

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09D 11/00  
C08L 43/02(11) 공개번호 10-2005-0053775  
(43) 공개일자 2005년06월08일(21) 출원번호 10-2005-7006622  
(22) 출원일자 2005년04월15일  
번역문 제출일자 2005년04월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/011189  
국제출원출원일자 2003년10월09일(87) 국제공개번호 WO 2004/035684  
국제공개일자 2004년04월29일

(30) 우선권주장 02405888.5 2002년10월17일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.  
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141(72) 발명자 뷔자르 빠뜨리스  
스위스 체하-4153 라이나흐 오베러 레브베르크백 29  
지버 베르너  
스위스 체하-4125 리헨 니더홀츠슈트라쎄 81  
비리 슈테판  
프랑스 에프-68128 빌라쥐-뇌프 뒤 뒤 쏘레이 2큐(74) 대리인 김영관  
홍동오

심사청구 : 없음

## (54) 잉크젯 인쇄법에 따라 기판을 인쇄하는 방법

## 명세서

본 발명은 잉크젯 인쇄법에 따라 기판, 예를 들면, 종이, 플라스틱 필름 또는 직물 섬유재료를 인쇄하는 방법, 및 당해 방법에 따라 사용되는 잉크 조성물에 관한 것이다.

미국 특허공보 제6,433,117호에는, 화학식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_c-\text{R}^4$ 의 하나 이상의 중합 단량체(여기서, a는 0 또는 1이고, a가 1인 경우, X는 탄소수 1 내지 9의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 디라디칼 연결 그룹이고, b 및 c는 0 내지 100으로부터 독립적으로 선택되며, b와 c는 동시에 0이 아니고,  $\text{R}^3$ 은 H 또는  $\text{CH}_3$ 이고,  $\text{R}^4$ 는 바람직하게는  $\text{PO}_3\text{H}_2$ 이다)를 포함하는 공중합체 분산제를 함유하는 수성 잉크젯 잉크에 관한 것이다.

독일 공개특허공보 제19727767호는 하나 이상의 미립 유기 또는 무기 안료를 함유하는 방사선 경화성 잉크젯 잉크에 관한 것이다. 간접 안료는 무기 안료의 예로서 언급된다. 바람직하게는, 안료의 95%, 특히 바람직하게는 99%는 입자 크기가  $\leq 1\mu\text{m}$ 이다.

유기 안료는 광견뢰도 면에서 염색하기 우수하지만, 수성 잉크 조성물 중의 분산액 및 이로부터 비분산성 응집체의 제거와 관련하여 문제점이 발생한다.

본 발명에 이르러, 놀랍게도, 평균 입자 직경이  $2\mu\text{m}$  미만 내지  $20\mu\text{m}$ , 특히 3 내지  $15\mu\text{m}$ 인 금속 또는 비금속성 무기 판상 입자가 수성 잉크 조성물 속에 용이하게 분산될 수 있으며, 당해 입자는, 침강되는 경우, 예를 들면, 진탕시켜 용이하게 재분산될 수 있음을 밝혀내었다.

따라서, 본 발명은

평균 입자 직경이  $2\mu\text{m}$  이상인 금속 또는 비금속성 무기 판상 입자(A),

분산재(B) 및

결합제(C)를 포함하는 수성 잉크 조성물, 및

기판을 위에서 언급한 수성 잉크 조성물로 인쇄함을 포함하는 잉크젯 인쇄법에 따라 기판을 인쇄하는 방법에 관한 것이다.

금속 또는 비금속성 무기 판상 입자 또는 안료는 효과 안료, (특히, 금속 효과 안료 또는 간섭 안료), 즉 적용 매질에 색을 부여하는 이외에, 추가의 특성, 예를 들면, 색[플로프(flop)]의 각도 의존성, 광택성(표면 광택성 없음) 또는 텍스처성을 부여하는 안료이다. 금속 효과 안료 위에는, 실질적으로 배향된 반사가 직접 배향된 안료 입자에서 발생한다. 간섭 안료의 경우, 착색 부여 효과는 박막, 주로 굴절층에서의 빛의 간섭 현상 때문이다.

평균 입자 직경은 전자 현미경법에 의해 측정된다. 판상 입자의 평균 입자 직경 또는 크기 등급은 또한 (시험) 시빙 머신(sieving machine), 예를 들면, 진동 시빙 머신 "Analysette 3", 모델 PRO[프리트쉬(Fritsch)]에 의해 구멍 크기가 5 $\mu$ m, 10 $\mu$ m, 15 $\mu$ m 및 20 $\mu$ m인 ISO 3310-3에 따라 100 $\Phi$ 의 마이크로 정밀 시브를 사용하여 본 발명에 따라 조절될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 2개의 시브는 메시 크기가 하향으로 감소되도록 시험 시빙 머신에서 하나를 다른 것 위에 위치시킨다. 이는 상부 시브를 통과하는 물질이 상기 배열에서 다음 시브 속으로 강하됨을 의미한다. 결과적으로, 일정한 수의 입자는 개별 시브 위에 유지된다. 이러한 입자의 크기 등급은 상부 시브(10 $\mu$ m, 15 $\mu$ m 또는 20 $\mu$ m, 바람직하게는 15 $\mu$ m 또는 20 $\mu$ m) 및 수용 시브(5 $\mu$ m, 10 $\mu$ m 또는 15 $\mu$ m, 바람직하게는 5 $\mu$ m 또는 10 $\mu$ m)의 메시 크기를 특징으로 한다.

본 발명의 바람직한 양태는 금속 플레이크, 특히 은 플레이크 및 알루미늄 플레이크가 판상 입자로서 사용되는 수성 잉크 조성물을 사용한다. 이러한 금속 플레이크, 특히 은 플레이크는 전도성 잉크를 제조하는 데 사용될 수 있다.

용어 "SiO<sub>2</sub>(여기서, 0.95 ≤ z ≤ 2.0이다)"은 실리콘 옥사이드 층의 평균값에서 산소 대 규소의 몰 비가 0.95 내지 2.0임을 의미한다. 실리콘 옥사이드 층의 조성물은 ESCA(화학 분석용 전자 분광법)에 의해 측정할 수 있다.

용어 "SiO<sub>2</sub>(여기서, 0.03 ≤ x ≤ 0.95이다)"은 실리콘 옥사이드 층의 평균값에서 산소 대 규소의 몰 비가 0.03 내지 0.95임을 의미한다. 실리콘 옥사이드 층의 조성은 ESCA(화학 분석용 전자 분광법)에 의해 측정할 수 있다.

본 발명에 따라, 용어 "알루미늄"은 알루미늄 및 알루미늄 합금을 포함한다. 알루미늄 합금은, 예를 들면, 문헌[참조: G. Wassermann in Ullmanns Enzyklopadie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, S. 281 to 292]에 기재되어 있다. 국제 공개특허공보 제WO 00/12634호의 10 내지 12쪽에 기재되어 있는, 알루미늄 실리콘 외에도, 마그네슘, 망간, 구리, 아연, 니켈, 바나듐, 납, 안티모니, 주석, 카드뮴, 비스무트, 티탄, 크롬 및/또는 철을 20중량% 미만, 바람직하게는 10중량% 미만의 양으로 포함하는 부식 안정성 알루미늄 합금이 특히 적합하다.

알루미늄 플레이크는 바람직하게는

분리제를 (이동성) 담체 위에 증착시켜 분리제 층을 제조하는 단계(a),

알루미늄 층을 분리제 층 위에 증착시키는 단계(b),

분리제 층을 용매 속에 용해시키는 단계(c) 및

용매로부터 알루미늄 플레이크를 분리시키는 단계(d)를 포함하는 방법(예를 들면, 국제 공개특허공보 제WO 00/18978호, 제WO 02/090613호, 제WO 03/90613호, 미국 특허공보 제6,270,840호, 미국 특허공보 제4,321,087호에 의해 취득된 다.

위에서 언급한 방법은 평균 두께의 ±10%, 바람직하게는 ±5% 영역에서 소정의 두께 및 고도의 평면 평행성을 갖는 시판 알루미늄 플레이크를 제조한다.

알루미늄 플레이크의 평균 직경은 2 $\mu$ m 이상, 특히 2 초과 내지 20 $\mu$ m, 보다 특히 3 내지 15 $\mu$ m, 가장 바람직하게는 5 내지 15 $\mu$ m이다. 알루미늄 플레이크의 두께는 일반적으로 10 내지 150nm, 특히 10 내지 100nm, 보다 특히 30 내지 60nm이다.

수성 잉크젯 조성물 속에서 알루미늄 안료를 사용할 수 있기 위해서는, 이러한 안료가 물에 의한 부식에 대해 보호될 것이 필수적이다. 문헌[참조: R. Besold, Aluminiumpigmente für wässrige Beschichtungen-Widerspruch oder Wirklichkeit?, Farbe + Lack 97 (1991) 311-314]에 따르면, 알루미늄 안료의 안정화를 위해 2개의 그룹으로 분리될 수 있는 수많은 과정이 공지되어 있다:

- 안료 표면에 부식 억제제의 흡착

- 인산 에스테르: 독일 공개특허공보 제3020073호, 유럽 공개특허공보 제170474호, 유럽 공개특허공보 제133644호, 미국 특허공보 제4,565,716호 및 제4,808,231호,

- 인산염 및 아인산염: 미국 특허공보 제4,565,716호 및 제4,808,231호, 유럽 공개특허공보 제240367호,

- 바나데이트: 유럽 공개특허공보 제305560호 및 제104075호,
- 크로메이트: 미국 특허공보 제2,904,523호 및 제4,693,754호, 유럽 공개특허공보 제259592호,
- 이랑체산: 독일 공개특허공보 제3002175호 및
- 연속 무기 보호층을 사용한 안료의 캡슐화:
- $\text{SiO}_2$ : 미국 특허공보 제2,885,366호 및 제3,954,496호,
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 독일 공개특허공보 제3003352호,
- $\text{TiO}_2$ : 독일 공개특허공보 제3813335호 또는 유기 보호층:
- 독일 공개특허공보 제3630356호 및 제3147177호, 유럽 공개특허공보 제477433호, 특히 인산으로 개질된 수지: 유럽 공개특허공보 제170474호, 캐나다 공개특허공보 제1,273,733호, 오스트리아 공개특허공보 제372696호, 독일 공개특허공보 제3807588호, 제319971호.

