



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월18일
 (11) 등록번호 10-0948121
 (24) 등록일자 2010년03월10일

(51) Int. Cl.

C09D 17/00 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7012914

(22) 출원일자 2005년10월13일

심사청구일자 2007년06월08일

(85) 번역문제출일자 2007년06월08일

(65) 공개번호 10-2007-0085901

(43) 공개일자 2007년08월27일

(86) 국제출원번호 PCT/SE2005/001522

(87) 국제공개번호 WO 2006/049545

국제공개일자 2006년05월11일

(30) 우선권주장

04105595.5 2004년11월08일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US20020164464 A1

US5551975 A

US20030099816 A1

EP1106373 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 조호정

(54) 수성 분산물 형태의 안료 조성물

(57) 요약

본원발명은 다음을 포함하는 수성 분산물 또는 슬러리 형태의 안료 조성물에 관계한다: (a) 수성 콜에서 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 응집에 의해 형성되며, 0.03 내지 25 μm 의 평균 직경을 가지는, 다공성 응집체 및, (b) 적어도 하나의 치수의 평균 크기가 상기 다공성 응집체의 평균 직경보다 큰 중량제 입자, 여기서 다공성 응집체 대 중량제 입자의 중량비는 약 0.01:1 내지 약 3:1이다. 본원 발명은 또한 안료 조성물의 제조 방법, 종이 또는 판지 코팅용 조성물 및 이러한 조성물의 제조 방법, 그리고 종이 또는 판지 코팅 방법 및 이러한 방법에 의하여 수득된 종이 또는 판지에 관계한다.

특허청구의 범위

청구항 1

다음을 포함하는, 수성 분산물 형태의 안료용 조성물 :

- (a) 수성 줄에서 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 응집에 의해 형성되며, 0.03 내지 25 μm 의 평균 직경을 가지는 다공성 응집체, 및
- (b) 적어도 하나의 치수(dimension)의 평균 크기가 다공성 응집체의 평균 직경보다 큰 중량제 입자, 여기서 다공성 응집체 대 중량제 입자의 중량비는 0.01:1 내지 3:1임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자는 알칼리 금속 이온이 이온 교환 공정을 거쳐 제거되거나 상기 알칼리 금속 실리케이트가 산 첨가에 의하여 중화되어있는 알칼리 금속 실리케이트의 수용액으로부터 형성되었음을 특징으로 하는 안료용 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 응집체의 적어도 일부는 중량제 입자에 부착됨을 특징으로 하는, 안료용 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 응집체 및 중량제 입자는 반대의 알짜 전하(net charges)를 가짐을 특징으로 하는, 안료용 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중량제 입자는 카울리나이트, 스멕타이트, 탈사이트, 칼슘 카보네이트 미네랄, 침강 실리카, 젤-타입 실리카, 흡드 실리카, 침강된 칼슘 카보네이트, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된 물질임을 특징으로 하는, 안료용 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 중의 다공성 응집체 및 중량제 입자의 총 함량은 1 내지 60 중량% 임을 특징으로 하는, 안료용 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 평균 입자 직경은 2 nm 내지 75 nm임을 특징으로 하는, 안료용 조성물.

청구항 8

하기 (a) 및 (b)를 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 안료용 조성물의 제조 방법:

- (a) 수성 줄에서 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 응집에 의해 형성되며 0.03 내지 25 μm 의 평균 직경을 가지는 다공성 응집체의 수성 분산물, 및,
- (b) 적어도 하나의 치수의 평균 크기가 다공성 응집체의 평균 직경보다 큰 중량제 입자로서, 이때 다공성 응집체 대 중량제 입자의 중량비는 0.01:1 내지 3:1 임.

청구항 9

다음 단계들을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 안료용 조성물의 제조 방법:

- (a) 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자를 포함하는 수성 줄과 중량제 입자를, 0.01:1 내지 3:1의, 실리카 또는 알루미노실리케이트의 제 1 입자 대 중량제 입자의 중량비로 혼합하는 단계; 및,
- (b) 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자를 응집시켜, 0.03 μm 내지 25 μm 의 평균 직경을

가지지만 증량제 입자의 최대 치수의 평균 크기를 넘지 않는 다공성 응집체를 형성하는 단계.

청구항 10

제8항의 방법에 의하여 수득가능한 안료용 조성물.

청구항 11

제9항의 방법에 의하여 수득가능한 안료용 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항의 안료용 조성물 및 결합제를 포함하는, 종이 또는 판지를 코팅하기에 적합한 코팅 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 결합제는 폴리비닐 알콜, 선택적으로 변성 전분, 검, 단백질 결합제, 라텍스 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는, 종이 또는 판지 코팅에 적합한 코팅 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제2항의 안료용 조성물과 결합제를 혼합하는 단계를 포함하는, 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 15

종이 또는 판지 웹의 적어도 한 면에, 제12항의 코팅 조성물을 도포하는 단계를 포함하는, 코팅된 종이 또는 판지의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 코팅은 종이 또는 판지의 코팅된 면 당, 상기 안료용 조성물로부터 0.4 g/m^2 내지 40 g/m^2 의 다공성 응집체 및 증량제 입자가 산출되도록 하기에 충분한 양으로 도포됨을 특징으로 하는, 코팅된 종이 또는 판지의 제조 방법.

청구항 17

제15항의 방법에 의하여 수득된 종이 또는 판지.

