



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

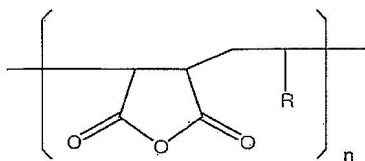
(45) 공고일자 2011년04월29일
(11) 등록번호 10-1031794
(24) 등록일자 2011년04월21일

- (51) Int. Cl.
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01) *B05D 1/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7009617(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월15일
심사청구일자 2010년09월02일
- (85) 번역문제출일자 2010년04월30일
(65) 공개번호 10-2010-0054881
(43) 공개일자 2010년05월25일
(62) 원출원 특허 10-2008-7017990
원출원일자(국제출원일자) 2006년12월15일
심사청구일자 2008년07월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/325667
(87) 국제공개번호 WO 2007/072951
국제공개일자 2007년06월28일
- (30) 우선권주장
JP-P-2005-369354 2005년12월22일 일본(JP)
JP-P-2006-009952 2006년01월18일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2004002715 A
KR1020050075423 A
- 전체 청구항 수 : 총 19 항
- (73) 특허권자
가부시키가이샤 리코
일본 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1쵸메 3-6
- (72) 발명자
고토 히로시
일본 2430023 가나가와켄 아즈기시 도다 265-1 패스트럴 가든 산반칸 101
마츠야마 아키히코
일본 2591116 가나가와켄 이세하라시 이시다 219-3 가든 하이즈 시코엔 102
나가이 기요후미
일본 1940044 도쿄도 마치다시 나루세 2212-1 파인 힐 빌리지 102
- (74) 대리인
김성기, 강승욱
- 심사관 : 정기주

(54) 안료 분산제, 기록용 잉크, 잉크 카트리지, 잉크젯 기록 방법 및 잉크젯 기록 장치

(57) 요약

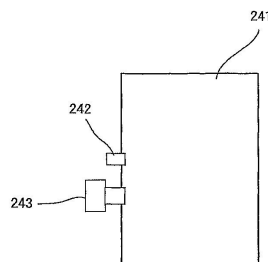
본 발명에서는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하는 안료 분산체로서, 상기 안료 분산 안정화제는 하기 화학식으로 표시되는 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체인 안료 분산체가 제공된다. 또한, 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴벡턴트 및 물을 포함하는 기록용 잉크가 제공된다.



화학식 (1)

상기 식 중, R은 알킬기를 나타내며, n은 30~100의 정수이다.

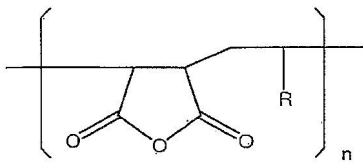
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하는 안료 분산체로서,
 상기 안료는 유기 안료, 또는 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 무기 안료의 복합 안료이고,
 상기 복합 안료에서 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비는 3:1 내지 1:3이고,
 상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)으로 표시되고 질량 평균 분자량이 5000 내지 20000인 α -올레핀/
 말레산 무수물 공중합체인 안료 분산체:



화학식 (1)

상기 식 중, R은 C12~C25 알킬기를 나타내고, n은 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, α -올레핀/말레산 무수물 공중합체의 산가는 100~400 mgKOH/g인 것인 안료 분산체.

청구항 3

제2항에 있어서, α -올레핀/말레산 무수물 공중합체는 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액의 용액으로서 사용되고,
 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액 중 알칼리 양은 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체의 산가에 해당하는 양 이상
 인 것인 안료 분산체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 안료는 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료 및 모노아조 옐로우 안료로부터 선택되는 하
 나인 것인 안료 분산체.

청구항 6

제1항에 있어서, 무기 안료 입자는 이산화티탄 입자, 실리카 입자, 알루미늄 입자, 산화철 입자, 수산화철 입자
 및 산화주석 입자로부터 선택되는 1 이상인 것인 안료 분산체.

청구항 7

제1항에 있어서, 안료 분산제가 음이온성 계면활성제 및 HLB 수치가 10~20인 비이온성 계면활성제 중 하나인
 것인 안료 분산체.

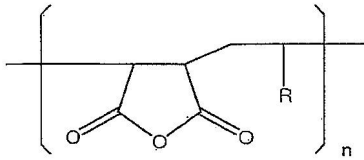
청구항 8

제1항에 있어서, 안료 분산체의 평균 입경 D_{50} 은 150 nm 이하인 것인 안료 분산체.

청구항 9

안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴백턴트 및 물을 포함하는 기록용 잉크로서,
 상기 안료 분산체는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하고,

상기 안료는 유기 안료, 또는 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 무기 안료의 복합 안료이고,
 상기 복합 안료에서 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비는 3:1 내지 1:3이고,
 상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)으로 표시되고 질량 평균 분자량이 5000 내지 20000인 α -올레핀/
 말레산 무수물 공중합체인 기록용 잉크:



화학식 (1)

상기 식 중, R은 C12~C25 알킬기를 나타내고, n은 정수이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제 중 하나인 것인 기록용 잉크.

청구항 11

제9항에 있어서, 수분산성 수지는 기록 매체 상에 기록 후 막형성능을 나타내며, 최소 막형성 온도가 30℃ 이하인 것인 기록용 잉크.

청구항 12

제9항에 있어서, 휴벡턴트는 글리세린, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올 및 3-메틸-1,3-부탄디올로부터 선택되는 1 이상인 것인 기록용 잉크.

청구항 13

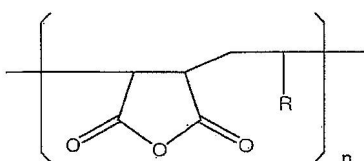
제9항에 있어서, 알콜 아민, 알칼리 금속 수산화물, 암모늄 수산화물, 포스포늄 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염으로부터 선택된 1 이상의 pH 조정제를 추가로 포함하고, pH가 7~11인 것인 기록용 잉크.

청구항 14

제9항에 있어서, 25℃에서의 점도가 5~20 mPa·s이고, 25℃에서의 표면 장력이 35 mN/m 이하인 것인 기록용 잉크.

청구항 15

기록용 잉크를 수용하는 용기를 포함하는 잉크 카트리지로서,
 상기 기록용 잉크는 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴벡턴트 및 물을 포함하고,
 상기 안료 분산체는 안료, 안료 분산체, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하며,
 상기 안료는 유기 안료, 또는 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 무기 안료의 복합 안료이고,
 상기 복합 안료에서 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비는 3:1 내지 1:3이고,
 상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)으로 표시되고 질량 평균 분자량이 5000 내지 20000인 α -올레핀/
 말레산 무수물 공중합체인 잉크 카트리지:



화학식 (1)

상기 식 중, R은 C12~C25 알킬기를 나타내고, n은 정수이다.

청구항 16

기록용 잉크에 자극을 인가하여 상기 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 기록하는 단계를 포함하는 잉크젯 기록 방법으로서,

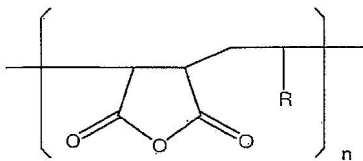
상기 기록용 잉크는 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물을 포함하고,

상기 안료 분산체는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하며,

상기 안료는 유기 안료, 또는 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 무기 안료의 복합 안료이고,

상기 복합 안료에서 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비는 3:1 내지 1:3이고,

상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)으로 표시되고 질량 평균 분자량이 5000 내지 20000인 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체인 잉크젯 기록 방법:



화학식 (1)

상기 식 중, R은 C12~C25 알킬기를 나타내고, n은 정수이다.

청구항 17

제16항에 있어서, 자극은 열, 압력, 진동 및 광으로부터 선택되는 1 이상인 것인 잉크젯 기록 방법.

청구항 18

기록용 잉크에 자극을 인가하여 상기 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 기록하도록 배치된 잉크 토출 유닛을 포함하는 잉크젯 기록 장치로서,

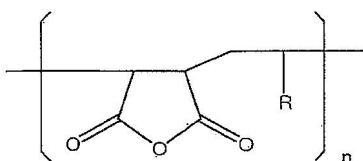
상기 기록용 잉크는 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물을 포함하고,

상기 안료 분산체는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하며,

상기 안료는 유기 안료, 또는 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 무기 안료의 복합 안료이고,

상기 복합 안료에서 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비는 3:1 내지 1:3이고,

상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)으로 표시되고 질량 평균 분자량이 5000 내지 20000인 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체인 잉크젯 기록 장치:



화학식 (1)

상기 식 중, R은 C12~C25 알킬기를 나타내고, n은 정수이다.

청구항 19

제18항에 있어서, 자극은 열, 압력, 진동 및 광으로부터 선택되는 1 이상인 것인 잉크젯 기록 장치.

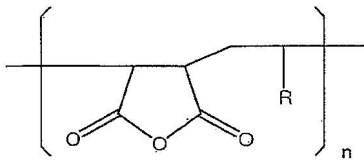
청구항 20

기록 매체 상에 기록용 잉크로부터 형성된 화상을 포함하는 잉크 기록물로서,

상기 기록용 잉크는 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물을 포함하고,

상기 안료 분산체는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하며,

상기 안료는 유기 안료, 또는 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 무기 안료의 복합 안료이고, 상기 복합 안료에서 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비는 3:1 내지 1:3이고, 상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)으로 표시되고 질량 평균 분자량이 5000 내지 20000인 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체인 잉크 기록물:



화학식 (1)

상기 식 중, R은 C12~C25 알킬기를 나타내고, n은 정수이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 장기간 보존 하에서 안료 분산 안정성이 우수한 안료 분산체, 및 잉크젯 기록에 적합한 기록용 잉크, 및 잉크 카트리지, 잉크젯 기록 방법, 및 잉크젯 기록 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 잉크젯 프린터는 저소음 및 상대적으로 낮은 운전 비용 등의 이점으로 인해 널리 사용되고 있으며, 보통지에 인쇄 가능한 컬러 프린트도 시장에 활발히 제공되고 있다. 그러나, 잉크젯 프린터에 있어서 색재현성, 내구성, 내광성, 화상의 건조성, 화상의 비-페더링(non-feathering) 또는 비-블리딩(non-bleeding), 양면 인쇄성, 토출 안정성 등의 모든 일반 특성을 만족시키는 것은 매우 어려우며, 따라서 각 용도에 대한 중요 특성을 고려하여 잉크를 선택적으로 적용한다.

[0003] 잉크젯 프린트용 잉크는 물을 주성분으로 하고, 염료 및 안료와 같은 착색제, 및 막힘 방지를 위한 글리세린과 같은 휴멕턴트를 함유하는 것이 일반적이다. 상기 착색제는 우수한 발색성 및 안정성을 고려한 염료가 일반적이다. 그러나, 염료를 함유하는 잉크를 이용하여 얻어지는 화상의 내광성 및 내수성은 상대적으로 뒤떨어진다. 특히, 화상의 내수성은 잉크 흡수층을 갖는 잉크젯 전용 기록지에서 어느 정도 향상될 수 있지만, 보통지 상에서는 만족스럽지 못하다.

[0004] 최근, 이들 문제점을 개선하기 위해서, 염료의 대신해서 유기 안료나 카본 블랙과 같은 안료를 계면활성제나 분산제를 이용하여 미립자화하고, 물과 같은 매체 중에 분산시키는 대안적인 기록용 잉크가 검토되어 왔다. 특히 문헌 1 및 특허 문헌 2에는, 예를 들어 유기 안료를 특정한 분산제를 이용하여 입경 50 nm 이하로 미립자화하는 것으로 토출 안정성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다. 특허 문헌 3에는 특정한 유기 안료와 음이온성 분산제를 이용한 잉크젯용 잉크가 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 어떠한 분산제를 이용하더라도, 유기 안료의 입차 입경보다도 세분화하는 것은 불가능하다. 더구나, 유기 안료의 상기 입자 크기를 색조의 열화 없이 50 nm 이하로 감소시키는 것은 매우 어렵다. 또한, 저분자량의 안료 분산제를 이용하는 경우에는, 안료의 분산 안정성이 뒤떨어진다는 문제가 있어 안료가 잉크 중 수용성 용매와 응집하기 쉬우며; 저분자량의 안료 분산제를 이용한 경우에는, 안료 분산체의 고점도로 인해 분산성이 뒤떨어지기 쉽다. 더욱, 이들 잉크의 인쇄물은 내긋힘성 및 내수성이 충분하지 않다고 하는 문제가 있다.

[0006] 잉크젯 기록에 있어서는 잉크젯 기록 헤드가 미세한 노즐로부터 안정한 잉크액적의 토출이 요구되기 때문에, 잉크젯 기록 헤드의 오리피스에서의 건조에 의해서 잉크의 고화 등이 발생하지 않는 것이 필요하다. 그러나, 상기 유기 안료가 분산된 잉크를 잉크젯 기록에 이용한 경우에는, 안료의 분산 안정성, 특히 장기간 보존 하에서 열화할 수 있고, 따라서 발생하는 안료의 응집은 잉크젯 기록 헤드의 토출 노즐의 막힘이나 잉크의 불토출을 유발시킬 수 있다. 특히, 인쇄를 장기간 동안 중지한 경우에는 노즐 막힘이 발생하기 쉽고, 또한, 노즐 캡 또는 흡인용 튜브와 같은 유지 기구 내에 증점된 잉크가 퇴적할 수 있으며, 이는 유지 기구의 기능을 손상시킬 수 있다. 또한, 인쇄를 일시적으로 중지하거나, 문서 인쇄 중 공백들 또는 단일 공백으로 인해 단기간 중지하는 경우에 잉크 방울의 분사 방향이 흐트러짐으로 인해 인쇄 불량 또는 간헐적인 토출 불량과 같은 문제가 빈번히 발

생한다.

- [0007] 그 밖의 유기 안료의 분산 방법에 있어서, 안료 입자 표면을 카르복실기, 카르보닐기, 설펜기, 히드록실기 등으로 개질시켜 친수성을 부여하는 것으로 분산제를 사용하지 않고 안료를 안정하게 분산시킬 수 있는 소위 표면 개질형 기록용 잉크가 제안되어 있다. 흑색 기록용 잉크에 있어서, 카본의 표면에 친수성기를 도입함으로써 안료 분산제를 사용하지 않고 카본 블랙을 안정하게 분산시킬 수 있는 소위 표면 개질형 카본 블랙이 개발되어 있다. 또한, 컬러 안료계 잉크에 있어서, 분산제를 사용하지 않고 컬러 안료를 안정하게 분산시킬 수 있는 소위 표면 개질형 컬러 안료가 개발되어 있다. 그러나, 이들 표면 개질형 기록용 잉크는 보통지 또는 전용 광택지 상에서의 내긋힘성이 부족한 것이 전형적이며, 내수성이 불량하다.
- [0008] 상기 문제점을 해결하기 위해서, 안료 입자를 수지로 피복한, 마이크로캡슐 또는 에멀션을 함유하는 잉크젯 잉크가 제안되어 있다. 이 제안에 따르면, 수지로 안료 입자를 강고히 덮고 있기 때문에 분산은 장기간에 걸쳐 안정적일 수 있으며, 토출 안정성이 개선될 수 있지만, 입자 입경이 50~100 nm인 안료를 수지로 피복했다고해도 분산 입경을 150 nm 이하로 하는 것은 고가이며 어렵다.
- [0009] 특허 문헌 4 및 특허 문헌 5에는, 금속 산화물의 표면에 염료를 부착시킨 후, 이온성 기를 갖는 유기 화합물로 코팅함으로써 입자 지름이 나노미터의 입자 지름을 갖고 균일한 입도 분포를 갖는 착색제를 얻을 수 있고, 생성된 착색제는 잉크젯 잉크에 사용할 수 있다는 제안이 기술되어 있다. 이 제안에 따라, 염료를 이용한 잉크에 비교해서 내수성은 개선되지만, 내광성은 염료를 이용한 상기 잉크보다도 나빠지는 경향이 있어, 생성된 잉크는 실제 사용에 부적합하다.
- [0010] 이와 같이, 안료 분산에 분산제를 이용하거나 안료 표면에 친수화 처리를 실시하는 경우에, 내수성 및 내긋힘성 부족을 보충하는 방법으로서 잉크 중에 수지를 첨가하는 방법을 들 수 있지만, 수용성 중합체를 사용하는 경우에는 충분한 내수성을 얻을 수 없는 것이 전형적이다. 이러한 이유로, 수분산성 수지를 이용하는 방법이 제안되어 있지만, 기록물 상의 인쇄된 수지 입자는 물에 용이하게 재분산될 수 있기 때문에, 내수성은 여전히 불충분하다.
- [0011] 최근, 무기 안료 입자 상에 유기 안료를 코팅한 복합 안료가 제안되어 있다. 코어 물질로서 5~50 nm 정도의 무기 안료 입자를 이용하는 경우, 유기 안료를 피복한 경우에도 100 nm 미만의 착색제 안료를 얻는 것이 가능하다 (특허 문헌 6 및 특허 문헌 7 참조). 10~20 nm의 복합 안료 착색제가 이미 실용화되어 있다. 또한, 복합 안료 입자를 도료나 잉크젯 잉크에 적용하는 것도 특허 문헌 8 및 특허 문헌 9에 개시되어 있는 바와 같이 제안되어 있다. 그러나, 이들 복합 안료 입자는 특허 장기간 보존 시 분산 안정성이 열악하고 정착용 수지를 함유하지 않기 때문에 인쇄물의 내수성 및 내긋힘성이 불충분하다.
- [0012] 또한, 수지를 포함한 잉크 조성물로는, 예를 들어 특허 문헌 10에 개시된 바와 같이 안료와 수분산성 수지를 물에 분산시킨 잉크, 특허 문헌 11에 개시된 바와 같이 수불용성 수지의 중합체 에멀션 분산체에 안료를 분산시킨 잉크, 특허 문헌 12에 개시된 바와 같은 특정 막형성 온도를 갖는 에멀션을 사용한 잉크 등이 제안되어 있다.
- [0013] 또한, 특허 문헌 9, 13, 14, 15, 16, 17, 18 및 19에서 개시된 바와 같이, 복합 안료 입자의 정착능을 향상시키는 방법으로서 중합체 분산제 첨가와 관련한 많은 제안들이 있다. 이들 제안에서, 중합체 분산제는 정착능을 향상시킬 것으로 기대된다. 그러나, 상기 중합체 분산제는 내긋힘성을 충분히 개선할 수 있더라도 이의 수용성으로 인해 내수성이 불충분하다는 것이 전형적이다.
- [0014] 따라서, 장기간 보존 시 안료 분산 안정성이 우수할 수 있는 안료 분산체, 및 해당 안료 분산체를 함유하는, 인쇄 시에 헤드의 막힘 없이 토출 안정성이 우수할 수 있고, 내수성 및 내광성과 같은 화상견뢰성이 우수할 수 있으며, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에 있어서도 우수한 색조를 갖는 고품질 화상을 제공할 수 있으며, 잉크젯 기록용에 알맞은 기록용 잉크, 및 그 관련 기술로서 상기 재료가 현재 요구되고 있다.
- [0015] 가정 및 사무실에서의 잉크젯 기록용 잉크에 있어서, 물을 주성분으로 하고, 이에 착색제, 글리세린 등의 휴백턴트, 기록지로의 침투성을 제어하는 습윤제, 계면활성제, 그 밖의 첨가제 등을 함유한 수성 잉크가 일반적으로 사용된다.
- [0016] 상기 수성 잉크를 이용한 잉크젯 기록은 수성 잉크가 매체로 침투함으로써 정착되며, 따라서 흡수성, 착색 성분의 지면으로의 정착능, 착색 성분의 보호능이 향상된 잉크젯 전용 기록지가 개발되어 있다. 그러나, 잉크젯 전용 기록지는 초지(抄紙) 후의 다중 코팅 공정을 거치기 때문에 비용이 상대적으로 높고, 가공 약품을 많이 사용하기 때문에 보통지에 비교해서 재활용성도 떨어진다. 그 때문, 보통지 상에서 충분한 화질을 얻는 것이 현재

요구되고 있다.

- [0017] 보통지는 잉크젯 전용 기록지에 비교해서 잉크 흡수성이 떨어지고 잉크 성능을 덜 보조하기 때문에, 보통지 상의 기록에 있어서 (1) 페더링 발생, (2) 블리딩 발생, (3) 농도의 저하, (4) 발색성의 저하, (5) 내수성의 저하, (6) 내광성의 저하, (7) 내가스성의 저하, (8) 정착성의 저하, (9) 잉크의 비침(show through) 등의 문제점이 존재한다. 이러한 문제점을 해결하는 것이 보통지 상의 잉크젯 기록에 있어서 중요하다.
- [0018] 최근, 안료의 분산성의 개량 및/또는 입자 지름이 미소화를 통해 안료가 잉크젯 잉크에 빈번히 사용되어 왔다. 안료의 자가 분산 안정성을 향상, 즉, 종래와 같이 계면활성제 및/또는 수용성 수지를 이용한 안료 분산체뿐만 아니라, 안료 표면의 산화 처리, 설펜화 처리, 그래프트 중합 처리 등의 표면 개질을 통해 친수성을 부여하는 것을 통해 안료 분산성을 개선하여 왔다. 이러한 안료를 이용함으로써 상기 (5), (6) 및 (7)을 개선할 수 있으며; 개질된 안료의 농도 및 발색성은 염료에 비교 뒤떨어지고, 또한, 토출 안정성, 장기 보존성, 재분산성도 염료 잉크보다 뒤떨어진다. 그 때문, 착색제로서 안료를 이용하는 경우에는, 잉크의 농도나 발색성, 신뢰성을 향상시키는 것이 중요하다. 이들 문제에 대처하기 위해서, 예를 들어 착색된 중합체 입자, 특히 폴리에스테르계 또는 비닐계 중합체 입자의 에멀션을 함유하는 잉크젯 기록용 잉크가 다수 제안되어 있다(예컨대, 특허 문헌 20 및 비특허 문헌 1 참조). 이들 제안에는 착색제가 수불용성의 분산성 수지에 포함된 착색제 포함 수치 분산체를 함유하는 잉크가 포함된다. 착색제로서 컬러 유기 안료를 이용한 경우, 종래 공지의 잉크 제제로서는 보통지 상에서의 화상 농도, 색재현성은 수용성 분산체를 이용한 안료 잉크보다도 우수하다.
- [0019] 종래로부터, 페더링 및 블리딩을 저감시켜 인쇄 농도, 발색성을 높이고 비침을 억제하기 위해서, 잉크의 종이로의 침투성을 제어하는 기술이 검토되어 왔다. 잉크의 표면장력을 35 mN/m보다 낮게 조정하여, 종이로의 침투성을 높인 초침투성 잉크가 시판되고 있다. 이러한 잉크는 블리딩 저감에 효과가 높고, 보통지 상에서의 건조성이 좋지만, 페더링, 낮은 인쇄 농도 및 낮은 인쇄 품질과 같은 결점이 있다. 반대로, 잉크의 표면장력을 35 mN/m보다 높게 조절하여, 종이로의 침투를 느리게 하고 잉크를 종이 표면에 멈추게 하는 지연 침투성 잉크가 시판되고 있고, 이는 페더링의 저하, 인쇄 농도의 향상, 발색성의 향상, 비침의 저감에 효과가 높을 수 있다.
- [0020] 그러나, 침투성을 떨어뜨린 결과, 보통지 상의 인쇄 후의 건조성이 현저히 나빠져, 정착성의 악화 및/또는 다색 인쇄의 경우 색 간의 블리딩을 초래하고 있다. 그래서, 지연 침투성 잉크와 초침투성 잉크를 병용하여 색 간의 블리딩을 억제하여 화질을 확보하는 복합 잉크 세트가 개발되고 사용되어 왔다. 그러나, 지연 침투성 잉크를 이용하여 양면 인쇄를 하는 경우, 인쇄 후에 잉크 건조 대기 시간이 필요하며, 양면 인쇄의 생산성 악화를 초래한다. 또한, 잉크의 건조성을 높이기 위해서 인쇄 전후에 지면을 가열하는 장치가 구비된 인쇄 장치도 시판되고 있다(예컨대, 특허 문헌 21 참조). 그러나, 추가적인 가열 장치로 인해 상기 장치가 대형화, 복잡화되고, 가열 에너지를 낭비하여 버리기 때문에 잉크젯 기록의 장점을 감소시킨다.
- [0021] 상기 제안 이외라도 잉크젯 잉크는 신뢰성 및 화질과 관련하여 활발히 연구되어 왔다. 노즐 헤드의 막힘을 막기 위해 잉크 점도 상승을 방지하는 것이 요구된다. 예컨대, 특허 문헌 22에는, 잉크 2배 농축 전후의 점도 변화를 10배 이내, 또한 입자 지름 변화를 3배 이내로 조절하여 안료가 잉크 확대하는 것을 막음으로써 잉크 공극을 방지할 수 있다는 것이 개시되어 있다. 그러나, 이 잉크로서는 보통지 상에서 고화질을 형성하는 것은 어렵다.
- [0022] 또한, 특허 문헌 23에는, 잉크의 휘발 성분이 증발한 후 잔류분이 액체이며, 또한 그 점도가 초기 점도의 10배 이내인 잉크가 제안되어 있다. 그러나, 잉크는 염료를 함유하는 잉크이며, 따라서 높은 신뢰성과는 상관없이 화질이 떨어지기 쉽다.
- [0023] 특허 문헌 24에는 60℃에서의 수분 증발 전후와 비교하여 점도가 600배 이하인 잉크가 개시되어 있다. 그러나, 상기 잉크도 염료를 함유하는 잉크이며, 따라서 수용성 중합체를 첨가하여 신뢰성과 내구성을 증가시키려는 의도이지만, 내수성은 여전히 불충분하다.
- [0024] 또한, 특허 문헌 25에는 점도가 5~15 mPa·s인 잉크가 고화질을 확보하는 데 적절하다는 것이 개시되어 있다. 상기 문헌에는 신뢰성을 위해 특정 화합물을 첨가하여 초기 증발 속도를 조정하고 점도를 조정하는 것이 바람직할 수 있다는 것이 개시되어 있으며; 안료를 함유하는 잉크에 있어서 상기 (3) 및 (4) 항목을 해결하는 방법을 제시할 수 있다. 그러나, 이 문서는 이용하는 안료의 입자 크기의 안정성에 관해서는 하등 기재가 없으며, 24시간 보관 후 신뢰성은 있지만, 토출 헤드 및/또는 노즐 크기에 따라 장기간 방치한 보전 후 잉크는 신뢰성이 떨어질 수 있다.
- [0025] 이상과 같이, 고속에서 고품질의 인쇄를 확보하기 위해서 고점도의 잉크를 사용하는 것이 필요한 반면, 고점도 잉크의 신뢰성을 확보하는 것을 어렵다.