(다층) 막으로부터 알루미늄 안료를 제조하기 위해, 먼저 분리제 층은 용매를 사용하여 용해시키고, 막은 기판을 박리시켜 제거하고, 이렇게 하여 제조된 막 분획을, 경우에 따라, 세척 및 여과 후 분쇄시킨다. 막 분획을 안료 크기로 분쇄시키는 것은 액상 매질 속에서 고속 교반기를 사용하여 초음파 또는 기계적인 수단에 의해 수행될 수 있거나, 회전 분급기를 갖는 에어젯 밀 속에서 분획을 건조시킨 후에 수행될 수 있다. 안료 분쇄가 액상 매질 속에서 수행되거나 무수 상태로 수행되는지에 따라, 입자 크기 5 내지  $60\mu\text{m}$ , 바람직하게는 12 내지  $36\mu\text{m}$ 로 수득되는 알루미늄 안료의 유리 금속 표면은 분쇄 과정 동안에 또는 분쇄 과정 후에 위에서 언급한 공정 중의 어느 하나에 의해 패시베이트 보호층(passivating protection layer)에 의해 피복된다[참조: 유럽 공개특허공보 제826745].

본 발명의 추가의 바람직한 양태는 판상 입자가  $\text{SiO}_2$ -, 특히  $\text{SiO}_2$ -피복된 알루미늄 플레이크인 수성 잉크 조성물을 사용한다.

$\text{SiO}_2$ -, 특히  $\text{SiO}_2$ -피복된 알루미늄 플레이크는 일반적으로 평균 직경이  $2\mu\text{m}$  이상, 특히 2 초과 내지  $20\mu\text{m}$ , 보다 특히 3 내지  $15\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 5 내지  $15\mu\text{m}$ 인 입자이다. 안료의 두께는 일반적으로 30nm 내지  $0.5\mu\text{m}$ , 특히 30 내지 500nm, 보다 특히 40 내지 300nm이고, 입자는 알루미늄 코어와 2개의 실질적으로 평행인 면을 가지며, 거리는 입자 사이에서 면들이 코어의 최단축인 것이며,  $\text{SiO}_2$  층은 이러한 평행 평면 또는 전체 표면 및, 임의의 추가의 층에 도포된다. 추가의 층은 평행 평면 또는 전체 표면에 도포될 수 있다. 알루미늄 층의 두께는 일반적으로 10 내지 150nm, 특히 10 내지 100nm, 보다 특히 30 내지 60nm이다.  $\text{SiO}_2$  층의 두께는 일반적으로 10 내지 175nm, 특히 15 내지 100nm, 보다 특히 15 내지 80nm이다.

특히 바람직한 양태에 있어서, 본 발명은

상부 표면, 하부 표면 및 하나 이상의 측면 표면을 가지며 두께가 30 내지 60nm, 특히 30 내지 50nm인 알루미늄 층 및

두께가 15 내지 80nm, 특히 10 내지 25nm인 하나 이상의 측면 표면을 제외한 상부 표면 및 하부 표면 각각에  $0.95 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.1 \leq z \leq 2.0$ , 보다 특히  $1.4 \leq z \leq 2.0$ , 가장 바람직하게는  $z = 2$ 인  $\text{SiO}_2$  층을 포함하는 판상 알루미늄 입자에 관한 것이다.

알루미늄 플레이크의 평균 직경은  $2\mu\text{m}$  이상, 특히 2 초과 내지  $20\mu\text{m}$ , 보다 특히 3 내지  $15\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 5 내지  $15\mu\text{m}$ 이다.

본 발명의 알루미늄 플레이크는 균일 형태로 구성되지 않는다. 그럼에도 불구하고, 간략하게, 플레이크는 "직경"을 갖는 것으로 언급된다. 알루미늄 플레이크는 평균 두께의  $\pm 30\%$ , 특히  $\pm 10\%$ 에서 소정의 두께 및 고도의 평면 평행성을 갖는다. 알루미늄 플레이크의 두께는 60 내지 220nm, 특히 50 내지 100nm이다. 현재, 플레이크의 직경은 바람직하게는 2 초과 내지  $20\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 약 3 내지  $15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 플레이크의 면적비는 약 9 대 335, 보다 바람직하게는 약 30 대 300이다.

예를 들면, 독일 공개특허공보 제19501307호, 미국 특허공보 제5,763,086호, 독일 공개특허공보 제4405492호(실시예 1, 테트라에톡시실란), 독일 공개특허공보 제4437752호(CVD법, 오가노실리콘 화합물의 기상 분해), 독일 특허원 제4414079호(CVD법, 질소를 함유하지만 알카노일옥시 라디칼은 부재한 실리콘 화합물의 분해, 특히 3-아미노프로필트리 에톡시실란의 분해), 미국 특허공보 제2,885,366호(물 유리 용액)에 기재된 바와 같이,  $\text{SiO}_2$  층이 습식 화학법에 의해 알루미늄 플레이크에 도포되는 경우, 알루미늄 플레이크의 전체 표면은  $\text{SiO}_2$  층으로 피복된다.

바람직하게는,  $\text{SiO}_2$ -피복된 ( $0.95 \leq z \leq 2.0$ ) 알루미늄 플레이크는

분리제를 (이동성) 담체 위에 증착시켜 분리제 층을 제조하는 단계(a),

$\text{SiO}_y$  층( $0.95 \leq y \leq 1.80$ )을 분리제 층 위에 증착시키는 단계(b),

알루미늄 층을 단계(b)에서 수득한  $\text{SiO}_y$  층 위에 증착시키는 단계(c),

$\text{SiO}_y$  층( $0.95 \leq y \leq 1.80$ , 특히  $1.00 \leq y \leq 1.80$ , 보다 특히  $1.10 \leq y \leq 1.50$ )을 단계(c)에서 수득한 알루미늄 층 위에 증착시키는 단계(d),

분리제 층을 용매 속에 용해시키는 단계(e) 및

용매로부터  $\text{SiO}_y$ -피복된 알루미늄 플레이크를 분리시키는 단계(f)를 포함하는 방법(예를 들면, 미국 특허공보 제 6,270,840호, 국제 공개특허공보 제WO 00/18978호, 제WO 02/090613호, 제WO 03/90613호)에 의해 수득된다.

위에서 언급한 방법은 평균 두께의  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$  영역에서 소정의 두께 및 고도의 평면 평행성을 갖는 시판 알루미늄 플레이크를 제조한다.

막 분획을 안료 크기로 분쇄하는 것은, 예를 들면, 액상 매질 속에서 고속 교반기를 사용하여 기계적 수단에 의해 또는 초음파에 의하거나, 회전 분급기를 갖는 에어젯 밀 속에서 분획을 건조시킨 후 수행될 수 있다. 안료 분쇄가 액상 매질 속에서 수행되거나 무수 상태로 수행되는 지에 따라, 알루미늄 안료의 유리 금속 표면의 패시브화는 분쇄 과정 동안에 수행되거나 분쇄 과정 후 위에서 언급한 방법 중의 어느 하나에 의해 수행된다.

위에서 언급한 방법과 유사하게 제조할 수 있는 본 발명에 따라 바람직한 추가의 간섭 안료는 다음의 층 구조를 갖는다: 박막, 반불투명 금속층(크롬, 니켈)/유전층( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )/반사 금속층(알루미늄)/유전층/박막, 반불투명 금속층, 특히 크롬/ $\text{SiO}_2$ /알루미늄/ $\text{SiO}_2$ /크롬 및 크롬/ $\text{MgF}_2$ /알루미늄/ $\text{MgF}_2$ /크롬(미국 특허 제3,438,796호); TM'TMTM'T 또는 TM'TM'T(여기서, M'는 반투명 금속층, 특히 알루미늄 또는 알루미늄을 기본으로 한 금속층이고, T는 저굴절률 투명 유전층이고, M은 반사율이 높은 불투명 알루미늄 또는 알루미늄을 기본으로 한 층, 특히  $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$  및  $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ (미국 특허공보 제3,438,796호).

본 발명은 사용되는 안료가 유럽 특허공보 제803,549호 및 제PCT/EP03/09296호에 기재되어 있는 것인 수성 잉크 조성물에 관한 것이다.

즉, 잉크 조성물 속에서 투명하거나 금속제 반사 재료로 실질적으로 이루어진 코어(a1) 및 산소 대 규소의 평균 몰 비가 0.03 내지 0.95 미만인 하나 이상의 실리콘 옥사이드로 실질적으로 이루어진 하나 이상의 피막(a2)을 포함하는 안료가 사용된다. 이 층(a2)은 또한 다음과 같이 나타낼 수 있다:  $\text{SiO}_x$ (여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , 매우 특히  $0.10 \leq x \leq 0.30$ 이다).

다음의 층 구조를 갖는 안료를 사용하는 것이 바람직하다:

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3),

$\text{SiO}_x$ (a2)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , 매우 특히  $0.10 \leq x \leq 0.30$ 이다),

실질적으로 투명하거나 금속제 반사 재료로 이루어진 코어(a1) 및

$\text{SiO}_x$ (a2)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , 매우 특히  $0.10 \leq x \leq 0.30$ 이다),

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3) 또는

조성이 피막(a3)과는 상이한 임의의 목적하는 고체 재료로 이루어진 피막(a4),

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3),

$\text{SiO}_x$ (a2)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , 매우 특히  $0.10 \leq x \leq 0.30$ 이다),

실질적으로 투명하거나 금속제 반사 재료로 이루어진 코어(a1) 및

$\text{SiO}_x$ (a2)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , 매우 특히  $0.10 \leq x \leq 0.30$ 이다),

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3),

조성이 피막(a3)과는 상이한 임의의 목적하는 고체 재료로 이루어진 피막(a4).

코어가 금속 반사 재료로 이루어지는 경우, 이 재료는 바람직하게는 Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, Zn, 이들의 합금, 흑연,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{MoS}_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. Al이 특히 바람직하다.

코어가 투명 재료로 이루어지는 경우, 이 물질은 운모,  $\text{SiO}_2$ (여기서,  $1.10 \leq y \leq 2.0$ , 특히  $1.40 \leq y \leq 2.0$ 이다),  $\text{SiO}_2$  및  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

피막(a4) 재료는 바람직하게는 반사율이 "높은" 유전 재료이며(즉, 반사율은 약 1.65 초과, 바람직하게는 약 2.0 초과, 가장 바람직하게는 약 2.2 초과이다), 이는 실리콘/실리콘 옥사이드 기관의 전체 표면에 도포된다. 이러한 유전 재료의 예로는 황화아연( $\text{ZnS}$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 산화지르콘( $\text{ZrO}_2$ ), 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ ), 탄소, 산화인듐( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), 인듐 주석 산화물(ITO), 오산화탄탈( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 산화세륨( $\text{CeO}_2$ ), 산화이트륨( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 산화유로퓸( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 산화철, 예를 들면, 산화철(II)/산화철(III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 및 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 질화하프늄( $\text{HfN}$ ), 탄화하프늄( $\text{HfC}$ ), 산화하프늄( $\text{HfO}_2$ ), 산화란탄( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ), 산화네오니움( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), 산화프라세오디움( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), 산화사마륨( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), 삼산화안티몬( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 일산화규소( $\text{SiO}$ ), 삼산화셀레늄( $\text{Se}_2\text{O}_3$ ), 산화주석( $\text{SnO}_2$ ), 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3$ ) 또는 이들의 조합물이다. 유전 재료는 바람직하게는 금속 산화물이고, 금속 산화물은 흡수 특성의 존재 또는 부재하에 단일 산화물 또는 산화물 혼합물인 것이 가능하며, 예를 들면,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CuO}$  또는 이들의 혼합물이고,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{ZrO}_2$ 가 특히 바람직하다.