명세서

기술 분야

[0001]

본원발명은 안료 조성물과 그 제조 방법, 종이 또는 판지 코팅용 조성물과 그 제조 방법, 그리고 종이 또는 판지 코팅 방법 및 그 방법에 의하여 수득된 종이 또는 판지에 관계한다.

배경기술

[0002]

잉크-젯 프린터의 개발은 그 목적에 적합한 종이에 관한 수요를 초래하였다. 특히, 제조하기에 간단하면서도 고 품질의 잉크-젯 프린팅을 가능하게 하는 종이에 대한 수요가 존재한다.

[0003]

잉크-젯 프린팅에 적합한 종이를 제조하기 위하여 다양한 종류의 코팅을 사용하는 것이 개시되었다.

[0004]

미국 공개특허 2002/0039639호는 안료 및 전통적인 결합제를 포함하는 잉크 수용층에 수용성 금속염을 혼입시키는 것을 개시한다.

[0005]

미국 특허 제 4554181호는 수용성 다원자가 금속 및 양이온성 폴리머의 조합을 포함하는 기록 표면을 개시한다.

[0006]

미국 공개특허 제 2004/0255820호는 수용성 다원자가 금속 염으로 처리된 표면인 안료를 개시한다.

[0007]

미국 공개특허 제 2005/0106317호는 500 nm 이하의 평균 제 2 입자 크기를 가지는 실리카 입자를 함유하는 적어도 하나의 다공성 층을 형성하는 단계, 및 다공성 층 위에 코팅된 무기 입자의 고체 함량이 0.33 g/m^2 이하가

되도록 무기성 입자-함유 층을 제조하기 위하여 코팅 용액을 코팅하는 단계를 포함하는 잉크-젯 기록 재료를 제조하는 방법을 개시한다.

[0008] 미국 특허 제 6797347호는 기저 종이 및 그 위의 코팅을 포함하는 잉크-젯 종이를 개시하는데, 여기서 상기 코팅은 양성 하전된 복합체로 변성된 무기성 안료 및 결합제를 함유한다. 양성 하전된 복합체는 다원자가 금속 이온 및 유기 리간드를 함유한다.

[0009] 미국 공개특허 제 2003/0099816호는 비정형 실리카 입자를 분산시키고 입자를 분할하기 위하여 강한 기계적 응력을 적용함으로써 형성된 복수의 입자 및 결합제를 포함하는 투명한 잉크-수용층 및 기질을 포함하는 잉크 젯-기록 재료를 개시한다.

[0010] 코팅된 종이와 관계된 간행물의 다른 예는 WO 03/011981, WO 01/53107, WO 01/45956, EP 947349, EP 1120281 및 US 5551975 이다.

발명의 상세한 설명

[0011] 제조하기 간단하고 잉크-젯 프린팅을 위한 코팅 종이 또는 판지에 적합한 안료 조성물을 제공하는 것이 본원발명의 목적이다.

[0012] 잉크-젯 프린팅에 적합하게 만들기 위하여 종이 또는 판지의 표면에 도포하기에 간단한 코팅 제제를 제공하는 것이 본원발명의 또다른 목적이다.

[0013] 또한 제조하기 간단한, 잉크-젯 프린팅에 적합한 종이 또는 판지를 제공하는 것이 본원 발명의 또다른 목적이다.

[0014] 그러므로, 본원발명의 한 양태는 다음을 포함하는 수성 분산물 형태의 안료 조성물에 관계한다:

[0015] a) 수성 콜에서 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 응집체에 의하여 형성된 다공성 응집체, 상기 다공성 응집체는 약 0.03 μm 내지 약 25 μm 의 평균 직경을 가지며, 및,

[0016] b) 적어도 하나의 치수(dimension)의 평균 크기가 다공성 응집체의 평균 직경보다 크며, 다공성 응집체 대 중량 제 입자의 중량비는 약 0.01:1 내지 약 3:1, 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 2:1, 가장 바람직하게는 약 0.05:1 내지 약 1.5:1인 중량제 입자.

[0017] 콜로이드성 제 1 입자의 평균 입자 직경은 바람직하게는 약 2 nm 내지 약 75 nm, 가장 바람직하게는 약 3 nm 내지 약 50 nm이다. 제 1 입자의 표면적은 바람직하게는 약 35 m^2/g 내지 약 1400 m^2/g , 가장 바람직하게는 약 50 m^2/g 내지 약 1000 m^2/g 이다. 한 구체예에서 표면적은 약 600 m^2/g 이하, 바람직하게는 약 450 m^2/g 이하, 가장 바람직하게는 약 300 m^2/g 이하이다. 제 1 입자 중 수성 콜의 건조 함량은 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 60 중량%, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이다.

[0018] 본원에서 사용되는 직경이라는 용어는 대등구지름을 의미한다.

[0019] 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자는 바람직하게는 알칼리 금속 이온이 이온 교환 공정을 거쳐 제거되거나 알칼리 금속 실리케이트 용액의 pH가 산의 첨가에 의하여 감소되었던 알칼리 금속 실리케이트의 수용액으로부터 형성되었다. 이온 교환에 기초한 공정은 R.K. Her, "The Chemistry of Silica" 1979, 333-334 페이지에 기재된 기본 원리를 따르며, 이는 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 음성 또는 양성 하전된 입자를 포함하는 수성 콜을 결과한다. 알칼리 금속 실리케이트의 pH-감소에 기초한 공정은 예컨대, 미국 특허 제 5176891, 5648055, 5853616, 5482693, 6060523 및 6274112호에 기재된 기본 원리를 따른다.

