(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월05일
(11) 등록번호 10-1458222
(24) 등록일자 2014년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/03 (2014.01) *C08K 5/057* (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7027653
(22) 출원일자(국제) 2007년04월04일
심사청구일자 2012년04월04일
(85) 번역문제출일자 2008년11월12일
(65) 공개번호 10-2009-0006848
(43) 공개일자 2009년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/050180
(87) 국제공개번호 WO 2007/119078
국제공개일자 2007년10월25일
(30) 우선권주장
0607479.3 2006년04월13일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
US05334690 A*
JP2004515466 A
JP2005519183 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도르프 케탈 케미칼즈 (인디아) 프라이비트 리미티드
인도 뭄바이 400064 말라드 웨스트 오를렘 드몬테 스트리트 도르프케탈 타워 #1
(72) 발명자
던칸, 로버트 홈
영국 티에스19 7디이 클레브랜드 스토크톤 온 티스 페어필드 라임그로브 29
툴로취, 애런 알렉산더 디콘
영국 디엘7 8디제이 노쓰요크셔 노쓰알러톤 더 하이 스트리트 255
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **접착 촉진 화합물**

(57) 요 약

본 발명은 인쇄 잉크용 접착 촉진제 및 이 접착 촉진제를 포함하는 인쇄 잉크를 포함한다. 접착 촉진제는 (a) 중합체 또는 합성 수지의 용액, (b) 술폰산 또는 술폰산의 유도체, 및 (c) 금속이 티타늄 또는 지르코늄인, 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 화합물을 함께 반응시킨 생성물을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 중합체 또는 합성 수지의 용액,

(b) 술폰산 또는 술폰산의 유도체, 및

(c) 금속이 티타늄 또는 지르코늄인, 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 화합물

을 함께 반응시킨 반응 생성물을 포함하며,

성분 (b)에서 사용된 술폰산 또는 술폰산 유도체 및 성분 (c)에서 사용된 금속 화합물의 양이 SO_3X기 (여기서, X는 H 원자 또는 염기의 잔기임) 대 Ti 또는 Zr 원자의 몰비 0.25:1 내지 1.75:1 범위를 제공하도록 선택되되,

금속이 지르코늄인 경우 성분 (a), (b) 및 (c)를 함께 반응시킨 생성물이 케토아미드 리간드를 포함하지 않는 것이며,

상기 중합체 또는 합성 수지가 인쇄 잉크에서 사용하기 위한 합성 히드록실 함유 수지인,

기재에 대한 인쇄 잉크의 접착을 촉진하기 위해 인쇄 잉크 제제에서 사용하기 위한 접착 촉진제.

청구항 2

제1항에 있어서, 히드록실 함유 수지가 DIN 53 240에 따라 시험하였을 때 수지의 히드록실가가 100 내지 500 mg KOH/g인 접착 촉진제.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 화합물이, M이 티타늄 또는 지르코늄이고 R이 탄소 원자수 1 내지 8인 알킬기이고 R기 각각이 다른 각각의 R기와 동일하거나 상이한 화학식 $M(OR)_4$의 티타늄 또는 지르코늄 알콕시드인 접착 촉진제.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (a)에서 사용된 수지 및 성분 (c)에서 사용된 금속 화합물의 양이 OH:금속 원자의 몰비 0.25:1 내지 4:1 범위를 제공하며, 여기서 OH 함량은 수지의 히드록실가 (mg KOH/g)를 기준으로 계산된 수지 성분으로부터 유래된 OH의 양이고 금속 원자는 금속 화합물로부터 유래된 티타늄 또는 지르코늄 원자인 접착 촉진제.

청구항 5

제1항에 있어서, SO_3X기 대 Ti 또는 Zr 원자의 몰비가 0.5:1 내지 1.75:1 범위인 접착 촉진제.

청구항 6

제1항에 있어서, 염기의 잔기를 더 포함하는 접착 촉진제.

