복시킨 다음 막을 공기 건조시켰다. 이와같이 무색 선구물질로 피복된 종이를, 시판되는 전환막의 피복면(CF)과 접촉시키고 상단막은 전자 수용형태의 현상제를 함유하는 왁스 피복물로 이면(CB)에 피복됨으로서 바닥막으로서 매니포울드 시스템에 도입시킨다. 이때 상단막 하면의 색현상제가 무색 선구물질로 상단막의 상단면에 피복된 수용액으로 이동하게 하면서 상단막 위에서 바늘에 의해 상이 그려지며 여기서 강한 적-정-색 상이 즉시 형성된다. 형성된 상은 착색력이 좋으며 제록스식 복사 성질이 우수하다.

B. 상기 A에 기술된 것과 같은 유사한 방법을 거치고 0.75마이크론 입자크기의 탄산칼슘을 이산화티탄으로 치환시키고 카르복시메틸셀룰로오스 수용액 5.0%를 폴리비닐알콜로 치환시켜 압력에 민감한

무탄소 복사 매니포ولد 시스템을 만들어 상기 A에서 기술된 질적으로 동등한 강한 적-청-색상을 얻었다.

C. 상기 A에서 기술된 공정을 거치고 이산화티탄을 Ultrawhite[®] 90 점토(Engelhard Mineral and Chemical Co.)로 대체시키고 폴리비닐알콜 수용액 5.0%를 전분 5.0% 수용액으로 대체시켜 압력에 민감한 무탄소 복사 매니포ولد 시스템에서 상기 A에서 기술된 바 같은 강한 적-청-색의 상을 얻었다.

[실시예 2]

다음 화합물로 구성된 혼합물을 틀러 분쇄기에 위치한 용기에 충전 시켰다 : 2-아닐리노-2-3-메틸-6-디에틸 아미노 플루오란 ; 2.0g 양이온 중합 4차 염화암모늄-형 표면 활성제(Aquonium[®] C-IV, Hilton Davis Chemical Co. Div.) 20% 수용액 1.0g ; 물 35ml ; 그리고 직경이 3/8인치인 강철 분쇄 구슬80.0g. 주위온도에서 약 18시간 회전시켰다. 강철 분쇄 구슬을 무명한 냉수를 통하여 여과 제거하였다.

전체 조성물의 중량기준으로 무색 염료 선구물질 약 5.3%, 표면활성제 약 0.26%와 물 약 94.4%을 함유하는 분산액을 사용하여 상기 실시예 1, A에서 설명한 것과 유사한 압력에 민감한 무탄소 복사 매니포ولد 시스템을 제조하였다. 바늘로의 각인후 즉시 바닥막(CF) 위에 착색력이 우수하고 제록스식 복사 특성이 우수한 강한 녹-흑색의 상을 얻었다.

[실시예 3]

다음 물질들의 혼합물을 약 50볼트의 전압을 이용하는 직경 1 5/8인치 Cowles고반날이 부착된 Hamilto-Beach No. 30 혼합기(Hamilton-Beach Co., Racine, WIS.)를 이용하여 약 2시간 동안 주위온도에서 힘있게 교반하였다 : 3,3-비스((4-디메틸아미노 페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 30.0g ; 양이온 중합 4차 염화암모늄-형 표면 활성제(Aquonium[®] C-IV, Hilton-Davis Chemical Co. Divo)의 20% 수용액 7.5g ; 그리고 직경 1/16인치인 유리구슬 70.0g. 그 결과 형성된 분산액을 현미경 검사하여 프탈리드 착색 선구물질의 평균 입자크기가 1내지 3마이크론이었음을 알아냈다. 고반과 동시 증류수 77.5ml를 분산액의 여과에 의하여 제거되어 약 145g의 분산액을 얻었다.

전체 조성물의 중량기준으로 무색 염료 선구물질 약 20%, 표면 활성제 약 1%와 물을 약 89% 함유하는 분산액을 실시예 1.A에서 기술된 것과 유사한 압력에 민감하고 무탄소 복사 매니포ولد 시스템에 혼합될 때 착색력이 우수한 강한 청색상이 바늘로 눌러질 때 바닥면(CE)위에 현상되었다.