[0026] 또한, 화질 개선을 목적으로서 특허 문헌 10 및 특허 문헌 11에는 안료 잉크에 수불용성 수지를 첨가하는 것이 개시되어 있다. 또한, 특허 문헌 26에는 안료와 수지 에멀션의 비가 1:0.1~1:1의 범위이며, 착색 성분의 평균 입자 지름이 0.3~1.2 μm 인 잉크를 사용하여 보통지의 화상을 개선시킬 수 있다는 것이 개시되어 있다. 이와 같이 수지 에멀션을 함유한 잉크는 블리딩을 억제하여 페더링을 막을 수 있지만, 불충분한 화상 농도로 인해 잉크젯 잉크로서의 신뢰성이 부족하기 쉽다. 신뢰성 개선에 대해서, 특허 문헌 27에는 잉크에 수불용성 수지를 첨가하고 막형성 최저 온도가 40℃ 이상인 잉크가 개시되어 있고, 특허 문헌 28에는 첨가 에멀션의 입경이 50 nm 이하인 잉크가 개시되어 있다. 하지만, 상기 잉크의 신뢰성은 여전히 불만족스러우며, 화질도 여전히 불충분하다. 특허 문헌 29에는 안료, 당류 또는 그 유도체, 수산기를 5개 이상 갖는 폴리올, 수지 에멀션을 함유하는 잉크를 사용하여 인쇄 얼룩을 개선하는 것이 개시되어 있다. 이러한 잉크는 보통지의 침투성이 낮으며, 페더링 및/또는 블리딩, 정착능 및 건조 시간에서 문제점이 있다. 특허 문헌 30에는 수분산성 수지와 자가 분산성 안료로 이루어지는 고휘분 함량이 1.0~16 질량%인 잉크가 개시되어 있고, 보통지 상에서의 화질 개선이 진술되고 있다. 이 제안에 따르면, 내수성은 염료보다 개선되지만, 보통지에 잘 사용되는 마커펜에 대한 화상 유지 성능은 충분하다고는 말할 수 없다.

[0027] 또한, 안료 분산체와 수지 에멀션을 잉크에 첨가하면 고휘분이 증가하여 점도가 증가한다는 것을 고려한 많은 연구가 있어 왔다. 예를 들어, 특허 문헌 29 및 31에는, 미셀 응집체를 형성할 수 있는 수지를 첨가하여 고휘분을 증가시키더라도 점도 상승이 충분치 않은 잉크 제제가 개시되어 있다. 그러나, 이들 제안으로는 보통지의 침투성 부족으로 인해 화질이 떨어진다는 문제가 있다. 종이로의 침투성은 Lucas-Washburn 식으로 나타내는 모세관 흡수로써 설명할 수 있지만, 점도가 높을수록 표면장력을 적게 및/또는 종이와 잉크 간의 접촉각을 낮게 하는 것이 충분한 침투성을 얻는 데 필요하다. 특허 문헌 32 및 33에는 높은 고휘분 함량의 잉크에 다가 알콜 알킬에테르를 첨가하여 침투성을 향상시키는 것이 제안되어 있지만, 이들 제안은 고휘분 함량이 증가하면서 점도가 상승하는 경우에 침투성이 충분하지 않아 화질이 떨어진다는 문제가 있다.

[0028] 또한, 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제는 미량이라도 침투성을 향상시킨다는 것이 알려져 있으며, 그 사용이 당업계에서 검토되어 왔다. 예컨대, 특허 문헌 34 및 35에는 불소계 계면활성제를 갖는 잉크젯 잉크가 제안되며, 특허 문헌 36 및 37에는 안료 분산체와 불소계 계면활성제를 갖는 잉크가 제안되어 있다. 또한, 특허 문헌 38에는 불소계 계면활성제, 및 중합체 미립자 및 수불용성 또는 난용성의 발색제로부터 형성된 중합체 에멀션을 함유하는 점도 5 mPa·s 이상의 잉크가 제안되어 있다. 그러나, 이들 제안으로는 잉크 중 안료 고휘분 함량이 증가함에 따라 색상이 변화한다는 문제가 있으며, 따라서 고농도 안료에서 바람직한 색상을 얻기가 어렵고, 또한 자가 분산성 안료의 경우에 내수성 및 정착능이 불충분하기 쉽다.

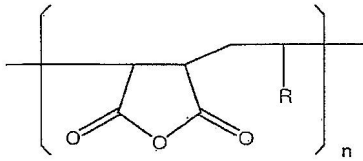
- [0029] *특허 문헌 1: 특개평 9-263720호 공보
- [0030] 특허 문헌 2: 특개평 9-263722호 공보
- [0031] 특허 문헌 3: 특허 공개 2002-88286호 공보
- [0032] 특허 문헌 4: 특개평 11-166127호 공보
- [0033] 특허 문헌 5: 특허 공개 2001-192582호 공보
- [0034] 특허 문헌 6: 특허 공개 2002-146231호 공보
- [0035] 특허 문헌 7: 특허 공개 2002-161221호 공보
- [0036] 특허 문헌 8: 특허 공개 2003-49096호 공보
- [0037] 특허 문헌 9: 특허 공개 2003-55591호 공보
- [0038] 특허 문헌 10: 특공소 62-1426호 공보
- [0039] 특허 문헌 11: 특개소 55-157668호 공보
- [0040] 특허 문헌 12: 특개평 1-217088호 공보
- [0041] 특허 문헌 13: 특허 공개 2003-49096호 공보
- [0042] 특허 문헌 14: 특허 공개 2003-105229호 공보

- [0043] 특허 문헌 15: 특허 공개 2003-171594호 공보
- [0044] 특허 문헌 16: 특허 공개 2003-192938호 공보
- [0045] 특허 문헌 17: 특허 공개 2003-327866호 공보
- [0046] 특허 문헌 18: 특허 공개 2003-268278호 공보
- [0047] 특허 문헌 19: 특허 공개 2003-327880호 공보
- [0048] 특허 문헌 20 특허 공개 2000-191972호 공보
- [0049] 특허 문헌 21 특개소 55-69464호 공보
- [0050] 특허 문헌 22 특허 공개 2002-337449호 공보
- [0051] 특허 문헌 23 특허 공개 2000-095983호 공보
- [0052] 특허 문헌 24 특개평 9-111166호 공보
- [0053] 특허 문헌 25 특허 공개 2001-262025호 공보
- [0054] 특허 문헌 26 특개평 4-332774호 공보
- [0055] 특허 문헌 27 특허 제2867491호 공보
- [0056] 특허 문헌 28 특개평 4-18462호 공보
- [0057] 특허 문헌 29 특허 제3088588호 공보
- [0058] 특허 문헌 30 특허 공개 2004-35718호 공보
- [0059] 특허 문헌 31 특허 공개 2004-99800호 공보
- [0060] 특허 문헌 32 특허 공개 2004-155867호 공보
- [0061] 특허 문헌 33 특허 공개 2004-203903호 공보
- [0062] 특허 문헌 34 특허 제2675001호 공보
- [0063] 특허 문헌 35 특허 제2667401호 공보
- [0064] 특허 문헌 36 특개평 4-211478호 공보
- [0065] 특허 문헌 37 특허 공개 2003-277658호 공보
- [0066] 특허 문헌 38 특허 공개 2003-226827호 공보
- [0067] 비특허 문헌1 「기능성안료의 기술과 응용전개」 주식회사 CMC 발행

발명의 내용

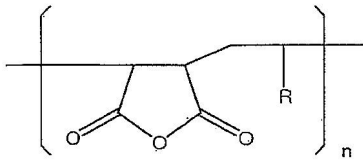
- [0068] 발명의 개시
- [0069] 본 발명은 장기간 보존 하에 분산체 안정성이 우수한 안료 분산체; 헤드의 막힘 없이 토출 안정성이 우수하고, 내수성, 내광성 등의 화상견뢰성이 우수한 화상을 제공하며, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에서도 양호한 색조를 갖는 고품질의 화상을 형성하는, 안료 분산체를 사용하고 잉크젯 기록에 적합한 기록용 잉크; 해당 기록용 잉크를 이용한 잉크 카트리지, 잉크젯 기록 방법, 및 잉크젯 기록 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0070] 또한, 본 발명은 보통지 상의 화질이 우수한 기록용 잉크로서 잉크가 없는 공극이 없으며, 화상 농도, 채도 및 화상견뢰성, 예컨대 내수성 및 내광성이 우수하며, 광택지 상의 비딩(beading) 및 건조성이 우수하고, 건조 속도 및 고속 인쇄가 탁월하며, 노즐로부터의 토출 안정성이 적절한 기록용 잉크; 및 해당 기록용 잉크를 이용한 잉크 카트리지, 잉크젯 기록 방법 및 잉크젯 기록 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0071] 후술하는 본 발명에 의해 상기 목적을 달성할 수 있다.
- [0072] 제1 양태에서, 본 발명은 안료, 안료 분산체, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하는 안료 분산체로서, 상기

중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 α -올레핀/말레산 무수물인 것인 안료 분산체를 제공한다:



화학식 (1)

- [0073]
- [0074] 상기 식 중, R은 알킬기를 나타내고, n은 30~100의 정수이다.
- [0075] 상기 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체의 산가는 100~400 mgKOH/g인 것이 바람직하다.
- [0076] 상기 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체는 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액의 용액으로서 사용되고, 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액 중 알칼리 양은 상기 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체의 산가에 해당하는 양 이상인 것이 바람직하다.
- [0077] 상기 안료는 유기 안료, 또는 무기 안료 입자를 유기 안료로 코팅한 복합 안료인 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 유기 안료는 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료 및 모노아조엘로우 안료로부터 선택되는 것인 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 무기 안료 입자는 이산화티탄 입자, 실리카 입자, 알루미늄 입자, 산화철 입자, 수산화철 입자 및 산화주석 입자로부터 선택되는 적어도 1 이상인 것이 바람직하다.
- [0080] *상기 안료 분산체는 음이온성 계면활성제, 및 HLB 값 10~20의 비이온성 계면활성제 중 하나인 것이 바람직하다.
- [0081] 상기 안료 분산체의 평균 입경 D_{50} 은 150 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0082] 또다른 양태에서, 본 발명은 전술한 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴백턴트 및 물을 포함하는 기록용 잉크를 제공한다.
- [0083] 상기 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제 중 하나인 것이 바람직하다.
- [0084] 상기 수분산성 수지는 기록 매체 상에 인쇄 후 막형성능을 나타내고, 최저 막형성 온도가 30℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 휴백턴트는 글리세린, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올 및 3-메틸-1,3-부탄디올로부터 선택되는 1 이상인 것이 바람직하다.
- [0086] 상기 기록용 잉크는 알콜 아민, 알칼리 금속 수산화물, 암모늄 수산화물, 포스포늄 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염으로부터 선택되는 1 이상의 pH 조정제를 더 포함하고, 상기 기록용 잉크의 pH가 7~11인 것이 바람직하다.
- [0087] 또다른 양태에서, 본 발명은 수분산성 착색제, 수분산성 수지, 휴백턴트 및 물을 포함하는 기록용 잉크로서,
- [0088] 상기 수분산성 착색제는 안료, 안료 분산체 및 중합체 분산 안정화제를 포함하는 안료 분산체이고,
- [0089] 상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체, 또는 상기 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체와, 스티렌/아크릴계 공중합체, 수용성 폴리우레탄 수지 및 수용성 폴리에테르 수지 중 1 이상의 혼합물이며,
- [0090] 상기 휴백턴트의 함량은 기록용 잉크 중 20~35 질량%이고, 잉크 중 상기 수분산성 수지의 고형분 함량 (A) 및 상기 수분산성 착색제 중 안료의 고형분 함량 (B)은 이의 비율(A/B)이 2~8인 관계를 만족시키는 것인 기록용 잉크를 제공한다:



화학식 (1)

[0091]

상기 식 중, R은 알킬기를 나타내고, n은 30~100의 정수이다.

[0092]

또다른 양태에서, 본 발명은 수분산성 착색제, 수분산성 수지, 휴백턴트 및 물을 포함하는 기록용 잉크로서,

[0093]

상기 수분산성 착색제는 안료 및 중합체 분산 안정화제를 포함하는 안료 분산제이고,

[0094]

상기 안료는 적어도 이의 표면에 친수성 기를 가지며, 분산제 부재 시에 수분산성 또는 수용성의 자가 분산성 안료로서 거동하고,

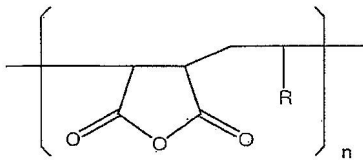
[0095]

상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체, 또는 상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체와, 스티렌/아크릴계 공중합체, 수용성 폴리우레탄 수지 및 수용성 폴리에테르 수지 중 1 이상의 혼합물이며,

[0096]

상기 휴백턴트의 함량은 기록용 잉크 중 20~35 질량%이고, 잉크 중 상기 수분산성 수지의 고형분 함량 (A) 및 상기 수분산성 착색제 중 안료의 고형분 함량 (B)은 이의 비율(A/B)이 2~8인 관계를 만족시키는 것인 기록용 잉크를 제공한다:

[0097]



화학식 (1)

[0098]

상기 식 중, R은 알킬기를 나타내고, n은 30~100의 정수이다.

[0099]

상기 수분산성 착색제와 수분산성 수지의 총 함량은 전체 기록용 잉크를 기준으로 12~40 질량%인 것이 바람직하다.

[0100]

상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체의 질량 평균 분자량은 20000 이하인 것이 바람직하다.

[0101]

상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체는 산가가 100~400 mgKOH/g이고, 산가에 해당하는 것 이상의 알칼리 양을 함유하는 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액의 용액으로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0102]

상기 안료 분산제는 음이온성 계면활성제, 및 HLB 값이 10~20인 비이온성 계면활성제 중 하나인 것이 바람직하다.

[0103]

HLB 값이 10~20인 상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 β-나프틸에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르 및 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르 중 하나인 것이 바람직하다.

[0104]

수분산성 수지는 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 아크릴계 수지 및 아크릴계 실리콘 수지 중 하나이고, 상기 수분산성 수지의 최저 막형성 온도는 30℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0105]

상기 휴백턴트는 글리세린, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올 및 3-메틸-1,3-부탄디올로부터 선택되는 1 이상인 것이 바람직하다.

[0106]

상기 기록용 잉크는 계면활성제를 포함하며, 이 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제로부터 선택된 1 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0107]

상기 기록용 잉크는 25℃에서의 점도가 5~20 mPa·s이고, 25℃에서의 표면 장력이 35 mN/m 이하인 것이 바람직하다.

[0108]

또다른 양태에서, 본 발명은 전술한 기록용 잉크를 수용하는 용기를 포함하는 잉크 카트리지를 제공한다.

[0109]

또다른 양태에서, 본 발명은 전술한 기록용 잉크에 자극을 인가하여 토출을 통해 화상을 기록하는 잉크 토출 단계를 포함하는 잉크젯 기록 방법을 제공한다.

[0110]

- [0111] 상기 자극은 열, 압력, 진동 및 광으로부터 선택되는 1 이상인 것이 바람직하다.
- [0112] 또다른 양태에서, 본 발명은 전술한 기록용 잉크에 자극을 인가하여 토출을 통해 화상을 기록하도록 배치된 잉크 토출 유닛을 포함하는 잉크젯 기록 장치를 제공한다.
- [0113] 상기 자극은 열, 압력, 진동 및 광으로부터 선택되는 1 이상인 것이 바람직하다.
- [0114] 또다른 양태에서, 기록 매체 상에 전술한 기록용 잉크로부터 형성된 화상을 포함하는 잉크 기록물을 제공한다.
- [0115] 본 발명의 안료 분산체는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하고, 상기 중합체 분산 안정화제로는 상기 구조식(1)으로 나타내는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체가 있다. 이러한 성분 조합은 장기간 보존 시 안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있으며, 따라서 상기 안료 분산체는 특히 잉크젯 기록용 잉크에 대한 착색제로서 사용할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 기록용 잉크는, 제1 실시양태에서, 본 발명의 안료 분산제, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물을 포함한다. 본 발명의 기록용 잉크는 본 발명의 상기 안료 분산체를 이용하고 있어, 인쇄 시의 헤드 막힘 없이 토출 안정성이 우수하고, 내수성 및 내광성과 같은 화상견뢰성이 우수한 화상을 얻을 수 있으며, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에 있어서도 양호한 색조의 고품질 화상을 얻을 수 있다.
- [0117] 본 발명의 잉크 카트리지는 상기 제1 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크를 수용하는 용기를 포함한다. 상기 잉크 카트리지는 잉크젯 기록 방식 중 프린터 등에 적합하게 사용할 수 있다. 상기 잉크 카트리지에 수용된 잉크를 이용하여 기록하는 경우에, 인쇄 시 헤드 막힘 없이 토출 안정성이 우수하고, 내수성, 내광성 등의 화상견뢰성이 우수한 화상을 얻을 수 있으며, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에서도 양호한 색조의 고품질 화상을 얻을 수 있다.
- [0118] 본 발명의 잉크젯 기록 장치는 제1 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하여, 상기 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 기록하는 잉크 토출 유닛을 포함한다. 상기 잉크젯 기록 장치에서, 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하고, 노즐로부터 상기 기록용 잉크를 토출시켜 화상을 기록한다. 그 결과, 인쇄 시 헤드 막힘이 없이 토출 안정성이 우수하고, 내수성, 내광성 등의 화상견뢰성이 우수한 화상을 얻을 수 있고, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에서도 양호한 색조의 고품질 화상을 얻을 수 있다.
- [0119] 본 발명의 잉크젯 기록 방법은 제1 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하여 해당 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 기록하는 잉크 토출 단계를 포함한다. 상기 잉크젯 기록 방법에서, 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하고, 노즐로부터 상기 기록용 잉크를 토출시켜 화상을 기록한다. 그 결과, 인쇄 시 헤드 막힘 없이 토출 안정성이 우수하고, 내수성, 내광성 등의 화상견뢰성이 우수한 화상을 얻을 수 있으며, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에서도 양호한 색조의 고품질 화상을 얻을 수 있다.
- [0120] 본 발명의 잉크 기록물은 기록 매체 상에 제1 실시양태의 본 발명의 상기 기록용 잉크를 이용하여 형성된 화상을 포함한다. 상기 잉크 기록물 상에는 인쇄 시 헤드 막힘 없이 토출 안정성이 우수하고, 내수성, 내광성 등의 화상견뢰성이 우수한 화상을 얻을 수 있으며, 전용 기록지뿐만 아니라 보통지에서도 양호한 색조의 고품질 화상을 형성할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 기록용 잉크는, 제2 실시양태에서, 수분산성 착색제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물을 포함하고, 여기서, 수분산성 착색제는 안료, 안료 분산제 및 중합체 분산 안정화제를 포함하는 안료 분산체이고, 상기 중합체 분산 안정화제는 전술한 화학식 (1)으로 나타내는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체, 또는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체와, 스티렌/아크릴계 공중합체, 수용성 폴리우레탄 수지 및 수용성 폴리에스테르 수지 중 1 이상의 혼합물이고, 상기 기록용 잉크의 상기 휴멕턴트의 함량은 20~35 질량%이고, 잉크 중 수분산성 수지의 고형분 함량 (A) 및 수분산성 착색제 중 안료의 고형분 함량 (b)는 이의 비율(A/B)이 2~8인 관계를 만족시킨다.
- [0122] 본 발명의 기록용 잉크는, 제3 실시양태에서, 수분산성 착색제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물을 포함하고, 여기서, 수분산성 착색제는 안료 및 중합체 분산 안정화제를 포함하는 안료 분산체이고, 상기 안료는 표면에 적어도 친수성기를 가지며 분산제 부재 시 수분산성 또는 수용성의 자가 분산성 안료로서 거동하고, 상기 중합체 분산 안정화제는 전술한 화학식 (1)으로 나타내는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체, 또는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체와, 스티렌/아크릴계 공중합체, 수용성 폴리우레탄 수지 및 수용성 폴리에스테르 수지 중 1 이상의 혼합물이며, 상기 기록용 잉크의 상기 휴멕턴트의 함량은 20~35 질량%이고, 잉크 중 수분산성 수지의 고형분 함량 (A) 및 수분산성 착색제 중 안료의 고형분 함량 (b)는 이의 비율(A/B)이 2~8인 관계를 만족시킨다.