색상이 보다 강하고 피막(a4) 위에, 특히  $\text{TiO}_2$  층, 굴절률이 낮은 금속 산화물, 예를 들면,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  또는 이들의 혼합물, 바람직하게는  $\text{SiO}_2$ (국제 공개특허공보 제WO93/08237) 위에 도포시킴에 의해 보다 투명한 안료를 수득할 수 있다.

추가 피막은 기후 및 빛에 관하여 불안정 목적을 위해 그 자체로 공지된 방식으로 도포될 수 있다.

금속 산화물 층은 바람직하게는 습식 화학법에 의해 도포되고, 여기서, 진주 광택 안료의 제조를 위해 발현된 습식 화학 피복법을 사용할 수 있고, 이러한 종류의 기술은, 예를 들면, 문헌[참조: 독일 공개특허공보 제1467468호 제1959988호, 제2009566호, 제2214545호, 제2215191호, 제2244298호, 제2313331호, 제2522572호, 제3137808호, 제3137809호, 제3151343호, 제3151354호, 제3151355호, 제3211602호 및 제3235017호, 제1959988호, 국제 공개특허공보 제WO93/08237호 및 제WO 98/53001호, 또는 추가 특허 문헌 및 기타 공보]에 기재되어 있다.

피막의 경우, 기관 입자를 물 속에 현탁시키고, 하나 이상의 가수분해성 금속염을 가수분해에 적합한 pH에서 가하고, 금속 산화물 및/또는 금속 산화물 수화물이 임의의 경우 2차 침전되지 않고 입자 위로 직접 침전되도록 선택된다. pH는 통상 염기 또는 알칼리의 동시 계량부가에 의해 일정하게 유지된다. 안료를 후속적으로 분리시켜 제거하고, 세척한 다음, 건조시키고, 임의의 경우 소성시키며, 소성 온도는 가능하게는 특정 피막에 대해 최적화된다. 경우에 따라, 개별 피막의 도포 후, 안료를 분리시켜 제거하고, 건조시킨 다음, 경우에 따라, 하소시킨 후 침전시켜 추가의 층의 도포를 위해 재현탁시킨다(참조: 미국 특허공보 제6,132,873호).

특히 바람직한 양태에 있어서, 안료는 다음의 층 구조를 갖는다:

$\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$ , 특히  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  또는  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$ , 특히  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.50$ , 및  $0.95 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.10 \leq z \leq 2.0$ 이다).

$\text{SiO}_z$  층은, 예를 들면, 독일 특허공보 제4342574호 및 미국 특허공보 제6,202,591호에 기재된 증발기 속에서 규소 및 석열( $\text{SiO}_2$ ) 분말의 바람직한 화학량론 혼합물을 고진공하에  $1,300^\circ\text{C}$  초과로 가열함으로써 수득되는 것이 바람직하다. 반응 생성물은 진공하에 통과 담체 위에 직접 직행하며, 여기서  $\text{SiO}_y$ (여기서,  $1 \leq y \leq 1.8$ , 특히  $1.1 \leq y \leq 1.5$ 이다)로서 축합되는 이산화규소 기체이다. 초고진공하를 제외하고, 약간의  $10^{-2}\text{Pa}$ 의 공업적 진공하에, 증발된  $\text{SiO}$ 는 항상 고진공 장치가 표면으로부터의 가스 방출로 인해 증발 온도에서 용이하게 반응성  $\text{SiO}$ 와 반응하는 미량의 수증기를 포함하기 때문에 항상  $\text{SiO}_y$ 로서 축합된다.  $\text{SiO}_y$  층은 산화열 처리에 의해  $\text{SiO}_2$  층으로 전환될 수 있다. 이러한 목적을 위해 공지된 방법이 이용될 수 있다. 공기 또는 또 다른 산소 함유 가스는 유리된 재료의 형태로 또는 유동층 속에서  $200^\circ\text{C}$  초과, 바람직하게는  $400^\circ\text{C}$  초과, 특히 500 내지  $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수 시간 동안 평면 평행체를 통과한다.

약간의  $10^{-2}\text{Pa}$ 의 공업적 진공하에,  $\text{SiO}$  대신에  $\text{Si}$ 를 진공시키는 경우, 등몰량 미만의 산소 함량을 갖는 이산화규소, 즉  $\text{SiO}_x$ (여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.05 \leq x \leq 0.5$ , 보다 특히  $0.1 \leq x \leq 0.3$ 이다)가 수득되며, 이는 심지어 박막층에서도 고굴절률에 의해 산화에 대해 놀랍게도 매우 안정하다. 이러한  $\text{SiO}_x$  층은 약 2nm의 영역에서 천연 옥사이드 막을 갖는다. 150 내지  $500^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 175 내지  $300^\circ\text{C}$ 에서 산소의 존재하에 가열하면, 예상외로 매우 얇은 박막, 예를 들면, 약 20nm 두께의 박막, 즉 외면상의 이산화규소 층이 생성되며, 이는  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ (여기서,  $1.0 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.1 \leq z \leq 2.0$ 이다)의 층 순서를 갖는 구조를 생성시키는 매우 편리한 방법이다. 보다 두꺼운 이산화규소 층을 목적하는 경우, 이는  $\text{SiO}_y$ 의 증착 및 이의 산화적 가열 처리에 의해 위에서 언급한 바와 같이 편리하게 제조할 수 있다.

본 발명에 따라 사용되며 유럽 특허공보 제803549호 및 제PCT/EP03/09296호에 기재되어 있는 안료의 입자는 일반적으로 평균 직경이  $2\mu\text{m}$  이상, 특히 2 초과 내지  $20\mu\text{m}$ , 보다 특히 3 내지  $15\mu\text{m}$ 이다. 안료의 두께는 일반적으로 20nm 내지  $1.5\mu\text{m}$ , 바람직하게는 200 내지 500nm이고, 입자는 바람직하게는  $\text{SiO}_2$  또는 알루미늄 코어와 2개의 실질적으로 평행인 면을 가지며, 거리는 입자 사이에서 면들이 코어의 최단축인 것이며,  $\text{SiO}_2$  층은 이러한 평행 평면 및 임의의 추가의 층에 도포된다. 추가의 층은 평행 평면 또는 전체 표면에 도포될 수 있다.

안료는 유럽 특허공보 제803549호 및 제PCT/EP03/09296호에 기재된 방법에 따라 제조된다. 입자의 분급 및 분쇄는 통상의 방법, 예를 들면, 초음파법, 고속 교반기를 사용한 연마법, 공기 분리법, 시빙 등의 방법에 의해 수행된다.

$\text{SiO}_x$  층의 두께는 일반적으로 5 내지 200nm, 바람직하게는 5 내지 100nm이다.

$\text{SiO}_2$  층의 두께는 일반적으로 1 내지 500nm, 바람직하게는 100 내지 350nm이다.

층(a4), 특히  $\text{TiO}_2$  층의 두께는 일반적으로 1 내지 200nm, 바람직하게는 10 내지 150nm이다.

잉크 조성물에서 유럽 특허공보 제803549호 및 제PCT/EP03/09296호에 기재된 안료를 사용함에 의해, 금속성 외관 또는 색상이 시야각("플로프 효과")에 따라 변하는 잉크 조성물을 수득할 수 있다.

바람직하게는, 거울상에서 코어, Al 또는  $\text{SiO}_2$ 에 배열된  $\text{SiO}_x$  층,  $\text{SiO}_2$  층 및 층(a4)은, 각각의 경우, 층 두께가 동일하다. 본 발명의 추가의 배열에서, 지지층은 층 두께가 상이한 금속 산화물에 의해 양 면에 포위될 수 있다.

본 발명은 또한 사용되는 안료가 제PCT/EP03/02196호에 기재된 안료인 수성 잉크 조성물에 관한 것이다. 즉, 당해 조성물 속에서

하나 이상의 실리콘 옥사이드( $\text{SiO}_x$ )로 실질적으로 이루어진 코어(a)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다),

임의로,  $\text{SiO}_z$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b)(여기서,  $0.95 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.1 \leq z \leq 2.0$ , 보다 특히  $1.4 \leq z \leq 2.0$ 이다) 및

임의로, 탄소, 유기 화합물, 금속, 유전층 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 이루어지며 코어 상부에 존재하거나  $\text{SiO}_2$  층이 존재하는 경우  $\text{SiO}_z$  층에 의해 코어로부터 분리되는 입자의 최대 가시 반사 파장에서  $\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$ 의 조건을 만족하는 착체 굴절률이  $\tilde{N} = n + ik$ 이며 투명도가 50 내지 100%인  $D^M$  층(c)을 포함하는 안료가 사용된다.

당해 양태에서, 본 발명은 입자의 평균 직경이  $2\mu\text{m}$  이상, 특히 2 초과 내지  $20\mu\text{m}$ , 보다 특히 3 내지  $15\mu\text{m}$ 인 안료에 관한 것이다. 안료의 두께는 일반적으로 20nm 내지  $1.5\mu\text{m}$ , 바람직하게는 200 내지 500nm이고, 입자는 코어  $\text{SiO}_x$ 와 2개의 실질적으로 평행인 면을 가지며, 거리는 입자 사이에서 면들이 코어의 최단축인 것이며, 임의로  $\text{SiO}_z$  및/또는  $D^M$  층은 이러한 평행 평면 또는 전체 표면에 도포되며, 여기서,

- 코어  $\text{SiO}_x$ (여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ 이다)의 두께는 20 내지 350nm이고;

- 코어에 도포되는  $\text{SiO}_z$  층의 두께는 2 내지 500nm이고;

- 입자의 최대 가시 반사 파장에서  $\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$ 의 조건을 만족하는 착체 굴절률이  $\tilde{N} = n + ik$ 이며 투명도가 50 내지 100%인 층  $D^M$ (c)은 두께가 5 내지 300nm이다.