[0020] 특히 바람직한 콜은 예를 들면, 알루미늄, 티타늄, 크롬, 지르코늄, 봉소 뜯는 그밖의 다른 적합한 금속의 산화물과 같은 금속 산화물로 표면 변성되거나 변성되지 않은 실리카의 콜로이드성 제 1 입자를 포함한다.

[0021] 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자의 적합한 수성 콜은, 예를 들면, LudoxTM, SnowtexTM, BindzilTM, NyacolTM, VinnsilTM 또는 FennosilTM 상표로 상업적으로 구입가능하다.

[0022] 실리카 또는 알루미노실리케이트가 건조되어 분말을 형성할 수 있는 경우, 이러한 분말을 분산시켜 형성된 콜은, 콜이 이온 교환 또는 pH-감소에 의해 알칼리 금속 실리케이트로부터 제조된 콜과 같은 경우인, 콜로이드성 입자가 전혀 분말로 건조되어 있지 않은 콜과는 상이한 성질을 가짐을 발견하였다.

- [0023] 다공성 응집체의 분산물을 형성하기 위한 졸에서의 제 1 입자의 응집은 R. K. Her, "The Chemistry of Silica" 1979, 364-407 페이지에 기재된 바와 같은 적절한 방법으로 이루어진다. 응집도는 점성도를 측정하고, 아인슈타인과 무니의 방정식을 적용하여 이해될 수 있다 (예전대, R.K. Her, "The Chemistry of Silica" 1979, 360-364 페이지 참조). 응집은 별도의 단계로서 또는 중량제 입자를 더 포함하는 혼합물에서 수행될 수 있다.
- [0024] 한 구체예에서, (음성적으로 하전된 콜로이드성 제 1 입자를 포함하는) 음이온성 졸 및 (양성적으로 하전된 콜로이드성 제 1 입자를 포함하는) 양이온성 졸은 혼합되어, 두 가지 졸 모두로부터 제 1 입자의 다공성 응집체가 형성된다.
- [0025] 또 다른 구체예에서 염, 바람직하게는 이원자가, 다원자가 또는 복합체 염에서 선택된 염이 음이온성 또는 양이온성 졸에 첨가되어, 또한 다공성 응집체를 형성하게 된다. 염의 예는 알루미늄 클로라이드, 폴리 알루미늄 클로라이드, 폴리 알루미늄 실리케이트 살레이트, 알루미늄 살레이트, 지르코늄 카보네이트, 지르코늄 아세테이트, 알칼리 금속 보레이트, 및 이들의 혼합물이다.
- [0026] 또한 또 다른 구체예에서, 다리 물질(bridging substance)은 제 1 입자로부터 응집체를 형성하는데 사용된다. 적절한 다리 물질의 예는 CMC (카르복시메틸 셀룰로오스), PAM (폴리아크릴아마이드), 폴리DADMAC (폴리 디알릴 디메틸 암모늄클로라이드), 폴리알릴 아민, 폴리아민, 전분, 구아 검, 및 이들의 혼합물과 같은 합성 및 천연 다가전해질이다.
- [0027] 상기 응집 방법들의 하나, 둘 또는 세가지 모두를 포함하는 조합 방법도 사용될 수 있다.
- [0028] 각각의 다공성 응집체는 적어도 세 개의 제 1 입자로부터 형성되는데, 이 입자는 본래 적어도 어느 정도의 공극들을 제공한다. 응집체의 평균 입자 직경은 바람직하게는 약 0.05 내지 약 10 μm , 가장 바람직하게는 약 0.1 μm 내지 약 1.5 μm 이다. 다공성 응집체의 평균 직경은 이들을 형성하는 제 1 입자의 평균 직경보다 항상 큼을 이해하여야 한다.
- [0029] 중량제 입자는 다양한 기하학적 형상, 예를 들면, 예를 들면 실질적으로 박편 형상, 막대형 또는 구형일 수 있으며, 여기서 적어도 하나의 치수의 평균 크기는 다공성 응집체의 평균 직경보다, 바람직하게는 약 1.3 내지 약 500 배, 가장 바람직하게는 약 1.3 내지 약 200 배 더 크다. 중량제 입자는 바람직하게는 천연 또는 합성 미네랄과 같은 무기성 재료이다. 유용한 재료의 예는 카올리나이트, 스멕타이트, 탈사이트, 칼슘 카보네이트 미네랄, 침강 실리카, 젤-타입 실리카, 흡드 실리카, 침강된 칼슘 카보네이트, 및 이들의 혼합물이다.
- [0030] 다공성 응집체 및 중량제 입자는 반대의 알짜 전하를 가지는 것이 바람직하다. 그러므로, 다공성 응집체가 양의 알짜 전하를 가지는 경우, 음의 알짜 전하를 가지는 중량제 입자를 사용하는 것이 바람직하며, 그 역도 바람직하다.
- [0031] 다공성 응집체의 적어도 일부, 예를 들면, 약 1 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 100 중량%, 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 100 중량%가 중량제 입자에 부착되는 것이 바람직하다. 전체 안료 조성물의 평균 입자 크기는 바람직하게는 약 0.5 μm 내지 약 50 μm , 가장 바람직하게는 약 1 μm 내지 약 25 μm 이다. 전체 조성물의 비표면적은 바람직하게는 약 35 m^2/g 내지 약 1000 m^2/g , 가장 바람직하게는 약 50 m^2/g 내지 약 700 m^2/g 이다. 한 구체예에서 비표면적은 약 600 m^2/g 이하, 바람직하게는 약 450 m^2/g 이하, 가장 바람직하게는 약 400 m^2/g 이하이다. 조성물에서 다공성 응집체 및 중량제 입자의 총 함량은 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 60 중량%, 가장 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 특히 가장 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%이다. 조성물은 또한 안정화제와 같은 그밖의 다른 첨가제 또는 원료로부터의 잔여 불순물 또는 염 및 브리징제(bridging agents)와 같은 응집으로부터의 물질들을 더 포함할 수 있다.
- [0032] 응집 방법에 관계없이, 조성물은 건조 다공성 응집체 및 중량제 입자에 대한 Al_2O_3 중량으로 계산하여, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 적어도 하나의 수용성 알루미늄 염을 포함할 수 있다. 염의 예에는 알루미늄 클로라이드, 폴리 알루미늄 클로라이드, 폴리 알루미늄 실리케이트 살레이트, 알루미늄 살레이트, 지르코늄 카보네이트, 지르코늄 아세테이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 알루미늄은 실리카 또는 알루미노실리케이트의 입자의 표면 위에 또는 수성 상에 부분적으로 또는 전체적으로 존재할 수 있다. 수용성 알루미늄 염의 전체 함량은 안료 조성물을 제조하기 위하여 사용된 양이온성 알루미늄 변성된 실리카 졸에 존재하는 것으로부터 유래할 수 있다. 그러나, 안료 조성물은 또한 추가적인 알루미늄 염을 포함할 수 있다.