- [0123] 제2 또는 제3 실시양태의 기록용 잉크는 보통지 상의 화질이 우수하며, 특히 잉크가 없는 공극이 없고, 화상 농도, 채도 및 화상건뢰성, 예컨대 내수성 및 내광성이 우수하며, 광택지 상의 비딩 및 건조성이 우수하고, 건조 속도 및 고속 인쇄가 탁월하고, 노즐로부터의 토출 안정성이 적절할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 잉크 카트리지는 제2 또는 제3 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크를 수용하는 용기를 포함한다. 상기 잉크 카트리지는 잉크젯 기록 방식의 프린터 등에 적합하게 사용할 수 있다. 상기 잉크 카트리지에 수용된 잉크를 이용하여 기록하는 경우, 보통지 상의 화질이 우수하며, 특히 잉크가 없는 공극이 없고, 화상 농도, 채도 및 화상건뢰성, 예컨대 내수성 및 내광성이 우수하며, 광택지 상의 비딩 및 건조성이 우수하고, 건조 속도 및 고속 인쇄가 탁월하고, 노즐로부터의 토출 안정성이 적절하며, 따라서 인쇄물과 같이 선명도가 높은 화상을 기록할 수 있다.
- [0125] 본 발명의 잉크젯 기록 장치는 제2 또는 제3 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하여 해당 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 기록하는 잉크 토출 유닛을 갖게 된다. 상기 잉크젯 기록 장치에서, 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하고, 노즐로부터 상기 기록용 잉크를 토출시켜 화상을 기록한다. 그 결과, 보통지 상의 화질이 우수하며, 특히 잉크가 없는 공극이 없고, 화상 농도, 채도 및 화상건뢰성, 예컨대 내수성 및 내광성이 우수하며, 광택지 상의 비딩 및 건조성이 우수하고, 건조 속도 및 고속 인쇄가 탁월하고, 노즐로부터의 토출 안정성이 적절하며, 따라서 인쇄물과 같이 선명도가 높은 화상을 기록할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 잉크젯 기록 방법은 제2 및 제3 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하여, 상기 기록용 잉크를 토출시켜 화상을 기록하는 잉크 토출 단계를 적어도 포함한다. 상기 잉크젯 기록 방법에서는, 본 발명의 기록용 잉크에 에너지를 인가하고, 노즐로부터 상기 기록용 잉크를 토출시켜 화상을 기록한다. 그 결과, 보통지 상의 화질이 우수하며, 특히 잉크가 없는 공극이 없고, 화상 농도, 채도 및 화상건뢰성, 예컨대 내수성 및 내광성이 우수하며, 광택지 상의 비딩 및 건조성이 우수하고, 건조 속도 및 고속 인쇄가 탁월하고, 노즐로부터의 토출 안정성이 적절하며, 따라서 인쇄물과 같이 선명도가 높은 화상을 기록할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 잉크기록물은 기록 매체 상에 제2 및 제3 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크를 이용하여 형성된 화상을 포함한다. 보통지 상의 상기 잉크 기록물은 잉크가 없는 공극이 없고, 화상 농도, 채도 및 화상건뢰성, 예컨대 내수성 및 내광성이 우수하며, 광택지 상의 비딩 및 건조성이 우수하고, 건조 속도 및 고속 인쇄가 탁월하고, 노즐로부터의 토출 안정성이 적절하며, 따라서 기록 매체 상에 인쇄물과 같이 선명도가 높은 화상을 기록할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0128] 도 1은 본 발명의 잉크 카트리지의 일례를 도시한 개략도이다.
- 도 2는 도 1의 잉크 카트리지가 및 이의 케이스의 개략도이다.
- 도 3은 잉크젯 기록 장치의 잉크 카트리지가 장전부의 커버를 개방한 상태의 사시 개략도이다.
- 도 4는 잉크젯 기록 장치의 전체 구성을 설명하는 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 잉크젯 헤드의 일례를 도시하는 개략적인 확대도이다.

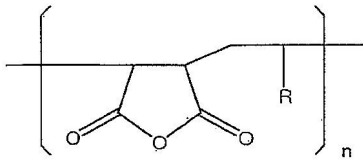
발명을 실시하기 위한 최량의 형태

안료 분산체

본 발명의 안료 분산체는 안료, 안료 분산제, 중합체 분산 안정화제 및 물을 포함하고, 또한 필요에 따라 그 밖의 성분을 포함한다.

중합체 분산 안정화제

상기 중합체 분산 안정화제로는 하기 구조식 (1)으로 나타내는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체가 있을 수 있다.



화학식 (1)

상기 구조식 (1)에서, R은 알킬기로서, 탄소 원자 수가 바람직하게는 6~25개, 더욱 바람직하게는 6~22개인 알킬기이고, 이 알킬기는 직쇄형, 분지쇄형 또는 환형의 것일 수 있으며; n은 30~100의 정수이다.

상기 구조식 (1)으로 나타내는 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체는 전형적으로 실온에서 고체이며, 물에서 거의 녹지 않을 수 있다. 상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체는 안료가 수중에서 균일하게 미분산된 안료 분산체를 안정화시키는 데 효과적이다. 상기 분산체의 안정화 효과는, 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액 중 알칼리의 양이 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체의 산가에 해당하는 알칼리의 양 이상인 조건으로 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체를 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액에 용해시키는 경우에 상당하다.

상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체를 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액에서 가열 및 교반 하에서 용이하게 용해시킬 수 있다. 상기 공중합체의 올레핀 사슬이 상대적으로 긴 경우에, 상기 공중합체는 용해하기 어렵고, 따라서 상기 용액에 불용성 물질이 남을 수 있다; 이러한 경우에, 상기 공중합체는 단지 필터 등으로 불용성 물질을 제거하는 것으로 효과적으로 사용할 수 있다.

상기 알칼리 용액 또는 알칼리 수용액 중의 염기의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속의 수산화물; 암모니아, 트리에틸아민, 모르폴린 등의 염기성 물질; 트리에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸 디에탄올아민, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, 콜린 등의 알콜 아민 등을 들 수 있다.

상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체의 산가는, 바람직하게는 100~400 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 100~350 mgKOH/g이다. 상기 산가가 100 mgKOH/g 미만인 경우, 알칼리 용액에서의 용해성이 불충분할 수 있고, 상기 산가가 400 mgKOH/g 초과인 경우, 분산체의 점도가 높아 잉크 토출이 방해받을 수 있거나, 분산 안정성이 저하할 수 있다.

상기 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체의 질량 평균 분자량은 5,000~20,000인 것이 바람직하다. 질량 평균 분자량이 5,000 미만인 경우, 안료 분산체의 분산 안정성이 저하할 수 있고, 질량 평균 분자량이 20,000 초과인 경우, 알칼리 용액에서의 용해성이 불충분할 수 있거나, 점도가 부적절하게 높아질 수 있다.

상기 중합체 분산 안정화제로서는 적절하게 합성되거나 시판되는 것이 있을 수 있다; 이의 예로는 T-YP110, T-YP111, T-YP112 및 T-YP113(세이코 PMC사 제조)를 들 수 있다.

상기 중합체 분산 안정화제의 양은 고형분 함량으로 안료 100 질량부를 기준으로, 바람직하게는 1~100 질량부, 더욱 바람직하게는 5~50 질량부이다. 상기 양이 1 질량부 미만인 경우, 분산 안정화 효과는 미미할 수 있으며, 상기 양이 100 질량부 초과인 경우에, 잉크 토출이 고점도로 인해 차단될 수 있거나, 비용이 더 높을 수 있다.

안료

상기 안료는 유기 안료 또는 무기 안료 입자를 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅한 복합 안료가 바람직하다. 상기 복합 안료는 무기 안료 입자 상에 유기 안료 또는 카본 블랙을 침적시키거나, 무기 안료 및 유기 안료 또는 카본 블랙을 기계화학적으로 혼합 및 연마하여 제조할 수 있다. 유기 안료 및 무기 안료의 접착력은, 필요에 따라, 이들 사이에 폴리실록산, 또는 알킬실란으로부터 형성된 유기실란 화합물의 층을 배치하여 증강시킬 수 있다.

상기 유기 안료의 예로는 블랙 안료로서 아닐린 블랙; 컬러 안료로서 안트라퀴논, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 디아조- 또는 모노아조 옐로우 안료, 디시아조 옐로우 안료, 피란트륨, 페틸렌, 복소고리식 옐로우, 퀴나크리돈, (티오)인디고 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료, 모노아조 옐로우 안료, 디시아조 옐로우 안료 및 복소고리식 옐로우 안료가 발색성의 면에서 특히 바람직하다.

상기 프탈로시아닌계 안료로는, 예컨대 구리 프탈로시아닌 블루 또는 그 유도체(C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4), 알루미늄 프탈로시아닌 등을 들 수 있다.

상기 퀴나크리돈 안료로는, 예컨대 C.I. 피그먼트 오렌지 48, C.I. 피그먼트 오렌지 49, C.I. 피그먼트 레드 122, C.I. 피그먼트 레드 192, C.I. 피그먼트 레드 202, C.I. 피그먼트 레드 206, C.I. 피그먼트 레드 207,

C.I. 피그먼트 레드 209, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 42 등을 들 수 있다.

상기 모노아조 옐로우 안료로는, 예컨대 C.I. 피그먼트 옐로우 74, C.I. 피그먼트 옐로우 109, C.I. 피그먼트 옐로우 128, C.I. 피그먼트 옐로우 151 등을 들 수 있다.

상기 디스아조 옐로우 안료로는, 예컨대 C.I. 피그먼트 옐로우 14, C.I. 피그먼트 옐로우 16, C.I. 피그먼트 옐로우 17 등을 들 수 있다.

상기 복소고리식 옐로우 안료로는, 예컨대 C.I. 피그먼트 옐로우 117, C.I. 피그먼트 옐로우 138 등을 들 수 있다.

그 밖의 적절한 착색 안료는 문헌[The Color Index, third edition, by Society of Dyers and Colourists, 1982]에 기재되어 있다.

상기 무기 입자의 예로는, 예컨대 이산화티탄, 실리카, 알루미늄, 산화철, 수산화철, 산화주석 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 병용하여 사용할 수 있다.

상기 유기 안료 입자의 입자 형상은, 바람직하게는 중횡비가 작은 것, 가장 바람직하게는 구형이다. 또한, 상기 무기 안료 입자의 색은 안료를 착색시키는 경우에는 투명하거나 백색인 것이 바람직하고, 흑색 착색제를 침적시키는 경우에는 흑색 무기 안료가 허용가능하다. 상기 무기 안료 입자의 일차 입경은 바람직하게는 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 5~50 nm이다.

상기 무기 안료 입자 대 색재로서 유기 안료 또는 카본 블랙의 질량비(즉, 무기 안료 입자:색재)는, 바람직하게는 3:1~1:3, 더욱 바람직하게는 3:2~1:2이다. 상기 색재의 질량비가 적은 경우, 발색능이나 착색능이 저하할 수 있고, 색재의 양이 과도하게 많은 경우, 투명성 및 색조가 나빠질 수 있다.

이러한 무기 안료 입자를 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅한 색재 입자의 예로는 실리카/카본 블랙 복합 재료, 실리카/프탈로시아닌 C.I. PB 15:3 복합 재료, 실리카/디스아조 옐로우 복합 재료, 실리카/퀴나크리돈 C.I. PR122 복합 재료(도다 공업 주식회사 제조)와 같은 복합 재료를 들 수 있다. 상기 물질의 일차 입경은 적합하게 사용하기에 충분히 작다.

여기서, 20 nm의 일차 입경을 갖는 무기 안료 입자를 등량의 유기 안료로 코팅하는 경우, 이 안료의 일차 입경은 25 nm 정도가 된다. 이것에 적당한 분산제를 이용하여 일차 입자까지 상기 안료를 분산할 수 있는 경우, 분산 입경이 25 nm인 매우 미세한 안료 분산 잉크를 생산할 수 있다. 상기 복합 안료에서, 표면의 유기 안료만이 분산에 기여할 뿐 아니라, 두께 약 2.5 nm의 박층을 통해서 중심 무기 안료의 특성도 나타나기 때문에, 유기 및 무기 안료 둘 모두를 기준으로 안료 분산제를 선택해야 한다.

본 발명에서, 발색제 안료 입자의 표면을 카르복실기, 카르보닐기, 설펜기, 히드록실기로 처리하여 친수성을 갖게 함으로써, 이의 수성 분산성을 이용할 수 있다. 상기 표면 처리 방법은 산화 처리, 아조 반응 및 플라즈마 처리와 같이 통상적인 것일 수 있다.

안료 분산제

상기 유기 안료 또는 복합 안료를 분산시키기 위한 안료 분산제로는 음이온성 계면활성제 또는 HLB 값이 10~20인 비이온성 계면활성제가 바람직하다.

상기 음이온성 계면활성제의 예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 아세트산염, 알킬벤젠 설펜산염(예컨대, NH₄, Na, Ca), 알킬디페닐에테르 디설펜산염(예컨대, NH₄, Na, Ca 등), 디알킬숙시네이트 나트륨 설펜네이트, 나프탈렌설펜산 포르말린 축합물 나트륨 염, 폴리옥시에틸렌 폴리시클릭 페닐에테르 설펜네이트 염(예컨대, NH₄, Na 등), 라우릴산 염, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 설펜산 염, 올레인산 염 등을 들 수 있다. 이들 중, 디옥틸설펜숙시네이트 Na 염 및 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르 설펜네이트 NH₄염이 특히 바람직하다.

상기 HLB 값이 10~20인 비이온성 계면활성제의 예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리시클릭 페닐에테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬아민, 폴리옥시에틸렌 알킬아미드, 아세틸렌 글리콜 등을 들 수 있다. 이들 중, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 β-나프틸에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올레이트, 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르가 특히 바람직하다.

분산제를 수성 매체에 용해시킴으로써, 유기 또는 복합 안료를 첨가한 후 충분히 습윤화시키고, 이어서 중합체 분산제를 첨가한 용액을 제조한 후, 고속 교반용 균질기, 비드밀 및 볼밀과 같은 볼-분산 혼련기(ball-dispersion kneader), 롤밀과 같은 전단-분산 혼련기(shear-dispersion kneader) 및 초음파 분산기 등과 같은 장치를 사용하는 방법에 의해 본 발명의 안료 분산체를 제조할 수 있다. 상기 혼합 및 분산 공정 후에는 생성된 분산체 중에 빈번히 조대 입자가 존재하며, 따라서 필터 또는 원심 분리기를 이용하여 지름 1 μm 이상의 조대 입자를 제거하여 생산 라인의 막힘을 방지하는 것이 전형적으로 필요하다.

상기 분산체의 양은 상기 안료 100 질량부를 기준으로 바람직하게는 1~100 질량부, 더욱 바람직하게는 10~50 질량부이다. 상기 분산체의 양이 부족한 경우, 상기 안료는 충분히 미세화되지 않으며, 상기 양이 과한 경우, 안료 상에 흡착하지 않은 과량의 분산체가 잉크 물성에 영향을 미치게 되어, 화상 블리딩 또는 내수성 및/또는 내급침성의 저하를 유발시킨다.

본 발명에 따른 안료 분산체는 장기간 보전 시 안료 분산 안정성이 우수하고, 따라서 다양한 용도의 착색제, 특히 후술하는 잉크젯 기록용 잉크의 착색제로서 적절하게 사용될 수 있다.

기록용 잉크

제1 실시양태의 기록용 잉크

제1 실시양태의 본 발명의 기록용 잉크는 본 발명의 상기 안료 분산체, 계면활성제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물, 및 필요에 따라 습윤제, pH 조정제 등과 같은 그 밖의 성분을 포함한다.

발색제 중 본 발명의 상기 안료 분산체의 평균 입경 D_{50} 은 상기 기록용 잉크 중에서 바람직하게는 150 nm 이하, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하이다. 상기 평균 입경 D_{50} 이 150 nm 이상인 경우, 토출 안정성이 상당히 저하되어 노즐 막힘 또는 잉크 토출 굴곡이 발생할 수 있다. 평균 입경 D_{50} 이 100 nm 미만인 경우, 토출 안정성이 향상될 수 있고, 또한 채도도 향상될 수 있다.

상기 안료 분산체의 양은 고형분 함량을 기준으로 기록용 잉크 중 바람직하게는 2~15 질량%, 더욱 바람직하게는 3~10 질량%이다. 상기 양이 2 질량% 이하인 경우, 잉크의 발생성 및 화상 농도가 상당히 저하될 수 있으며, 상기 양이 15 질량% 이상인 경우, 잉크 점도가 과하게 상승하여 토출성이 저감할 수 있고, 또한 생산 비용이 증가할 수 있다.

제2 및 제3 실시양태의 기록용 잉크

본 발명에 따른 제2 및 제3 실시양태의 기록용 잉크는 수분산성 착색제, 수분산성 수지, 휴멕턴트 및 물, 및 필요에 따라 그 밖의 임의의 성분, 예컨대 계면활성제, 습윤제 등을 포함한다.

상기 기록용 잉크의 제2 실시양태에서, 수분산성 착색제는 안료, 안료 분산체 및 중합체 분산 안정화제를 함유하는 안료 분산체이며; 상기 기록용 잉크의 제3 실시양태에서, 수분산성 착색제는 자가 분산 안료 및 중합체 분산 안정화제를 함유하는 안료 분산체이다.

본 발명에 따른 기록용 잉크에서, 2~8 범위의 A/B 비율은 정착능을 증가시키고, 발색성을 향상시킬 수 있으며, 여기서 A는 기록용 잉크 중 수분산성 수지의 고형분 함량이며, B는 기록용 잉크의 수분산성 착색제 중 안료의 고형분 함량이다. 정착능 및 발색성은, 예를 들어 안료의 고형분 함량의 3배 또는 4배까지 수분산성 수지의 고형분 함량이 증가함에 따라 향상될 수 있고, 대략 8배 이상에서 화상 농도를 증대시키는 효과가 중단해지는 경향이 있으며, 따라서 2~8 범위의 A/B 비율이 생산 비용 면에서 여전히 바람직하다. 수분산성 착색제 및 수분산성 수지의 총 함량은 기록용 잉크의 전체 중량을 기준으로, 바람직하게는 12~40 질량%, 더욱 바람직하게는 15~35 질량%이다. 상기 함량이 12 질량% 이하인 경우, 건조능이 표면 상에서 불량할 수 있으며, 잠재적으로 보통 지 상의 문자 화질이 낮을 수 있고, 상기 함량이 40 질량% 이상인 경우, 잉크가 노즐 면에서 쉽게 건조할 수 있으며, 잠재적으로 불량한 토출을 유발시킬 수 있다.

착색제 및 수분산성 수지의 고형분 함량은 잉크로부터 착색제 및 수분산성 수지를 배타적으로 분리하여 측정할 수 있다. 착색제로서 안료를 사용하는 경우, 수분산성 수지에 대한 착색제의 비율은 열중량 분석에 의해 중량 손실율을 평가하여 측정할 수 있다. 착색제의 분자 구조가 명확한 경우, 착색제의 고형분 함량은 NMR, 형광 X-선 분석 등으로 측정할 수 있다.

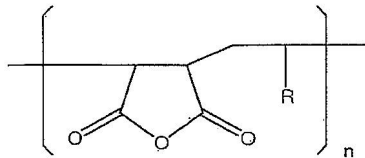
수분산성 착색제

제2 실시양태의 상기 수분산성 착색제는 안료, 안료 분산제 및 중합체 분산 안정화제를 함유하는 안료 분산체이다.

제3 실시양태의 상기 수분산성 착색제는 안료 및 중합체 분산 안정화제를 함유하는 안료 분산체이며, 여기서 상기 안료는 그 표면 상에 1 이상의 친수성 기를 가지며, 분산제 부재 하에 수분산성 및/또는 수용성인 자가 분산성 안료이다.

상기 중합체 분산 안정화제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체들, 또는 상기 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체들 중 1 이상과, 스티렌/아크릴계 공중합체, 수용성 폴리우레탄 수지 및 수용성 폴리에스테르 수지 중 1 이상의 혼합물일 수 있다.

화학식 (1)



화학식 (1)

상기 화학식 (1) 중, R은 탄소 원자 수가 바람직하게는 6~25개, 더욱 바람직하게는 6~22개인 알킬기이며, n은 30~100의 정수이다.

상기 화학식 (1)로 표시되는 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체는 적절하게 합성할 수 있거나, 시판되고 있다; 이의 예로는 T-YP112, T-YP114, T-YP115 및 T-YP116(세이코 PMC사 제조)을 들 수 있다.

상기 수용성 폴리우레탄 수지는 시판되고 있는 것일 수 있다; 이의 예로는 Takelac W-5025, Takelac W-6010, Takelac W-5661 등(미츠이 다케다 케미칼사 제조)을 들 수 있다.

수용성 폴리에스테르 수지는 시판되고 있는 것일 수 있다; 이의 예로는 Nichigo 폴리에스테르 W-0030, Nichigo 폴리에스테르 W-0005S30WO, Nichigo 폴리에스테르 WR-691(니폰 합성 화학 공업사 제조), Pesresin A-210, Pesresin A-520(다카마츠 유시 코포레이션사 제조) 등을 들 수 있다.

α -올레핀/말레산 무수물 공중합체들 중 1 이상 (A) 및 스티렌/아크릴계 공중합체, 수용성 폴리우레탄 수지 및 수용성 폴리에스테르 수지 중 1 이상 (B)을 혼합하는 경우, 혼합비(A:B)는 바람직하게는 10:90~90:10이다.

중합체 분산 안정화제의 고형분 함량은 안료의 100 질량부를 기준으로 바람직하게는 1~100 질량부, 더욱 바람직하게는 5~50 질량부이다. 상기 고형분 함량이 1 질량부 미만인 경우, 분산체를 안정화시키는 효과는 무시할 수 있는 정도이며, 100 질량부 초과인 경우, 잉크 점도가 높아져 잉크 토출성이 악화될 수 있으며, 및/또는 비용이 높아진다.

안료

안료는 유기성 또는 무기성일 수 있다. 상기 안료는 염료를 함유하여, 내후성을 유지하는 한 색조를 조절할 수 있다.

상기 무기 안료의 예로는 산화티탄, 산화철, 탄산칼슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 바륨 옐로우, 카드뮴 레드, 크롬 옐로우 및 카본 블랙을 들 수 있다; 이들 중, 카본 블랙 등이 바람직하다. 상기 카본 블랙은, 예컨대, 접촉 방법, 퍼니스 방법, 열적 방법 등의 공지의 방법에 의해서 제조된 것일 수 있다.

상기 유기 안료로는, 예컨대, 아조 안료, 다환식 안료, 염료 킬레이트, 니트로 안료, 니트로소 안료 및 아닐린 블랙을 들 수 있다. 이들 중, 아조 안료 및 다환식 안료가 바람직하다. 상기 아조 안료의 예로는, 예컨대, 아조 레이크, 불용성 아조 안료, 축합 아조 안료 및 킬레이트 아조 안료를 들 수 있다. 상기 다환식 안료로는, 예컨대, 프탈로시아닌 안료, 페릴렌 안료, 페리논 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴나크리돈 안료, 디옥사딘 안료, 인디고 안료, 디오인디고 안료, 이소인돌리논 안료 및 퀴노프탈론 안료를 들 수 있다. 상기 염료 킬레이트로는, 예컨대, 염기성 염료 킬레이트 및 산성 염료 킬레이트를 들 수 있다.