착체 굴절률( $\tilde{N}$ )[참조: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82<sup>nd</sup> Edition, pages 12-133]은, 예를 들면, 타원편 광반사측정법[참조: R. M. A. Azzam & N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North Holland, New Amsterdam 1997]에 의해 측정될 수 있다. 층  $\text{SiO}_z$  및/또는  $D^M$ 은 바람직하게는 대칭 평행 평면을 최대 직경의 평면에 가지며, 화학 조성, 화학량론 및 이의 두께에 관하여 코어  $S^D$ 에 대해 대칭적으로 배열된다. 임의의 층  $\text{SiO}_z$  및/또는  $D^M$  이외에, 임의의 목적하는 추가의 층이 또한 존재할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따르는 조성물은 하나 이상의 층  $\text{SiO}_z$  또는  $D^M$ 을 갖는 입자, 특히 하나 이상의  $\text{SiO}_z$  층을 갖는 입자 및 특히 하나의  $\text{SiO}_z$  층 및 하나의 층  $D^M$ 을 갖는 입자를 포함한다. 따라서, 다음 층 순서를 갖는 입자가 보다 특히 바람직하다:

$\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  및  $D^M/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/D^M$ , 특히  $D^M/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/D^M$ .

코어 속의 규소는 바람직하게는 규소 100원자%당 산소 3 내지 95원자%, 특히 산소 5 내지 50원자%, 보다 특히 산소 10 내지 30원자%로 결합된다.  $\text{SiO}_2$  층의 두께는 약 2nm, 바람직하게는 10 내지 350nm의 천연 옥사이드 층의 두께와 적어도 동일하다. 층  $\text{D}^{\text{M}}$ 의 두께는 특히 20 내지 200nm, 보다 특히 30 내지 100nm이다.

층  $\text{D}^{\text{M}}$ 에 유용한 재료는, 예를 들면, 금속(예: Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V 또는 이들의 합금, 무기 또는 유기 안료 또는 착색제, 흑연 및 유럽 공개특허공보 제982 376호에 기재되어 있는 바와 같은 흑연과 유사한 화합물), 금속 산화물(예:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  또는  $\text{CuO}$ ) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 그러나, 층  $\text{D}^{\text{M}}$ 은 또한, 예를 들면, 종래의 정의에 따르는 내투이성이  $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$  이상이고 마찬가지로 당해 분야의 숙련자에게 아주 잘 공지되어 있는 다수의 유전 재료 중의 임의의 한 가지로 이루어진다. 층  $\text{D}^{\text{M}}$ 의 투명도는 유리하게는 50% 이상이며, 최대 50%의 반사도와 상응한다. 금속의 경우, 숙련가는 이를 적절한 박층에 의해, 예를 들면, Al 또는 Au 약 3nm 이하, 또는 Co 또는 Cu 약 10nm 이하로 어떻게 달성할 지를 알 것이다. 무색 또는 착색된 경우, 두께가 보다 큰 유전율이 가능하다.

산소 함량이 등몰량 미만인 실리콘 옥사이드 [ $\text{SiO}_x$ (여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ , 특히  $0.03 \leq x \leq 0.5$ , 보다 특히  $0.1 \leq x \leq 0.3$ 이다)]는 심지어 박막층에서도 고굴절률에 의해 산화에 대해 놀랍게도 매우 안정하다. 150 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 300°C에서 산소의 존재하에 가수분해 또는 가열하면, 예상외로 매우 얇은 박막, 예를 들면, 약 20nm 두께의 박막, 즉 외면상의 이산화규소 층이 생성되며, 이는  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 의 층 순서를 갖는 구조를 생성시키는 매우 편리한 방법이다. 보다 두꺼운 이산화규소 층을 목적하는 경우, 이는 일산화규소의 증착 및 후속적인 열처리에 의해 국제 공개특허공보 제WO 00/43565호의 제2 실시예의 방법과 유사하게 편리하게 제조할 수 있다. 여기서, 등몰량 미만의 산소 함량을 가지며 이산화규소 밑에 존재하는 산화규소 층은 변하지 않고 남아있는 것이 유리하다. 추가의 층은  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 의 층 순서를 갖는 구조에 후속적으로 도포될 수 있어서, 예를 들면,  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 의 층 순서를 갖는 구조에 대해 층  $\text{D}^{\text{M}}$ 의 습식 화학 도포법에 의해 특히 편리하게 제조될 수 있는  $\text{D}^{\text{M}}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{D}^{\text{M}}$  구조를 제조할 수 있다.

코어를 증착시키기 위해, 고순도로 존재할 필요가 없는 금속 실리콘이 유리하게 사용된다. 즉, 불순물, 예를 들면, 13족, 14족 및 15족의 주족 원소 및/또는 전이금속 원소(예: Fe, Al, Ge, Sn 및/또는 Sb)가 존재할 수 있다.

층  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{D}^{\text{M}}$ 은, 예를 들면, 유사한 방식으로 증착시켜 제조될 수 있으며, 각각의 경우, 대칭 구조의 경우, 증착 분해는 코어 및 추가의 층  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{D}^{\text{M}}$ 이 증착되는 층  $\text{D}^{\text{M}}$  또는  $\text{SiO}_2$ 를 사용하여 개시한다. 층  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{D}^{\text{M}}$ 을 둘 다 목적하는 경우, 이의 과정은, 예를 들면, 위에서 언급한 바와 같다.

당해 양태에 따라, 다음의 층 구조를 갖는 안료가 특히 바람직하다:

$\text{SiO}_2$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2),

$\text{SiO}_x$  코어(b1)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ 이다),

$\text{SiO}_2$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2) 또는

층  $\text{D}^{\text{M}}$ , 특히  $\text{TiO}_2$ (b3),

$\text{SiO}_2$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2),

$\text{SiO}_x$  코어(b1)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ 이다),

$\text{SiO}_2$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2),

층  $\text{D}^{\text{M}}$ , 특히  $\text{TiO}_2$ (b3).

층  $\text{D}^{\text{M}}$ 에 유용한 재료는 일반적으로 금속(예: Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V 또는 이들의 합금, 무기 또는 유기 안료 또는 착색제, 흑연 및 흑연과 유사한 화합물), 금속 산화물(예:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  또는  $\text{CuO}$ ) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 층  $\text{D}^{\text{M}}$ 은 바람직하게는  $\text{TiO}_2$ 로 이루어진다.

고가의 용도, 예를 들면, 자동차 마감재에 있어서, 예를 들면, 무기 유전율  $n_p \leq 1.6$ [예:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_2$  등]의 2 내지 250nm 두께(바람직하게는 10 내지 100nm 두께)로부터 추가의 보호층에 의해 내후성이 증가될 수 있다.

본 발명의 관상 입자는 공지되어 있거나, 공지된 방법과 유사하게 제조될 수 있다: 독일 공개특허공보 제19844357호, 유럽 공개특허공보 제990715호, 미국 특허공보 제5,135,812호, 미국 특허공보 제6,270,840호, 국제 공개특허공보 제W093/08237호, 제WO 00/18978호, 제WO 01/57287호, 유럽 공개특허공보 제803549호, 제PCT/EP03/02196호 및 제PCT/EP03/09296호.

관상 입자는 그 자체로 사용할 수 있거나, 유기 및 무기 입자 및 착색제와 병용하여 사용할 수 있다. 예를 들면,  $\text{SiO}_x(45\text{nm})/\text{SiO}_2(240\text{nm})/\text{SiO}_x(45\text{nm})$  ( $x = 0.3 + /- 10\%$ ) ( $z = 1 + /- 10\%$ ) 구조 및 검정색 착색제, 예를 들면, 이르가스 페르제<sup>R</sup> 블랙 R-W[시바 스펙치알리테텐헤미 아게(Ciba Spezialitätenchemie AG)]를 갖는 플레이크가 잉크 조성물을 제조하는 데 사용되고, 당해 잉크가 흡수지에 도포되는 경우, 적색에 대해 플로프를 갖는 밝은 연청색 착색물이 수득되었다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물은 일반적으로 안료(착색제)를 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.2 내지 10중량% 함유한다.

성분(B)로서, 본 발명에 따르는 잉크 조성물은 통상의 분산제, 예를 들면, 아릴설폰산 및 포름알데히드(B1)의 하나 이상의 축합 생성물 또는 하나 이상의 수용성 알킬화 페놀(B2), 비이온성 분산제(B3) 또는 중합체성 산(B4)을 기본으로 한 수용성 분산제를 포함한다. 분산제(B1)로는 설폰산 그룹 함량이 40중량%로 최대인 축합 생성물이 바람직하다. 축합 생성물(B1)은 방향족 화합물, 예를 들면, 나프탈렌 자체 또는 나프탈렌 함유 혼합물, 및 형성된 아릴설폰산의 포름알데히드와의 후속 축합물을 설폰화하여 수득할 수 있다. 특히 적합한 아릴설폰산은 통상  $\alpha$ -이성체 대  $\beta$ -이성체의 비율이 통상 20:1 내지 1:8, 특히 10:1 내지 1:5인  $\alpha$ - 및  $\beta$ -나프탈렌-설폰산을 포함한다.

첨가된 카복실산으로는, 적합한 방향족 카복실산 또는 이의 유도체, 예를 들면, 나프탈렌카복실산, 나프탈렌산, 테레프탈산, 이소프탈산, 벤조산, 트리멜리트산, 페닐아세트산, 페녹시아세트산, 살리실산, p-하이드록시벤조산, 디페닐아세트산, m-하이드록시벤조산, 벤젠테트라카복실산 및 산 무수물, 예를 들면, 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산 이무수물 또는 나프탈렌 무수물을 들 수 있다.

적합한 장쇄 지방족 카복실산은 특히 탄소수 8 내지 22, 바람직하게는 8 내지 18의 포화 또는 올레핀성 불포화, 직쇄 또는 측쇄 지방족 모노카복실산, 천연 또는 합성 기원의 탄소원자, 예를 들면, 고급 지방산, 예를 들면, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 또는 리놀렌산 또는 합성적으로 제조된 카복실산, 예를 들면, 2-에틸헥산산, 이소노난산 또는 이소트리데칸산이다.