- [0033] 응집 방법에 관계없이, 조성물은 바람직하게는 약 2000 내지 약 1000000의 분자량, 더욱 바람직하게는 약 2000 내지 약 500000의 분자량, 가장 바람직하게는 약 5000 내지 약 200000의 분자량을 가지는 적어도 하나의 양이온 성 폴리머를 포함할 수 있다. 폴리머의 전하 밀도는 바람직하게는 약 0.2 meq/g 내지 약 12 meq/g, 더욱 바람직하게는 약 0.3 meq/g 내지 약 10 meq/g, 가장 바람직하게는 약 0.5 meq/g 내지 약 8 meq/g이다. 양이온성 폴리머는 건조 다공성 응집체 및 증량제 입자의 양에 기초하여, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 적절한 양이온성 폴리머의 예에는 PAM (폴리아크릴아마이드), 폴리DADMAC (폴리 디알릴 디메틸 암모늄클로라이드), 폴리알릴 아민, 폴리아민, 다당류 및 이들의 혼합물과 같은 합성 및 천연 다가전해질이 포함되며, 이들은 양이온성이고 바람직하게는 분자량과 전하 밀도가 상기 요구조건들을 충족시킨다. 양이온성 폴리머는 실리카 또는 알루미노실리케이트의 입자 표면 위에 또는 수성 상에 부분적으로 또는 전체적으로 존재할 수 있다.
- [0034] 상기 설명된 안료 조성물은 바람직하게는 1주 이상, 가장 바람직하게는 1개월 이상 안정하게 저장가능하다. 조성물은 코팅 종이 또는 판지를 위해 직접 사용되거나 코팅 조성물을 제조하기 위한 중간 산물을 형성할 수도 있다.
- [0035] 본원발명의 또 다른 양태는 상기 설명한 안료 조성물의 제조 방법에 관계한다. 한 다른 방법은 다음을 혼합하는 단계를 포함한다:
- [0036] a) 수성 콜에서, 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 응집에 의해 형성된, 0.03 μm 내지 약 25 μm 의 평균 직경을 가지는 다공성 응집체의 수성 분산물, 및,
- [0037] b) 적어도 하나의 치수의 평균 크기가 다공성 응집체의 평균 직경보다 큰 증량제 입자,
- [0038] 여기서 다공성 응집체 대 증량제 입자의 중량비는 약 0.01 : 1 내지 약 3:1, 바람직하게는 약 0.03; 1 내지 약 2:1, 가장 바람직하게는 약 0.05:1 내지 약 1.5:1 임.
- [0039] 또 다른 대안적 방법은 다음 단계들을 포함한다 :
- [0040] a) 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자를 포함하는 수성 콜 및 증량제 입자를, 약 0.01:1 내지 약 3:1, 바람직하게는 약 0.03:1 내지 약 2:1, 가장 바람직하게는 약 0.05:1 내지 약 1.5:1의 실리카 또는 알루미노실리케이트 제 1 입자 대 증량제 입자의 중량비로 혼합하는 단계; 및,
- [0041] b) 실리카 또는 알루미노실리케이트의 콜로이드성 제 1 입자를 응집시켜, 약 0.03 μm 내지 약 25 μm 의 평균 직경을 가지지만 증량제 입자의 가장 큰 치수의 평균 크기를 넘지 않는 다공성 응집체를 형성하는 단계.
- [0042] 다른 대안적인 방법에서 증량제 입자는 고체 분말로서 수성 분산물의 형태로 또는 그밖의 다른 적절한 형태로 첨가될 수 있다. 다공성 응집체의 형성, 선택적 첨가제의 첨가 또는 그밖의 다른 다양한 구체예에 있어서, 상기 안료 조성물의 설명이 언급된다.
- [0043] 또한 본원발명의 또 다른 양태는 상기 설명한 바와 같은 안료 조성물 및 결합제를 포함하는, 코팅 종이 또는 판지에 적합한 코팅 조성물에 관계한다. 가능한 결합제의 예는 폴리비닐 알콜, 선택적으로 변성 전분, 검, 단백질 결합제 (예컨대, 카세인 및 대두 단백질 결합제), 라텍스 및 이들의 혼합물이다. 라텍스는 스티렌 부타디엔, 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 에틸렌과 비닐 아세테이트의 코폴리머, 스티렌 아크릴릭 에스테르 등에 기초할 수 있다. 폴리비닐 알콜이 특히 바람직하다. 코팅 조성물은 또한 유동성 개량제, 광증백제, 윤활제, 불용화제, 염료, 사이즈제 등과 같이 통상적으로 사용되는 그밖의 다른 첨가제들을 포함할 수 있다. 코팅 조성물의 건조 함량은 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 75 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 70 중량%이다. 안료 조성물로부터의 다공성 응집체 및 증량제 입자의 양은, 건조 함량에 기초하여, 바람직하게는 약 30 내지 약 99 중량%, 가장 바람직하게는 약 50 내지 약 90 중량%이다. 결합제의 양은 건조 함량에 기초하여 바람직하게는 약 1 내지 약 70 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 50 중량%이다. 그밖의 다른 첨가제 및 존재할 수 있는 불순물의 총량은 바람직하게는 건조 함량에 기초하여, 0 내지 약 50 중량%, 가장 바람직하게는 0 내지 약 30 중량%이다. 적절하고 바람직한 구체예에 있어서, 상기 안료 조성물의 기재가 언급된다.
- [0044] 또한 본원발명의 또 다른 양태는 결합제를 상기 설명한 안료 조성물과 혼합하는 단계를 포함하는 코팅 조성물의 제조 방법에 관계한다. 결합제 및 선택적 첨가제는 적절한 형태, 예를 들면, 고체 재료, 액체 재료, 또는 수용액, 분산물 또는 슬러리로서 안료 조성물에 첨가될 수 있다. 적절하고 바람직한 구체예에 있어서, 상기 코팅 조성물의 기재가 언급된다.