상기 착색제의 색은 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다; 예컨대 상기 색은 흑색용(achromatic) 또는 컬러용(chromatic)일 수 있다. 상기 착색제는 단독으로 사용하거나, 2 이상을 병용할 수 있다.

상기 흑색용 착색제의 예로는, 예컨대, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등의 카본 블랙

(C.I. 피그먼트 블랙 7); 산화구리, 산화철(C.I. 피그먼트 블랙 11), 산화티탄 등의 금속 산화물; 아닐린 블랙 (C.I. 피그먼트 블랙 1) 등의 유기안료를 들 수 있다.

상기 컬러용 착색제의 예로는, 예컨대, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 35, 37, 42(노란색 산화철), 53, 55, 74, 81, 83, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 408, 109, 110, 117, 120, 128, 138, 150, 151, 153, 183; C.I. 피그먼트 오렌지 5, 13, 16, 17, 36, 43, 51; C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 5, 17, 22, 23, 31, 38, 48:2, 48:2(피그먼트 레드 2B (Ca)), 48:3, 48:4, 49:1, 52:2, 53:1, 57:1(브릴리언트 카민 6B), 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 81, 83, 88, 101(콜코타르(colcothar)), 104, 105, 106, 108(카드뮴 레드), 112, 114, 122(퀴나크리돈 마젠타), 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 209, 219; C.I. 피그먼트 바이올렛(로다민 레이크), 3, 5:1, 16, 19, 23, 38; C.I. 피그먼트 블루 1, 2, 15(프탈로시아닌 블루), 15:1, 15:2, 15:3(프탈로시아닌 블루), 16, 17:1, 56, 60, 63; C.I. 피그먼트 그린 1, 4, 7, 8, 10, 17, 18, 36을 들 수 있다.

제3 실시양태의 기록용 잉크에 사용되는 자가 분산성 안료는 상기 안료 표면에 1 이상의 친수성 기가 직접 결합되거나 또다른 원자단을 통해 결합되도록 한 표면 개질된 것이다. 상기 표면 처리는 설펜기 및 카르복실기와 같은 특정 작용기를 차아할로젠산 또는 이의 염에 의해 안료 또는 습식 산화 안료의 표면에 화학적으로 결합시킴으로써 실시할 수 있다. 표면에 카르복실기가 결합된 수분산성 안료가 특히 바람직하다. 카르복실기에 의한 상기 표면 처리는 분산 안정성을 향상시키고, 고품질의 인쇄를 제공하며, 인쇄 후 기록물의 내수성을 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 잉크는 한번 건조된 후에도 우수한 재분산성을 나타낼 수 있고, 따라서, 장기간 인쇄 중지 후에도 노즐 막힘이 실질적으로 없으며, 이로써 잉크젯 헤드 노즐 주위의 잉크 수분이 증발한 후, 간단한 세척 후에 적절한 인쇄를 재현시킬 수 있다.

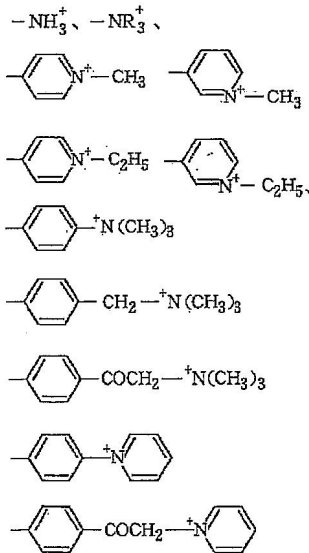
자가 분산성 안료는 잉크 중 부피 평균 입경이 0.01~0.16 μm 인 것이 바람직하다.

자가 분산성 카본 블랙은, 바람직하게는 이온성을 나타내며, 더욱 바람직하게는 음이온성 또는 양이온성 전하를 가진다.

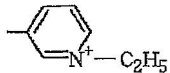
상기 음이온 친수성 기의 예로는 $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{HM}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 및 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 을 들 수 있으며, 여기서 M은 수소 원자, 알칼리 금속, 알모늄 및 유기 암모늄 중의 하나이며, R은 탄소 원자 수가 1~12개인 알킬기, 치환체에 의해 치환될 수 있는 페닐기, 및 치환체에 의해 치환될 수 있는 나프틸기를 의미한다. 이들 중, 표면에 $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$ 이 결합된 칼러 안료가 바람직하다.

친수성 기 중 알칼리 금속의 M으로는, 예를 들어 리튬, 나트륨 및 칼륨을 들 수 있다. 상기 유기 암모늄의 예로는 모노- 또는 트리-메틸 암모늄, 모노- 또는 트리-에틸 암모늄, 모노- 또는 트리-메탄올 암모늄 등을 들 수 있다. 음이온으로 하전된 칼러 안료를 제조 방법으로서, $-\text{COONa}$ 를, 예를 들어 차아염소산나트륨을 사용하여 칼러 안료를 산화 처리하거나, 설펜화시키거나, 디아조늄 염과 반응시킴으로써 칼러 안료 표면에 도입시킬 수 있다.

양이온 친수성 기로는, 바람직하게는 4급 암모늄 기, 더욱 바람직하게는 하기 나타낸 4급 암모늄 기가 있다. 이러한 기들 중 1 이상이 결합하는 카본 블랙이 본 발명의 착색제로서 바람직하다.



친수성 기가 결합하는 양이온성 자가 분산성 카본 블랙은 용도에 따라 적절하게 제조할 수 있다; 예를 들어, 하기 나타낸 N-에틸피리디기를 3-아미노-N-에틸피리디늄 브로마이드로 처리하여 카본 블랙에 결합시킬 수 있다.



친수성 기는 또다른 원자단을 통해 카본 블랙의 표면에 결합할 수 있다. 상기 또다른 원자단은 탄소 원자 수가 1~12개인 알킬기, 치환체에 의해 치환될 수 있는 페닐기, 및 치환체에 의해 치환될 수 있는 나프틸일 수 있다. 카본 블랙의 표면에 결합된 상기 친수성 기 및 또다른 원자단의 특정 예로는 $-C_2H_4COOM$ (여기서, M은 알칼리 금속 및 4급 암모늄 중 하나임), $-PhSO_3M$ (여기서, Ph는 페닐기이고, M은 알칼리 금속 및 4급 암모늄 중 하나임), $-C_5H_{10}NH_3^+$ 가 있다.

통상의 유기 안료 또는 무기 안료 입자는 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅하여 복합 안료를 제조할 수 있고, 본 발명에서 적합하게 이용할 수 있다. 상기 복합 안료의 제조 방법으로는, 예를 들어 무기 안료 입자 상의 유기 안료의 침적, 또는 유기 및 무기 안료의 기계적 혼합 및 분쇄에 의한 기계화학적 방법이 있을 수 있다. 폴리실록산 및 알킬실란으로부터 합성된 유기실란 화합물의 층은 필요한 경우 유기 안료 및 무기 안료 사이에 위치하여 이들 사이의 접착력을 증대시킬 수 있다.

유기 안료의 예로는, 블랙 안료로서는 아닐린 블랙을 들 수 있고, 컬러 안료로서는, 안트라퀴논, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 디아조, 모노아조, 피란토론, 페릴렌, 복소고리식 옐로우, 퀴나크리돈 및 (티오)인디고를 들 수 있다. 이들 중, 카본 블랙, 프탈로시아닌계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 모노아조 옐로우 안료, 디스아조 옐로우 안료 및 복소고리식 옐로우 안료가 발색성의 면에서 특히 바람직하다.

프탈로시아닌 블루의 예로는 구리 프탈로시아닌 블루 및 이의 유도체(C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4), 알루미늄 프탈로시아닌 등을 들 수 있다. 퀴나크리돈 염료의 예로는 C.I. 피그먼트 오렌지 48, C.I. 피그먼트 오렌지 49, C.I. 피그먼트 레드 122, C.I. 피그먼트 레드 192, C.I. 피그먼트 레드 202, C.I. 피그먼트 레드 206, C.I. 피그먼트 레드 207, C.I. 피그먼트 레드 209, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 42 등을 들 수 있다. 모노아조 옐로우 안료의 예로는 C.I. 피그먼트 옐로우 74, C.I. 피그먼트 옐로우 109, C.I. 피그먼트 옐로우 128, C.I. 피그먼트 옐로우 151 등을 들 수 있다. 디스아조 옐로우 안료의 예로는 C.I. 피그먼트 옐로우 14, C.I. 피그먼트 옐로우 16, C.I. 피그먼트 옐로우 17 등을 들 수 있다. 복소고리식 옐로우 안료의 예로는 C.I. 피그먼트 옐로우 117, C.I. 피그먼트 옐로우 138 등을 들 수 있다. 그 밖의 착색 안료는 문헌[The Color Index, third edition, by The Society of Dyers and Colourists, (1982)]에서 확인할 수 있다.

상기 무기 안료로는, 예컨대, 이산화티탄, 실리카, 알루미늄, 산화철, 수산화철 및 산화주석을 들 수 있고, 입자 형상은, 바람직하게는 중횡비가 적은 것, 가장 바람직하게는 구형이다. 무기 안료의 색은 컬러 착색제를 흡착시키거나 하는 경우에는 투명하거나 백색인 것이 바람직하고, 흑색 착색제를 흡착시키거나 하는 경우에는 흑

색일 수 있다. 상기 유기 안료의 1차 입경은, 바람직하게는 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 5~50 nm이다.

색재로서 상기 유기 안료 또는 카본 블랙에 대한 상기 무기 안료 입자의 질량비, 즉, 무기 안료 입자:착색제는, 바람직하게는 3:1~1:3, 더욱 바람직하게는 3:2~1:2이다. 착색제의 질량비가 상대적으로 낮은 경우, 발색능과 착색력이 불량할 수 있고, 착색제의 질량비가 상대적으로 높은 경우, 투명성이나 색조가 나빠질 수 있다.

무기 안료 입자가 유기 안료 또는 카본 블랙으로 코팅된 착색제 입자의 예로는 도다 공업 주식회사 제조의 복합 재료, 예컨대 실리카/카본 블랙 복합 재료, 실리카-프탈로시아닌 C.I. PB15:3 복합 재료, 실리카/디스아조 옐로우 복합 재료, 실리카/퀴나크리돈 C.I. PR122 복합 재료 등을 들 수 있다; 상기 생성물의 1차 입경은 이용하기에 충분히 적합하다.

1차 입경이 20 nm인 무기 안료 입자를 등량의 유기 안료로 코팅하는 경우, 상기 안료의 1차 입경은 약 25 nm가 되게 된다. 상기 안료는 적절한 분산제를 사용하여 이의 1차 입자로 분산시키는 경우, 분산 입경이 25 nm인 극도로 미세하게 안료 분산된 잉크를 제조할 수 있다. 이러한 복합 안료에서, 표면 상의 상기 유기 안료는 분산에 영향을 줄 뿐만 아니라, 2.5 nm 두께의 박층을 통해 중심 무기 안료의 특성이 나타나며, 상기 안료 분산제의 선택은 상기 유기 및 무기 안료 둘 모두를 기준으로 해야 한다.

안료 분산제

제2 실시양태의 착색제는 안료 분산제를 함유한다. 상기 안료 분산제는 음이온성 계면활성제 및 HLB 값이 10~20인 비이온성 계면활성인 것이 바람직하다.

음이온성 계면활성제의 특정 예로는 폴리옥시에틸렌알킬에테르 아세테이트, 알킬벤젠 설포산염(예컨대, NH₄, Na, Ca), 알킬디페닐에테르 디설포네이트(예컨대 NH₄, Na, Ca), 디알킬숙시네이트 나트륨 설포네이트, 나프탈렌설포산 포르말린 축합물 나트륨 염, 폴리옥시에틸렌 폴리시클릭 페닐에테르 설포네이트 염(예컨대, NH₄, Na), 라우르산 염, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 설포네이트 염, 올레인산 염을 들 수 있다. 이들 중, 디옥틸설포숙시네이트 Na 염 및 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르 설포네이트 NH₄ 염이 특히 바람직하다.

HLB 값이 10~20인 비이온성 계면활성제의 예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리시클릭 페닐에테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬아민, 폴리옥시에틸렌 알킬아미드 및 아세틸렌 글리콜을 들 수 있다. 이들 중, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 β-나프틸에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올레이트 및 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르가 특히 바람직하다.

상기 분산제의 양은 안료 100 질량부를 기준으로, 바람직하게는 1~100 질량부, 더욱 바람직하게는 10~50 질량부이다. 상기 분산제의 양이 불충분한 경우, 안료는 충분히 미세화되지 않을 수 있고, 그 양이 과도하게 높은 경우, 안료에 흡착되지 않는 과량의 분산제가 잉크 특성에 영향을 미치게 되어, 화상 블리딩 또는 내수성 및 내긋힘성을 나쁘게 하는 경향이 있다.

상기 안료 분산체는, 유기 분산제를 수성 매질에 용해시켜 용액을 제조한 후, 이에 안료를 첨가하고, 충분히 습윤화시키며, 이어서 중합체 분산제를 첨가한 후, 고속 교반용 균질기, 비드밀 및 볼밀과 같은 볼-분산 혼련기, 롤밀과 같은 전단-분산 혼련기 및 초음파 분산기 등과 같은 장치를 이용한 방법에 의해 제조할 수 있다. 혼합 및 분산 공정 후, 생성된 분산체 중에 조대 입자가 빈번히 존재하며, 따라서, 여과기 또는 원심 분리기를 사용하여 지름 1 μm 이상의 조대 입자를 제거함으로써 생산 라인의 막힘을 방지하는 것이 전형적으로 필요하다.

안료 분산체의 평균 입경 D₅₀은 기록용 잉크 중에서, 바람직하게는 150 nm 이하, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하이다. 평균 입경 D₅₀이 150 nm 이상인 경우, 토출 안정성은 현저히 악화되어, 잠재적으로 노즐 막힘 또는 잉크 토출 굴곡을 유발시킬 수 있다. 평균 입경 D₅₀이 100 nm 이하인 경우, 토출 안정성은 향상될 수 있고, 채도가 향상될 수 있다.

안료 분산체의 양은 고형분 함량을 기준으로 전체 기록용 잉크 중에 바람직하게는 2~15 질량%, 더욱 바람직하게는 3~12 질량%이다. 상기 양이 2 질량% 이하인 경우, 발색성 및 화상 농도가 상당히 감소할 수 있고, 상기 양이 15 질량% 이상인 경우, 잉크 점도가 과도하게 상승하여 토출 조건을 악화시키고, 또한 제조 비용을 증가시킨다.

제1~3 실시양태의 기록용 잉크의 일반 성분

계면활성제

계면활성제는 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제 중 하나인 것이 바람직하나, 단, 상기 계면활성제는 낮은 표면 장력 및 높은 평활능을 유도하는 것이 바람직하고, 다른 착색제 또는 휴벡턴트와 병용하여 분산 안정성을 감소시키지 않아야 한다; 특히 불소계 계면활성제가 바람직하다.

상기 불소계 계면활성제는 불소 원자가 결합되는 탄소 원자가 분자당 바람직하게는 2~16개, 더욱 바람직하게는 4~16개이다. 불소 원자가 결합되는 탄소 원자가 2개 미만인 경우, 불소 원자의 효과는 미미하며, 16개 초과인 경우, 잉크 저장 안정성이 보다 낮을 수 있다.

상기 불소계 계면활성제의 예로는 퍼플루오로알킬 설펜산 화합물, 퍼플루오로알킬 카르복실산 화합물, 퍼플루오로알킬 인산 에스테르 화합물, 퍼플루오로알킬 에틸렌옥시드 부가물, 및 퍼플루오로알킬에테르기를 측쇄에 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르 중합체 화합물을 들 수 있다. 이들 중, 퍼플루오로알킬에테르기를 측쇄에 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르 중합체 화합물이 발포 특성이 적다는 점에서 특히 바람직하다.

상기 퍼플루오로알킬 설펜산 화합물의 예로는 퍼플루오로알킬 설펜산 및 퍼플루오로알킬 설펜네이트 염을 들 수 있다; 상기 퍼플루오로알킬 카르복실산 화합물의 예로는 퍼플루오로알킬 카르복실산 및 퍼플루오로알킬 카르복실레이트 염을 들 수 있다.

상기 퍼플루오로알킬 인산 에스테르 화합물로는, 예컨대, 퍼플루오로알킬 인산 에스테르 및 퍼플루오로알킬 인산 에스테르 염을 들 수 있다.

상기 퍼플루오로알킬 에테르기를 측쇄에 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르 중합체 화합물의 예로는 퍼플루오로알킬 에테르기를 측쇄에 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르 중합체, 퍼플루오로알킬 에테르기를 측쇄에 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르 중합체의 설펜레이트 에스테르 염, 퍼플루오로알킬 에테르기를 측쇄에 갖는 폴리옥시알킬렌 에테르 중합체의 염 등을 들 수 있다.

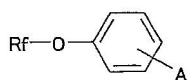
이들 불소계 계면활성제 중 염의 반대 이온으로는 Li, Na, K, NH₄, NH₃CH₂CH₂OH, NH₂(CH₂CH₂OH)₂ 및 NH(CH₂CH₂OH)₃를 들 수 있다.

상기 불소계 계면활성제는 적절하게 합성되거나 시판되는 것일 수 있다.

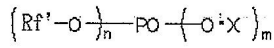
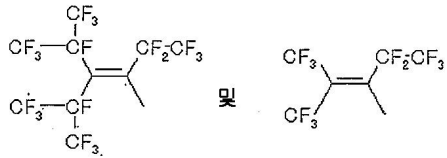
시판되는 것의 예로는 Surfion S-111, S-112, S-113, S-121, S-131, S-132, S-141, S-145(아사히 글라스사 제조), Fullard FC-93, FC-95, FC-98, FC-129, FC-135, FC-170C, FC-430, FC-431(스미토모 쓰리엡사 제조), Megafac F-470, F1405, F-474(다이니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레이티드 제조), Zonyl TBS, FSP, FSA, FSN-100, FSN, FSO-100, FSO, FS-300, UR(듀폰사 제조), FT-110, FT-250, FT-251, FT-400S, FT-150, FT-400SW(주식회사 네오스사 제조) 및 PF-151N(움노바사 제조)을 들 수 있다. 이들 중, 인쇄 품질, 특히 발색성 및 종이에 대한 균염성(均染性)의 관점에서, FT-110, FT-250, FT-251, FT-400S, FT-150, FT-400SW(주식회사 네오스사 제조) 및 PF-151N(움노바사 제조)이 특히 바람직하다.

상기 불소계 계면활성제의 특정 예로는 하기 화학식으로 나타내는 것이 있다.

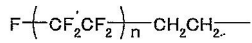
(1) 음이온성 불소계 계면활성제



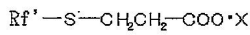
상기 식 중, Rf는 하기 화학식으로 표시되는 불소 함유 친수성 기들의 혼합물을 의미한다; A는 -SO₃X, -COOX 또는 -PO₃X(여기서, X는 반대 이온, 특히 수소 원자, Li, Na, K, NH₄, NH₃CH₂CH₂OH, NH₂(CH₂CH₂OH)₂ 또는 NH(CH₂CH₂OH)₃를 나타냄)를 나타낸다.



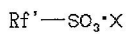
상기 식 중, Rf'은 하기 화학식으로 나타내는 불소 함유기이다; X는 실질적으로 상기와 동일하며, n은 1 또는 2의 정수이고, m은 2-n을 나타낸다.



상기 식 중, n은 3~10의 정수를 나타낸다.

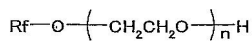


상기 식 중, Rf' 및 X는 실질적으로 상기와 동일하다.

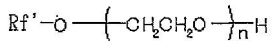


상기 식 중, Rf' 및 X는 실질적으로 상기와 동일하다.

(2) 비이온성 불소계 계면활성제

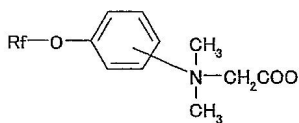


상기 식 중, Rf는 실질적으로 상기와 동일하며, n은 5~20의 정수를 나타낸다.



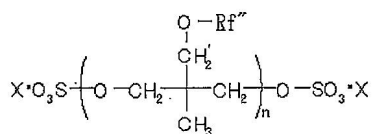
상기 식 중, Rf'은 상기와 동일하며, n은 1~40의 정수를 나타낸다.

(3) 양쪽성 불소계 계면활성제

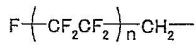


상기 식 중, Rf는 실질적으로 상기와 동일하다.

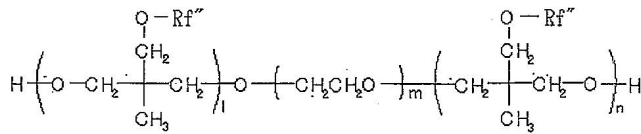
(4) 올리고머형 불소계 계면활성제



상기 식 중, Rf''은 하기 화학식으로 나타내는 불소 함유기를 나타내며, l은 0~10의 정수를 나타내고, X는 실질적으로 상기와 동일하다.



상기 식 중, n은 1~4의 정수이다.

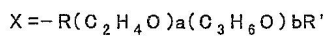
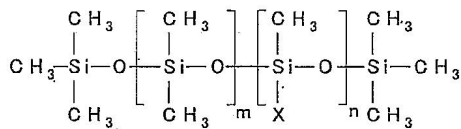


상기 식 중, Rf''은 실질적으로 상기와 정의한 바와 동일하다; l, m 및 n은 0~10의 정수를 각각 나타낸다.

상기 실리콘계 계면활성제는 목적에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 이는 높은 pH에서 분해하지 않는 것이 바람직하다; 이들의 예로는 측쇄 변성 폴리디메틸실록산, 양말단 변성 폴리디메틸실록산, 편말단 변성 폴리디메틸실록산, 측쇄 양말단 변성 폴리디메틸실록산을 들 수 있다. 변성기로는 폴리옥시에틸렌기, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌기 등이 수성 계면활성제로서 적절하다는 특성을 갖는다는 점에서 바람직하다.

상기 계면활성제는 적절하게 합성되거나 시판되는 것일 수 있다; 이의 예로는 BYK 케미 게엠베하, 신-에즈 실리콘즈 코포레이션 리미티드, 다우코닝 트레이 코포레이션 리미티드 등으로부터 입수가 가능한 것들이 있다.

상기 폴리에테르 변성 실리콘계 계면활성제는 용도에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 화합물일 수 있으며, 여기서 폴리알킬렌옥시드 단위는 디메틸폴리실록산의 Si-측쇄로 도입된다.



상기 식 중, m, n, a 및 b는 각각 정수를 의미한다; R 및 R'은 각각 알킬기 또는 알킬렌기를 의미한다.

상기 폴리에테르 변성 실리콘계 계면활성제는 시판되는 것일 수 있다; 이의 예로는 KF-618, KF-642, KF-643(신-에즈 케미칼 코포레이션 제조)을 들 수 있다.

