



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월10일

(11) 등록번호 10-2215197

(24) 등록일자 2021년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/324 (2014.01) B41J 2/175 (2006.01)(52) CPC특허분류
C09D 11/38 (2013.01)
B41J 2/17503 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0152247

(22) 출원일자 2019년11월25일

심사청구일자 2019년11월25일

(56) 선행기술조사문헌

W02014156758 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

윤천

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 239동 302호 (방이동, 올림픽선수기자촌아파트)

(74) 대리인

특허법인리채

심사관 : 김계숙

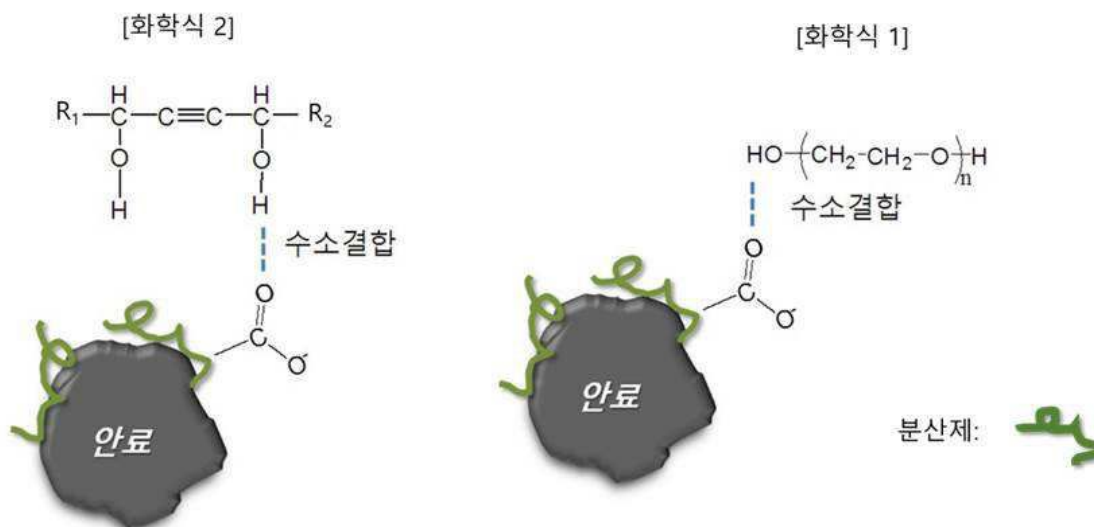
(54) 발명의 명칭 초고속 프린터용 잉크 조성물

(57) 요약

본 발명은 초고속 프린터용 잉크 조성물로, 보다 상세하게는 (A) 친수성 단량체 및 친유성 단량체가 1: 0.5 내지 4의 질량비로 랜덤 공중합되고 그 질량평균분자량이 15,000 내지 17,000g/mol 인 분산제 및 안료를 포함하는 카본블랙 분산액; (B) 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜; 및 (C) 화학식 2의 알카인 멀티올을 포함하고, 상기 (A) 100

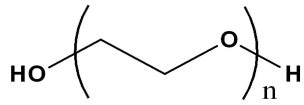
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



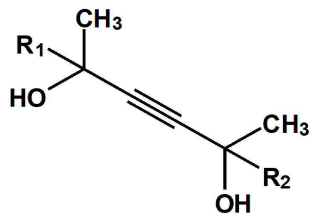
중량부에 대해 상기 (B) 20 내지 80 중량부 및 상기 (C) 0.1내지 5중량부를 포함함으로써, 안료 및 첨가제등이 효과적으로 분산된 형태가 될 수 있다:

[화학식 1]



(식 중, n은 2내지 50 인 정수),

[화학식 2]



(식 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 알킬기 중 하나임).

(52) CPC특허분류

C09D 11/324 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140143432 A

KR1020150005971 A

JP2001172528 A

JP2017110102 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10060523

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원

연구사업명 산업기술혁신사업

연구과제명 출력속도 70ppm 이상인 초고속 프린터에서 활용 가능한 고품위 안료잉크 소재기술

개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)알로스

연구기간 2015.12.01 ~ 2020.02.29

명세서

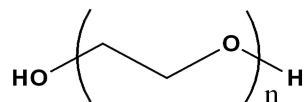
청구범위

청구항 1

(A) 친수성 단량체 및 친유성 단량체가 1: 0.5 내지 4의 질량비로 랜덤 공중합되고 그 질량평균분자량이 15,000 내지 17,000g/mol 인 분산제 및 안료를 포함하는 카본블랙 분산액; (B) 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜; 및 (C) 화학식 2의 알카인 멀티올을 포함하고,

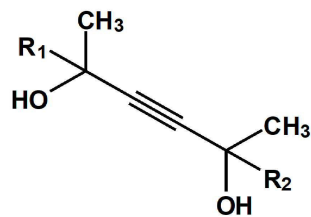
상기 (A) 100 중량부에 대해 상기 (B) 20 내지 80중량부 및 상기 (C) 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 초고속 프린터용 잉크 조성물:

[화학식 1]



(식 중, n은 2 내지 50인 정수),

[화학식 2]