[실시예 4]

외부냉각과 동시 다음 물질로 구성되어 있는 혼합물을, 직경이 1 5/8인치인 Cowles날이 부착된 Hamilton-Beach No. 30 혼합기를 이용하여 약 1시간 동안 활기있게 교반하였다. 증류수 101.0ml ; 알킬아릴 폴리에테르-형 비이온 표면활성제(Triton[®] CF-10, 롱 앤하아스 회사) 1.59g ; 중합 카르복실산-형 음이온 표면활성제(Tamol[®] 731, 롱 앤 하아스 회사)의 나트륨 염 9.0g ; 소포제(Trokyd 999, Troy Chemical corp) 0.5g ; 3-[2,4-비스-(디메틸아미노)페닐]-3-(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 90.0g ; 직경이 1/16인치인 유리 구슬 180.0g. 그 결과 형성된 프탈리드의 입자 크기는 현미경으로 검사할 때 약 1마이크론이었다. 이와 같이해서 얻어진 분산액을 무명 한내사를 통하여 여과하여 유리구슬을 제거하였다.

무색 염료 선구물질 약 45.7%, 표면활성제 약 5.4%, 소포제 약 0.25%와 물을 약 48.6% 함유하는 분산액이 실시예 1,A에 기술된 것과 유사한 압력에 민감한 무탄소 복사 매니포ولد 시스템에 혼합될 때, 착색력과 제록스식 복사 특성이 우수한 강한 적-청색상이 바늘로 각인될 때 바닥막(CF)위에 현상되었다.

다음 표는 실시예 1에 기술한 것과 유사한 방법으로 제조된 본 발명의 분산액을 열거하고 있다. 무색 염료 선구물질 또는 두 번째 컬럼에 열거된 무색염료 선구물질의 혼합물을 세번째 컬럼에 나타낸 중합4차 염화암모늄-형 표면활성제 수용액과 함께 분쇄하여 유동이 자유로우며 안정하며 농축된 수용성 분산액 조성물을 얻었다. 각 성분의 중량과 상기 성분의 전체 조성물의 중량을 각 성분 컬럼에 나타냈다. 분산액 조성물을 무탄소 복사 매니 포ولد 시스템에 혼합되고 실시예 1, A, B 및 C에 기술된 공정을 이용하여 실험하였다. 형성된 현상된 표의 다섯번째 컬럼에 기술되어 있다.

실시에 번호	라센서구 물질의 중량 및 (%)	유입된생체의 중량 및 (%)	중합 4차 원화양모율	중합 4차 원화양모율	중합 4차 원화양모율	현상된 상
5	2.9g (5.3)	2-테트라아미노 6-테트라아미노 포프탈리드	1.0g 양이온 (0.53)	*	35.0g (91.2)	은건한 녹색
6	2.0g (5.3)	[비스(4-테트라아미노 노페닐)](메틸술폰) 1 리탄	1.0g * (0.53)	*	35.0g (94.2)	은건한 자색
7	1.0g (2.7)	5/7 (1-나-구린 2-메틸-3-히드록시) -5/7-(N-(4-테트라 아미노)페닐)-N -메틸-아미노)페닐-3,4 -b)피리딘-5(7H)17 (5H) one	0.5g * (0.27)	*	35.0g (97)	은건함
8	2.0g (5.3)	(4-테트라아미노페 닐(1-테트라-2-테트라 3-히드록시) (4-테 트라아미노)메틸	1.0g * (0.53)	*	35.0g (94.2)	강한색적
9	3.0g (8.3)	3-(4-테트라아미노 페닐) 3-비스(4- 4-테트라아미노) 이미 노) 노프탈리드	1.25g * (0.65)	*	30.0g (85.5)	강한투색
	1.5g (4.1)	3,3-비스(4-테트라 아미노)페닐-6-테트라 아미노)노프탈리드				
	0.5g (1.4)	벤조일 유크 메틸렌 블루				
10	4.0g (10)	3-아닐리노 3-메 틸-6-테트라아미노 5/6-에폭시 카르 보닐-포프탈리드	1.0g * (0.8)	*	20.7g (83.2)	은건한 녹색
11	1.5g (4.2)	3,3-비스(4-테트라 아미노)페닐)-5-테 트라아미노)노프탈리드	0.75g 양이온 (0.41)	중합 4차 원화양모율	31.5g (94.1)	강한투색
	0.38g (1.1)	벤조일 유크 메틸렌 블루				
	1.5g (4.2)	3-(4-테트라아미노 페닐)-3-[2,4-피 스(테트라아미노)페 닐]-6-테트라아미 노)노프탈리드				
12	1.0g (2.9)	3-(4-테트라아미노 페닐)-3-(2,4-피 스(테트라아미노)페 닐)-6-테트라아미 노)노프탈리드	1.0g * (0.57)	*	30.0g (87.8)	강한적-적색
	1.0g (2.9)	벤조일 유크 메틸렌 블루				
	2.0g (5.8)	3,3-비스(4-테트라 아미노)페닐)-6-테 트라아미노)노프탈리드				
13	5.0g (30.8)	벤조일 유크 메틸렌 블루	1.25g * (1.54)	*	10.0 (67.7)	강한 적-황색