전술한 불소계 계면활성제 및 실리콘계 계면활성제 이외에, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제를 필요에 따라 사용할 수 있다.

상기 음이온성 계면활성제의 예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 아세테이트 염, 도데실벤젠 설포네이트 염, 숙시네이트 에스테르 설포네이트 염, 라우릴산 염 및 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 설페이트의 염을 들 수 있다.

상기 비이온성 계면활성제의 예로는 아세틸렌 글리콜 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르를 들 수 있다.

전술한 아세틸렌 글리콜 계면활성제의 특정 예로는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올 및 3,5-디메틸-1-헥신-3-올을 들 수 있다. 상기 아세틸렌 글리콜 계면활성제는 시판되는 것일 수 있으며, 예를 들어 Surfynol 104, 82, 465, 485 및 TG(에어프로덕트사 제조, USA)가 있다.

전술한 양쪽성 계면활성제의 특정 예로는 라우릴 아미노프로피오네이트 염, 라우릴 디메틸베타인, 스테아릴 디메틸베타인, 라우릴 디히드록시에틸베타인, 라우릴 디메틸아민 옥시드, 미리스틸 디메틸아민 옥시드, 스테아릴 디메틸아민 옥시드, 디히드록시에틸라우릴아민 옥시드, 폴리옥시에틸렌 야자유 알킬 디메틸아민 옥시드, 디메틸 알킬(야자)베타인 및 디메틸라우릴 베타인을 들 수 있다.

이러한 계면활성제는 닛코 케미칼즈 코포레이션 리미티드, 니폰 에멀션 코포레이션 리미티드, 니폰 쇼쿠바이 코포레이션 리미티드, 도호 케미칼 인더스트리 코포레이션 리미티드, 가오 코포레이션, 아데카 코포레이션 리미티드, 라이온 코포레이션, 아오키 오일 인더스트리 코포레이션 리미티드 및 산요 케미칼 인더스트리 리미티드로부터 시판되는 생산품일 수 있다.

전술한 계면활성제는 단독으로 사용하거나 병용하여 사용할 수 있다. 계면활성제가 잉크에 거의 용해하지 않으

나, 또다른 잉크에 용이하게 용해하고, 생성된 용액이 시간에 따라 안정하게 되는 일부 경우가 존재한다.

계면활성제의 함량은, 바람직하게는 0.01~3.0 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5~2.0 질량%이다. 상기 함량이 0.01 질량% 미만인 경우, 계면활성제를 첨가한 효과가 미미할 수 있으며, 상기 함량이 3.0 질량% 초과인 경우, 기록 매체로의 침투성이 과도하게 높게 되어 화상 농도는 저하하고, 뭉치/또는 비침이 나타날 수 있다.

수분산성 수지

수분산성 수지는 축합 합성 수지, 부가 합성 수지 및 천연 중합 화합물로부터 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

상기 축합 합성 수지의 예로는 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에테르 수지 및 규소 수지를 들 수 있다. 상기 부가 합성 수지의 예로는 폴리올레핀 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리비닐 알콜 수지, 폴리비닐 에스테르 수지, 폴리아크릴산 수지 및 불포화 카르복실산 수지를 들 수 있다. 상기 천연 중합체 화합물의 예로는 셀룰로오스류, 로진류 및 천연고무를 들 수 있다.

상기 수분산성 수지는 동중중합체 또는 공중합체의 형태로 사용할 수 있으며, 단일상 형태, 코어셀 형태 또는 파워 피드 형태의 에멀션으로부터 선택할 수 있다.

수분산성 수지는 수지 그 자체가 친수성 기이고 자가 분산성인 것, 또는 수지 그 자체가 분산성이 없으나 친수성 기를 갖는 계면활성제 또는 수지에 의해 친수성이 부여된 것일 수 있다. 이들 중, 폴리에스테르 수지와 폴리우레탄 수지의 이오노머, 및 불포화 단량체의 에멀션/현탁 중합에 의해 수득한 수지 입자의 에멀션이 바람직하다. 불포화 단량체의 에멀션 중합의 경우, 수분산성 수지는, 불포화 단량체, 중합 개시제 및 계면활성제, 사슬 이동제, 킬레이트화제 및 pH 조절제가 첨가된 물에서 반응시켜 상기 수지 에멀션을 수득하기 때문에 용이하게 수득할 수 있고, 상기 수지의 구성은 용이하게 변하기 때문에 목표하는 성질이 용이하게 조성된다.

상기 불포화 단량체의 예로는 불포화 카르복실산, (메트)아크릴산계 에스테르 단량체류, (메트)아크릴산계 아미드 단량체류, 방향족 비닐 단량체류, 비닐 시아 화합물 단량체류, 비닐 단량체류, 알릴 화합물 단량체류, 올레핀 단량체류, 디엔 단량체류, 불포화 탄소를 갖는 올리고머를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상 조합하여 사용할 수 있다. 상기 단량체의 조합은 다양한 성질을 유연하게 개질하는 것이 가능하고, 예를 들어 올리고머 중합 개시제를 사용한 중합 반응 또는 그래프트 반응이 수지 특성을 개질시킬 수 있다.

상기 불포화 카르복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산 및 말레산을 들 수 있다.

상기 단일 작용성 (메트)아크릴산계 에스테르의 예로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 메타크릴옥시에틸트리메틸 암모늄 염, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 아크릴옥시에틸트리메틸 암모늄 염을 들 수 있다.

상기 다작용성 (메트)아크릴산계 에스테르로는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 2,2'-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)프로판, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올 에탄 트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 1,9-노난디올 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 2,2'-비스(4-아크릴옥시프로필옥시페닐)프로판, 2,2'-비스(4-아크릴옥시디에톡시페닐)프로판, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올 에탄 트리아크릴레이트, 테트라메틸올 메탄 트리아크릴레이트, 디트리메틸올 테트라아크릴레이트, 테트라메틸올 메탄 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레

이트를 들 수 있다.

상기 (메트)아크릴산계 아미드 단량체류의 예로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 메틸렌비스아크릴아미드 및 2-아크릴아미드-2-메틸프로판 설포네이트를 들 수 있다.

상기 방향족 비닐 단량체류의 예로는 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 4-t-부틸스티렌, 클로로스티렌, 비닐 아니솔, 비닐 나프탈렌 및 디비닐 벤젠을 들 수 있다.

상기 비닐시안 단량체류의 예로는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴을 들 수 있다.

상기 알릴 단량체류의 예로는 알릴 설포산 및 이의 염, 알릴아민, 알릴 클로라이드, 디알릴아민 및 디알릴디메틸 암모늄 염 등을 들 수 있다; 상기 올레핀 단량체류의 예로는 에틸렌 및 프로필렌을 들 수 있다; 상기 디엔 단량체류의 예로는 부타디엔 및 클로로프렌을 들 수 있다.

상기 비닐 단량체류의 예로는 아세트산비닐, 염화비닐리덴, 염화비닐, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 피롤리돈, 비닐 설포산 및 이의 염, 비닐 트리메톡시실란, 비닐 트리에톡시실란을 들 수 있다.

상기 불포화 탄소를 갖는 올리고머의 예로는 메타크릴로일기를 갖는 스티렌 올리고머, 메타크릴로일기를 갖는 스티렌-아크릴로니트릴 올리고머, 메타크릴로일기를 갖는 메틸 메타크릴레이트 올리고머, 메타크릴로일기를 갖는 디메틸실록산 올리고머 및 아크릴로일기를 갖는 폴리에스테르 올리고머를 들 수 있다.

상기 수분산성 수지에 있어서, 강알칼리성 또는 강산성 조건 하에서 분산 파괴 또는 가수 분해에 의해 분자쇄가 분열되기 쉽다. 따라서, 이의 pH는 수분산성 착색제와의 혼화성의 관점에서 바람직하게는 4~12, 바람직하게는 6~11, 더욱 바람직하게는 7~9이다.

수분산성 수지의 평균 입경 D₅₀은 분산액의 점도와 관련이 있다: 즉, 조성 및 고형분 함량이 동일할 경우, 입경이 작을수록 점도는 커진다. 이와 같이, 잉크 점도가 과도하게 높아지는 것을 방지하게 위해서, 수분산성 수지의 평균 입경 D₅₀은 50 nm 이상인 것이 바람직하다. 한편, 입경이 수십 마이크론만큼 큰 경우, 잉크젯 헤드의 노즐 오리피스보다 큰 입자 크기가 상기 사용을 방해하며, 또는 직경이 노즐 오리피스보다도 작은 큰 입자는 토출 안정성을 손상시키는 저해시키는 경향이 있다. 따라서, 평균 입경 D₅₀은, 바람직하게는 200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 150 nm 이하이다.

수분산성 수지는 지면 상에 수분산성 착색제를 정착시키는 작용을 하고, 상온에서 피막화하여 착색제의 정착 특성을 증대시키는 것이 바람직하다. 따라서, 수분산성 수지의 최저 막형성 온도(MFT)는 30℃ 이하, 더욱 바람직하게는 20℃ 이하이다.

또한, 수분산성 수지의 유리 전이 온도가 -40℃ 이하인 경우, 수지막은 끈적하게 되는 경향이 있고, 인쇄물은 점착성이 생길 수 있으며, 따라서 수분산성 수지의 유리 전이 온도는 -30℃ 이상인 것이 바람직하다.

기록용 잉크 중 수분산성 수지의 함량은 고형분 함량으로 바람직하게는 4~30 질량%, 더욱 바람직하게는 6~24 질량%이다.

휴맥턴트

본 발명에 따른 기록용 잉크는 액체 매질로서 물을 포함하고, 따라서 또한 잉크 건조 방지 및 분산 안정성 향상을 위해 휴맥턴트를 포함한다. 상기 휴맥턴트는 가용성을 향상시키고 물 증발로 인한 분사 불량을 방지하는 바람직한 효과를 제공할 수 있다.

상기 휴맥턴트는 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다; 이의 예로는 다가 알콜, 다가 알콜 알킬에테르, 다가 알콜 아릴에테르, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 아미드, 아민, 황 함유 화합물, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 조합하여 사용할 수 있다.

상기 다가 알콜의 예로는 글리세린, 디에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 3-메틸-1,3-부탄디올, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리 메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,3-부탄트리올, 페트리올 등을 들 수 있다.

상기 다가 알콜 알킬 에테르의 예로는 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 테트라에틸

렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 등을 들 수 있다. 상기 다가 알콜 아릴에테르의 예로는 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르 등을 들 수 있다.

상기 질소 함유 헤테로시클릭 화합물의 예로는 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-히드록시에틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸 이미다졸리온, ε-카프로락탐, γ-부티로락톤 등을 들 수 있다.

상기 아미드의 예로는 폼아미드, N-메틸 폼아미드, N,N-디메틸 폼아미드 등을 들 수 있다.

상기 아민의 예로는 모노에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 모노에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민 등을 들 수 있다. 상기 황 함유 화합물의 예로는 디메틸 설펑시드, 설펑란, 티오디에탄올 등을 들 수 있다.

그 밖의 휴백턴트로는 당을 함유하는 것이 바람직하다; 상기 당의 예로는 단당류, 이당류, 올리고당류(삼당류, 사당류 포함), 다당류 등을 들 수 있다. 구체적인 예로는 글루코오스, 만노스, 프룩토스, 리보스, 크실로스, 아라비노스, 갈락토스, 말토스, 셀로비오스, 락토스, 수크로스, 트레할로스, 말트트리오스 등을 들 수 있다. 상기 다당류는 본원에서 당으로서 넓게 정의되고, 이는 자연계에 널리 존재하는 물질, 예컨대 α-시클로덱스트린 및 셀룰로스를 포함한다. 상기 당의 유도체는 화학식 HOCH₂(CHOH)_nCH₂OH(여기서, n은 2~5의 정수를 나타냄)로 표시되는 당 알콜과 같은 상기 당류의 환원당; 알돈산 및 우론산과 같은 당류; 아미노산, 티오산 등을 들 수 있다. 이들 중, 당 알콜이 바람직하며, 이의 특정 예로는 말티톨 및 소르비톨을 들 수 있다.

이들 휴백턴트 중, 글리세린, 디에틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 3-메틸-1,3-부탄디올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 프로필렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 디프로필렌 글리콜 및 트리메틸올 프로판이 보존 및 토출 안정성의 면에서 특히 바람직하다.

휴백턴트에 대한 안료의 질량비는 잉크 헤드로부터의 잉크 토출 안정성에 상당한 영향을 미친다. 휴백턴트의 양이 안료의 고형분 함량에 비해 불충분한 경우, 노즐의 잉크의 메니스커스 부근에서 수분이 증발하여 토출 불량이 유발될 수 있다.

휴백턴트의 함량은 기록용 잉크에서 바람직하게는 10~50 질량%, 더욱 바람직하게는 15~35 질량%, 더욱더 바람직하게는 22.5~32.5 질량%이다. 상기 범위 내의 기록용 잉크는 이로운 건조, 저장 및 신뢰성 항목을 제공할 수 있다. 상기 함량이 10 질량% 미만인 경우, 잉크는 노즐면에서 신속히 건조하는 경향이 있어 토출 불량을 유발시킬 수 있는 반면에, 상기 함량이 50 질량% 초과인 경우, 지면 상의 건조 속도를 낮추며, 이는 또한 보통지 상의 문자 인쇄 품질을 저하시킬 수 있다.

습윤제

상기 습윤제는 20℃의 물에서 용해도가 0.2~5.0 질량%인 1 이상의 폴리올 화합물을 함유한다. 이러한 폴리올 화합물의 예로는 지방족 디올, 예컨대 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 3,3-디메틸-1,2-부탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2,4-디메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 5-헥센-1,2-디올 및 2-에틸-1,3-헥산디올을 들 수 있다. 이들 중, 2-에틸-1,3-헥산디올 및 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올이 특히 바람직하다.

그 밖의 병용할 수 있는 습윤제로는 소정의 물리적 특성을 조절할 수 있는 한 적절히 선택할 수 있다; 이의 예로는 디에틸렌글리콜 모노페닐에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐에테르, 에틸렌글리콜 모노알릴에테르, 디에틸렌 글리콜 모노페닐에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜 클로로페닐에테르와 같은 다가알콜의 알킬 및 알릴 에테르; 및 에탄올과 같은 저급 알콜을 들 수 있다.

잉크 중 상기 습윤제의 함량은 0.1~4.0 질량%인 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.1 질량% 미만인 경우, 건조 속도가 저하될 수 있고, 따라서 화상의 블리딩이 발생할 수 있고, 상기 함량이 4.0 질량% 초과인 경우, 착색제의 분산 안정성은 저하되고, 노즐 막힘이 쉽게 유발되며, 기록 매체로의 침투성이 과도하게 높아져 화상 농도가 감소하거나 비침이 발생하는 경향이 있다.

pH 조정제

pH 조정제는 기록용 잉크 상에 부작용을 주지 않는 한 적절하게 선택할 수 있고, pH를 7~11로 조절할 수 있다; 이의 예로는 알콜 아민, 알칼리 금속 수산화물, 암모늄 수산화물, 포스포늄 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염을 들 수 있다. pH가 11을 초과하는 경우, 잉크 헤드 및/또는 잉크 공급 유닛의 물질이 용해될 수 있고, 잉크의 변질 또는 누설, 잉크 토출 불량 등의 문제가 발생할 수 있다.

상기 알콜 아민로의 예로는 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올을 들 수 있다; 상기 알칼리 금속의 수화물의 예로는 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 들 수 있다.

상기 암모늄 수산화물의 예로는 수산화암모늄, 4급 암모늄 수산화물 및 4급 포스포늄 수산화물을 들 수 있다; 상기 알칼리 금속 탄산염의 예로는 탄산리튬, 탄산나트륨 및 탄산칼륨을 들 수 있다.

그 밖의 성분을 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있고, 이의 예로는 방부방지제(antiseptic/antifungal agent), 킬레이트 시약, 방청제, 산화방지제, UV-선 흡수제, 산소 흡수제 및 광 안정화제를 들 수 있다.

상기 방부방지제의 예로는 디히드로아세트산나트륨, 소르브산나트륨, 나트륨 2-피리딘티올-1-옥시드, 벤조산나트륨, 나트륨 펜타클로로페놀을 들 수 있다.

상기 킬레이트 시약의 예로는 나트륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트, 나트륨 니트릴로트리아세테이트, 나트륨 히드록시에틸 에틸렌디아민 트리아세테이트, 나트륨 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트 및 나트륨 우라밀 디아세테이트를 들 수 있다.

상기 방청제의 예로는 산성 아황산염, 티오황산나트륨, 티오디글리콜산 암모늄, 질산디이소프로필암모늄, 사질 산펜타에리트리톨, 질산디시클로헥실암모늄 및 벤조트리아졸을 들 수 있다.

상기 산화방지제의 예로는 페놀계 산화방지제(힌더드 페놀계 산화방지제 포함), 아민계 산화방지제, 황계 산화방지제 및 인계 산화방지제를 들 수 있다.

상기 페놀계 산화방지제(힌더드 페놀계 산화방지제 포함)의 예로는 부틸화 히드록시아니솔, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 스테아릴-β-(3,5-디-tert-부틸-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 3,9-비스[1,1-디메틸-2-[β-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸]-2,4,8,10-테트라익사스피로-[5,5]운데칸, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 및 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등을 들 수 있다.

상기 아민계 산화방지제의 예로는 페닐-β-나프틸아민, α-나프틸아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, 페노티아진, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,4-디메틸-6-tert-부틸-페놀, 부틸히드록시아니솔, 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴 비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-디히드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 및 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄을 들 수 있다.

상기 황계 산화방지제의 예로는 디라우릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴 티오디프로피오네이트, 라우릴 스테아릴 티오디프로피오네이트, 디미리스틸 3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴 β,β'-티오디프로피오네이트, 2-메르캅토벤조이미다졸 및 디라우릴 설파이드를 들 수 있다.

상기 인계 산화방지제의 예로는 트리페닐 포스파이트, 옥타데실 포스파이트, 트리이소데실 포스파이트, 트리라우릴 트리티오포스파이트 및 트리노닐페닐 포스파이트를 들 수 있다.

상기 UV-선 흡수제의 예로는 벤조페논계 UV-선 흡수제, 벤조트리아졸계 UV-선 흡수제, 살리실레이트계 UV-선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 UV-선 흡수제 및 니켈 착염계 UV-선 흡수제를 들 수 있다.

상기 벤조페논계 UV-선 흡수제의 예로는 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-도데실옥시벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 및 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논을 들 수 있다.

상기 벤조트리아졸계 UV-선 흡수제의 예로는 2-(2'-히드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸 및 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸을 들 수 있다.

상기 살리실레이트계 UV-선 흡수제의 예로는 페닐 살리실레이트, p-tert-부틸페닐 살리실레이트 및 p-옥틸페닐 살리실레이트를 들 수 있다.

상기 시아노아크릴레이트계 UV-선 흡수제의 예로는 에틸-2-시아노-3,3'-디페닐 아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐) 아크릴레이트 및 부틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐) 아크릴레이트를 들 수 있다.

상기 니켈 착염계 UV-선 흡수제의 예로는 니켈 비스(옥틸페닐) 설파이드, 2,2'-티오비스(4-tert-옥틸페닐)-

n-부틸아민 니켈(II), 2,2'-티오비스(4-tert-옥틸펠레이트)-2-에틸헥실아민 니켈(II) 및 2,2'-티오비스(4-tert-옥틸펠레이트) 트리에탄올아민 니켈(II)을 들 수 있다.

본 발명에 따른 기록용 잉크는 본 발명에 따른 안료, 1 이상의 실리콘계 계면활성제 또는 불소계 계면활성제, 수분산성 수지, 휴멕탄트 및 그 밖의 임의의 성분을 수성 매질에 분산 또는 용해시키고, 필요에 따라 이들을 교반하고 혼합함으로써 제조할 수 있다. 상기 분산 단계는 샌드밀, 균질기, 볼밀, 페이트 셰이커 또는 초음파 분산기를 사용하여 실시할 수 있고, 상기 교반 및 혼합 단계는 교반 날개, 자석 교반기 또는 고속 분산 장치가 구비된 통상의 교반 장치를 사용하여 실시할 수 있다.

본 발명의 기록용 잉크의 물리적 특성은 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다; 점도 및 표면 장력은 후술하는 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

상기 기록용 잉크의 점도는 25℃에서 바람직하게는 20 mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 15 mPa·s 이하이다. 점도가 20 mPa·s 이상인 경우, 헤드 배열에 따라 토출 안정성을 유지하기 어려울 수 있다.

본 발명의 기록용의 표면 장력은 25℃에서 바람직하게는 35 mN/m 이하, 더욱 바람직하게는 30 mN/m 이하이다. 표면 장력이 35 mN/m 이상인 경우, 기록 매질 상에 잉크 평탄화를 발생시키기 어려울 수 있으며, 건조 시간이 길어질 수 있다.

본 발명의 기록용 잉크의 색은 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 옐로우, 마젠타, 시안 또는 블랙일 수 있다. 상기 색들 중 2 이상을 조합한 잉크 셋을 사용하여 기록함으로써 다색 화상을 형성할 수 있고; 모든 색의 잉크 셋을 사용하여 기록함으로써 풀컬러 화상을 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 기록용 잉크를, 다양한 잉크젯 헤드, 예를 들어 잉크 유로 내의 잉크를 가압하는 압력 발생 수단으로서 압전 소자를 이용하여 잉크 유로의 벽면을 형성하는 진동판을 변형시켜 잉크 유로 내의 부피를 변화시킴으로써 잉크 방울을 토출시키는 소위 압전형 잉크젯 헤드(특개평 02-51734호 공보 참조); 혹은, 발열 저항체를 이용하여 잉크 유로 내의 잉크를 가열함으로써 기포를 발생시키는 소위 서멀형 잉크젯 헤드(특개소 61-59911호 공보 참조); 잉크 유로의 벽면을 형성하는 진동판과 전극을 대향 배치하여, 진동판과 전극과의 사이에 발생시키는 정전력에 의해서 잉크 유로 내의 부피를 변화시켜 잉크를 토출시키는 정전형 잉크젯 헤드(특개평 06-71882호 공보 참조)가 구비된 실질적으로 임의의 프린터에 적절하게 적용할 수 있다.

본 발명에 따른 기록용 잉크는 만년필, 볼펜, 매직펜 및 사인펜과 같은 다양한 물품에 사용할 수 있고, 특히 잉크젯 기록에 의한 화상 형성 장치, 예컨대 프린터, 더욱 구체적으로는 인쇄 중, 전 또는 후에 50~200℃에서 종이 또는 잉크를 가열하여 잉크 정착을 촉진하는 기능하는 보유하는 프린터에 잉크젯 기록용 잉크로서 적용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 기록용 잉크는 본 발명에 따른 잉크 카트리지, 잉크 기록물, 잉크젯 기록 장치 및 잉크젯 기록 방법에 적절히 사용할 수 있다.

잉크 카트리지

본 발명의 잉크 카트리지는 각각 본 발명의 기록용 잉크를 수용하는 용기를 포함하고, 필요에 따라 그 밖의 임의의 부재를 가진다.

상기 용기는 비한정적으로 목적에 따라 형상, 구조, 크기 및 재질을 적절하게 선택할 수 있다; 이의 바람직한 예로는 알루미늄 라미네이트 필름 또는 수지 필름으로 형성된 잉크백(ink bag)이 있다.