(식 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 알킬기 중 하나임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 친유성 단량체는 스타이렌, 2-에틸 헥실아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 헥실 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 친수성 단량체는 아크릴릭산 및 메타아크릴릭산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 친수성 단량체 및 상기 친유성 단량체가 1: 0.5 내지 2의 질량비로 랜덤 공중합된 것인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 질량평균분자량이 15,500 내지 16,500g/mol 인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 (A)는 상기 (B) 및 상기 (C) 중 적어도 하나에 수소결합 되어 상기 조성물에 포함된 것인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 잉크 조성물을 포함하는 초고속 프린터용 잉크 카트리지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초고속 프린터용 잉크 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 많은 잉크젯 프린터 제조사들은 출력 속도 분당 70매 정도의 레이저 프린터에 버금가는 초고속 출력 프린터를 출시하고 있으며, 이에 최적화된 물성을 갖는 잉크젯 잉크를 상품화하여 출시하고 있다.

[0004] 잉크의 조성에 있어서 중요한 요소는 안료의 분산을 통한 안정화이며, 안료 분산물이 안정하지 못하면 뭉침, 침전, 겔화 등이 발생하여 잉크젯 프린터의 헤드를 망가뜨리게 됨으로써 잉크젯 잉크의 상품적 가치가 없게 된다.

[0005] 특히, 최근 시장에서 주류를 이루는 고속 프린터의 경우 프린터에 사용되는 노즐의 직경은 작아지고 있으며 빠른 속도로 잉크를 유동 시키기 때문에 헤드 노즐의 건조로 인한 막힘이 발생할 수 있다. 이러한 막힘 문제를 최소화하고 고속 프린팅을 위한 유동성을 증가시키기 위해 다양한 첨가제들을 사용하고 있다. 따라서, 안료뿐만 아니라 다양한 첨가제들도 안정적으로 분산되어 있는 고속 프린터에 최적화된 잉크의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제20080103226호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 초고속 프린터용 잉크 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

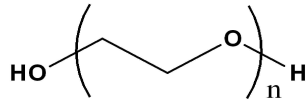
[0009] 본 발명은 초고속 프린터용 잉크 카트리지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 1. (A) 친수성 단량체 및 친유성 단량체가 1: 0.5 내지 4의 질량비로 랜덤 공중합되고 그 질량평균분자량이 15,000 내지 17,000g/mol 인 분산제 및 안료를 포함하는 카본블랙 분산액; (B) 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜; 및 (C) 화학식 2의 알카인 멀티올을 포함하고,

[0012] 상기 (A) 100 중량부에 대해 상기 (B) 20 내지 80 중량부 및 상기 (C) 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 초고속 프린터용 잉크 조성물:

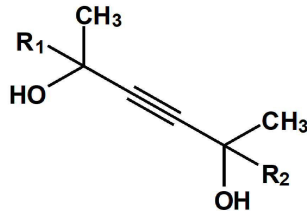
[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (식 중, n은 2내지 50 인 정수),

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] (식 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 알킬기 중 하나임).

[0019] 2. 위 1에 있어서, 상기 친유성 단량체는 스타이렌, 2-에틸 헥실아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 헥실 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

[0020] 3. 위 1에 있어서, 상기 친수성 단량체는 아크릴릭산 및 메타아크릴릭산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

[0021] 4. 위 1에 있어서, 상기 친수성 단량체 및 상기 친유성 단량체가 1: 0.5 내지 2의 질량비로 랜덤 공중합된 것인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

[0022] 5. 위 1에 있어서, 상기 질량평균분자량이 15,500 내지 16,500g/mol 인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

[0023] 6. 위 1에 있어서, 상기 (A)는 상기 (B) 및 상기 (C) 중 적어도 하나에 수소결합 되어 상기 조성물에 포함된 것인, 초고속 프린터용 잉크 조성물.

[0024] 7. 위 1 내지 6 중 어느 한 항의 잉크 조성물을 포함하는 초고속 프린터용 잉크 카트리지.

발명의 효과

[0026] 본 발명 잉크 조성물은 단량체 종류, 단량체들의 혼합 비율 및 분자량 등 특정 물성을 갖는 분산제를 포함함으로써 안료 및 첨가제 등이 효과적으로 분산된 형태가 될 수 있다. 따라서, 안료 및 첨가제가 효과적으로 분산된 본 발명 잉크 조성물은 노즐 막힘 현상을 최소화할 수 있고 유동성이 높아 초고속 프린터에 사용되기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명 분산제의 폴리에틸렌글리콜 및 알카인 멀티올 각각에 대한 물리적 결합 형태를 나타낸다.

도 2는 중합개시제의 양에 따른 분자량 변화를 나타낸다.

도 3은 친수성 단량체와 친유성 단량체의 비율에 따른 분자량 변화를 나타낸다.

도 4는 분산제의 분자량에 따른 안료의 평균 입자 크기를 나타낸다.

도 5는 분산제를 포함하는 분산액에서 카본 블랙 안료가 미립화 된 것을 나타내는 전자현미경 사진이다.