1 Aquonium[®] C-IV, Hilton-Davis Chemical Company Division.

다음 표에서는 주위 온도에서 약 64시간 동안 2ℓ 분쇄기의 길이 1cm 직경 1cm 세자막 실린더 1908.0g에 의해서 분쇄된 하기 실시예 48을 제외하고 상기 실시예 3 및 4에 기술된 것과 유사한 방법으로 제조된 본 발명의 분산액을 열거하고 있다. 두번째 컬럼에 열거된 무색 염료 선구물질의 조성물 또는 무색 염료 선구물질은 유동이 자유로우며 안정한 농축 수용성 분산액 조성물을 얻기 위해서 여섯째 컬럼에 나타난 선택적 성분을 함유하는 물에 용해된 표면활성제(세번째 컬럼)와 함께 분쇄되었다. 상기 성분의 전체 조성물의 중량% 및 각 성분의 중량을 각 성분 컬럼에 명시하였다. 분산액 조성물들은 무탄소 복사 매니포ولد 시스템에 병합되었고, 실시예 1, A, B 및 C에 기술된 공정을 이용하여 실험되었다. 현상된 상은 표의 다섯번째 컬럼에 나타났다.

[표 B]

신시예번호	착색성구불질의 총량 및(%)	포뮬 완성제의 총량 및(%)	물의 총량 및(%)	현상된상	선택적성분의 총량 및(%)		
14	75.0g (32.3)	3 (1-에틸-2-메틸-3-인돌일) 3-N-(디에틸아미드)프탈리드	7.6g 유이온 (3.3) 1.3g 바이온 (0.56)	중합카드 중합카드 나프도염 알킬이온 폴리에테 르 ²	130.0g (56) 약한 오렌지색 0.6g (0.26) 1.5g (0.65) 13.4g (5.8) 2.7g (1.1)	소도제 ³ 황미생물제 ⁴ 메틸렌글리콜 포리에타올아 핀	
15	28.8g (22.6)	"	2.0g 바이온 (1.6)	폴리옥사 (40)스레 아레티프 ⁵	100.0g (75.8)	약한 오렌지색	없음
16	30.0g (32.2)	"	7.5g 양이온 (1.6)	중합 4 차 염화암모 늄 ⁶	55.8g (66.2)	약한 오렌지색	없음
17	30.0g (20)	3,3-비스(1-부틸-2-에틸-3-인돌일)프탈리드	4.3g 양이온 (3)	중합 4 차 염화암모 늄 ⁶	87.0g (77)	약한적색	없음
18	30.0g (20)	"	4.4g (3)	"	87.0g (77)	약한적색	없음
19	30.0g (20)	"	3.0g 바이온 (2)	메틸렌글 리콜에온 비엔렌 리콜	87.0g (78)	강한적색	없음
20	30.0g (21.8)	3,3-비스(1-부틸-2-메틸-3-인돌일)프탈리드	3.0g 양부성 (2.2)	N-코코 이미노- 부피르산 ⁷	104.5g (73.5)	강한적색	0.6g 소도제 ³ (0.43)
21	30.0g (20)	"	3.0g 양이온 (1)	염질네 닐 염화 암모늄 ⁸	121.0g (79)	윤화한적 색	없음
22	30.0g (20)	"	3.0g 양이온 (2)	환식 3 차 아민염기	75.0g (78)	약한적색	없음
23	30.0g (24.4)	"	3.0g 바이온 (2.4)	에틸렌글 리콜에 중합된 테트라메 틸피리디 움 ⁹	105.0g (72.8)	약한적색	0.6g 소도제 ³ (0.43)
24	30.0g (20)	"	3.0g 바이온 (2)	소도비탄 모노염 라미트 ¹⁰	117.0g (78)	약한적색	없음