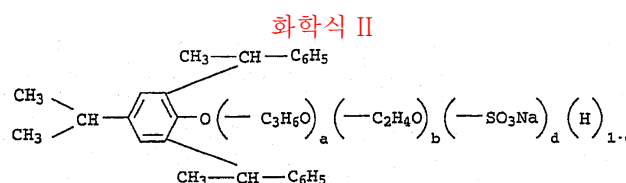
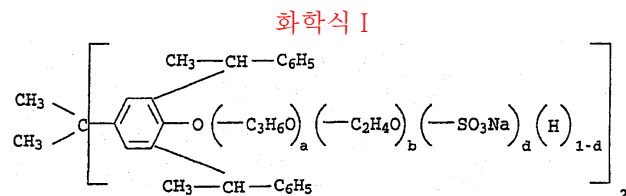
또한, 무수물의 혼합물, 카복실산의 혼합물, 축합된 카복실산 염의 혼합물 및 또는 카복실산과 무수물과의 혼합물이 유리하다.

나트륨 벤조에이트, 나트륨 페닐아세테이트, 나트륨 살리실레이트, 나트륨 4-하이드록시벤조에이트, 나트륨 테레프탈레이트, 나트륨 2-하이드록시-3-나프탈렌-카복실레이트, 나프탈렌-1-카복실산, 프탈산 무수물 또는 벤조산이 특히 바람직하다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물에 특히 바람직한 분산제(B1)는 아릴설폰산/포름알데히드 축합 생성물 50 내지 97중량%, 특히 70 내지 95중량% 및 방향족 또는 장쇄 지방족 카복실산, 이의 염 또는 이의 무수물 또는 이들의 혼합물 3 내지 50중량%, 특히 5 내지 30중량%를 함유한다.

분산제(B1)는 공지되어 있으며 미국 특허공보 제5,186,846호 및 독일 공개특허공보 제19727767호에 기재되어 있다.

분산제(B2)로서는, 화학식 I 또는 화학식 II의 알콕실화 페놀 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.



위의 화학식 I 및 화학식 II에서,



a는 0 내지 평균 125이고,

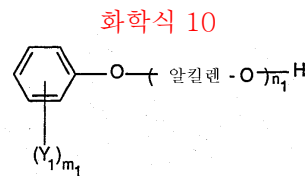
b는 평균 37 내지 250이고, b가 37 초과인 경우 b:a의 비율은 1:1 이상이고,

d는 0 또는 1이다.

a가 0 내지 평균 2.5이고, b가 평균 37 내지 250이고, d가 0 내지 평균 0.5인 분산제(B2)가 바람직하다. a가 0 내지 평균 2.5이고, b가 평균 50 내지 100이고, d가 평균 0.5인 분산제(B2)가 특히 바람직하다.

분산제(B2)는 공지되어 있으며, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,218,218호 및 독일 공개특허공보 제19727767호에 기재되어 있다.

적합한 비이온성 분산제(B3)는 특히 화학식 10의 -알킬렌 옥사이드 부가물 그룹으로부터 선택된 화합물이다.



위의 화학식 10에서,

$Y_1$ 은  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬, 아릴 또는 아르알킬이고,

"알킬렌"은 에틸렌 라디칼 또는 프로필렌 라디칼이고,

$m_1$ 은 1 내지 4이고,

$n_1$ 은 4 내지 50이고,

- 포화 또는 불포화 1가 내지 6가 지방족 알콜, 지방산, 지방 아민, 지방 아마이드, 디아민 또는 소르비탄 에스테르와 알킬렌 옥사이드의 부가물,

- 알킬렌 옥사이드 축합 생성물(블럭 중합체),

- 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트 또는 비닐 알콜의 중합 생성물 및

- 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트 및/또는 비닐 알콜과의 공중합체 또는 삼원공중합체이다.

바람직한 알킬렌 옥사이드 부가물은

- 알킬렌 옥사이드 1 내지 100mol의 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 예를 들면, 탄소수 4 이하의 지방족 1가 알콜 1mol을 사용한 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드;

- 에틸렌 옥사이드 1 내지 100mol, 바람직하게는 2 내지 80mol의 알킬렌 옥사이드 부가 생성물(여기서, 개별 에틸렌 옥사이드 단위는 탄소수 8 내지 22의 고급 불포화 또는 포화 1가 알콜, 지방산, 지방 아민 또는 지방 아마이드를 사용하여 치환된 에폭사이드, 예를 들면, 스티렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드에 의해 대체될 수 있다);

- 에틸렌디아민을 사용한 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 부가 생성물;

- 에틸렌 옥사이드 단위 4 내지 20개의 폴리옥시에틸렌/소르비탄 모노라우레이트 또는 에틸렌 옥사이드 단위 4 내지 20개의 폴리옥시에틸렌/소르비탄 트리올레이트이다.

바람직한 알킬렌 옥사이드 축합 생성물은 폴리프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 부가물(소위 EO-PO 블럭 중합체) 및 폴리에틸렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 부가물(소위 역 EO-PO 블럭 중합체)이다.

폴리프로필렌 옥사이드 염기의 분자량이 1,700 내지 4,000이고 전체 분자 중의 에틸렌 옥사이드 함량은 30 내지 80%, 특히 60 내지 80%인 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블럭 중합체가 특히 바람직하다.

본 발명의 특히 바람직한 양태는 분산제 및 결합제로서 모두 작용하는 중합체성 산(B4)을 사용한다. 이러한 화합물의 예로는 다음에 열거한다:

(a) 폴리아크릴산 및 이의 공중합체("코폴"), 예를 들면, 코폴.(스티렌/아크릴산), 코폴.(에틸 아크릴레이트/아크릴산), 코폴.(에틸렌/비닐 아세테이트/아크릴산), 코폴.(MMA/HEGAc/아크릴산), 코폴.(스티렌/MMA/아크릴산), 코폴.(스티렌/MMA/PEGAc/아크릴산);

(b) 폴리메타크릴산 및 이의 공중합체, 예를 들면, 코폴.(스티렌/메타크릴산), 코폴.(에틸 아크릴레이트/메타크릴산), 코폴.(에틸렌/비닐 아세테이트/메타크릴산), 코폴.(MMA/HA/EGAc/메타크릴산), 코폴.(벤질 메타크릴레이트/트리에틸렌 글리콜/메타크릴산), 코폴.(스티렌/MMA/메타크릴산), 코폴.(스티렌/MMA/PEGAc/메타크릴산);

(c) 스티렌-말레산 공중합체, 스티렌-말레산 무수 공중합체; 및 또는

(d) 폴리비닐벤조산(PVBA) 및 이의 공중합체, 예를 들면, 코폴.(MMA/HA/PEGAc/비닐벤조산), 코폴.(MMA/HA/PEGAc/비닐벤조산) 및 코폴.(MMA/EA/PEGAc/비닐벤조산)(예: 미국 특허공보 제6,417,249호).

다수의 중합체성 산은 시판된다. 예로는 상표명 디스페르비크(Disperbyk)<sup>R</sup> 110, 111, 180, 181, 182, 183, 184 및 190 및 BYK 380 및 381하에 비와이케이 헤미 코포레이션(BYK Chemie Co.)으로부터 취득할 수 있는 중합체성 산을 포함한다. 추가의 중합체성 산은 상표명 네오크릴(Neocryl)<sup>R</sup> BT175, BT520, TX-K 14, A6037, XK12, K990 및 BT44하에 제네카 코포레이션(Zeneca Co.)에서 시판한다.

이러한 양태에서, 수성 잉크 조성물은

금속 또는 비금속성 무기 판상 입자(a) 및

중합체성 산, 특히 분산제 및 결합제로서 모두 작용하는 디스페르비크<sup>R</sup> 190(b)을 포함한다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물은 일반적으로 분산제(B) 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%를 포함한다.

본 발명에 따르는 안료 제제는 성분(C)로서 바람직하게는 방사선 경화성인 결합제를 함유한다. 본 발명에 따르면, 이러한 결합제는 고에너지 방사선 경화성인 물질, 즉 특히 220 내지 450nm의 전자기 복사(UV선) 또는 전자빔이다. 모두 유리 라디칼 중합성 및 양이온성 중합성 결합 성분 및 이들의 혼합물이 적합하다. 이러한 결합제 시스템은 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, SITA Technology, London (1991), in The Printing Ink Manual, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International), London (1989), UV & EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London (1984) and in the company paper Vinyl Ethers, The Innovative Challenge, BASF Aktiengesellschaft (1997)]에 기재되어 있다.

아크릴레이트 그룹 함유, 비닐 그룹 함유 및/또는 에폭시 그룹 함유 공단량체, 예비중합체, 중합체 및 이들의 혼합물은 적합한 결합제 성분(C)의 예로서 열거할 수 있다.

아크릴레이트 그룹 함유 결합제 성분(C)은 특히 아크릴레이트계 또는 메타크릴레이트계 예비중합체이며, 아크릴레이트 화합물이 특히 적합하다. 바람직한 (메트)아크릴레이트 화합물은 일반적으로 공중합성 에틸렌성 불포화 이중결합을 2 내지 20개, 특히 2 내지 10개, 보다 특히 2 내지 6개 포함한다. (메트)아크릴레이트 화합물의 평균 분자량(수평균)은 바람직하게는 15,000, 특히 5,000 이하, 보다 특히 180 내지 3,000g/mol(1개의 용출물로서 테트라하이드로푸란 및 표준으로서 폴리스티렌을 사용한 겔 투과 크로마토그래피로 측정)이다.

(메트)아크릴레이트 화합물로서, 예를 들면, 다가 알콜의 (메트)아크릴레이트 및 특히 아크릴레이트, 특히 하이드록실 그룹을 함유하는 이외에, 추가의 작용성 그룹을 함유하지 않거나 가능하게는 에테르 그룹을 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이러한 알콜의 예로는 2가 알콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 이의 고농축 알콜, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 알킬실라 페놀 화합물, 예를 들면, 에톡실화 및 프로폭실화 비스페놀, 사이클로헥산디메탄올, 3가 알콜 및 고급 원자의 알콜, 예를 들면, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 부탄트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨 및 상응하는 알콕실화 알콜, 특히 에톡실화 및 프로폭실화 알콜이다.

열거할 수 있는 추가의 (메트)아크릴레이트 화합물은 폴리에스테르 폴리에스테롤의 (메트)아크릴레이트인 (메트)아크릴레이트이며; 포화 또는 불포화될 수 있다. 축합된 폴리에스테롤은, 예를 들면, 폴리올, 바람직하게는 디올을 사용하여 폴리카복실산, 바람직하게는 디카복실산을 에스테르화하여 제조할 수 있는 화합물이다.

폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산, 폴리카복실산 및 폴리올로부터 유럽 공개특허공보 제279303호에 기재되어 있는 바와 같이 한 단계로 제조할 수 있거나 다수의 단계로 제조할 수 있다. 아크릴레이트 화합물은 추가로 에폭시 또는 우레탄 (메트)아크릴레이트일 수 있다. 에폭시 (메트)아크릴레이트는, 예를 들면, (메트)아크릴산을 사용하여 비스페놀 A의 모노-, 디- 또는 폴리글리시딜 에테르, 예를 들면, 디글리시딜 에테르 또는 에폭시화 올레핀을 반응시켜 취득할 수 있는 화합물을 포함한다. 우레탄 (메트)아크릴레이트는 특히 폴리- 또는 디이소시아네이트와 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물이다. 또한, 펄라민 아크릴레이트 및 실리콘 아크릴레이트를 언급할 수 있다.

아크릴레이트 화합물은 또한 비이온성 개질되거나(예를 들면, 아미노 그룹이 제공된), 이온성 개질(예를 들면, 산성 그룹 또는 암모늄 그룹이 제공된)될 수 있고, 수성 분산액 또는 유액(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제704469호 및 제12339호) 형태로 사용될 수 있다.

또한, 무용매 아크릴레이트 중합체는 소위 반응성 희석제와 혼합하여 목적하는 점도를 수득할 수 있다.

적합한 반응성 희석제는, 예를 들면, 비닐 그룹 함유 단량체, 특히 n-비닐 화합물, 예를 들면, n-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 및 N-비닐포름아미드 및 비닐 에스테르, 예를 들면, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 아밀, 2-에틸헥실, 도데실, 옥타데실 및 사이클로헥실 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노- 및 디비닐 에테르, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜 모노- 및 디부틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸비닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 메틸비닐 에테르, 부탄디올 모노- 및 디비닐 에테르, 헥산디올 모노- 및 디비닐 에테르, 사이클로헥산디메탄올 모노- 및 디비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 아미노프로필비닐 에테르, 디에틸아미노에틸비닐 에테르 및 폴리테트라하이드로푸란 디비닐 에테르, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 스테아레이트 및 비닐 라우레이트, 및 방향족 비닐 화합물, 예를 들면, 비닐톨루엔, 스티렌, 2- 및 4-부틸스티렌 및 4-데실스티렌, 뿐만 아니라 아크릴레이트 함유 단량체, 예를 들면, 페녹시에틸 아크릴레이트, 3급 부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 포함한다. 또한, 비닐 그룹 함유 화합물은 양이온성 중합성 결합제 성분(C)으로서 직접 사용될 수 있다.

기타 적합한 결합제 성분(C)은 에폭시 그룹 함유 화합물, 예를 들면, 사이클로펜텐 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 대두유, (3',4'-에폭시사이클로헥실메틸)-3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트 및 글리시딜 에테르, 예를 들면, 부탄디올 디글리시딜 에테르, 헥산디올 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 및 펜타에리트리톨 디글리시딜 에테르이며, 동시 사용된 양이온성 중합성 단량체, 예를 들면, 포화 알데히드 및 케톤, 디엔, 예를 들면, 부탄디엔, 방향족 비닐 화합물, 예를 들면, 스티렌, N-치환된 비닐아민, 예를 들면, 비닐 카바졸, 및 사이클릭 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란 등이다.

본 발명에 따르는 안료 제제는 일반적으로 결합제 성분(C)을 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 15중량% 함유한다.

본 발명에 따르는 안료 제제는 특히 결합제의 경화가 UV선에 의해 수행되는 경우, 중합을 개시하는 광개시제(D)를 추가로 포함할 수 있다.

아크릴레이트 및, 경우에 따라, 비닐 화합물을 중합시키는 유리 라디칼 중합 과정에 적합한 광개시제는, 예를 들면, 벤조페논 및 벤조페논 유도체, 예를 들면, 4-페닐벤조페논 및 4-클로로벤조페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, 1-벤조일사이클로헥산-1-올, 2-하이드록시-2,2-디메틸아세토페논 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 벤조인 및 벤조인 에테르, 예를 들면, 메틸, 에틸 및 부틸 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 예를 들면, 벤질 디메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-3-모르폴리노프로판-1-온, 아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 및 비스아실포스핀 옥사이드를 포함한다.

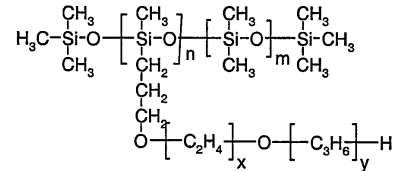
비닐 화합물 또는 에폭시 그룹 함유 화합물을 중합시키는 양이온성 광중합 과정에 적합한 광개시제는, 예를 들면, 아실디아조늄 염, 예를 들면, 4-메톡시벤젠디아조늄 헥사플루오로포스페이트, 벤젠디아조늄 테트라플루오로보레이트 및 톨루엔디아조늄 테트라플루오로아르제네이트, 아릴요오도늄 염, 예를 들면, 디페닐요오도늄 헥사플루오로아르제네이트, 아릴설퍼늄 염, 예를 들면, 트리페닐설퍼늄 헥사플루오로포스페이트, 벤젠- 및 톨루엔-설퍼늄 헥사플루오로포스페이트 및 비스[4-디페닐설퍼니오-페닐]설퍼이드 비스헥사플루오로포스페이트, 디설퍼, 예를 들면, 디페닐 디설퍼 및 페닐 4-톨릴 디설퍼, 디아조디설퍼, 이미도트리플레이트, 벤조인 토실레이트, 이소퀴놀리늄 염, 예를 들면, N-에톡시이소퀴놀리늄 헥사플루오로포스페이트, 페닐피리디늄 염, 예를 들면, N-에톡시-4-페닐피리디늄 헥사플루오로포스페이트, 피콜리늄 염, 예를 들면, N-에톡시-2-피콜리늄 헥사플루오로포스페이트, 페로세늄 염 및 티타노세늄 염을 포함한다.

광개시제(D)가 본 발명에 따르는 잉크 조성물에 존재하는 경우, 이는 결합제의 경화가 UV선에 의해 수행되는 경우 통상 필요하며, 이의 함량은 일반적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 8중량%이다. 물은 본 발명에 따르는 잉크 조성물의 주성분(E)이다. 이의 함량은 일반적으로 35 내지 90중량%, 바람직하게는 45 내지 80중량%이다. 본 발명에 따르는 잉크 조성물은 추가의 성분(F)으로서 잉크젯법에 특히 적합한 수분 유지 작용을 갖는 제제(보습제)를 포함할 수 있다.

성분(F)으로서, 다가 알콜, 바람직하게는 측쇄 및 직쇄 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>알칸올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 헥티톨, 예를 들면, 아라비톨, 아도니톨 및 크실리톨 및 헥시톨, 예를 들면, 소르비톨, 만니톨 및 덤시톨이 적합하고, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>알칸올, 특히 소르비톨이 특히 바람직하다.

저급(디-, 트리- 및 테트라-)알킬렌 글리콜을 포함하는 것으로 생각되는 폴리알킬렌 글리콜은 또한 성분(F)으로서 적합하다. 평균 분자량이 100 내지 1,500인 폴리알킬렌 글리콜이 바람직하고, 평균 분자량이 800 이하인 폴리에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다.

본 발명에 따르는 안료 제제의 유동성을 유지하기 위해서는, 용이하게 증발되지 않는 수용성 용매, 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 2-피롤리돈, 및 0 내지 15중량%의 양으로 첨가될 수 있는 글리세롤과 펜타에리트리톨의 에폭시화 생성물이 추가로 적합하다.



본 발명에 따르는 잉크 조성물은 추가의 성분(G)으로서 습윤제, 특히 화학식 (여기서, m, n, x 및 y는 각각 반복 단위의 수를 나타내는 정수이다)를 포함할 수 있다.

x는 일반적으로 8 내지 60, 특히 10 내지 50, 보다 특히 12 내지 45의 범위이다. y는 일반적으로 2 내지 20, 특히 3 내지 18, 가장 특히 5 내지 16의 범위이다. x:y의 비율은 일반적으로 10:90 내지 90:10, 특히 12:88 내지 80:20, 보다 특히 14:86 내지 75:25이다. n은 일반적으로 3 내지 60, 특히 4 내지 40, 보다 특히 5 내지 30의 범위이다. m은 일반적으로 10 내지 98, 특히 15 내지 70, 보다 특히 20 내지 50의 범위이다. n:m의 비율은 일반적으로 2:98 내지 10:90, 특히 3:97 내지 15:85, 보다 특히 5:95 내지 20:80이다. x, y, n 및 m의 값은 중합체의 중량평균 분자량이 1,200 내지 60,000, 특히 3,000 내지 55,000, 보다 특히 6,000 내지 50,000으로 되도록 하는 값이다. 위에서 언급한 화학식의 중합체는 시판되고 있으며, 예를 들면, 테고프렌(TEGOPREN)<sup>R</sup> 5883 및 5884[버지니아주 호프웰에 소재하는 골드슈미트 케미칼 코퍼레이션(Goldschmidt Chemical Corp.)]이며, 에틸렌 옥사이드 대 프로필렌 옥사이드의 비율은 약 77:23(중량)이고, n:m의 비율은 약 1:6이고, 중량평균 분자량은 약 50,000이며, 테르코프렌<sup>R</sup> 5851, 5863, 5852, 5857 및 실웨트(SILWET) L-7210, L-7220, L-7230, L-7500, L-7001, L-7200, L-7280 및 L-7087[위트코 코퍼레이션(Witco Corp.), Greenwich, Conn.].

중합체는, 잉크 조성물의 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 3중량%, 특히 0.3 내지 2중량%, 보다 특히 0.5 내지 1.5중량%의 양으로 첨가할 수 있다(미국 특허공보 제6,124,376호).

본 발명에 따르는 안료 제제가 인쇄 및 피복 산업에서 (수용성) 잉크젯 잉크에 특히 통상적인 보조제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 방부제(예: 글루타르디알데히드 및/또는 테트라메틸올 아세틸렌우레아, 산화방지제, 탈기제/소포제, 점도 조절제, 유동 개선제, 침강방지제, 광택 개선제, 윤활제, 접착 촉진제, 항피부제, 매팅제(matting agent), 유화제, 안정제, 소수성 제제, 광안정화 첨가제, 처리 개선제 및 대전방지제를 열거할 수 있다. 본 발명에 따르는 안료 제제의 성분으로서 이러한 물질의 총량은, 제제의 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 1중량% 이하이다.