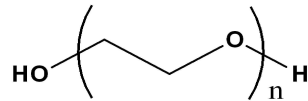
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 (A) 친수성 단량체 및 친유성 단량체가 1: 0.5 내지 4의 질량비로 랜덤 공중합되고 그 질량평균분자량이 15,000 내지 17,000g/mol 인 분산제 및 안료를 포함하는 카본블랙 분산액; (B) 하기 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜; 및 (C) 하기 화학식 2의 알카인 멀티올을 포함하고,

[0030] 상기 (A) 100 중량부에 대해 상기 (B) 20 내지 80중량부 및 상기 (C) 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 초고속 프

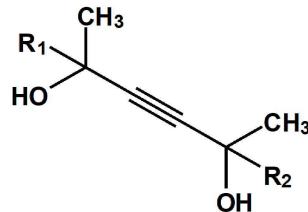
린터용 잉크 조성물을 제공한다:

[화학식 1]



(식 중, n은 2내지 50 인 정수),

[화학식 2]



(식 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기 임).

친수성 단량체는 카복실리기를 포함하는 화합물, 히드록시기를 포함하는 화합물 등일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 친수성 단량체는 아크릴릭산, 메타크릴릭산일 수 있다. 친수성 단량체는 용매(예를 들어, 물)에 대한 용해성을 갖도록 해주는 관능기의 역할을 할 수 있다.

친유성 단량체는 스타이렌, 2-에틸 헥실아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 헥실 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 친유성 단량체는 안료와 물리적으로 결합할 수 있다.

분산제는 친수성 단량체와 친유성 단량체가 랜덤하게 중합된 랜덤 공중합체일 수 있다.

용어 '공중합체'는 두 가지 종류 이상의 단량체를 같은 사슬에 함께 공유 결합시켜 얻은 고분자로, 교호 공중합체(alternating copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 블록 공중합체(block copolymer)등이 있다. 용어 '랜덤 공중합체'는 두 가지 종류 이상의 단량체가 랜덤하게 결합된 형태의 고분자를 의미한다.

분산제는 친수성 단량체 및친유성 단량체가 1: 0.1 내지 5, 1: 0.5 내지 4, 1:0.5 내지 3, 1: 0.5 내지 2, 1: 1 내지 1.5 의 질량비로 랜덤 공중합된 것일 수 있다.

분산제는 그 질량평균분자량이 10,000 내지 55,000g/mol, 10,000 내지 50,000g/mol, 10,000 내지 45,000g/mol, 10,000 내지 40,000g/mol, 10,000 내지 35,000g/mol, 10,000 내지 30,000g/mol, 10,000 내지 25,000g/mol, 10,000 내지 20,000g/mol, 15,000 내지 17,000g/mol, 15,500 내지 16,500g/mol일 수 있으며, 구체적으로는 15,000 내지 17,000g/mol일 수 있다.

분산제는 친수성 단량체, 친유성 단량체 외에도 중합개시제 및 중합 용매를 혼합하여 제조될 수 있다. 혼합되는 중합개시제나 중합 용매의 비율에 따라 제조되는 분산제의 질량이 달라질 수 있기 때문에, 단량체, 중합개시제 및 중합 용매를 적절한 비율로 혼합해야 한다. 분산제를 제조하기 위한 친수성 단량체, 친유성 단량체, 중합개시제 및 중합 용매가 혼합된 용액을 중합용액이라고 표현한다.

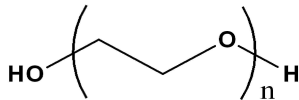
중합개시제는 벤조일퍼옥사이드(Benzoyl peroxide; BPO), 아조비스이소부티로니크릴(azobisisobutyronitrile; AIBN) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전체 중합용액 100 중량부에 대하여 중합개시제는 0.1 내지 2 중량부, 0.2 내지 1.8 중량부, 0.3 내지 1.6 중량부로 포함될 수 있다.

중합 용매는 아이소프로필 알코올일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전체 중합용액 100 중량부에 대하여 중합 용매는 50 내지 60 중량부, 51 내지 59 중량부, 52 내지 58 중량부, 53 내지 57 중량부, 54 내지 56 중량부로 포함될 수 있다.

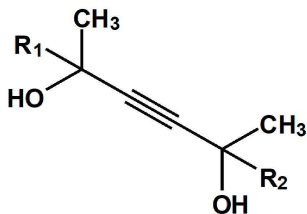
최종 분산제는 수용액 형태의 분산제일 수 있다.

수용액 형태의 분산제는 중합용액에서 제조된 분산제로부터 용매를 증발시켜 얻은 고체 형태 분산제를 강한 알칼리성 용액에 용해시켜 제조된 것일 수 있다.

- [0048] 강한 알칼리성 용액은 수산화 소듐 용액, 수산화 포타슘 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 수용액 형태의 분산제는 분산제 함량이 10 내지 30%일 수 있다. 예를 들어, 알칼리성 용액 100g에 대해 분산제가 10 내지 30g 포함된 것일 수 있다.
- [0050] 안료는 카본블랙으로, 예를 들어, 피네스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙 등일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본 발명 잉크 조성물은 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜을 포함한다. 이는 고비점 보습제의 역할을 할 수 있으며, 노즐의 작은 직경과 빠른 잉크 유동 속도에 의한 건조로 인한 고속 프린터의 노즐 막힘을 최소화할 수 있다.
- [0052] 화학식 1의 n은 2 내지 50의 정수일 수 있다:
- [0053] [화학식 1]