- [0045] 본원발명의 또다른 양태는 종이 또는 판지 웹의 적어도 한 면에 상기 설명한 코팅 조성물을 도포하는 단계를 포함하는 코팅된 종이 또는 판지의 제조 방법에 관계한다.
- [0046] 코팅은 바람직하게는 종이 또는 판지의 코팅된 면 당 안료 조성물로부터 약 0.4 g/m^2 이상, 바람직하게는 약 0.5 g/m^2 내지 약 40 g/m^2 , 가장 바람직하게는 약 1 g/m^2 내지 약 20 g/m^2 의 다공성 응집체 및 증량제 입자를 산출하기에 충분한 양으로 도포된다. 대부분의 경우, 종이 또는 판지의 코팅된 면 당 도포되는 코팅의 건조상태의 양은 바람직하게는 약 0.6 g/m^2 이상, 바람직하게는 약 0.7 g/m^2 내지 약 50 g/m^2 , 가장 바람직하게는 약 1.5 g/m^2 내지 약 25 g/m^2 이다.
- [0047] 코팅은 바람직하게는 종이 또는 판지의 코팅-되지 않은 면에 처리되지만, 동일하거나 다른 코팅 조성물을 보유한, 이미 도포된 코팅층의 상부에 처리될 수도 있다. 본원에 설명된 코팅으로부터 형성된 층의 상부에 다른 종류의 또다른 코팅을 처리하지 않는 것이 바람직하다.
- [0048] 코팅 처리는 초지 기계 또는 판지 기계 상에서 또는 초지 기계 또는 판지 기계 밖에서 실시될 수 있다. 어떠한 경우에서든, 어떠한 형태의 코팅 방법이라도 사용될 수 있다. 코팅 방법의 예는 블레이드 코팅, 에어 나이프 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 스프레이 코팅, 사이즈 프레스 코팅 (예컨대, 필름 프레스 코팅) 및 캐스트 코팅이 있다.
- [0049] 코팅 처리 후 종이는 건조되고, 기기상 코팅의 경우에는 건조는 바람직하게는 기기의 건조 구역에서 이루어진다. 적외선 방사, 고온 대기, 가열된 실린더 또는 이들의 조합과 같은 어떠한 건조 수단이라도 사용될 수 있다.
- [0050] 본원에서 사용되는 코팅이라는 용어는 종이 또는 판지의 표면에 안료를 처리하는 방법을 의미하므로, 전통적인 코팅 뿐만 아니라 예를 들면, 착색과 같은 그밖의 다른 방법도 포함한다.
- [0051] 코팅되는 종이 및 판지는 설페이트, 설파이트 및 오가노솔브 펄프와 같은 화학적 펄프, 열-기계 펄프 (TMP)와 같은 기계적 펄프, 화학-열-기계 펄프 (CTMP), 리파이너 펄프 또는, 생 또는 재생 섬유에 기초한 활엽수 및 침엽수의 표백 또는 비표백 펄프 모두로부터의 쇄목 펄프 또는 이들의 조합과 같이 어떠한 종류의 펄프로부터도 제조될 수 있다. 다른 종류의 펄프로부터의 종이 및 판지도 본원발명에 따라 코팅될 수 있다.
- [0052] 코팅 조성물의 다른 상세 및 구체예에 관하여, 상기 설명과 동일한 내용이 언급된다.
- [0053] 본원발명은 마지막으로 상기 설명한 방법에 의하여 수득가능한, 잉크-젯 프린팅에 적합한 종이 또는 판지에 관계한다. 바람직하게는 이러한 종이 또는 판지는 바람직하게는 나노-구조를 형성하는 코팅 조성물로부터 다공성 응집체 및 증량제 입자를 포함하는 실질적으로 불투명한 층을 포함한다. 코팅의 건조상태의 양은 바람직하게는 약 0.6 g/m^2 이상, 바람직하게는 약 0.7 g/m^2 내지 약 50 g/m^2 , 가장 바람직하게는 약 1.5 g/m^2 내지 약 25 g/m^2 이다. 종이 또는 판지의 코팅된 면 당 안료조성물로부터의 다공성 응집체와 증량제입자의 양은 바람직하게는 약 0.4 g/m^2 이상, 바람직하게는 약 0.5 g/m^2 내지 약 40 g/m^2 , 가장 바람직하게는 약 1 g/m^2 내지 약 20 g/m^2 이다. 바람직하게는 다른 종류의 코팅은 이러한 층 상부에 전혀 처리되지 않았다.
- [0054] 본원발명의 종이 또는 판지는 로우 라인 흐림 및 얼룩짐 및 색상에 관한 높은 프린팅 농도를 제공하며, 토너, 플렉소그래피, 레터 프레스, 그라비어, 오프셋 리쏘그라피 및 스크린 프린팅과 같은 다른 종류의 프린팅 방법을 위하여 유리하게 사용될 수 있는 잉크-젯 프린팅을 위한 우수한 성질을 가짐이 밝혀졌다. 이러한 우수한 성질들은 종이 또는 판지 위에 수많은 상이한 코팅층을 처리할 필요없이 오직 소량의 코팅을 적용함으로써 간단한 방식으로 수득될 수 있음이 특히 이점이다. 이는 또한 코팅을 필름 프레스와 같은 사이즈 프레스를 사용하여 처리될 수 있게 하는데, 이것은 실제적인 이유로 유리하다. 더욱이, 안료 조성물의 주 성분들은 용이하게 구입 가능한 원료로부터 제조될 수 있다.
- [0055] 이제, 본원발명을 다음의 실시예에서 더욱 자세히 설명하겠다. 다른 언급이 없는 한, 모든 부분 및 백분율은 중량부 및 중량백분율을 의미한다.