상기 잉크 카트리지는 도 1 및 2를 참조하여 설명하게 된다. 도 1은 본 발명의 잉크 카트리지의 일례이며, 도 2는 케이스 또는 외장 내에 팩킹된 잉크 카트리지를 도시한다.

도 1에서와 같이, 잉크는 잉크젯(242)에서 잉크 카트리지(200)의 잉크백(241)으로 유입된 후, 잉크백(241)은 탈기 처리되고, 잉크젯(242)은 용착에 의해 실링된다. 사용 시, 잉크는 고무 부재의 잉크 출구(243)를 피어싱하여 상기 장치에 공급된다.

상기 잉크백(241)은 전형적으로 투기성이 없는 알루미늄 라미네이트 필름과 같은 포장 부재에 의해 형성된다. 도 2에서 도시되는 바와 같이, 잉크백(241)은 플라스틱 카트리지 케이스(244)에 수용되고, 다양한 잉크젯 기록 장치에 탈착가능하게 장착되는 것이 전형적이다.

본 발명의 잉크 카트리지는 본 발명의 상기 기록용 잉크를 수용하여, 각종 잉크젯 기록 장치에 탈착가능하게 장착하여 사용하고, 특히 바람직하게는 후술하는 본 발명의 잉크젯 기록 장치에 탈착가능하게 장착하여 사용한다.

잉크젯 기록 장치 및 잉크젯 기록 방법

본 발명의 잉크젯 기록 장치는 1 이상의 잉크 토출 유닛 및 그 밖의 임의의 유닛, 예컨대 자극 발생 유닛 및 제어 유닛을 가진다.

본 발명의 잉크젯 기록 방법은 1 이상의 잉크 토출 단계 및 그 밖의 임의의 단계, 예컨대 자극 발생 단계 및 제어 단계를 포함한다. 본 발명의 잉크젯 기록 방법은 본 발명의 잉크젯 기록 장치에 의해 적절하게 실시할 수 있다; 상기 잉크 토출 단계는 잉크 토출 유닛에 의해 적절하게 실시할 수 있다.

잉크 토출 단계 및 잉크 토출 유닛

상기 잉크 토출 단계는 기록용 잉크에 자극을 인가하여 본 발명의 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 형성하는 단계이다.

상기 잉크 토출 유닛은 기록용 잉크에 자극을 인가하여 본 발명의 기록용 잉크를 토출시킴으로써 화상을 형성시키는 유닛이다. 상기 잉크 토출 유닛은 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다; 이의 예로는 다양한 잉크젯 인쇄용 노즐을 들 수 있다.

상기 자극은 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다; 이의 예로는 열, 압력, 진동 및 광을 들 수 있다. 이들은 단독으로 적용하거나 2 이상을 병용하여 적용할 수 있다. 이들 중, 열 및 압력이 바람직하다.

자극 발생 유닛의 예로는 가열 장치, 가압 장치, 압전 소자, 진동 발생 장치, 초음파 발전기 및 라이트, 더욱 구체적으로는 압전 소자와 같은 압전 작동기, 발열 저항체와 같은 전기 열변환 소자를 이용한 액체의 막비등에 의한 상변화를 이용하는 서멀 작동기, 온도 변화에 의한 금속상 변화를 이용하는 형상 기억 합금 작동기 및 정전력을 이용하는 정전 작동기를 들 수 있다.

상기 기록용 잉크의 토출 방법은 자극에 따라 적절히 선택할 수 있다; 상기 자극이 '열'에 의해 유도되는 경우, 기록 헤드 내 기록용 잉크에 서멀 헤드를 사용하여 기록 신호에 상응하는 열 에너지를 부여하여, 그 열 에너지에 의해 기록용 잉크에 기포를 발생시키고, 기록용 잉크를 상기 기포의 압력에 의해 기록 헤드의 노즐 구멍으로부터 액체 방울로서 토출분사시킴으로써 상기 방법을 실시할 수 있다. 자극이 '압력'에 의해 유도되는 경우, 기록 헤드 내 잉크 유로의 압력실이라 일컬어지는 위치에 결합된 압전 소자에 전압을 인가하여, 압전 소자를 휘게 하고 압력실 내 부피를 감소시킴으로써 기록 헤드의 노즐 구멍으로부터 기록용 잉크를 액적으로서 토출시키는 것으로 상기 방법을 실시할 수 있다.

토출되는 기록용 잉크의 액적 크기는 3~40 pL, 토출 방울의 속도는 5~20 m/s, 구동 주파수는 1 kHz 이상, 해상도는 300 dpi 이상인 것이 바람직하다.

제어 유닛은 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다; 이의 예로는 시퀀스 및 컴퓨터와 같은 장치를 들 수 있다.

본 발명의 잉크젯 기록 장치에 의해 본 발명의 잉크젯 기록 방법을 실시하는 실시양태는 도면을 참조하여 기술하게 된다. 도 3에서 도시하는 잉크젯 기록 장치는 본체(101), 상기 본체(101)에 장착된 급지 트레이(102), 화상이 기록된 용지를 적재하기 위한 배지 트레이(103) 및 잉크 카트리지 장전부(104)를 가진다. 조작키 및 표시기 등의 조작부(105)가 잉크 카트리지 장전부(104)에 배치되어 있다. 잉크 카트리지 장전부(104)는 잉크 카트리지(201)를 탈착하기 위한 개폐가능한 정면 커버(115)를 가진다.

도 4 및 5에서 도시한 바와 같이, 좌우의 측판(도시하지 않음)에 가로로 걸쳐 놓은 가이드 부재인 가이드 로드(131)와 스테이(132)로 캐리지(133)가 주요 스캔 방향으로 자유롭게 이동되도록 유지되며, 도 5의 화살 방향으로 주요 스캔 모터(도시하지 않음)에 의해 이동 및 스캐닝된다.

캐리지(133)에는 옐로우(Y), 시안(C), 마젠타(M) 및 블랙(B)의 각 색의 기록용 잉크젯 잉크 방울을 토출하는 4개의 헤드로 이루어지는 기록 헤드(134)를 복수의 잉크 토출구가 주요 스캔 방향과 교차하는 방향으로 배열하면서 잉크 방울 토출 방향이 아래쪽으로 향하도록 장착하고 있다.

기록 헤드(134)의 잉크젯 기록 헤드는 압전 소자와 같은 압전 작동기, 발열 저항체와 같은 전기 열변환 소자를 이용하여 액체의 막비등에 의한 상변화를 이용하는 서멀 작동기, 온도 변화에 의한 금속상 변화를 이용하는 형상 기억 합금 작동기, 및 정전력을 이용하는 정전 작동기를 기록용 잉크를 토출하기 위한 에너지 발생 유닛으로서 구비하는 것일 수 있다.

상기 캐리지(133)는 각 색의 잉크를 공급하기 위한 상기 각 색에 대한 서브탱크(135)를 가진다. 본 발명의 기록

용 잉크는 잉크 카트리지 장전부(105)에 장착된 본 발명의 잉크 카트리지(201)로부터 기록용 잉크용 공급 튜브(도시하지 않음)를 통해 상기 서브탱크(135)로 공급된다.

한편, 급지 트레이(102)의 용지 적재부(141) 상에 적재된 용지(142)를 급지하기 위한 급지부는 용지 적재부(141)로부터 용지를 1장씩 분리급송하는 반월형 롤러 또는 급지 롤러(143), 및 마찰계수가 큰 재질로 이루어지고 급지 롤러(143)에 대향하는 분리 패드(144)를 포함하며, 이 분리 패드(144)는 급지 롤러(143) 측면으로 압박되어 있다.

이 급지부에서 급지된 용지를 기록 헤드(134)의 하부로 공급하기 위한 공급부에는, 용지(142)를 정전흡착하여 공급하기 위한 공급 벨트(151), 급지부에서 가이드(145)를 통해 이송되는 용지(142)를 공급 벨트(151)와의 사이에서 끼워 공급하기 위한 카운터 롤러(152), 거의 수직 방향으로 이송되는 용지를 거의 90° 방향전환시켜 공급 벨트(151) 상에서 공급하기 위한 공급 가이드(153), 및 압박 부재(154)에 의해 공급 벨트(151) 측면으로 압박된 선단 가압 롤러(156)가 구비되어 있다. 또한, 공급 벨트(151) 표면을 대전시키기 위한 대전 수단인 대전 롤러(156)가 구비되어 있다.

공급 벨트(151)는 무단형 벨트(endless belt)이며, 공급롤러(157)와 장력롤러(158)와의 사이에 위치하고, 벨트 공급 방향으로 회전할 수 있다. 이 공급 벨트(151)는, 예컨대, 저항 제어를 하고 있지 않은 두께 40 μm 정도의 수지재, 예컨대, 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체로 형성된 용지 흡착면인 표층과, 이 표층과 동재질로써 카본에 의해 저항 제어 처리한 이면층(중간저항층, 어스층(earth layer))을 갖고 있다. 공급 벨트(151)의 이면에는, 기록 헤드(134)에 의한 인쇄 영역에 대응하는 가이드 부재(161)가 배치되어 있다. 또, 기록 헤드(134)로 기록된 용지(142)를 배지하기 위한 종이 배출부로서, 공급 벨트(151)로부터 용지(142)를 분리하기 위한 분리조(separation nail)(171)와, 배지롤러(172) 및 반월형 배지롤러(173)가 구비되고 있다. 배지롤러(172)의 아래쪽으로 배지트레이(103)가 배치되어 있다.

본체(101)의 배면부에는, 양면 급지 유닛(181)이 착탈가능하게 장착되어 있다. 양면 급지 유닛(181)은, 공급 벨트(151)의 역회전 방향으로 복귀되는 용지(142)를 받아들이고, 상기 용지(142)를 반전시키며, 제차 카운터 롤러(152)와 공급 벨트(151)와의 사이에 급지한다. 양면 급지 유닛(181)의 상면에는 수동 급지부(182)가 설치된다.

이 잉크젯 기록 장치에 있어서는, 급지부에서 용지(142)가 1장씩 분리급지되고, 대략 수직 상측으로 급지된 용지(142)는 가이드(145)에 의해 안내되며, 공급 벨트(151)와 카운터롤러(152)와의 사이에 끼워져 공급된다. 또한, 상기 용지의 선단은 공급가이드(153)에 의해 안내되고 선단 가압 반월형 롤러(155)에서 공급 벨트(151) 상에 압박되며, 대략 90° 로 공급방향이 전환된다.

이 때, 대전롤러(156)에 의해서 공급 벨트(157)가 대전되어 있고, 용지(142)는 정전흡착되어 공급된다. 캐리지(133)를 이동시키면서 화상 신호에 따라서 기록 헤드(134)를 구동함으로써 정지하고 있는 용지(142)에 잉크 방울을 토출하여 한 행을 기록하고, 용지(142)를 소정량 공급한 후, 다음 행을 기록한다. 기록 종료 신호 또는 용지(142)의 후단이 기록 영역에 도달하였다는 신호를 받는 것에 의해, 기록 작동을 종료하고, 용지(142)를 배지트레이(103)에 배지한다.

서브탱크(135) 내의 기록용 잉크의 소진 근접점이 감지되는 경우, 잉크 카트리지(201)로부터 소정량의 기록용 잉크가 서브탱크(135)에 공급된다.

이 잉크젯 기록 장치에는, 본 발명의 잉크 카트리지(201) 중 기록용 잉크를 다 쓴 경우, 잉크 카트리지의 케이스를 분해하여 내부의 잉크 백만을 교환할 수 있다. 잉크 카트리지(201)가 수직 배치로 전면 장전되는 구성인 경우에도, 안정되게 기록용 잉크를 공급할 수 있다. 따라서, 장치 본체(101)의 상측이 막혀 설치되어 있는 경우, 예컨대, 랙(rack) 내에 수용되거나, 혹은 본체(101)의 상면에 물건이 설치되어 있는 경우에도, 잉크 카트리지(201)의 교환을 용이하게 행할 수 있다.

여기서, 본 발명은 캐리지가 스캔하는 직렬형(셔틀형(shuttle type))에 관해서 기술하며, 본 발명의 기록용 잉크는 또한 라인형 헤드를 갖춘 라인형 잉크젯 기록 장치에도 마찬가지로 상기 기록용 잉크를 적용할 수 있다.

본 발명의 잉크젯 기록 장치 및 잉크젯 기록 방법은 잉크젯 기록 방식에 의한 각종 기록에 적용할 수 있어, 예컨대, 잉크젯 기록용 프린터, 팩시밀리 장치, 복사 장치, 프린터/팩시밀리/복사기 복합기 등에 적용할 수 있다.

잉크 기록물

본 발명의 잉크 기록물은 본 발명의 잉크젯 기록 장치 및 본 발명의 잉크젯 기록 방법에 따라 잉크젯 기록 장치에 의해 기록되는 것이다. 본 발명의 잉크 기록물은 기록 매체 상에 본 발명의 상기 기록용 잉크를 이용하여 형

성된 화상을 갖게 된다.

상기 기록 매체는 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다; 이의 예로는 보통지, 광택지, 특수지, 천, 필름, OHP 시트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 2종 이상을 병용할 수 있다.

상기 잉크 기록물은 고화질로서 블리딩이 없고, 시간 경과 안정성이 우수하며, 따라서, 각종 화상 및/또는 문자가 있는 다양한 인쇄물, 문헌 또는 서류에 적하게 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0129] 본 발명은 실시예를 참조하여 설명하게 되며, 본 발명이 이에 전혀 한정되지 않음을 이해해야 한다. 하기 설명에서, 모든 부(part) 및 백분율은 달리 명시하지 않는 한 '질량'을 기준으로 한다.

[0130] 제조예 A-1

[0131] 중합체 분산 안정화제 용액 A-1의 제조

[0132] 하기 기술한 성분의 혼합물을 가열 하에 기계적 교반기로 혼합하여 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(I)를 용해시킨 후, 미량의 불용물을 평균 공극 크기가 5 μm인 필터로 여과함으로써 중합체 분산 안정화제 용액 A-1을 제조하였다.

[0133] α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(I)^{*(1)} 10.0 질량부

[0134] 1 N의 KOH 수용액^{*(2)} 68.62 질량부

[0135] 탈이온수 21.38 질량부

[0136] (1) 세이코 PMC사 제조의 T-YP110, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 12~14개, 산가 385 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 9000.

[0137] (2) 산가를 기준으로 알칼리 1.0배의 양.

[0138] 제조예 A-2

[0139] 중합체 분산 안정화제 용액 B의 제조

[0140] 하기 기술한 성분의 혼합물을 가열 하에 기계적 교반기로 혼합하여 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(II)를 용해시킨 후, 미량의 불용물을 평균 공극 크기가 5 μm인 필터로 여과함으로써 중합체 분산 안정화제 용액 B를 제조하였다.

[0141] α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(II)^{*(1)} 10.0 질량부

[0142] 1 N의 NaOH 수용액^{*(2)} 28.08 질량부

[0143] 탈이온수 61.92 질량부

[0144] (1) 세이코 PMC사 제조의 T-YP111, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 16~18개, 산가 221 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 11000.

[0145] (2) 산가를 기준으로 알칼리 1.0배의 양.

[0146] 제조예 A-3

[0147] 중합체 분산 안정화제 용액 C의 제조

[0148] 하기 기술한 성분의 혼합물을 가열 하에 기계적 교반기로 혼합하여 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(III)를 용해시킨 후, 미량의 불용물을 평균 공극 크기가 5 μm인 필터로 여과함으로써 중합체 분산 안정화제 용액 C를 제조하였다.

[0149]	α -올레핀/말레산 무수물 공중합체(III) ^{*(1)}	10.0 질량부
[0150]	1 N의 LiOH 수용액 ^{*(2)}	17.34 질량부
[0151]	탈이온수	72.66 질량부
[0152]	(1) 세이코 PMC사 제조의 T-YP112, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 20~24개, 산가 190 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 10000.	
[0153]	(2) 산가를 기준으로 알칼리 1.2배의 양.	
[0154]	<u>제조예 A-4</u>	
[0155]	<u>중합체 분산 안정화제 용액 D의 제조</u>	
[0156]	하기 기술한 성분의 혼합물을 가열 하에 기계적 교반기로 혼합하여 α -올레핀/말레산 무수물 공중합체(IV)를 용해시킨 후, 미량의 불용물을 평균 공극 크기가 5 μ m인 필터로 여과함으로써 중합체 분산 안정화제 용액 D를 제조하였다.	
[0157]	α -올레핀/말레산 무수물 공중합체(IV) ^{*(1)}	10.0 질량부
[0158]	1 N의 암모늄 수용액 ^{*(2)}	25.15 질량부
[0159]	탈이온수	64.85 질량부
[0160]	(1) 세이코 PMC사 제조의 T-YP113, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 16~18개, 산가 310 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 11400.	
[0161]	(2) 산가를 기준으로 알칼리 1.5배의 양.	
[0162]	<u>실시예 A-1</u>	
[0163]	<u>안료 분산체 I의 제조</u>	
[0164]	모노아조 옐로우 안료 ^{*(1)}	20.0 질량부
[0165]	폴리옥시에틸렌 β -나프틸에테르(RT-100) ^{*(2)}	6.6 질량부
[0166]	탈이온수	73.4 질량부
[0167]	(1) C.I, 피그먼트 옐로우 74, 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.	
[0168]	(2) 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 18.5, 다케모토 유지 주식회사 제조.	
[0169]	우선, 상기 기술한 비이온성 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 4 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 A-1를 20.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 I를 제조하였다. 상기 안료 분산체 I의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 49 nm였다.	
[0170]	<u>실시예 A-2</u>	
[0171]	<u>안료 분산체 II의 제조</u>	
[0172]	퀴나크리돈 안료(C.I. 피그먼트 레드 122) ^{*(1)}	20.0 질량부
[0173]	폴리옥시에틸렌 라우릴에테르(DKS NL-450) ^{*(2)}	6.6 질량부
[0174]	탈이온수	73.4 질량부
[0175]	(1) 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.	

- [0176] (2) 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 18.3, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0177] 우선, 상기 기술한 비이온성 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 B를 20.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 II를 제조하였다. 상기 안료 분산체 II의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 81 nm였다.
- [0178] 실시예 A-3
- [0179] 안료 분산체 III의 제조
- [0180] 트팔로시아닌 안료^{*(1)} 20.0 질량부
- [0181] 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르^{*(2)} 6.6 질량부
- [0182] 탈이온수 73.4 질량부
- [0183] (1) C.I. 피그먼트 블루 15:3, 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.
- [0184] (2) Noigen EA-197, 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 17.5, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0185] 우선, 상기 기술한 비이온성 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 C를 20.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 III를 제조하였다. 상기 안료 분산체 III의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 83 nm였다.
- [0186] 실시예 A-4
- [0187] 안료 분산체 IV의 제조
- [0188] 실리카/디아조 옐로우 착체 안료^{*(1)} 24 질량부
- [0189] 나트륨 디옥틸설포숙시네이트(Newcol 291M)^{*(2)} 8 질량부
- [0190] 탈이온수 68 질량부
- [0191] (1) 무기/유기 비율: 1/1, 1차 입경: 17 nm, 도다 공업 주식회사 제조.
- [0192] (2) 음이온성 계면활성제, 니폰 뉴카자이 주식회사 제조.
- [0193] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 C를 20.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 IV를 제조하였다. 상기 안료 분산체 IV의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 39 nm였다.
- [0194] 실시예 A-5
- [0195] 안료 분산체 V의 제조
- [0196] 실리카/퀴나크리돈 PR122 착체 안료^{*(1)} 28 질량부
- [0197] 음이온성 계면활성제 High Tehnol NF-17^{*(2)} 9.2 질량부
- [0198] 탈이온수 62.8 질량부

- [0199] (1) 무기/유기 비율: 1/1, 1차 입경: 16 nm, 도다 공업 주식회사 제조.
- [0200] (2) 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르 암모늄 설포네이트, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0201] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 B를 21.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 V를 제조하였다. 상기 안료 분산체 V의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 75 nm였다.
- [0202] 실시예 A-6
- [0203] 안료 분산체 IV의 제조
- [0204] 실리카/프탈로시아닌 PB15:3 착체 안료^{*(1)} 24 질량부
- [0205] 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르(DKS NL-180)^{*(2)} 8 질량부
- [0206] 탈이온수 68 질량부
- [0207] (1) 무기/유기 비율: 1/1, 1차 입경: 16 nm, 도다 공업 주식회사 제조.
- [0208] (2) 비이온성 계면활성제, HBL 수치: 16.2, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0209] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 C를 20.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 IV를 제조하였다. 상기 안료 분산체 IV의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 78 nm였다.
- [0210] 실시예 A-7
- [0211] 안료 분산체 VII의 제조
- [0212] 실리카/디스아조 옐로우 착체 안료^{*(1)} 24 질량부
- [0213] 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르(DKS NL-450)^{*(2)} 8 질량부
- [0214] 중합체 분산체 안정화제 용액 C 20 질량부
- [0215] 탈이온수 68 질량부
- [0216] (1) 무기/유기 비율: 1/1, 1차 입경: 17 nm, 도다 공업 주식회사 제조.
- [0217] (2) 비이온성 계면활성제, HBL 수치: 18.3, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0218] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액 및 중합체 분산체 안정화제 용액 C를 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 1.5 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 안료 분산체 VII를 제조하였다. 상기 안료 분산체 VII의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 39 nm였다.
- [0219] 실시예 A-8
- [0220] 안료 분산체 VIII의 제조
- [0221] 실리카/프탈로시아닌 PB15:3 착체 안료^{*(1)} 24 질량부

- [0222] 폴리옥시에틸렌 폴리시클릭 페닐에테르^{*(2)} 8 질량부
- [0223] 탈이온수 68 질량부
- [0224] (1) 무기/유기 비율: 1/1, 1차 입경: 16 nm, 도다 공업 주식회사 제조.
- [0225] (2) 비이온성 계면활성제, Newcol 780, HBL 수치: 18.9, 니폰 뉴카자이 주식회사 제조
- [0226] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다. 상기 1차 안료 분산체에 상기 기술한 중합체 분산 안정화제 용액 B를 20.0 부의 양으로 첨가하고 이 혼합물을 충분히 교반하여 안료 분산체 VIII를 제조하였다. 상기 안료 분산체 VIII의 평균 입경 D₅₀은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 125 nm였다.
- [0227] 비교예 A-1
- [0228] 안료 분산체 IX의 제조
- [0229] 중합체 분산체 안정화제 용액 C를 첨가하지 않는다는 것을 제외하고 안료 분산체 III 제조를 위한 실시예 A-3와 동일한 방법으로 안료 분산체 IX를 제조하였다. 상기 안료 분산체 IX의 평균 입경 D₅₀은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 81 nm였다.
- [0230] 비교예 A-2
- [0231] 안료 분산체 X의 제조
- [0232] 중합체 분산체 안정화제 용액 C를 하기 기술한 스티렌/말레산 공중합체 용액 E로 변경하는 것을 제외하고 안료 분산체 III 제조를 위한 실시예 A-3와 동일한 방법으로 안료 분산체 IX를 제조하였다. 상기 안료 분산체 X의 평균 입경 D₅₀은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 85 nm였다.
- [0233] 스티렌/말레산 공중합체 용액 E:
- [0234] Polymaron 351S, 산가: 560 mgKOH/g, 평균 분자량: 100000~110000, 고형분 함량: 10.2%, 아라카와 화학 공업 주식회사 제조.
- [0235] 실시예 A-9
- [0236] 기록용 잉크의 제조
- [0237] 안료 분산체 I 36 질량부
- [0238] Boncoat 4001(아크릴계 수성 에멀션)^{*(1)} 6 질량부
- [0239] 글리세린 10 질량부
- [0240] 트리에틸렌 글리콜 25 질량부
- [0241] 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 4 질량부
- [0242] Polyfox PF-151N(활성 성분: 50%)^{*(2)} 2 질량부
- [0243] Proxel LV(방부방지제)^{*(3)} 0.2 질량부
- [0244] 트리에탄올아민 0.1 질량부
- [0245] 탈이온수 16.7 질량부
- [0246] (1) 고형분 함유량: 50%, MFT: 5℃, 평균 입경: 100 nm, 다이니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레이티드 제조.
- [0247] (2) 올리고머형 비이온성 불소계 계면활성제, 움노바사 제조.