- [0054]
- [0055] 화학식 1의 n은 2 내지 50, 5 내지 45, 10 내지 40, 15 내지 35, 20 내지 30 의 정수일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 화학식 1의 n은 2 내지 10, 11 내지 20, 21 내지 30, 31 내지 40, 41 내지 50 의 정수일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜은 본 발명 분산제와 물리적 결합에 의해 잉크 조성물 내에서 안정적으로 존재할 수 있다(도 1참조). 상기 물리적 결합은 반데르발스 결합, 수소 결합일 수 있으며, 구체적으로는 수소결합일 수 있다.
- [0058] 본 발명 잉크 조성물은 화학식 2의 알카인 멀티올을 포함한다. 이는 잉크의 유동성을 높일 수 있는 역할을 할 수 있다. 용어 '알카인 멀티올'은 삼중결합 및 복수의 하이드록시기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0059] 식 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 알킬기 일 수 있다:
- [0060] [화학식 2]



- [0061]
- [0062] 예를 들어, 화학식 2의 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지 C10, C1 내지 C9, C1 내지 C8, C1 내지 C7, C1 내지 C6, C1 내지 C5, C1 내지 C4, C1 내지 C3, C1 내지 C2의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로는 C1 내지 C4의 알킬기 일 수 있고, 보다 구체적으로는 R₁ 및 R₂ 모두 C4의 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 화학식 2의 알카인 멀티올은 본 발명 분산제와 물리적 결합에 의해 잉크 조성물 내에서 안정적으로 존재할 수 있다(도 1참조). 상기 물리적 결합은 반데르발스 결합, 수소 결합일 수 있으며, 구체적으로는 수소결합일 수 있다.
- [0064] 본 발명 잉크 조성물은 상기 (A) 100 중량부에 대해 상기 (B) 20 내지 80 중량부 및 상기 (C) 0.1 내지 5 중량부를 포함할 수 있다.
- [0065] 본 발명 잉크 조성물은 상기 (A) 100 중량부에 대해 상기 (B) 20 내지 80 중량부, 20 내지 50 중량부, 20 내지 45 중량부, 20 내지 40 중량부, 20 내지 35 중량부 또는 25 내지 35 중량부를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명 잉크 조성물은 상기 (A) 100 중량부에 대해 상기 (C) 0.1 내지 5 중량부, 0.1 내지 4 중량부, 0.1 내지 3 중량부, 0.1 내지 2 중량부, 0.1 내지 1 중량부, 0.1 내지 0.8 중량부를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것

은 아니다.

[0067] 전술한 비율로 (A), (B) 및 (C)를 포함시킴으로써, 안료, (B) 및 (C)가 효과적으로 분산된 잉크 조성물을 얻을 수 있다. 전술한 범위를 벗어난 비율로 구성 성분들을 포함하는 잉크 조성물의 경우, 안료 및 첨가제가 효과적으로 분산되지 않을 수 있으며, 불안정한 상태가 될 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명은 전술한 잉크 조성물을 포함하는 초고속 프린터용 잉크 카트리지를 제공할 수 있다. 초고속 프린터는 출력속도 50ppm 이상, 60ppm 이상, 70ppm 이상, 80ppm 이상, 90ppm 이상, 100ppm 이상인 프린터일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0070] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

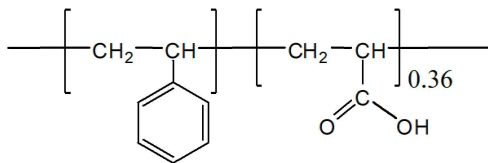
[0072] 분산제 제조

[0073] 카본블랙을 분산시킬 수 있는 분산제를 하기 제조예에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0074] 1. 제조예 1: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 1의 합성

[0075] 환류장치가 되어있는 플라스크에 스타이렌(40.0g, 0.348 mol)과 아크릴릭산 (10.0g, 0.139mol)을 60.0g의 아이소프로필 알코올과 혼합하여 투입하고, 질소를 천천히 투입하여 플라스크 내 산소를 제거하였다. 여기에 비피오(BPO) 0.35g을 투입하고 90° C까지 온도를 상승시킨 후 6시간 동안 중합하였다. 중합이 완료되고 아이소프로필 알코올을 증류로 제거하고, 고분자 분산제를 고체화 시켰다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하였고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 분자량을 측정할 수 있는 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 1에서 합성 된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 52,894g/mol, 수평균분자량(Mn)은 20,321g/mol이며, 화학 구조식은 아래 화학식 3으로 나타낼 수 있다:

[0076] [화학식 3]



[0077]

[0079] 2. 제조예 2: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 2의 합성

[0080] 고분자 1의 합성법인 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 스타이렌 (35.0g, 0.336 mol)과 아크릴릭산 (15.0g, 0.208 mol)의 사용량을 달리하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 2에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 47,461g/mol, 수평균분자량(Mn)은 15,729g/mol이다.

[0082] 3. 제조예 2-1: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 2-1의 합성

[0083] 전술한 제조예 2와 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 대신 KOH를 사용하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다.