본 발명에 따르는 안료 조성물의 점도는 일반적으로 1 내지 20mPas, 바람직하게는 2 내지 5mPas이다. 본 발명에 따르는 안료 제제의 표면 장력은 일반적으로 20 내지 70mN/m이다. 본 발명에 따르는 잉크 조성물의 pH 값은 일반적으로 5 내지 11, 바람직하게는 6 내지 8이다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물은, 잉크가 작은 구멍으로부터 점적 형태로 나타내며 그 위에 상이 형성되는 기관, 특히 평면 기관 위에 배향되는 기록 시스템에서 사용하기에 적합하다. 적합한 기록 시스템은, 예를 들면, 종이 인쇄 또는 직물 인쇄에 사용하기 위한 시판 잉크젯 프린터를 포함한다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물은 임의의 형태의 기관 재료 위에 인쇄될 수 있다. 기관 재료로서, 다음을 예로 들 수 있다:

- 어떤 다른 방식으로 래커링 또는 피복될 수 있는 셀룰로즈 함유 재료, 예를 들면, 종이, 석고판, 판지, 목재 및 목질 재료,
- 어떤 다른 방식으로 래커링 또는 피복될 수 있는 금속 재료, 예를 들면, 박, 시트 금속 또는 알루미늄, 철, 구리, 은, 금, 아연 또는 이들 금속의 합금 제품,
- 마찬가지로 피복될 수 있는 실리케이트 재료, 예를 들면, 유리, 자기 제품 및 세라믹,
- 임의의 종류의 중합성 재료, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 멜라민 수지, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리비닐 클로라이드 및 상응하는 공중합체 및 블록 공중합체,
- 직물 재료, 예를 들면, 섬유, 사, 트위스트 사, 편직물, 직포, 부직포, 및 폴리에스테르 또는 개질된 폴리에스테르의 메이드업 제품(made-up goods), 폴리에스테르 혼방물, 셀룰로즈 함유 재료, 예를 들면, 면, 면 혼방물, 황마, 아마, 대마 및 라미, 비스코스, 양모, 견, 폴리아미드, 폴리아미드 혼방물, 폴리아크릴로니트릴, 트리아세테이트, 아세테이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르 미세 섬유 및 유리 섬유 직물,
- 평활성 마감처리된 가죽 형태의 가죽, 즉 천연 가죽 및 합성 가죽 모두, 나파 가죽 또는 벨루어 가죽,
- 식료품 및 화장품.

본 발명에 따르는 잉크로 인쇄할 수 있는 종이의 예로서는, 시판 잉크젯 용지, 사진용지, 광택지, 플라스틱 피복지, 예를 들면, 엡슨 잉크젯 용지, 엡슨 사진 용지, 엡슨 광택지, 엡슨 광택 막, HP 특수 잉크젯 용지, 엔카드 사진 광택지 및 일포드 사진 용지를 열거할 수 있다. 본 발명에 따르는 잉크로 인쇄할 수 있는 플라스틱 필름은, 예를 들면, 투명 또는 반투명/불투명하다. 적합한 플라스틱 필름은, 예를 들면, 3M 투명 막이다. 광택지, 예를 들면, 엡슨 광택지가 바람직하다.

직물 섬유 재료로서, 특히 질소 함유 또는 하이드록시 그룹 함유 섬유 재료, 예를 들면, 셀룰로즈, 견, 양모 또는 합성 폴리 아미드, 특히 견으로 제조된 직물 섬유를 고려할 수 있다.

잉크젯 인쇄법의 경우, 잉크의 개별 점적은 조절된 방식으로 노즐로부터 기관 위로 분무된다. 이는 주로 이러한 목적을 위해 사용되는 드롭-온-디맨드(drop-on-demand method) 및 연속 잉크젯법이다. 연속 잉크젯법의 경우, 점적은 연속 해서 제조되고, 인쇄 조작에 필요한 점적은 수용기로 방출되고 재순환된다. 다른 한편, 드롭-온-디맨드법의 경우, 점적은 목적하는 바와 같이 생성되고 인쇄에 사용되며; 즉 점적은 인쇄 조작에 필요한 경우에만 생성된다.

점적의 제조는, 예를 들면, 압력 잉크젯 헤드 또는 열에너지(버블젯)에 의해 수행될 수 있다. 본 발명에 따르는 방법의 경우, 압력 잉크젯 헤드에 의한 인쇄가 바람직하지만, 연속 잉크젯법에 따르는 인쇄도 바람직하다.

결합제의 후속적인 경화, 즉 인쇄물의 정착은 열 또는 고에너지 방사선의 적용에 의해 통상의 방식으로 수행될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 인쇄물은 바람직하게는 220 내지 450nm의 파장에서 전자(전자빔 경화) 또는 고에너지 전자기 방사 선을 사용하여 불활성 기체 대기(예: 질소)하에 조사된다. 선택된 광 강도는 착색제의 분해를 피하기 위해 경화 속도로 조 절되어야 한다. 램프 출력 120 내지 240W/cm<sup>2</sup>하에, 경화 속도는, 예를 들면, 광개시제의 농도 및 특성에 따라 10m/min 이 하일 수 있다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물은 잉크젯 잉크로서 전반적인 유리한 적용 특성, 특히 우수한 유동 거동에 의해 구별되며, 광견뢰도 및 수분 견뢰도가 높은 인쇄물을 수득한다.

유효 안료를 포함하는 본 발명의 잉크젯 잉크는 문서에 가시적인 비경화성 반점을 제공하기에 유용하므로 원본 문서임을 표시한다. "비경화성"은 사진 복사, 스캐닝 및 재프린팅, 칼라 복사 등과 같은 통상의 복사 기술에서, 주어진 특성이 복사될 수 없으며 실질적으로 동일한 방식으로 동일한 특성을 부여할 수 없음을 의미한다. 예를 들면, 반점 또는 상 칼라 복사시, 다색광을 반사하는 특성을 갖거나 직접 의존하는 광 반사 특성을 갖는 경우, 복사된 반점 또는 상은 동일한 특성을 부여하 지 않는다. 동일한 프린터 펜 및 잉크를 사용하여 상이 스캔되고 인쇄되더라도, 복사본 내에서 반사광의 패턴은 반사 미립 자의 정확한 패턴이 복제되지 않음에 따라 불가피하게 상이할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 원본으로서 표시되는 상 함 유 문서를 제공하며; 본 발명에 따르는 수성 잉크젯 잉크를 문서 위에 잉크제팅함을 포함하는, 하나의 문서를 원본으로서 표시하는 방법에 관한 것이다.

다음 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 달리 언급하지 않는 한, 온도는 °C이며, 부는 중량부이고, 백분율(%)은 중량%이다. 중량부와 용적부 사이의 관계는 kg과 l 사이의 관계와 같다.

## 실시예

### 실시예 1

NaCl 약 50nm의 층을 진공실에서 약 10<sup>-2</sup>Pa 미만의 압력하에 약 900에서 금속 캐리어 위로 증착시킨다. 이어서, 동일한 압력하에, SiO<sub>2</sub>(1,350 내지 1,550°C에서 Si 및 SiO<sub>2</sub>의 반응 생성물로서의), Al(1,400 내지 1,500°C에서) 및 SiO를 연속적 으로 증착시키고, 이로써 층 구조 SiO/Al/SiO를 갖는 막을 금속 벨트 위에 제조한다. 분리체를 물 속에 용해시키고, 그 위 에서 플레이크가 기관으로부터 멀리 떨어뜨린다. 대기압에서, 생성된 현탁액을 여과하여 농축시키고, 탈이온수로 수 회 세 정하여 존재하는 Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 이온을 제거한다. 이후, 500°C로 가열한 공기를 통과시킨 오븐 속에서 500°C에서 2시간 동안 유리된 재료 형태로 평면-평행 SiOOAl/SiO 구조를 건조 및 가열하는 단계를 수행한다. 판을 가열할 때, SiO 층을 SiO<sub>2</sub> 층 으로 전환시킨다. 냉각시킨 후, 공기 체질에 의해 분쇄 및 연마를 수행한다. 이어서, 생성된 SiO<sub>2</sub>(40nm)/Al(100nm)/SiO<sub>2</sub>(40nm) 플레이크를 연마하여 평균 직경이 10μm인 판을 형성하고, 이를 전자 현미경으로 측정한다.

위에서 언급한 SiO<sub>2</sub>(40nm)/Al(100nm)/SiO<sub>2</sub>(40nm) 플레이크를 사용하여 다음에 나타낸 제형의 잉크 조성물을 제조한 다.

성분	양 [g]
SiO <sub>2</sub> (40 nm)/Al(100 nm)/SiO <sub>2</sub> (40 nm)플레이크	0.13
테고프렌® 5840 (버지니아주 호프웰어 소재하는 골드슈미트 케미칼 코포레이션)	0.036
디스베르믹® 190 (미와이케이 케미에 캄파니)	0.709
글리세롤	2.045
물	4.82

SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub> 플레이크가 수성 시스템 속에서 용이하게 분산 가능하므로, 잉크를 간단하게 진탕시켜 분산시킨다.

### 응용예 1

실시예 1에서 수득한 잉크 조성물을 드롭-온-디맨드 잉크젯 프린터를 사용하여 시판 잉크젯 용지 위에 인쇄한다. 인쇄물 은 금속성 외관을 갖는다.

SiO<sub>2</sub>(40nm)/Al(100nm)/SiO<sub>2</sub>(40nm) 플레이크 대신에, 다음 표에 기재한 플레이크를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재한 바와 같이 수행함으로써, 마찬가지로 금속성 외관, 칼라 플로프, 높은 색상 휘도 및/또는 높은 착색 강도를 갖는 인쇄물을 수득한다.