- [0248] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.
- [0249] 상기 Boncoat 4001, 글리세린, 트리에틸렌 글리콜, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, Polyfox PF-151N, Proxel LV 및 트리에탄올아민을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 I와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-9의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0250] 실시예 10
- [0251] 기록용 잉크의 제작
- [0252] 안료 분산체 II 42 질량부
- [0253] Hydran HW-940(고형분 함량)^{*(1)} 7 질량부
- [0254] 글리세린 6 질량부
- [0255] 3-메틸-1,3-부탄디올 19 질량부
- [0256] 2-에틸-1,3-헥산디올 2 질량부
- [0257] Zoneal FS-300(활성 성분: 40%)^{*(2)} 2.5 질량부
- [0258] Proxel LV(방부방지제)^{*(3)} 0.2 질량부
- [0259] 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올 0.1 질량부
- [0260] 탈이온수 18.2 질량부
- [0261] (1) 폴리에스테르/우레탄계 수성 이오노머, MFT: 0℃, 평균 입경: 20 nm, 다이니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레이티드 제조.
- [0262] (2) 폴리옥시에틸렌 퍼플루오르알킬에테르, 듀폰사 제조.
- [0263] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.
- [0264] 상기 Hydran HW-940, 글리세린, 3-메틸-1,3-부탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, Zoneal FS-300, Proxel LV 및 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 II와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-10의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0265] 실시예 A-11
- [0266] 기록용 잉크의 제작
- [0267] 안료 분산체 III 36 질량부
- [0268] Acrit WEM-321U(고형분 함량: 38%)^{*(1)} 7.9 질량부
- [0269] 글리세린 7.5 질량부
- [0270] 1,3-부탄디올 22.5 질량부
- [0271] 2-에틸-1,3-헥산디올 4.0 질량부
- [0272] Polyfox PF-156A(활성 성분: 30%)^{*(2)} 3.3 질량부
- [0273] Proxel LV(방부방지제)^{*(3)} 0.2 질량부
- [0274] 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올 0.1 질량부
- [0275] 탈이온수 18.5 질량부
- [0276] (1) 아크릴/우레탄계 수성 에멀션, MFT: 10℃, 평균 입경: 100 nm, 타이세이 화공 주식회사 제조.

- [0277] (2) 음이온성 불소계 계면활성제, 움노바사 제조.
- [0278] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.
- [0279] 상기 Acrit WEM-321U, 글리세린, 1,3-부탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, Polyfox PF-156A, Proxel LV 및 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 III와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm 인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-11의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0280] 실시예 A-12
- [0281] 기록용 잉크의 제작
- [0282] 안료 분산체 IV 35 질량부
- [0283] Boncoat 4001(아크릴계 수성 에멀션)^{*(1)} 7.0 질량부
- [0284] 글리세린 7.5 질량부
- [0285] 디에틸렌 글리콜 22.5 질량부
- [0286] 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 4.0 질량부
- [0287] Polyfox PF-151N(활성 성분: 50%)^{*(2)} 2.0 질량부
- [0288] Proxel LV(방부방지제)^{*(3)} 0.2 질량부
- [0289] 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올 0.1 질량부
- [0290] 탈이온수 21.7 질량부
- [0291] (1) 고형분 함량: 50%, MFT: 5°C, 평균 입경: 100 nm, 다이니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레이티드 제조.
- [0292] (2) 울리고머형 비이온성 불소계 계면활성제, 움노바사 제조.
- [0293] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.
- [0294] 상기 Boncoat 4001, 글리세린, 디에틸렌 글리콜, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, Polyfox PF-151N, Proxel LV 및 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 IV와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm 인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-12의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0295] 실시예 A-13
- [0296] 기록용 잉크의 제작
- [0297] 안료 분산체 V 38.9 질량부
- [0298] Hydran HW-940(고형분 함량: 50%)^{*(1)} 9.0 질량부
- [0299] 글리세린 6.0 질량부
- [0300] 3-메틸-1,3-부탄디올 19 질량부
- [0301] 2-에틸-1,3-헥산디올 2.0 질량부
- [0302] Zoneal FS-300(활성 성분: 40%)^{*(2)} 2.5 질량부
- [0303] Proxel LV(방부방지제)^{*(3)} 0.2 질량부
- [0304] 트리에탄올아민 0.1 질량부
- [0305] 탈이온수 18.2 질량부
- [0306] (1) 폴리에스테르/우레탄계 수성 이오노머, MFT: 0°C, 평균 입경: 20 nm, 다이니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레

이티드 제조.

[0307] (2) 폴리옥시에틸렌 퍼플루오르알킬에테르, 듀폰사 제조.

[0308] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.

[0309] 상기 Hydran HW-940, 글리세린, 3-메틸-1,3-부탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, Zoneal FS-300, Proxel LV 및 트리에탄올아민을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 V와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-13의 기록용 잉크를 제조하였다.

[0310] 실시예 A-14

[0311] 기록용 잉크의 제작

[0312] 안료 분산체 VI 35 질량부

[0313] Acrit WEM-321U(고형분 함량: 38%)*⁽¹⁾ 7 질량부

[0314] 글리세린 7.5 질량부

[0315] 1,3-부탄디올 22.5 질량부

[0316] 2-에틸-1,3-헥산디올 4 질량부

[0317] Polyfox PF-156A(활성 성분: 30%)*⁽²⁾ 3.3 질량부

[0318] Proxel LV(방부방지제)*⁽³⁾ 0.2 질량부

[0319] 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올 0.1 질량부

[0320] 탈이온수 20.4 질량부

[0321] (1) 아크릴/우레탄계 수성 에멀션, MFT: 10℃, 평균 입경: 100 nm, 타이세이 화공 주식회사 제조.

[0322] (2) 음이온성 불소계 계면활성제, 움노바사 제조.

[0323] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.

[0324] 상기 Acrit WEM-321U, 글리세린, 1,3-부탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, Polyfox PF-156A, Proxel LV 및 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 VI와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-14의 기록용 잉크를 제조하였다.

[0325] 실시예 A-15

[0326] 기록용 잉크의 제작

[0327] 안료 분산체 VII 35 질량부

[0328] Boncoat 4001(아크릴계 수성 에멀션)*⁽¹⁾ 7.0 질량부

[0329] 글리세린 7.5 질량부

[0330] 3-메틸-1,3-부탄디올 22.5 질량부

[0331] 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 4.0 질량부

[0332] Polyfox PF-151N(활성 성분: 50%)*⁽²⁾ 2 질량부

[0333] Proxel LV(방부방지제)*⁽³⁾ 0.2 질량부

[0334] 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올 0.1 질량부

[0335] 탈이온수 21.7 질량부

- [0336] (1) 고품분 함량: 50%, MFT: 5°C, 평균 입경: 100 nm, 다니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레이티드 제조.
- [0337] (2) 올리고머형 비이온성 불소계 계면활성제, 움노바사 제조.
- [0338] (3) 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.
- [0339] 상기 Boncoat 4001, 글리세린, 3-메틸-1,3-부탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, Polyfox PF-151N, Proxel LV 및 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올을 탈이온수에 용해시켜 비히클을 제조하고, 이를 안료 분산체 VII와 혼합시켜 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 실시예 A-15의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0340] 실시예 A-16
- [0341] 기록용 잉크의 제조
- [0342] 안료 분산체 VI을 안료 분산체 VIII로 변경하는 것을 제외하고는 실시예 A-14와 동일한 방법으로 실시예 A-16의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0343] 비교예 A-3
- [0344] Softanol EP-5035(폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 분지쇄형 알킬에테르, 활성 성분: 100%, 니폰 쇼쿠바이 주식회사 제조)를 Polyfox PF-156A 대신 사용하여 상기 두 활성 성분이 등량이며서 첨가량 및 첨가 탈이온수를 조절한다는 것을 제외하고는 실시예 A-14와 동일한 방법으로 비교예 A-3의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0345] 비교예 A-4
- [0346] Boncoat 4001을 사용하지 않는다는 것을 제외하고는 실시예 A-9와 동일한 방법으로 비교예 A-4의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0347] 비교예 A-5
- [0348] 기록용 잉크의 제조
- [0349] Zoneal FS-300을 사용하지 않는다는 것을 제외하고는 실시예 A-10과 동일한 방법으로 비교예 A-5의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0350] 비교예 A-6
- [0351] 기록용 잉크의 제조
- [0352] 안료 분산체 III를 비교예 1의 안료 분산체 IX로 변경하는 것을 제외하고는 실시예 A-11과 동일한 방법으로 비교예 A-6의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0353] 비교예 A-7
- [0354] 기록용 잉크의 제조
- [0355] 안료 분산체 III를 비교예 2의 안료 분산체 X로 변경하는 것을 제외하고는 실시예 A-11과 동일한 방법으로 비교예 A-7의 기록용 잉크를 제조하였다.
- [0356] 비교예 A-8
- [0357] 기록용 잉크의 제조
- [0358] 잉크 조성
- [0359] C.I. Acid Red 52(수용성 염료) 3 질량부
- [0360] 글리세린 5 질량부
- [0361] 디에틸렌 글리콜 15 질량부
- [0362] 2-에틸-1,3-헥산디올 2 질량부
- [0363] 폴리옥시에틸렌(n= 18) 라우릴 에테르^{*(1)} 1 질량부

- [0364] 디히드로아세트산나트륨 0.2 질량부
- [0365] 탈이온수 8 질량부
- [0366] (1) 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 16.2, 다이이치 공업제약 주식회사 제조.
- [0367] 전술한 성분들의 조성물을 교반하여 용액을 제조한 후, 상기 용액의 pH를 수산화리튬 수용액 10 질량%를 사용하여 대략 10으로 조정하여 조대 잉크를 제조하고, 이를 이어서 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 비교예 A-8의 염료 함유 잉크를 제조하였다.
- [0368] 실시예 A-9~A-16 및 비교예 A-3~A-8의 생성된 기록용 잉크와 관련한 잉크 특성을 하기와 같이 평가하였다; 또한, 도 1 및 2에서 도시한 바와 같은 카트리지에 상기 기록용 잉크를 충전시킨 후 잉크젯 프린터(IPSIO G707, 주식회사 리코 제조)를 이용하여 상기 기록용 잉크의 토출 성능 및 화상을 평가하였다. 상기 결과를 표 1에 도시하였다.
- [0369] 안정성의 평가(변화율)
- [0370] 상기 기록용 잉크의 안정성을 건조 조건에서 1 주일 동안 50℃에서 저장한 후 평균 입경 D₅₀의 변화를 기준으로 평가하였다. 상기 변화율을 하기 수식으로부터 산출하였다; 평균 입경 D₅₀을 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 이용하여 측정하였다.
- [0371]
$$\text{변화율} = \frac{\text{저장 후 } D_{50}}{\text{저장 전 } D_{50}} \times 100$$
- [0372] 기록용 잉크의 표면 장력은 표면 장력 측정계(CBVP-Z, 교와 계면 과학 주식회사 제조)를 사용하여 25℃의 백금 판 상에서 측정된 정적 표면 장력이다.
- [0373] pH 측정
- [0374] ISFET pH Meter KS701(신덴젠 공업 주식회사 제조)을 이용하여 23℃에서 pH를 측정하였다.
- [0375] 토출 안정성의 평가
- [0376] 각 잉크의 토출 안정성은, 잉크를 잉크 카트리지에 충전시키고, 인쇄 중 캐핑 또는 클리닝 없는 예정된 시간 후 인쇄하는 조건에서 허용가능한 휴지 시간과 관련하여 평가하였다; 이어서, 토출 방향 굴곡이 없거나 질량 유량에 대한 변화가 없는 휴지 기간을 측정하였다. 잉크가 충전된 잉크 카트리지를 잉크젯 프린터(IPSIO G707, 주식회사 리코 제조)에 장착하였다; 토출 안정성을 하기 기준에 따라 평가하였다.
- [0377] 평가 기준
- [0378] A: 600 초 이상
- [0379] B: 60 초 이상 600 초 미만
- [0380] C: 60 초 미만
- [0381] 채도 및 색 농도의 평가
- [0382] 카트리지에 충전된 각 기록용 잉크를 전술한 바와 동일한 방법으로 잉크젯 프린터(IPSIO G707, 주식회사 리코 제조)에 충전하고, 원패스로 민인쇄(solid image)하였다. 인쇄 시험용으로 보통지를 사용하였다. 인쇄 건조 후, 반사 분광 농도계(X-Rite사 제조)를 사용하여 명도를 측정하였다. 표준 채도(일본 색 2판, 옐로우: 91.34, 마젠타: 74.55, 시안: 62.82)에 대한 생성된 채도의 비율을 계산하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. X-Rite 농도계에 의한 측정에 따라, 각 색 농도에 대한 하기 기준을 만족하지 못하는 잉크는 C로 판정하였다. 각 색에 대한 평가 기준: 옐로우: 0.7 이상, 마젠타: 0.9 이상, 시안: 0.9 이상.
- [0383] 인쇄 시험용 용지
- [0384] 보통지: My Paper SA(주식회사 NBS 리코 제조), XEROX 4024(후지 제록스 오피스 서플라이사 제조), PB 용지(캐논사 제조)
- [0385] 평가 기준
- [0386] A: 0.8 이상

- [0387] B: 0.7 이상 및 0.8 미만
- [0388] C: 0.7 미만
- [0389] 내굽힘성 평가
- [0390] 채도 측정과 동일한 방법으로 광택지를 상에 생성한 화상 샘플의 각 인쇄 부분을 클럭 미터 CM-1(도요 세이키 세이사쿠-조 주식회사 제조)을 이용하여 백면포에 의해 하중 900 g으로 5회 왕복 마찰시켰다. 이어서, 각각의 샘플을 외관상으로 관찰하고, 하기 기준에 따라 평가하였다.
- [0391] 인쇄 시험용 용지
- [0392] 광택지: PM 사진 인쇄지(광택)(세이코 엡손사 제조), 전문가용 사진 용지 PR(캐논사 제조)
- [0393] 평가 기준
- [0394] A: 화상 주위에 탈락 또는 흐림이 거의 없음
- [0395] B: 화상 주위에 탈락이 적고, 일부 흐림이 있음
- [0396] C: 화상 주위에 탈락 및 흐림이 현저함
- [0397] 내수성 평가
- [0398] 채도 측정과 같은 방법으로 형성한 보통지 상의 화상 샘플의 각 인쇄 부분에 물방울을 적하한 후, 인쇄물 상태를 외관상으로 관찰하고, 하기 기준에 따라 평가하였다.
- [0399] 평가 기준
- [0400] A: 실질적으로 변하지 않음
- [0401] B: 물방울이 적하된 인쇄부 주변에 자국이 남음
- [0402] C: 물방울이 적하된 인쇄부 주변에 블리딩이 나타남
- [0403] 내광성 평가
- [0404] 채도 측정과 같은 방법으로 형성된 화상 샘플을, Atlas Weatherometer Ci35AW를 사용하여 70℃ 및 50% RH, 및 블랙 패널 온도 89℃ 하에서 옥외 일광과 유사한 크세논 조사 0.35 W/m²(340 nm)으로 조사하였다. 조사 전후의 발생한 퇴색/변색을 하기 기술한 기준에 따라 평가하였다.
- [0405] 평가 기준
- [0406] A: 실질적으로 변하지 않음
- [0407] B: 변화가 있으나 허용가능함
- [0408] C: 현저한 퇴색/변색

표 1

[0409]	잉크 특성			프린터 및 화상				
	안정성 (변화율)	표면 장력 (mN/m)	pH	토출 안정성	채도 농도	내굽힘성	내수성	내광성
실시예 A-9	115%	25.4	8.5	A	A	A	A	A
실시예 A-10	109%	25.1	8.1	A	A	A	A	A
실시예 A-11	112%	25.5	8.3	A	A	A	A	A
실시예 A-12	120%	25.6	8.9	A	A	A	A	A
실시예 A-13	114%	25.3	8.2	A	A	A	A	A
실시예 A-14	122%	25.7	8.4	A	A	A	A	A
실시예 A-15	123%	25.4	8.2	A	A	A	A	A
실시예 A-16	109%	25.6	8.3	A	A	A	A	A
비교예 A-3	111%	36.5	8.5	A	C	A	A	A

비교예 A-4	112%	25.2	8.6	A	B	C	B	A
비교예 A-5	114%	46.0	8.8	A	C	B	A	A
비교예 A-6	330%	25.7	9.2	C	B	A	A	A
비교예 A-7	215%	25.6	9.0	C	B	A	A	A
비교예 A-8	-	39.0	10.0	A	A	A	C	C

[0410] 표 1의 결과로서 본 발명의 안료 분산체를 함유하는 실시예 A-9~A-16의 기록용 잉크는 비교예 A-3~A-8에 비해 저장 안정성이 월등하고, 상기 기록용 잉크의 기록물은 염료 잉크와 유사한 선명함을 나타내며, 월등한 내수성 및 우수한 내광성을 갖는 동시에 높은 신뢰성을 제공한다는 것을 확인하였다.

[0411] 제조예 B-1

[0412] 수용성 중합체 용액 B-1의 제조

[0413] α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(I)^{*(1)} 10.0 질량부

[0414] 1 N LiOH 수용액^{*(2)} 17.34 질량부

[0415] 탈이온수 72.66 질량부

[0416] (1) 상기 화학식 (1)으로 나타냄, 세이코 PMC사 제조의 T-YP112, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 20~24개, 산가: 190 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 10000.

[0417] (2) 산가를 기준으로 알칼리 1.2배의 양.

[0418] 상기 기술한 성분의 혼합물을 가열 하에 기계적 교반기로 혼합하여 상기 기술한 화학식 (1)으로 나타내는 α-올레핀/말레산 무수물 공중합체(I)를 용해시킨 후, 미량의 불용물을 평균 공극 크기가 5 μm인 필터로 여과함으로써 수용성 중합체 용액 B-1을 제조하였다.

[0419] 제조예 B-2

[0420] 표면 처리된 블랙 안료 분산체의 제조

[0421] 카본 블랙(CTAB 비표면적: 150 m²/g, DBP 흡수 수치: 100 ml/100 g)을 2.5 N 황산나트륨 용액 3000 ml에 90 g의 양으로 첨가한 후, 상기 혼합물을 60℃에서 300 rpm으로 교반하여 10 시간 동안 반응시킴으로써 상기 카본 블랙을 산화시켰다. 상기 반응 액체를 여과시키고, 분리된 카본 블랙을 황산나트륨 용액을 이용하여 중화시킨 후, 초여과(extracorporeal ultrafiltration) 처리하였다. 생성된 카본 블랙을 물로 세척하고, 건조시키며, 순수에 고형분 함량 30%로 분산시켰다.

[0422] 이어서, 수용성 중합체 수용액 B(상기 화학식 (1)으로 나타냄, 세이코 PMC사 제조의 T-YP115, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 16~18개, 산가: 221 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 11000, 반대 이온: 암모늄 이온, 활성 성분: 23%) 6.52 질량부를 전술한 카본 블랙 분산체 100 질량부에 첨가하여 블랙 안료 분산체를 제조하였다. 상기 블랙 안료 분산체의 평균 입경 D₅₀은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 106 nm였다.

[0423] 제조예 B-3

[0424] 안료 분산체 III의 제조

[0425] 모노아조 옐로우 안료^{*(1)} 30.0 질량부

[0426] 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르^{*(2)} 10.0 질량부

[0427] 탈이온수 60.0 질량부

[0428] (1) C.I. 피그먼트 옐로우 74, 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.

[0429] (2) Noigen EA-177, 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 15.7, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.

[0430] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill

습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 4 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다.

[0431] 이어서, 수용성 중합체 수용액 중 수용성 폴리우레탄(Takelack W-5661, 미츠이 다케다 케미칼사 제조, 활성 성분: 35.2%) 2.13 질량부 및 수용성 중합체 수용액 C(상기 화학식 (1)으로 나타냄, 세이코 PMC사 제조의 T-YP114, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 12~14개, 산가: 385 mgKOH/g, 분자량: 9000, 반대 이온: 암모늄 이온, 활성 성분: 25.6%) 2.93 질량부를 1차 안료 분산체에 첨가하고, 상기 혼합물을 충분히 교반하여 옐로우 안료 계면활성제 분산체를 제조하였다. 상기 안료 계면활성제 분산체의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 49 nm였다.

[0432] 제조예 B-4

[0433] 마젠타 안료 계면활성제 분산체의 제조

[0434] 퀴나크리돈 안료(C.I. 피그먼트 레드 122)^{*(1)} 30.0 질량부

[0435] 폴리옥시에틸렌 β -나프틸에테르(RT-100)^{*(2)} 10.0 질량부

[0436] 탈이온수 60.0 질량부

[0437] (1) 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.

[0438] (2) 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 18.5, 다케모토 유지 주식회사 제조.

[0439] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mi11 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다.

[0440] 이어서, 수용성 스티렌/아크릴계 공중합체(세이코 PMC사 제조의 JC-05, 활성 성분: 21%) 3.57 질량부 및 수용성 중합체 수용액 D(상기 화학식 (1)으로 나타냄, 세이코 PMC사 제조의 T-YP116, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 16~18개, 산가: 280~310 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 11400, 반대 이온: 암모늄 이온, 활성 성분: 25.3%) 2.97 질량부를 1차 안료 분산체에 첨가하고, 상기 혼합물을 충분히 교반하여 마젠타 안료 계면활성제 분산체를 제조하였다. 상기 안료 계면활성제 분산체의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 81 nm였다.

[0441] 제조예 B-5

[0442] 시안 안료 계면활성제 분산체 A의 제조

[0443] 프탈로시아닌 안료^{*(1)} 30.0 질량부

[0444] 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르(DKS NK-450)^{*(2)} 10.0 질량부

[0445] 탈이온수 60.0 질량부

[0446] (1) C.I. 피그먼트 블루 15:3, 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.

[0447] (2) 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 18.3, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.

[0448] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mi11 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다.

[0449] 이어서, 수용성 중합체 수용액 중 수용성 폴리에스테르(니폰 합성 화학 공업사 제조의 Nichigo Polyester W-0030, 활성 성분: 29.9%) 2.51 질량부 및 수용성 중합체 수용액 B(상기 화학식 (1)으로 나타냄, 세이코 PMC사 제조의 T-YP115, 올레핀 사슬의 탄소 원자 수: 16~18개, 산가: 221 mgKOH/g, 질량 평균 분자량: 11000, 반대 이온: 암모늄 이온, 활성 성분: 23%) 3.26 질량부를 1차 안료 분산체에 첨가하고, 상기 혼합물을 충분히 교반하여 마젠타 안료 계면활성제 분산체를 제조하였다. 상기 안료 계면활성제 분산체의 평균 입경 D_{50} 은 UPA-EX150(마

이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 75 nm였다.