[0085] 4. 제조예 3: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 3의 합성

[0086] 고분자 1의 합성법인 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 스타이렌 (30.0g, 0.288 mol)과 아크릴릭산 (20.0g, 0.278 mol)의 사용량을 달리하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 3에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 28,230g/mol, 수평균분자량(Mn)은 5,685g/mol이다.

[0088] 5. 제조예 4: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 4의 합성

[0089] 고분자 1의 합성법인 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 스타이렌 (25.0g, 0.240 mol)과 아크릴릭산 (25.0g, 0.347 mol)의 사용량을 달리하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를

확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 4에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 16,253g/mol, 수평균분자량(Mn)은 2,805g/mol 이다.

[0091] 6. 제조예 5: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 5의 합성

[0092] 고분자 3의 합성법인 제조예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 중합개시제 비피오 사용량을 1.00g으로 하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 5에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 19,612g/mol, 수평균분자량(Mn)은 4,397g/mol 이다.

[0094] 7. 제조예 6: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 6의 합성

[0095] 고분자 3의 합성법인 제조예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 중합개시제 비피오 사용량을 1.25g으로 하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 6에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 17,670g/mol, 수평균분자량(Mn)은 4,374g/mol 이다.

[0097] 8. 제조예 7: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 7의 합성

[0098] 고분자 3의 합성법인 제조예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 중합개시제 비피오 사용량을 1.50g으로 하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 실시예 7에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 15,771g/mol, 수평균분자량(Mn)은 3,863g/mol 이다.

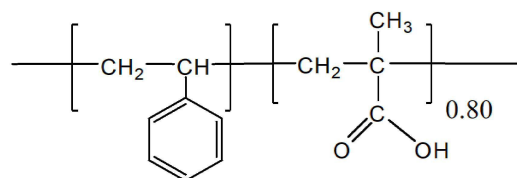
[0100] 9. 제조예 8: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 8의 합성

[0101] 고분자 3의 합성법인 제조예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 중합개시제 비피오 사용량을 1.75g으로 하여 중합하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 실시예 8에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 16,347g/mol, 수평균분자량(Mn)은 4,866g/mol 이다.

[0103] 10. 제조예 9: poly(methacrylic acid-co-styrene) 고분자 9의 합성

[0104] 고분자 7의 합성법인 제조예 7과 동일한 방법으로 제조하되, 아크릴릭산 대신 메타크릴릭산 (20.0g, 0.232 mol)을 사용하여 중합하였다. 고체화된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 실시예 9에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 20,053g/mol, 수평균분자량(Mn)은 9,867g/mol 이다. 화학 구조식은 아래 화학식 4로 나타낼 수 있다:

[0105] [화학식 4]



[0108] 11. 제조예 10: poly(acrylic acid-co-styrene) 고분자 10의 합성

[0109] 고분자 7의 합성법인 제조예 7과 동일한 방법으로 제조하되, 중합개시제를 비피오 대신 에이아이비엔 1.50g을 사용하여 제조하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 10에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 14,519g/mol, 수평균분자량(Mn)은 3,986g/mol 이다.

[0111] 12. 제조예 10-1: *poly(acrylic acid-co-styrene)* 고분자 10-1의 합성

[0112] 고분자 10의 합성법인 제조예 10과 동일한 방법으로 제조하되, NaOH 대신 KOH를 사용하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다.

[0114] 13. 제조예 11: *poly(acrylic acid-co-styrene)* 고분자 11의 합성

[0115] 고분자 10의 합성법인 제조예 10과 동일한 방법으로 제조하되, 중합개시제 에이아이비엔 1.00g을 사용하여 제조하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 11에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 17,733g/mol, 수평균분자량(Mn)은 6,824g/mol 이다.

[0117] 14. 제조예 12: *poly(methacrylic acid-co-styrene)* 고분자 12의 합성

[0118] 제조예 1의 방법으로 제조하되, 스타이렌(30.0g, 0.384 mol)과 메타크릴릭산 (20.0g, 0.139 mol), 중합개시제로 에이아이비엔 1.00g을 사용하여 제조하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 12에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 19,603g/mol, 수평균분자량(Mn)은 8,017g/mol 이다.

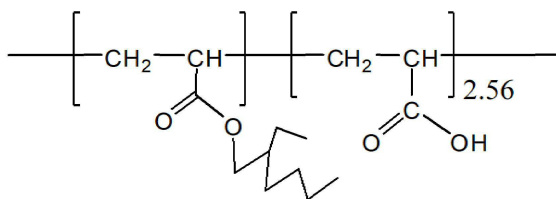
[0120] 15. 제조예 13: *poly(methacrylic acid-co-styrene)* 고분자 13의 합성

[0121] 제조예 1의 방법으로 제조하되, 스타이렌(25.0g, 0.136 mol)과 아크릴릭산 (25.0g, 0.347 mol), 중합개시제로 에이아이비엔 1.00g을 사용하여 제조하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 13에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 10,970g/mol, 수평균분자량(Mn)은 2,667g/mol 이다.