청구항 7

제1항에 있어서, 용매 또는 혼화성 희석제를 더 포함하는 접착 촉진제.

청구항 8

i) 1종 이상의 중합체 결합제,

ii) 중합체 결합제를 위한 용매, 및

iii) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 접착 촉진제

를 포함하는 인쇄 잉크.

청구항 9

제8항에 있어서, 염료, 안료 또는 불투명화제를 더 포함하는 인쇄 잉크.

청구항 10

제8항에 있어서, 접착 촉진제가 잉크의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%의 농도로 존재하는 인쇄 잉크.

청구항 11

(i) 중합체 또는 합성 수지의 용액,

(ii) 술폰산 또는 술폰산의 유도체, 및

(iii) 금속이 티타늄 또는 지르코늄인, 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 화합물

을 함께 반응시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 접착 촉진제의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

(a) 중합체 또는 합성 수지의 용액을 술폰산 또는 이의 유도체와 혼합하는 단계, 및 이어서

(b) 단계 (a)에서 형성된 혼합물을 금속 화합물과 혼합하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

(a) 중합체 또는 합성 수지의 용액을 금속 화합물과 혼합하는 단계, 및 이어서

(b) 단계 (a)에서 형성된 혼합물을 술폰산 또는 이의 유도체와 혼합하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

(a) 금속 화합물을 술폰산 또는 이의 유도체와 혼합하는 단계, 및 이어서

(b) 단계 (a)에서 형성된 혼합물을 중합체 또는 합성 수지의 용액과 혼합하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 성분 (b)에서 형성된 생성물을 염기와 반응시켜 중화되거나 부분적으로 중화된 생성물을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 접착 촉진제, 구체적으로는 잉크가 적용되는 기재에 대한 인쇄 잉크의 접착을 개선시키기 위한 접착 촉진제, 및 접착 촉진제를 함유하는 인쇄 잉크 제제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 접착 촉진 화합물은 잉크와 잉크가 인쇄되는 기재 간의 접착을 향상시키기 위해서 상업적인 잉크 제제에서 사용된다. 접착의 실패는 인쇄 공정을 어렵게 하거나 인쇄된 활자를 의도하지 않게 제거한다. 중합체 식품 포장재의 인쇄가 널리 보급되어 있으며, 이것은 인쇄된 잉크가 포장재에 유지되며 잉크 조성물의 일부가 제품을 오염시키지 않도록 하는 분야에서 특히 중요하다.

[0003] 티타늄 화합물 기재의 접착 촉진제가 공지되어 있으며 오랫동안 상업적으로 사용되어 왔다. 이것은 잉크와 기재 간의 양호한 접착을 제공하지만, 티타늄 아세틸아세토네이트와 같은 단순한 티타늄 화합물은 잉크에 바람직하지 않은 황색 및 냄새를 부여하는 경향이 있다. 영국 특허 제GB-A-2161811호에는 티타늄 오르토에스테르 및 1종 이상의 모노알킬 포스페이트 (예를 들어, 모노알킬 포스페이트와 디알킬 포스페이트의 혼합물)의 반응 혼합물을 포함하는 유기티타네이트 (여기서, 알킬기는 탄소 원자수가 6 이하이고 생성물의 P:Ti의 총 몰비는 2 미만임)인 접착 촉진제가 기재되어 있다. 이러한 조성물은 상기한 티타늄 화합물보다 황변 및 냄새가 훨씬 적으면서 효과적인 접착 촉진을 제공하고, 성공적으로 시판되고 있다. PCT 특허 공개 제WO2005/049662호 및 제WO2005/097919호 각각에는 티타늄 화합물, 인 화합물 및 수지를 함께 반응시켜 제조된 대안적인 접착 촉진제가 기재되어 있다.