- [0450] 제조예 B-6
- [0451] 시안 안료 계면활성제 분산체 B의 제조
- [0452] 프탈로시아닌 안료^{*(1)} 30.0 질량부
- [0453] 폴리옥시에틸렌 스티렌페닐에테르^{*(2)} 10.0 질량부
- [0454] 탈이온수 60.0 질량부
- [0455] (1) C.I. 피그먼트 블루 15:3, 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.
- [0456] (2) Noigen EA-177, 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 15.7, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0457] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 1차 안료 분산체를 제조하였다.
- [0458] 이어서, 제조예 B-1의 수용성 중합체 수용액 B-1 15.0 질량부를 1차 안료 분산체에 첨가하고, 상기 혼합물을 충분히 교반하여 시안 안료 계면활성제 분산체 B를 제조하였다. 상기 안료 계면활성제 분산체의 평균 입경 D₅₀은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 83 nm였다.
- [0459] 제조예 B-7
- [0460] 시안 안료 계면활성제 분산체 C의 제조
- [0461] 프탈로시아닌 안료^{*(1)} 30.0 질량부
- [0462] 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르(DKS NL-450)^{*(2)} 10.0 질량부
- [0463] 탈이온수 60.0 질량부
- [0464] (1) C.I. 피그먼트 블루 15:3, 다이이치세이카 칼러 앤 케미칼 공업사 제조.
- [0465] (2) 비이온성 계면활성제, HLB 수치: 18.3, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조.
- [0466] 우선, 상기 기술한 계면활성제를 탈이온수에 용해시켜 용액을 제조한 후, 그 용액을 혼합하여 상기 기술한 안료를 충분히 습윤화시킨다. 이어서, 상기 혼합물을 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드가 충전된 KDLA 모델 Dyno-Mill 습식 분산기(WAB 머신네리사 제조)를 사용하여 2 시간 동안 2000 rpm으로 분산시켜 시안 안료 계면활성제 분산체 C를 제조하였다. 상기 안료 계면활성제 분산체의 평균 입경 D₅₀은 UPA-EX150(마이크로 트랙사 제조)을 사용하여 측정하여 75 nm였다.
- [0467] 실시예 B-1~B-11 및 비교예 B-1~B-6
- [0468] 기록용 잉크의 제조
- [0469] 잉크는 하기 방법으로 제조하였다. 휴백턴트, 습윤제, 계면활성제 및 물을 표 2, 3 및 4에 기재한 양 및 성분으로 혼합하고, 1 시간 동안 교반하여 균일한 혼합물을 형성하였다. 각각의 혼합물에 수지 분산체를 첨가하고, 1 시간 동안 교반한 후, 안료 분산체, 방부방지제 및 소포제를 첨가하고, 추가 1 시간 동안 혼합하였다. 이어서, 생성된 각각의 분산체를 평균 공극 크기가 0.8 μm인 셀룰로스 아세테이트 멤브레인 필터를 통해 가압 여과시켜 조대 입자 및 불순물을 제거함으로써 평가용 기록용 잉크를 제조하였다.

표 2

성분	실시예					
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
안료 분산체						
표면 처리된 블랙 안료	28.41	21.3				

옐로우 안료 계면활성제			20.86	13.91		
마젠타 안료 계면활성제						28.57
시안 안료 계면활성제 A						
시안 안료 계면활성제 B					11.5	
시안 안료 계면활성제 C						
수지 분산체						
아크릴 실리콘 에멀션	40	45	45	60	40	40
아크릴 에멀션					17.02	
폴리우레탄 에멀션						
폴리에스테르 에멀션						
휴멕턴트						
3-메틸-1,3-부탄디올	18.92	16.8				
트리에틸렌 글리콜			8			6
1,3-부탄디올			13	15.6	19.5	12
N-메틸-2-피롤리돈						
글리세린	6.31	8.4	7	5.2	6.5	6
습윤제						
옥탄디올	2	2	2	2		1
1,2-헥산디올					2	1
계면활성제						
Polyfox PF-151N			2		1	
Zoneal FS-300	2.5	2.5		2.5	1.5	2.5
Softanol EP-5035						
방미방부제						
Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
소포제						
실리콘 소포제 KM-72F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
순수	백런스	백런스	백런스	백런스	백런스	백런스
합계(질량%)	100	100	100	100	100	100

표 3

[0471]

성분	실시예				
	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11
안료 분산체					
표면 처리된 블랙 안료					
옐로우 안료 계면활성제					
마젠타 안료 계면활성제	21.43				
시안 안료 계면활성제 A				21	
시안 안료 계면활성제 B		22.99	15.33		19.16
시안 안료 계면활성제 C					
수지 분산체					
아크릴 실리콘 에멀션	30	40	40		31.25
아크릴 에멀션				45	
폴리우레탄 에멀션	24		16		
폴리에스테르 에멀션		6.67			
휴멕턴트					
3-메틸-1,3-부탄디올				18.92	
트리에틸렌 글리콜					
1,3-부탄디올	15.3	18.92	18		20.4
N-메틸-2-피롤리돈				1.31	
글리세린	5.1	6.31	6	5	6.8
습윤제					
옥탄디올	1	2	2		2
1,2-헥산디올	1			2	
계면활성제					
Polyfox PF-151N				2	

Zoneal FS-300	2		2.5		2.5
Softanol EP-5035		1			
방미방부제					
Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
소포제					
실리콘 소포제 KM-72F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
순수	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스
합계(질량%)	100	100	100	100	100

표 4

[0472]

성분	비교예					
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
안료 분산체						
표면 처리된 블랙 안료	21.3					21.3
옐로우 안료 계면활성제		20.86				
마젠타 안료 계면활성제				28.57		
시안 안료 계면활성제 A						
시안 안료 계면활성제 B					22.99	
시안 안료 계면활성제 C			20.0			
수지 분산체						
아크릴 실리콘 에멀션		5				
아크릴 에멀션	3.19			8.51		
폴리우레탄 에멀션						3
폴리에스테르 에멀션			40			
휴멕탄트						
3-메틸-1,3-부탄디올		10		20		20
트리에틸렌 글리콜	20	15	10			
1,3-부탄디올					21	
N-메틸-2-피롤리돈						
글리세린	10	15	5	10	7	4
습윤제						
옥탄디올		2	2			
1,2-헥산디올	1				3	2
계면활성제						
Polyfox PF-151N		2	2		2	
Zoneal FS-300						2.5
Softanol EP-5035	2					
방미방부제						
Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
소포제						
실리콘 소포제 KM-72F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
순수	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스	밸런스
합계(질량%)	100	100	100	100	100	100

[0473]

표 2~4의 성분은 하기 물질을 나타낸다.

[0474]

아크릴 실리콘 에멀션: 고형분 함량: 40%, 평균 입경: 130 nm, MFT: 0℃ 이하, 도요 잉크 제조 주식회사 제조.

[0475]

아크릴 에멀션: John Clear 7600, 고형분 함량: 47%, 평균 입경: 90 nm, MFT: 10℃ 이하, 존슨 폴리머사 제조.

[0476]

폴리우레탄 에멀션: Hydran HW-930, 고형분 함량: 50%, 평균 입경: 200 nm 이하, MFT: 0℃ 이하, DIC사 제조.

[0477]

폴리에스테르 에멀션: Pesresin A-520, 고형분 함량: 30%, 평균 입경: 100 nm 이하, MFT: 30℃ 이하, 다카마츠 유지사 제조.

[0478]

폴리폭스 PF-151N: 올리고머형 비이온성 불소계 계면활성제, 활성 성분: 50%, 옴노바사 제조.

- [0479] Zoneal FS-300: 폴리옥시에틸렌 퍼플루오로알킬에테르, 활성 성분: 40%, 듀폰사 제조.
- [0480] Softanol EP-5035: 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 분지쇄형 알킬에테르, 활성 성분 100%, 니폰 쇼쿠바이사 제조.
- [0481] Proxel GXL: 주성분: 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 방미제, 활성 성분: 20%, 디프로필렌 글리콜 함유, 아베시아사 제조.
- [0482] KM-72F: 자기유화형 실리콘 소포제, 활성 성분: 100%, 신-에츠 화학사 제조.
- [0483] 비교예 B-1~B-6 및 비교예 B-1~B-6의 기록용 잉크를 하기 기술하는 평가 방법에 따라 평가하였다. 그 결과는 표 5 및 6에 나타내었다.
- [0484] 수지량 대 안료
- [0485] 잉크 중 안료의 고흡분 함량에 대한 수지 분산제 양의 비율은 하기 수식에 의해 산출하였다:
- [0486] $\text{비율} = \text{수지의 고흡분 함량} / \text{안료의 고흡분 함량}$.
- [0487] 잉크의 고흡분 함량
- [0488] 잉크 중 안료 및 수지의 총 함량(에멀션 + 수용성 수지)을 수득하였다.
- [0489] 잉크 점도의 측정
- [0490] 잉크 점도를 점도계(RL-500, 도키 산교자 제조)를 이용하여 25℃에서 측정하였다.
- [0491] 잉크의 표면 장력 측정
- [0492] 잉크의 표면 장력을 자동 표면 장력 측정계(CBVP-Z, 교와 계면 과학 주식회사 제조)를 이용하여 25℃에서 측정하였다.
- [0493] 인쇄 평가의 준비
- [0494] 잉크젯 프린터(IPSIO G707, 주식회사 리코 제조)를 온도 23℃ 및 상대 습도 50%의 조건 하에 압전 소자 상에 구동 전압을 적용하여 기록 매체 상에 동일한 잉크량을 도포하도록 설정하였다.
- [0495] 토출 안정성
- [0496] Microsoft Word 2000(마이크로사 제품)을 사용하여 작성하고 한 색에 대해 민인쇄된 화상으로 A4 용지의 면적 5%를 인쇄한 차트를 Type 6000 용지(주식회사 NBS 리코 제조) 200 장에 연속 인쇄한 후, 토출 장애를 평가하였다. 인쇄 방식은 프린터에 부착된 사용자 설정에 따라 '보통지 및 표준 빠름'에서 변경한 '색 보정 무(no color correction)'로 설정하였다.
- [0497] 평가 기준
- [0498] A: 토출 장애 없음
- [0499] B: 일부 토출 장애 있음
- [0500] C: 현저하게 장애가 있거나 토출 안됨
- [0501] 화상 농도
- [0502] Microsoft Word 2000(마이크로사 제품)을 사용하여 작성하고 64 포인트의 기호 '■'가 있는 차트를 Xerox 4024 용지(후지 제록스사 제조) 상에 인쇄하고, 인쇄면 상의 상기 기호 '■' 부분의 색을 X-Rite 938을 이용하여 측정하며, 하기 평가 기준에 따라 평가하였다. 인쇄 방식은 프린터에 부착된 사용자 설정에 따라 '보통지 및 표준 빠름'에서 변경한 '색 보정 무'로 설정하였다.
- [0503] 평가 기준
- [0504] A: 블랙 ≥ 1.3 , 옐로우 ≥ 0.85 , 마젠타 ≥ 0.95 , 시안 ≥ 1.1
- [0505] B: $1.3 > \text{블랙} \geq 1.2$, $0.85 > \text{옐로우} \geq 0.80$, $0.95 > \text{마젠타} \geq 0.90$, $1.1 > \text{시안} \geq 1.0$
- [0506] C: $1.2 > \text{블랙} \geq 1.1$, $0.80 > \text{옐로우} \geq 0.70$, $0.90 > \text{마젠타} \geq 0.80$, $1.0 > \text{시안} \geq 0.9$

- [0507] D: 1.1 > 블랙, 0.70 > 옐로우, 0.80 > 마젠타, 0.9 > 시안
- [0508] 발색성
- [0509] Microsoft Word 2000(마이크로사 제품)을 사용하여 작성하고 전술한 화상 농도의 것과 유사한 차트를 Xerox 4024 용지(후지 제록스사 제조) 상에 인쇄하고, 인쇄면 상의 상기 기호 '■' 부분을 X-Rite 938을 이용하여 측정하였다. 인쇄 방식은 프린터에 부착된 사용자 설정에 따라 '보통지 및 표준 빠름'에서 변경한 '색 보정 무'로 설정하였다. 표준 채도(일본 색 2판, 옐로우: 91.34, 마젠타: 74.55, 시안: 62.82)에 대한 측정된 채도의 비율을 계산하고 하기 평가 기준에 따라 평가하였다.
- [0510] 평가 기준
- [0511] A: 0.8 이상
- [0512] B: 0.8 미만
- [0513] 내수성
- [0514] 상기 화상 농도와 유사한 방식으로 Xerox Type 6200 용지(주식회사 NBS 리코 제조) 상에 차트를 인쇄한 후, 인쇄면 상의 기호 '■' 부분을 온도 23℃ 및 50% RH에서 24 시간 동안 건조시켰다. 이어서, 상기 건조된 차트를 30℃ 물에 1 분 동안 침지시키고, 천천히 들어올리며, 온건하게 건조시킨 후, 하기 평가 기준으로 평가하였다.
- [0515] 평가 기준
- [0516] A: 색의 블리딩 없음
- [0517] B: 색의 블리딩이 일부 있음
- [0518] 내굽힘성
- [0519] Microsoft Word 2000(마이크로사 제품)을 사용하여 작성하고 3 cm x 3 cm의 단색 민인쇄된 화상을 갖는 차트를 Ricoh Gel Jet Printer 전용 매트 광택지(주식회사 NBS 리코 제조) 상에 인쇄하고, 생성된 기록물을 23℃ 및 50% RH에서 24 시간 동안 건조시켰다. 이어서, 양면 테이프에 의해 CM-1형 클럭 미터가 부착된 JIS L 0803 커튼 No. 3을 기록물 상에 이의 인쇄면이 마찰되도록 5 회 왕복시킨 후, 커튼 직물 상의 잉크 얼룩을 백그라운드 농도를 빼면서 X-Rite 938을 사용하여 측정하고, 내굽힘성을 하기 평가 기준으로 평가하였다.
- [0520] 평가 기준
- [0521] A: 얼룩 농도 0.1 미만
- [0522] B: 얼룩 농도 0.1 이상
- [0523] 내광성
- [0524] 전술한 화상 농도와 유사한 방식으로 Type 6200 용지(주식회사 NBS 리코 제조) 상에 차트를 인쇄한 후, 인쇄면 상의 기호 '■' 부분을 온도 23℃ 및 50% RH에서 24 시간 동안 건조시켰다. 상기 화상 부위에 Atlas Weatherometer Ci35AW를 사용하여 70℃ 및 50% RH, 및 블랙 패널 온도 89℃ 하에서 옥외 일광과 유사한 크세논 조사 0.35 W/m²(340 nm)으로 조사하였다. 조사 전후의 발생한 퇴색 및 변색을 하기 기술한 기준에 따라 평가하였다.
- [0525] 평가 기준
- [0526] A: 실질적으로 변하지 않음
- [0527] B: 변화가 있으나 허용가능함
- [0528] C: 현저한 퇴색/변색
- [0529] 건조성
- [0530] 전술한 화상 농도와 유사한 방식으로 Type 6200 용지(주식회사 NBS 리코 제조) 상에 차트를 인쇄한 후, 인쇄면 상의 기호 '■' 부분을 인쇄 후 바로 여과지에 접촉 및 가압하고, 이동 유무를 평가하였다.
- [0531] A: 이동 및 얼룩이 없음

[0532] B: 이동 및 얼룩이 약간 있음

[0533] C: 이동 및 얼룩이 현저함

표 6

[0534]

	인쇄 특성				
	수지/안료	잉크의 고형분 함량(질량%)	윤활제(질량%)	점도(mPa · s)	표면 장력(mN/m)
실시예 B-1	2.0	24.4	25.2	15.7	26.0
실시예 B-2	3.0	24.3	25.2	14.8	26.2
실시예 B-3	3.0	24.3	28.0	15.2	26.8
실시예 B-4	6.0	28.2	20.8	12.8	26.3
실시예 B-5	8.0	27.2	26.0	13.5	26.4
실시예 B-6	2.0	24.4	24.0	18.8	26.4
실시예 B-7	4.0	30.3	20.4	14.2	26.6
실시예 B-8	3.0	24.3	25.2	16.1	31.2
실시예 B-9	6.0	28.2	24.0	14.3	26.2
실시예 B-10	3.5	27.3	25.2	17.5	26.9
실시예 B-11	2.5	17.75	27.2	9.6	26.8
비교예 B-1	0.25	8.0	30.0	8.4	30.3
비교예 B-2	0.33	8.3	40.0	21.5	26.1
비교예 B-3	2.0	18.0	15.0	7.8	25.1
비교예 B-4	0.5	12.4	30.0	9.2	37.5
비교예 B-5	-	6.3	28.0	7.4	25.7
비교예 B-6	0.25	7.8	24.0	4.5	25.1

표 7

[0535]

	인쇄 및 화상 평가						
	토출 안정성	화상 농도	발색성	내수성	내긋힘성	내광성	건조성
실시예 B-1	A	A	-	A	A	A	A
실시예 B-2	A	B	-	A	A	A	A
실시예 B-3	A	A	A	A	A	A	A
실시예 B-4	A	B	A	A	A	A	A
실시예 B-5	A	B	A	A	A	A	A
실시예 B-6	A	A	A	A	A	A	A
실시예 B-7	A	B	A	A	A	A	A
실시예 B-8	A	A	A	A	A	A	B
실시예 B-9	A	A	A	A	A	A	A
실시예 B-10	B	A	A	A	A	A	A
실시예 B-11	A	A	A	A	A	A	A
비교예 B-1	A	C	-	A	A	A	C
비교예 B-2	C	불용 데이터					
비교예 B-3	C	불용 데이터					
비교예 B-4	A	B	B	A	A	A	C
비교예 B-5	A	C	B	B	B	B	B
비교예 B-6	A	C	-	B	B	A	C

[0536] 비교예 B-2에서, 과도하게 높은 점도로 정상 인쇄가 방해되었다.

[0537] 비교예 B-3에서, 과도하게 적은 양의 휴백턴트로 정상 인쇄가 방해되었다.

[0538] 표 6의 부호 '-'는 데이터를 얻지 못했음을 나타낸다.

산업상 이용가능성

[0539] 본 발명에 따른 안료 분산체를 포함하는 본 발명에 따른 잉크는 확실히 우수한 발색성, 월등한 화질 및 높은 신

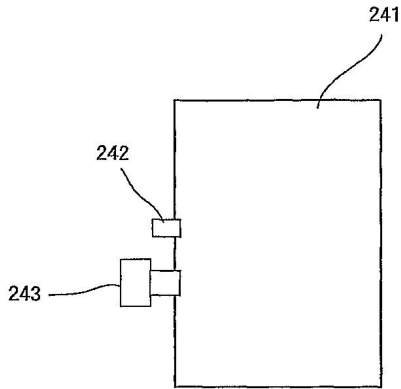
뢰성을 제공하며, 전용 기록지에서 뿐만 아니라 보통지에서도 채도가 높고 색조가 적절한 고품질의 화상을 형성할 수 있어, 잉크 카트리지, 잉크 기록물, 잉크젯 기록 장치 및 잉크젯 기록 방법에 적합하게 이용할 수 있다.

[0540]

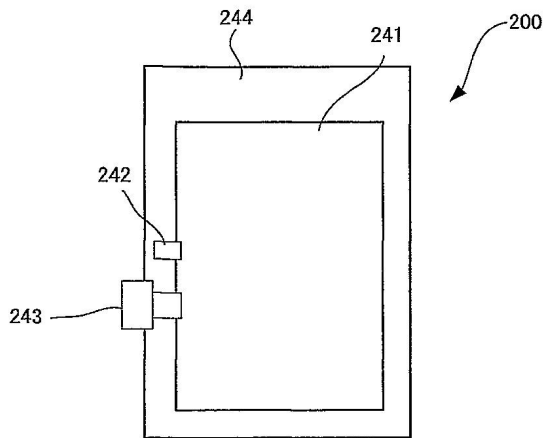
본 발명에 따른 잉크젯 기록 장치 및 잉크젯 기록 방법은 잉크젯 기록 방법의 다양한 기록물에 적용할 수 있으며, 또한, 특히 잉크젯 기록용 프린터, 팩시밀리, 복사기 및 프린터/팩시밀리/복사기 복합기에 적합하게 사용할 수 있다.

도면

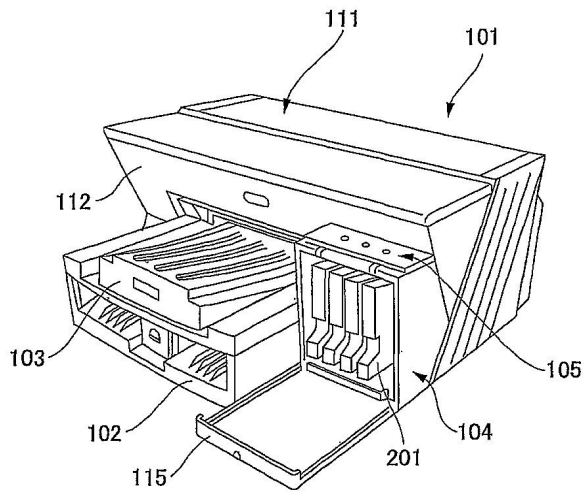
도면1



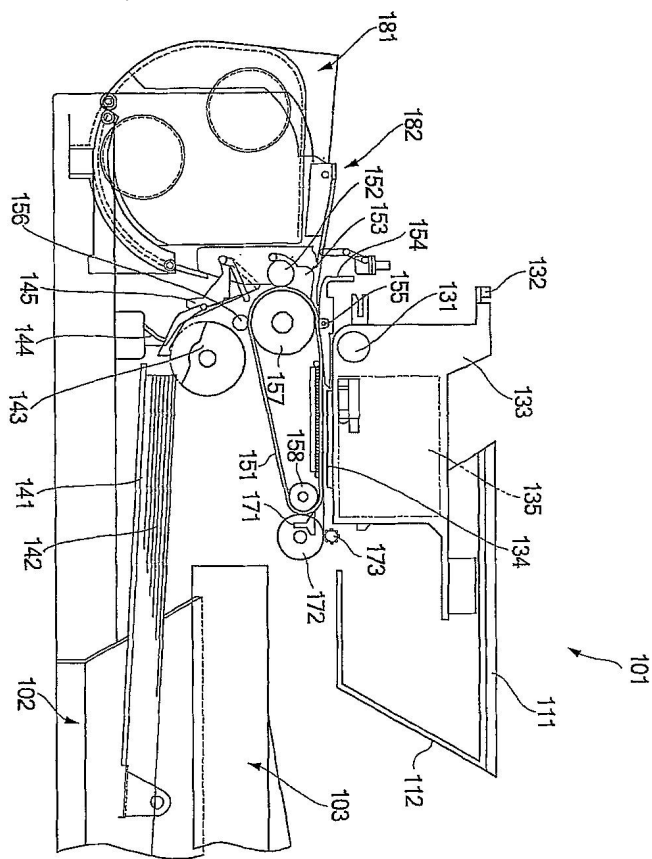
도면2



도면3



도면4



도면5