[0123] 16. 제조예 14: *poly(acrylic acid-co-2-ethylhexyl acrylate)* 고분자 14의 합성

[0124] 제조예 1의 방법으로 제조하되, 2-에틸헥실 아크릴레이트 (25.0g, 0.136 mol)과 아크릴릭산 (25.0g, 0.347 mol), 중합개시제로 에이아이비엔 1.00g을 사용하여 제조하였다. 고체화 된 분산제 10.0g을 NaOH 10% 용액으로 녹여 pH9로 조절하고 증류수를 투입하여 최종 50.0g의 분산 수용액을 제조하였다. 분산 수용액은 카본 블랙 분산 효과를 확인하기 위해 사용되었다. 지피씨(GPC) 분석결과 제조예 14에서 합성된 고분자 분산제의 질량평균 분자량(Mw)은 46,926g/mol, 수평균분자량(Mn)은 16,530g/mol 이다. 화학 구조식은 아래 화학식 5로 나타낼 수 있다:

[0125] [화학식 5]



[0126]

[0128] 제조된 분산제의 물성 및 안료 분산 효과

[0129] (1) 분산제의 물성 평가

[0130] 제조된 분산제의 질량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 폴리디스퍼스인덱스(PDI)를 측정하여 그 물성을 평가하였다. 전술한 제조예에 의해 제조된 고분자 1 내지 14의 물성 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0131]

고분자 번호	친유성 단량체(g)	친수성 단량체(g)	중합개시제(g)	수평균 분자량(Mn) (g/mol)	질량평균 분자량(Mw) (g/mol)	폴리디스퍼스 인덱스 (PDI)
-----------	---------------	---------------	----------	---------------------------	----------------------------	------------------------

1	스타이렌 40.0	아크릴릭산 10.0	BPO 0.35	2,0321	52,894	2.602
2	스타이렌 35.0	아크릴릭산 15.0	BPO 0.35	1,5729	47,461	3.017
3	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	BPO 0.35	5,685	28,230	4.965
4	스타이렌 25.0	아크릴릭산 25.0	BPO 0.35	2,805	16,253	5.794
5	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	BPO 1.00	4,397	19,612	4.460
6	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	BPO 1.25	4,374	17,670	4.039
7	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	BPO 1.50	3,863	15,771	4.082
8	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	BPO 1.75	4,866	16,347	3.359
9	스타이렌 30.0	메타아크릴 릭산 20.0	BPO 1.50	9,867	20,053	2.032
10	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	AIBN 1.50	3,986	14,519	3.642
11	스타이렌 30.0	아크릴릭산 20.0	AIBN 1.00	6,824	17,733	2.598
12	스타이렌 30.0	메타아크릴 릭산 20.0	AIBN 1.00	8,017	19,603	2.445
13	스타이렌 25.0	아크릴릭산 25.0	AIBN 1.00	2,667	10,970	4.113
14	2-에틸헥실 아크릴레이 트 25.0	아크릴릭산 25.0	AIBN 1.00	16,530	46,926	2.838

[0132] 본 발명자들은 표 1에 나타난 결과를 통해 중합개시제의 양이 고분자의 분자량에 영향을 미칠 수 있다는 것을 확인하였다.

[0133] 구체적으로, 30.0g 스타이렌, 20.0g 아크릴릭산 0.35g 비피오 개시제를 사용하여 제조한 고분자 3의 경우 질량 평균분자량이 28,230g/mol인 반면, 같은 조성의 단량체와 1.00g의 비피오를 사용한 고분자 5의 경우 질량평균분자량이 19,612g/mol로 줄었다. 또한, 30.0g 스타이렌, 20.0g 아크릴릭산과 1.25g의 비피오 경화제를 이용한 고분자 6의 경우 질량평균분자량이 17,670g/mol인 반면, 같은 조성의 단량체와 1.50g의 비피오를 사용한 고분자 7의 경우 질량평균분자량이 15,771g/mol로 줄었다. 한편, 고분자 8의 경우 고분자 6, 7과 동일하게 30.0g 스타이렌, 20.0g 아크릴릭산을 사용하였고, 비피오 중합개시제를 1.75g으로 증가시켰으나 제조된 분산제의 분자량이 감소되지 않았다. 본 발명자들은 위 결과를 통해 중합개시제가 약 1.50g 내외로 첨가되는 경우 고분자의 분자량이 작아진다는 것을 확인하였다. 도 2는 중합개시제의 양과 분자량간의 상관 관계를 나타낸다.

[0134] 또한, 본 발명자들은 친수성 단량체와 친유성 단량체의 비율도 분산제의 분자량에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, 개시제 양은 동일하나, 친유성인 스타이렌 단량체와 친수성인 아크릴릭산 단량체의 질량비를 다르게 조절하여 중합된 고분자 1 내지 고분자 4의 질량평균 분자량은 다르게 나타났다. 즉, 친수성 단량체의 조성 비율이 증가하게 되면 분자량이 감소하는 경향이 나타난다는 것을 확인하였다. 구체적으로, 친유성대 친수성의 질량 비율이 80:20인 고분자 1의 경우 분자량이 52,894g/mol인 반면, 친유성대 친수성의 질량 비율이 50:50인 고분자 4의 경우 분자량이 16,253g/mol으로 감소하는 경향을 나타냈다. 도 3은 친수성 단량체, 친수성 단량체의 조성비율에 따른 분자량 변화를 나타낸다.