34	25.0g (8.2)	*	8.0g비이온 (1.96)	폴리옥실 에닐렌 (2)스티 아제이드 네트 ²²	275.0g (89.8)	약한청색	0.2g소포제 ¹⁷ (0.07)
35	25.0g (32.9)	*	6.0g비이온 (7.9)	에틸렌글 리콜에 중합된 아세틸렌 다이올	45.0g (59.2)	우화만청 색	없음
36	30.0g (29.7)	*	2.0g비이온 (1.98) 1.0g비이온 (0.99)	폴리옥실 (40)스티 아제이드 네트 ²² 에 알리신 ²³	65.0g (67.4)	약한청색	없음
37	30.0g (34.3)	*	4.0g비이온 (4.8)	알킬메 틸렌올 아크릴 ²⁰	50.5g (60.7)	약한청색	0.2g소포제 ¹⁷ (0.24)
38	25.0g (23.6)	3,3-비스(4-테트라미 노페닐)-6-테트라미 노판리드	6.0g비이온 (5.7)	폴리(에 틸렌글리 콜-알 리콜) ²³	75.0g (70.7)	약한청색	없음
39	30.0g (35.3)	*	7.5g비이온 (9.2)	중합 4 차 원과알코 올 ²¹	43.9g (54)	강한청색	없음
40	16.66g (23.6)	3-(2,4-비스(테트라미 노페닐)-3-(4-테트라 미노페닐)-6-테트라 미노판리드	2.8g비이온 (4.8)	중합카르 복살산의 나트륨염	30.0g (51.4)	우화만청 색	3.3g소포제 ¹⁷ (0.51) 0.4g소포제 ⁴ (0.69) 5.0g에틸렌 (8.6)글리콜 3.0g세스키탄산 (5.2)나트륨
41	30.0g (38.8)	*	0.5g비이온 (0.65) 0.7g비이온 (0.9)	중합된나 프틸렌살 의닐렌 네트 ²² 중합된 알킬아 크릴에 네트 ²²	46.0g (59.6)	강한청 색	없음
42	25.0g (32.9)	3-(2,4-비스(테트라미 노페닐)-3-테트라미 노판리드	6.0g비이온 (7.9)	폴리옥실 (40)스티 아제이드	45.0g (59.2)	강한청 색	없음
43	50.0g (37)	*	25.0g비이온 (18.5)	중합카르 복살산의 나트륨염	60.0g (44.6)	강한청 색	없음
44	30.0g (30.9)	*	2.0g비이온 (2.1)	메트리메 틸렌살 의닐렌 네트 ²²	65.0g (67)	강한청 색	없음
45	90.0g (30.7)	*	1.59g비이온 (0.54) 9.0g비이온 (3.1)	알킬아 크릴에 네트 ²² 중합카르 복살산의 나트륨염	193.0g (65.7)	강한청 색	없음