실시예

- [0056] 실시예 1: 네 가지 안료 조성물을 제조하였다:
- [0057] A: 약 15 nm의 평균 제 1 입자 직경을 가지는 30 중량% SiO₂를 함유하는, 양이온성 수성 실리카 콜, Eka

Chemicals AB사의 Bindzil[®] CAT 220을 10중량%까지 희석시켰다. 희석된 실리카 콜을 유리 비이커에서 교반시키고, 콜이 희게 변하고 점성이 증가할 때, 즉, 알루미늄 설페이트의 농도가 용액에서 0.0125 moles/l에 도달할 때까지 0.06 몰/l의 알루미늄 설페이트 용액을 방울방울 첨가하였다. 응집체의 평균 직경은 0.3 μm 으로 결정되었다 (Malvern instrument사의 Zetamaster로 측정, 모노모달 분석).

[0058] B: 중량제 입자의 20 중량% 수성 분산물을 코팅 점토(SPS, Imerys, UK)로부터 제조하였다. 점토의 평균 입자 크기는 Malvern Instrument사의 Mastersizer Micro Plus를 이용하여 1.64 μm 로 측정되었다 (50HD 법).

[0059] C: B에서 제조된 점토 분산물 30 ml를 A에서와 같이 동일하게 희석시켰으나 먼저 응집시키지 않은 실리카 15 ml와 혼합하였다.

[0060] D: A에서 제조된 응집된 실리카 15 ml를 B에서 제조된 점토 분산물 30 ml와 혼합하여, 실리카 및 중량제 입자의 응집체를 포함하는 안료 조성물을 제공하였다.

[0061] 상기 안료 조성물 각각을 10 중량% 용액으로서 물에 용해된 실험실용 폴리비닐 알콜 (MW 150000)과 혼합하여 코팅 제제를 제조하는데 사용하였다. 모든 제제는 약 15 중량%의 고체 함량 및 0.5:1의 폴리비닐 알콜 대 고체 안료의 중량비를 가졌다.