[0136] (2) 분산제의 안료 분산성 평가

[0137] 제조된 분산 수용액의 카본블랙 흑색 안료에 대한 분산 능력을 평가하였다. 분산 능력은 동일조건에서 카본블랙 안료의 분산효과, 즉 카본블랙의 미립화 정도를 측정하여 평가 하였다. 카본블랙은 M880(캐봇사 제품)을 기준으로

로 사용하였다.

[0138] 구체적으로, 분산 효과를 평가하기 위해 고분자 분산제가 포함된 안료 분산액을 제조하였다. 카본블랙 10g 대비, 앞서 제조한 고분자 분산 수용액(고분자 함량 20%)들을 각각 15~25g을 혼합하고 순수 물을 첨가하여 100g에 맞추었다. 분산매질로 1.0mm의 지르코니아 비드 300g을 혼합하고 직경 9cm의 원형디스크를 3,000 rpm으로 하여 3시간 동안 분산시켰다. 분산이 끝난 후, 채를 사용하여 비드를 걸러내어 안료 분산액을 얻었다.

[0139] 제조된 분산액을 전자현미경으로 사진을 찍어 카본블랙이 미립자화된 정도를 확인하였다. 각 분산제가 포함된 분산액의 안료의 평균 미립자 크기를 표 2에 나타냈다. 고분자 분산제의 분산 능력이 좋을 수록 미립자화 하는 경향성을 보이는 바, 안료의 평균 미립자 크기가 작을수록 안료 분산성이 우수하다는 것을 의미한다.

표 2

[0140]

고분자 번호	사용된 분산 수용액 양(g)	질량평균 분자량(Mw)(g/mol)	안료의 평균 미립자 입경(nm)
2	15.0	47,461	231.5
3	15.0	28,230	220.0
4	15.0	16,253	226.0
2-1	15.0	47,461	280.0
5	15.0	19,612	191.0
6	15.0	17,670	182.0
7	15.0	15,771	165.0
8	15.0	16,347	163.0
8	25.0	16,347	172.0
9	15.0	20,053	176.0
10	15.0	14,519	170.6
11	15.0	17,733	178.0
10-1	15.0	14,519	193.5
12	15.0	19,603	181.2
13	15.0	10,970	189.0
14	15.0	46,926	221.9

[0141] 도 4는 분산제 종류에 따른(분산 수용액의 양이 15g인 경우)의 잉크 조성물 내 안료의 평균 입경(mm)을 나타낸다. 도 5는 분산제가 첨가되지 않은 카본 블랙 안료(도 5(a))와 제조예 8로 제조된 분산제를 포함하는 분산액에서 미립자화된 카본 블랙 안료(도 5(b))의 전자현미경 사진을 나타낸다. 분산제를 포함하는 분산액 내에서 안료의 평균 입도는 약 163nm였으며, 이는 분산제에 의해 안료가 효과적으로 분산되었다는 것을 의미한다.

[0143] **분산제 및 첨가제가 포함된 잉크 조성물의 안정성**

[0144] 카본블랙 분산액이 포함된 잉크 조성물의 안정성을 확인하기 위해, (A) 카본블랙 분산액, (B) 화학식 1의 폴리에틸렌글리콜(분자량 380-420g/mol) 및 (C) 화학식 2의 알카인 멀티올(상품명 Surfynol 104)이 다양한 함량으로 포함된 잉크 조성물을 제조하였다.

[0145] 하기 표 3은 (A), (B), (C)의 질량비를 달리하여 제조된 잉크 조성물 각각의 안정성을 나타낸다.

표 3

[0146]

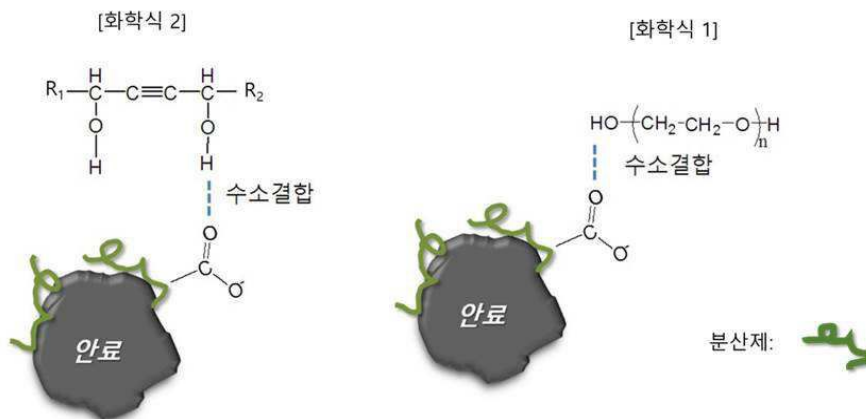
구분	(A) 카본블랙 분산액	(B) 폴리에틸렌 글리콜	(C) 알카인 멀티올	안정성
실시예 1	제조예 8 100 중량부	30 중량부	0.5 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +1.2%
실시예 2	제조예 8 100 중량부	30 중량부	1.0 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +2.3%
실시예 3	제조예 8 100 중량부	30 중량부	5.0 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +3.5%

실시예 4	제조예 8 100 중량부	50 중량부	0.5 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +1.8%
실시예 5	제조예 8 100 중량부	50 중량부	1.0 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +2.2%
실시예 6	제조예 8 100 중량부	50 중량부	5.0 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +3.6%
실시예 7	제조예 8 100 중량부	20 중량부	1.0 중량부	-외관변화 없음 -안료입자평균 입경변화율: +1.9%