46	3.34g (5.4)	3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	2.8g음이온 (4.6)	중합카르복실산의 나트륨염	24.0g (39.2)	산화환가 주석	0.2g소포제 ⁹ (0.33) 0.4g항미생물제 ⁴ (0.65)
46 (cont)	16.66g (26.2)	3-(4-디메틸아미노페닐)-3-(2,4-비스(디메틸아미노)페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	0.5g비이온 (0.82)	알킬아릴 폴리메르 ¹⁶			5.0g에틸렌글리콜 (8.2)클리콜
	8.3g (13.6)	3,3-비스(1-부틸-2-메틸-3-인돌일)프탈리드					
47	3.34g (5)	3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	2.8g음이온 (4.2)	중합카르복실산의 나트륨염	30.0g (44.6)	산화환 가주석	0.2g소포제 ⁹ (0.3) 0.4g항미생물제 ⁴ (0.6)
	16.66g (24.8)	3-(4-디메틸아미노페닐)-3-(2,4-비스(디메틸아미노)페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	0.5g비이온 (0.74)	알킬아릴 폴리메르 ¹⁶			5.0g에틸렌글리콜 (7.4)클 1.0g트리에탄 (1.5)올아민
	8.3g (12.4)	3,3-비스(1-부틸-2-메틸-3-인돌일)프탈리드					
48	17.9g (3.8)	3,3-비스(디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	15.2g음이온 (3.2)	중합카르복실산의 나트륨염 ¹⁶	268.0g (51.5)	산화환 가주석	1.1g소포제 ⁹ (0.22) 2.1g항미생물제 ⁴ (0.44) 26.9g에틸렌글리콜 (5.7)클리콜 5.46g트리에탄 (1.1)올아민
	89.4g (18.9)	3-(4-디메틸아미노페닐)-3-(2,4-비스(디메틸아미노)페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	2.7g비이온 (0.57)	알킬아릴 폴리메르 ¹⁶			
	44.6g (9.1)	3,3-비스(1-부틸-2-메틸-3-인돌일)프탈리드					
49	3.34g (5)	3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드	2.8g음이온 (4.2)	중합카르복실산의 나트륨염 ¹⁶	30.0g (45)	산화환 가주석	0.3g소포제 ⁹ (0.45) 0.4g 항미생물제 ⁴ (0.6) 5.0g에틸렌글리콜 (7.5)클
	16.66g (25)	3-(4-디메틸아미노페닐)-3-(2,4-비스(디메틸아미노)페닐)-6-디메틸아미노프탈리드					
	8.3g (12.5)	3,3-비스(1-부틸-2-메틸-3-인돌일)프탈리드					

1. Tamol[®] 731, Rohm and Hass Co.
2. Triton[®] CF10, Rohm and Hass Co.
3. Troykyd 999, Troy Chemical Crop.
4. Troysan 174, Troy Chemical Crop.
5. Myrj[®] 52, ICI Americas Inc.
6. Aquonium[®] C-IV, HiltonDavis Chemical Co. Div.
7. (Unassigned), Hilton-Davis Chemical Co. Div.
8. Surfynol[®] TG, Air Products and Chemicals Inc.
9. Armeen[®] Z, Armak Chemical Div.
10. Roccal[®] 50%, Hilton-Davis Chemical Co. Div.
11. Nalcamine[®] G-13, Nalco Chemical Co.
12. Surfynol[®] 104E, Air Products and Chemicals Inc.
13. Span[®] 80, ICI Americas Inc.
14. Tween[®] 80, ICI Americas Inc.
15. Pluronic[®] 61, BASF Wyandotte.
16. Tamol[®] 850, Rohm and Hass Co.
17. Foamaster[®] AP, Diamond Shamrock Crop.
18. Balab[®] Bubble Buster, Witco Chemical Co.

19. Tetronic[®] 50RB, BASF Wyandotte.
20. Tetronic[®] 707, BASF Wyandotte.
21. Igepon[®] CN42, GAF Crop.
22. Brij[®] 72, ICI Americas Inc.
23. Ganex[®] V220, GAF Crop.
24. Tamol[®] SN, Rohm and Hass Co.
25. Tamol[®] 960, Rohm and Hass Co.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전체 조성물의 중량기준으로, 적어도 한개의 무색 무탄소 복사 염료 선구물질 약 2.5-50% : 음이온 표면활성제, 비이온 표면활성제, 양이온 표면활성제 및 양쪽성 표면활성제로부터 선정되는 적어도 하나의 표면활성제 약 0.1-30% : 그리고 나머지는 소포제 2%이하 : 향미생물제 3%이하 : 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르로부터 선정되는 글리콜 10% 이하 : 그리고 트리에탄올아민, 탄산나트륨 및 탄산칼슘으로부터 선정되는 알칼리성 물질 3% 이하로 구성되는 군으로부터 하나 이상의 물질을 선택적으로 함유하는 물로 구성되어 있는 유동이 자유롭고 안정한 농축 수용성 분산액 조성물.