[0062] 선재를 사용하는 연신법으로 코팅 제제들을 코팅되지 않은 복사지 (M-real사의 A4 크기의 데이타 카피)의 표면 위에 처리하였는데, 종이는 건조 드럼 위에서 건조되었다. 남색(cyan), 자홍색(magenta), 노랑(yellow) 및 검정의 블록을 함유하는 테스트 그림을 Hewlett-Packard사의 잉크젯 프린터(HP Deskjet 970Cxi)를 사용하여 상기 각각의 건조된 종이 위에 프린트하였다. 각각의 색상에 대하여 색상 농도계 (GretagMacbeth D19C, Gretag AG사)를 사용하여 색농도를 측정하였으며, 그 수치들을 아래 표에 표시하였다:

| 안료 조성물 | 코팅 중량 (g/m ²) | 남색 | 자홍색 | 노랑 | 검정 |
|--------|------------------------------|------|------|------|------|
| 블랭크 | 0 | 1.08 | 1.18 | 1.01 | 2.40 |
| A | 3.0 | 1.23 | 1.38 | 1.04 | 2.98 |
| B | 2.8 | 1.31 | 1.56 | 1.12 | 2.10 |
| C | 3.5 | 0.95 | 1.10 | 0.80 | 2.70 |
| D | 2.5 | 1.41 | 1.66 | 1.16 | 2.80 |

[0064] 이 실험으로부터 안료 조성물 D를 포함하는 코팅 제제가 가장 우수한 전체적인 프린트 농도를 제공하였음을 알 수 있다. 또한 안료 조성물 A로 코팅된 종이 위에 프린트된 색상이 심하게 얼룩졌음을 알 수 있었다.

[0065] 실시예 2: 네 가지 안료 조성물을 제조하였다:

[0066] A: 모두 Eka Chemicals사에서 공급하며 15 중량%의 SiO₂를 함유하고 약 6 nm의 평균 제 1 입자 직경을 가지는, 두 가지 수성 실리카 콜, 즉, 음이온성 실리카 콜, Bindzil[®] 15/500, 및 양이온성 실리카 콜, Bindzil[®] CAT이 사용되었다. 37.5 g의 30 중량%의 수성 점토 분산물 (실시예 1에서와 동일한 점토, 평균 입자 크기 1.64 μm), 90 g의 양이온성 콜, 135 g의 음이온성 콜, 및 37.5 g의 물을 격렬한 교반하에서 혼합하여, 콜로부터의 제 1 실리카 입자 및 점토로부터의 중량제 입자의 응집체를 포함하는 고점도의 안료 조성물을 제공하였다. 중량제 첨가 이전의 응집된 실리카 콜의 평균 직경은 0.57 μm 으로 결정되었다 (Zetamaster기기 상에서 모노모달 분석).

[0067] B: 22 중량%의 고체 함량 및 3.4 μm 의 평균 입자 크기(Mastersizer)를 가지는, 102 g의 침강 실리카인 Rhodia사의 Tixosil™ 365 SP를 60 g의 양이온성 실리카 콜, 90 g의 음이온성 실리카 콜 및 48 g의 물과 A에서와 동일한 방식으로 혼합하여, 콜로부터의 제 1 실리카 입자 및 침강 실리카로부터의 중량제 입자의 응집체를 포함하는 고점도의 안료 조성물을 제공하였다. 중량제 첨가 이전의 응집된 실리카 콜의 평균 직경은 0.69 μm 로 결정되었다 (Zetamaster로 측정).

[0068] C: A에서 사용된 것과 동일한 점토 분산물

[0069] D: B에서 사용된 것과 동일한 침강 실리카.

[0070] 상기 안료 조성물 각각은 폴리비닐 알콜 결합제 (ACETEX Co. 사의 ERKOL™ 26/88, 스페인)와 혼합하여 코팅 제제를 제조하기 위하여 사용되었다. 모든 제제는 약 15 중량%의 고체 함량 및 0.25:1의 폴리비닐 알콜 대 고체 안료의 중량비를 가졌다.

[0071] 실시예 1에서와 같이 복사지 위에 코팅을 처리하였다. 남색, 자홍색, 노랑, 녹색, 파랑, 빨강 및 검정 블록을 함유하는 테스트 그림을 모든 색상을 위한 안료 잉크를 사용하는 Epson Stylus C84 잉크-젯 프린터를 사용하여 각각의 코팅된 종이 위에 프린트하였다. 프린트된 블록 및 프린트되지 않은 종이는 분광광도계 (Technidyne사의 Color Touch 2)를 사용하여 측정하였으며, 색상 전역 부피를 계산하였다. 전역 부피를 CEI L*a*b* 색공간에서 12면체를 사용하여 추정하고, 색 측정은 12면체에서 코너를 제공한다 ("Rydefalk Staffan, Wedin Michael; Literature review on the colour Gamut in the Printing Process-Fundamentals, PTF-report no 32, May 1997" 참조).

[0072] 결과를 아래 표에 나타낸다:

[0073]

| 안료 조성물 | 코팅 중량(g/m^2) | 전역 부피 |
|--------|--------------------------------|--------|
| 블랭크 | 0 | 148600 |
| A | 3.7 | 214000 |
| B | 3.6 | 221900 |
| C | 3.3 | 187300 |
| D | 3.3 | 188900 |

[0074] 이러한 결과로부터 안료 조성을 A와 B는 전역 부피로 측정된 더 높은 프린트 재질을 제공하였음을 알 수 있었다.

[0075] 실시예 3: 두 가지 안료 조성을 제조하였다:

[0076] A: 16.7 g의 30 중량%의 코팅 점토의 수성 분산물 (실시예 1에서와 동일, 입자 크기 1.64 μm), 10 g의 Bindzil 50/80 (40 nm의 평균 입자 크기를 가지는 50 중량% 실리카 콜, Eka Chemicals 사), 3 g의 Eka ATC 8210 (Eka Chemicals사의 25 중량% 폴리 알루미늄 클로라이드) 및 70 g의 물을 UltraTurrax (10 000 rpm)에서 격렬한 교반하에 혼합하였다. 이는 1:1의 실리카 대 점토 중량비를 가지는 10 중량%의 안료 분산물을 제공하였다. 중량제 첨가 전 응집된 실리카 콜의 평균 직경은 0.45 μm 로 결정되었다 (Zetamaster에서 모노모달 분석).