[0147] 잉크 조성물의 안정성의 평가는 50℃ 오븐에서 일주일간 침전, 뭉침, 층 분리 등의 외관 변화와 안료의 평균 입경의 변화율을 관찰하여 수행하였다. 안료의 평균 입경 변화율은 평가 전과 후의 안료 평균 입경을 측정하여 변화율을 나타내었다. 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7 잉크 조성물들의 외관상의 변화는 없었으며 안료 입자의 평균 입경 변화율 역시 4% 이내로 전반적으로 우수하다고 평가되었다. 그 중에서도 실시예 1의 안정성이 가장 우수한 것으로 평가되었다.

도면

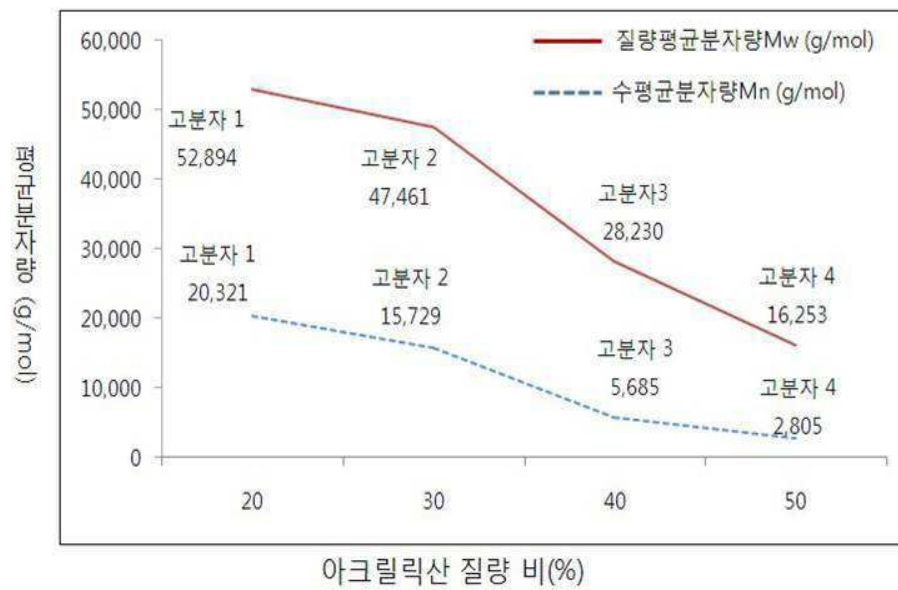
도면1



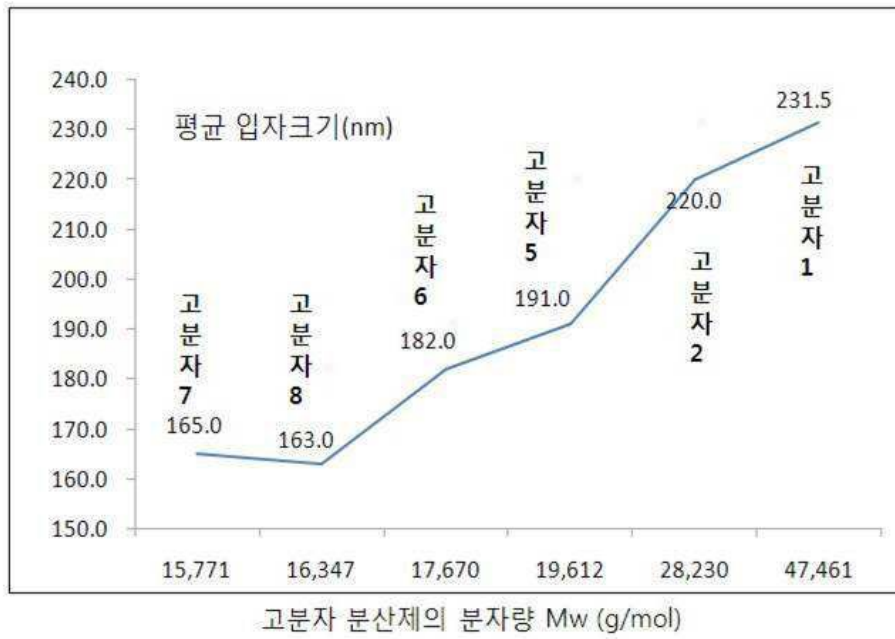
도면2



도면3

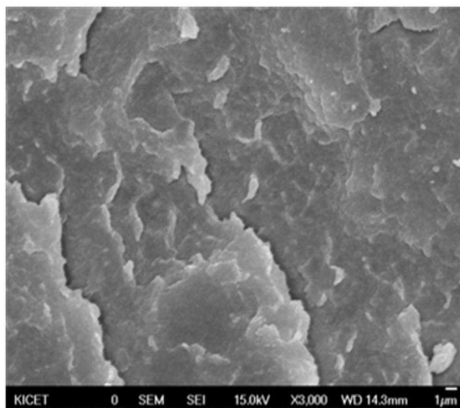


도면4



도면5

(a)



(b)