플레이크 번호	조성
A-1	SiO <sub>2</sub> (40 nm)/Al(100 nm)/SiO <sub>2</sub> (40 nm)
A-2	Al(100 nm)

PCT/EP 03/02196, 실시예	플레이크 번호	조성
1	B-1	SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm)/SiO <sub>x</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 밝은 녹색 분말
2	B-2	SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm)/SiO <sub>x</sub> (120 nm)/SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 밝은 오렌지 계열의 적색 분말
3	B-3	SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm)/SiO <sub>x</sub> (125 nm)/SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 밝은 적색 분말
4	B-4	SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm)/SiO <sub>x</sub> (130 nm)/SiO <sub>2</sub> ( 약 20 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 크림슨 분말
5	B-5	SiO <sub>2</sub> (>25 nm)/SiO <sub>x</sub> (90 nm)/SiO <sub>2</sub> (>25 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 밝은 크림슨 분말
6	B-6	TiO <sub>2</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/SiO <sub>x</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/TiO <sub>2</sub> (50 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 밝은 청색 계열의 녹색 분말
7	B-7	TiO <sub>2</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/SiO <sub>x</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/TiO <sub>2</sub> (50 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 보라색 분말
8	B-8	TiO <sub>2</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (50 nm)/SiO <sub>x</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (50 nm)/TiO <sub>2</sub> (50 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 청색 분말
9	B-9	TiO <sub>2</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (100 nm)/SiO <sub>x</sub> (50 nm)/SiO <sub>2</sub> (100 nm)/TiO <sub>2</sub> (50 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 황색 계열의 녹색 분말
10	B-10	TiO <sub>2</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (100 nm)/SiO <sub>x</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (100 nm)/TiO <sub>2</sub> (100 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 적색 계열의 보라색 분말
11	B-11	TiO <sub>2</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (50 nm)/SiO <sub>x</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (50 nm)/TiO <sub>2</sub> (100 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 오렌지색 분말
12	B-12	TiO <sub>2</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/SiO <sub>x</sub> (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/TiO <sub>2</sub> (100 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 황색 분말

x = 0.3 ± 10 %

PCT/EP03/ 9296, 실시예	플레이크 번호	조성
1a	C-1	SiO <sub>0.2</sub> (45 nm)/SiO <sub>2</sub> (160 nm)/ SiO <sub>0.2</sub> (45 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 매트 오렌지색 분말
1b	C-2	SiO <sub>0.2</sub> (45 nm)/SiO <sub>2</sub> (240 nm)/SiO <sub>0.2</sub> (45 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 매트 청색 계열의 녹색 분말
1c	C-3	SiO <sub>0.2</sub> (45 nm)/SiO <sub>2</sub> (260 nm)/SiO <sub>0.2</sub> (45 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 광택성 청색 계열의 녹색 분말
1d	C-4	SiO <sub>0.2</sub> (45 nm)/SiO <sub>2</sub> (280 nm)/SiO <sub>0.2</sub> (45 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 광택성 녹색 분말
1e	C-5	SiO <sub>0.2</sub> (45 nm)/SiO <sub>2</sub> (440 nm)/SiO <sub>0.2</sub> (45 nm) 강한 고니오크로마틱 효과를 갖는 광택성 황색 계열의 녹색 분말

EP-B-803549, 실시예	플레이크 번호	조성
35	D-1	SiO <sub>2</sub> (100 nm)/SiO <sub>0.41</sub> (100 nm)/Al(50 nm)/SiO <sub>0.41</sub> (100 nm)/ SiO <sub>2</sub> (100nm) 금속 효과를 갖는 밝은 황색 분말
37	D-2	SiO <sub>0.82</sub> (100 nm)/Al(50 nm)/SiO <sub>0.82</sub> (100 nm) 금속 효과를 갖는 매트 옐로우색 분말

## 응용예 2

최대 판 직경이 20 $\mu$ m인 구조 SiO<sub>x</sub>(45nm)/SiO<sub>y</sub>(240nm)/SiO<sub>x</sub>(45nm)를 갖는 플레이크를 사용하여 다음 표에 기재한 제형의 잉크 조성물을 제조한다:

조성	양 [g]
SiO <sub>x</sub> (45 nm)/SiO <sub>y</sub> (240 nm)/SiO <sub>x</sub> (45 nm) (x=0.3 +/- 10%) (y = 1 +/- 10%)	0.150
테고프렌 ® 5840	0.030
디스베르비크 ® 190	0.543
이르가스페르제 ® 검정색 R-W <sup>1)</sup>	2.816
물	3.499

<sup>1)</sup> 시바 스펙치알리테켄케미에 아게로부터의 검정색 액체 금속 색채 염료

효과 안료를 초음파욕에 의해 약 5분 동안 분산시킨다. 잉크를 흡수지에 도포시키고, 적색에 대해 플로프를 갖는 밝은 연 청색 착색물이 수득되었다. 최대 판 직경이 20 $\mu$ m인 플레이크를 구멍 크기가 5 $\mu$ m(하부 체) 및 20 $\mu$ m(상부 체)인 ISO 3310-3에 따라 100 $\Phi$ 의 미세 정밀 체를 사용하여 진동 시방 머신 "Analysett 3", 모델 PRO(프리트쉬)에 의해 연마 후 수득한 플레이크를 시방하여 수득한다.

## 응용예 3

평균 입자 직경이 3 내지 10 $\mu$ m인 구조 SiO<sub>2</sub>(15  $\pm$  5nm)/Al(35  $\pm$  5nm)/SiO<sub>2</sub>(15  $\pm$  5nm)를 갖는 플레이크를 사용하여 다음 표에 기재한 제형의 잉크 조성물을 제조한다:

조성	중량 %
SiO <sub>2</sub> (15 $\pm$ 5 nm)/Al(35 $\pm$ 5 nm)/ SiO <sub>2</sub> (15 $\pm$ 5 nm)	1.37
테고프렌 ® 5840	0.77
디스베르비크 ® 190	2.73
2-프로판올	5.69
베타인 수화물	3.66
클리세린	15.96
DF66® (에어 프로덕츠 리미티드: 실리콘을 기본으로 한 소포제 첨가)	0.30
2-피롤리돈	3.67
물	65.85

수득한 잉크 조성물을 드롭-온-디멘드 잉크젯 프린터를 사용하여 시판 잉크젯 용지 위에 인쇄한다. 인쇄물은 금속성 외관을 갖는다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

평균 입자 직경이 2 $\mu$ m 이상인 금속 또는 비금속성 무기 판상 입자(a),

분산제(분산성 제제)(b) 및

결합제(c)를 포함하는, 잉크젯 인쇄법용 수성 잉크 조성물.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 판상 입자가 알루미늄 플레이크인, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 판상 입자가  $\text{SiO}_z$ (여기서,  $0.95 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.1 \leq y \leq 2.0$ , 보다 특히  $1.4 \leq y \leq 2.0$ 이다)으로 피복되어 있는 알루미늄 플레이크인, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 판상 입자가

실질적으로 투명하거나 금속제 반사 재료로 이루어진 코어(a1) 및

하나 이상의 실리콘 옥사이드( $\text{SiO}_x$  층)로 실질적으로 이루어진 하나 이상의 피막(a2)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다)를 포함하는 안료인, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 5.

제4항에 있어서, 안료가

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3),

하나 이상의 실리콘 옥사이드로 실질적으로 이루어진 하나 이상의 피막(a2)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다),

실질적으로 투명하거나 금속제 반사 재료로 이루어진 코어(a1) 및

하나 이상의 실리콘 옥사이드로 실질적으로 이루어진 하나 이상의 피막(a2)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다),

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3) 또는

조성이 피막(a3)과는 상이한 임의의 목적하는 고체 재료로 이루어진 피막(a4),

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3),

하나 이상의 실리콘 옥사이드로 실질적으로 이루어진 하나 이상의 피막(a2)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다),

실질적으로 투명하거나 금속제 반사 재료로 이루어진 코어(a1) 및

하나 이상의 실리콘 옥사이드로 실질적으로 이루어진 하나 이상의 피막(a2)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다),

$\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2$ (a3),

조성이 피막(a3)과는 상이한 임의의 목적하는 고체 재료로 이루어진 피막(a4)의 층 구조를 갖는, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 6.

제5항에 있어서, 광택 안료가



$\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , 특히  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$ , 특히  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  또는  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$ , 특히  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$  및  $0.95 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.40 \leq z \leq 2.0$ 이다)의 층 구조를 갖는, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 판상 입자가

하나 이상의 실리콘 옥사이드( $\text{SiO}_x$  층)로 실질적으로 이루어진 코어(a)(여기서, 산소 대 규소의 평균 몰 비는 0.03 내지 0.95 미만이다),

임의로  $\text{SiO}_z$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b)(여기서,  $0.95 \leq z \leq 2.0$ , 특히  $1.1 \leq y \leq 2.0$ , 보다 특히  $1.4 \leq y \leq 2.0$ 이다) 및

임의로, 탄소, 유기 화합물, 금속, 유전층 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 이루어지며, 코어 상부에 존재하거나,  $\text{SiO}_z$  층이 존재하는 경우, 당해  $\text{SiO}_z$  층에 의해 코어로부터 분리되는, 입자의 최대 가시 반사 파장에서  $\sqrt{m^2+k^2} \geq 1.5$ 의 조건을 만족하는 착체 굴절률이  $\tilde{N} = n + ik$ 이며 투명도가 50 내지 100%인  $D^M$  층(c)을 포함하는 광택 안료인, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 8.

제7항에 있어서, 광택 안료가

$\text{SiO}_z$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2),

$\text{SiO}_x$  코어(b1)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ 이다),

$\text{SiO}_z$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2), 또는

층  $D^M$ , 특히  $\text{TiO}_2$ (b3),

$\text{SiO}_z$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2),

$\text{SiO}_x$  코어(b1)(여기서,  $0.03 \leq x < 0.95$ 이다),

$\text{SiO}_z$  층, 특히  $\text{SiO}_2$  층(b2),

층  $D^M$ , 특히  $\text{TiO}_2$ (b3)의 층 구조를 갖는, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 9.

제8항에 있어서, 층  $D^M$ 에 유용한 재료가 금속(예: Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V 또는 이들의 합금, 무기 또는 유기 안료 또는 착색제, 흑연 및 흑연과 유사한 화합물), 금속 산화물 또는 황화물(예:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  또는  $\text{CuO}$ ) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 수성 잉크 조성물.

## 청구항 10.

기관을 제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 따르는 수성 잉크 조성물로 인쇄함을 포함하는, 잉크젯 인쇄법에 따르는 평면 기관의 인쇄방법.

## 청구항 11.

상부 표면, 하부 표면 및 하나 이상의 측면을 가지며, 두께가 30 내지 60nm, 특히 30 내지 50nm인 알루미늄 층 및

하나 이상의 측면을 제외한 상부 표면 및 하부 표면 각각에  $0.95 \leq z \leq 2.0$ 이고 두께가 15 내지 80nm, 특히 10 내지 25nm인  $\text{SiO}_2$  층을 포함하는 판상 알루미늄 입자.

## 요약

본 발명은 평균 입자 직경이  $2\mu\text{m}$  이상인 금속 또는 비금속성 무기 판상 입자(a),

분산제(분산성 제제)(b) 및

결합제(c)를 포함하는, 잉크젯 인쇄법에 유용한 수성 잉크 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 잉크 조성물은 금속성 외관을 갖는 인쇄물 또는 시야각("플로프 효과")에 따라 색상이 변하는 인쇄물을 수득할 수 있다.

## 색인어

잉크젯 인쇄법, 평균 입자 직경, 금속 또는 비금속성 무기 판상 입자, 분산제, 결합제, 수성 잉크 조성물, 금속성 외관, 시야각, 플로프 효과(flop effect)