[0077]

B: 16.7 g의 30 중량% 코팅 점토의 수성 분산물 (실시예 1에서와 동일), 5 g의 실리카 젤 타입 제품 (건조 분말) 및 78 g의 물을 혼합하여 (A에서와 같이 UltraTurrax), 10 중량%의 안료 분산물을 얻었다 (실리카/점토 비율: 1:1). 이러한 실리카 젤 타입의 제품 (Grace Davison)은 7 내지 8 nm의 제 1 입자 크기에 상응하는, 12 μm 의 제 2 입자 크기 및 $400 \text{ g}/\text{m}^2$ 의 표면적을 가졌다.

[0078]

10 중량%의 고체 함량 및 0.25:1의 폴리비닐 알콜 대 고체 안료의 중량비를 가지는 코팅 제제들을 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 종이에 코팅을 처리하고, IR-건조기 (Hedson Technologies AB사, 스웨덴)에서 건조시켰다. 실시예 2에 설명한 바와 같이 Epson Stylus C84 및 HP5652 (Hewlett Packard사) 잉크-젯 프린터를 사용하여 프린트 테스트를 수행하였다. 결과는 아래 표와 같이 나타난다:

[0079]

| 안료 조성물 | 코팅 중량(g/m^2) | 전역 부피 Epson | 전역 부피 HP |
|--------|--------------------------------|-------------|----------|
| 블랭크 | 0 | 185700 | - |
| 블랭크 | 0 | - | 162100 |
| A | 2.5 | 220500 | - |
| A | 2.7 | - | 232900 |
| B | 2.3 | 200000 | - |
| B | 2.3 | - | 193700 |

[0080]

실리카 콜 응집체를 함유하는 안료 조성물(A)는 젤 타입의 실리카를 함유하는 상응하는 안료 조성을 보다 더 높은 전역 부피를 제공하였다. 주의깊은 시각적 검사 결과 우수한 선 선명도를 나타냈으며, 출력물에 대한 색 블리딩은 전혀 나타나지 않았다.

[0081]

실시예 4: 두 가지 안료 조성을 제조하였다:

[0082]

A: 10 중량%의 SiO_2 를 함유하며 약 $865 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지는, 이온 교환법에 의해 제조된 음이온성 실리카 콜을, 변성 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC)의 2.5 중량% 수용액 14.2 g을 100 g의 실리카 콜에 계속하여 교반하면서 서서히 첨가하여 응집시켰다. 변성 CMC는 카르복실 그룹에 대하여 0.65의 DS를 가졌으며, 4차 질소 그룹 (DS

0.43)을 혼입시킴으로써 더욱 변성되어, 산물의 양이온성 성질을 제공하였다. 분산물에서 응집체의 평균 입자 직경은 Zetamaster를 사용하여 $0.7 \mu\text{m}$ 인 것으로 결정되었다. 이후 분산물을 45 g의 침강 실리카 (Tixosil 365 SP, 평균 입자 크기 $3.4 \mu\text{m}$, 실시예 2 참조) 및 45 g의 물과 함께 격렬하게 혼합하였다.

[0083] B: 10 중량%의 침강 실리카의 수성 분산물 (Tixosil 365 SP)을 제조하였다.

[0084] 약 10 중량%의 고체 함량 및 0.25:1의 폴리비닐 알콜 대 고체 안료의 중량비를 가지는 코팅 제제들을 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 실시예 3에서와 같이 코팅을 종이에 처리하고 건조시켰다. 두 개의 잉크-젯 프린터, Epson C84 및 HP 5652를 사용하여 실시예 2에서와 같이 프린트 테스트를 실시하였다. 전역부피를 측정하고, 다음 결과를 얻었다.

| 안료 조성물 | 코팅 중량(g/m^2) | 전역 부피 Epson | 전역 부피 HP |
|--------|--------------------------------|-------------|----------|
| A | 2.7 | 225000 | - |
| A | 2.7 | - | 230700 |
| B | 2.5 | 209700 | - |
| B | 2.4 | - | 222400 |

[0086] 안료 조성물 A는 조성물 B 보다 더 우수한 프린트 품질을 제공하는 것으로 나타난다.

산업상 이용 가능성

[0087] 본원발명은 다음을 포함하는 수성 분산물 또는 슬러리 형태의 안료 조성물에 관계한다: (a) 수성 줄에서 실리카, 알루미노실리케이트 또는 이들의 혼합물의 콜로이드성 제 1 입자의 응집에 의해 형성되며, 0.03 내지 $25 \mu\text{m}$ 의 평균 직경을 가지는, 다공성 응집체 및, (b) 적어도 하나의 치수의 평균 크기가 상기 다공성 응집체의 평균 직경보다 큰 중량제 입자, 여기서 다공성 응집체 대 중량제 입자의 중량비는 약 0.01:1 내지 약 3:1이다. 본원 발명은 또한 안료 조성물의 제조 방법, 종이 또는 판지 코팅용 조성물 및 이러한 조성물의 제조 방법, 그리고 종이 또는 판지 코팅 방법 및 이러한 방법에 의하여 수득된 종이 또는 판지에 관계한다.