[0004] 본 발명에 이르러서, 본 발명자들은 종래 기술의 조성물에 비해 특성이 개선되었으며 잉크 제제에 유기포스페이트 화합물이 혼입되지 않은 잉크용 접착 촉진제를 제조하였다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명에 따라서, 본 발명자들은

[0006] (a) 중합체 또는 합성 수지의 용액,

[0007] (b) 술폰산 또는 술폰산의 유도체, 및

[0008] (c) 금속이 티타늄 또는 지르코늄인, 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 화합물

[0009] 을 함께 반응시킨 생성물을 포함하는, 기재에 대한 인쇄 잉크의 접착을 촉진하기 위해서 인쇄 잉크 제제에서 사용하기에 적합한 접착 촉진제를 제공한다.

[0010] 본 발명의 제2 양태에 따라서, 본 발명자들은

[0011] i) 중합체 결합제,

[0012] ii) 중합체 결합제를 위한 용매, 및

[0013] iii) (a) 중합체 또는 합성 수지의 용액,

[0014] (b) 술폰산 또는 술폰산의 유도체, 및

[0015] (c) 금속이 티타늄 또는 지르코늄인, 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 화합물을 함께 반응시킨 생성물을 포함하는 접착 촉진제

[0016] 를 포함하는 인쇄 잉크를 제공한다.

[0017] 본 발명의 제3 양태에 따라서, 본 발명자들은

[0018] (a) 중합체 또는 합성 수지의 용액을 술폰산 또는 술폰산의 유도체와 혼합하는 단계, 및 이어서

[0019] (b) 단계 (a)에서 형성된 혼합물을, 금속이 티타늄 또는 지르코늄에서 선택된, 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 화합물과 혼합하는 단계를 포함하는 접착 촉진 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0020] 본 명세서에서, 용어 "접착 촉진제" 및 "접착 촉진 화합물"은 본질적으로 동일한 의미이며 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0021] 중합체 또는 합성 수지는 바람직하게는 인쇄 잉크에서 사용하기에 적합한 히드록실 함유 수지이다. 적합한 히드록실 함유 수지는 바람직하게는 히드록실가가 약 100 내지 약 500, 특히 약 200 내지 약 400 mg KOH/g (DIN 53 240에 따라 시험함)이다. 적합한 합성 수지의 예로는 케톤-알데히드 수지, 특히 케톤-포름알데히드 수지, 예컨대 수소화 아세토페논 포름알데히드 축합 수지, 시클로헥산온-포름알데히드 축합 수지 및 우레탄 개질 케톤 알데히드 수지가 포함된다. 이러한 수지는 예를 들어 데구사 아게(Degussa AG)로부터 합성 수지 1201, CA 및 SK로 시판된다.

[0022] 중합체 또는 합성 수지는 알콜 또는 에스테르, 예컨대 프로필 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에탄올 또는 이들의 혼합물과 같은 적합한 용매에 용해된다. 용액은 바람직하게는 약 10 중량% 내지 70 중량%의 수지, 특히 20 중량% 내지 60 중량%의 수지를 함유한다. 사용되는 수지의 양은 용매 중의 용해성 및 최종 접착 촉진 화합물의 유동성에 좌우된다.

[0023] 술폰산 화합물은 알킬 및 아릴 술폰산을 비롯한 용이하게 이용가능한 임의의 유기 술폰산으로부터 선택된다. 적합한 술폰산의 예로는 메탄 술폰산 및 도데실벤젠 술폰산이 포함된다. 이들 술폰산의 유도체, 예를 들어 나트륨염과 같은 알칼리 금속염 및 4급 암모늄염 또는 술폰산과 아민의 반응에 의해서 형성된 술폰아미드와 같은 유도체가 또한 적합하다. 적합한 아민에는 알킬 아민, 특히 3급 아민, 및 알칸올 아민 (이들 중에서 에탄올 아민이 바람직함)이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 술폰산 유도체는, 술폰산이 중합체/수지, 금속 화합물, 이들의 임의의 혼합물 또는 반응 생성물과 혼합되기 전 또는 혼합된 후에 형성될 수 있다. 예를 들어, 중합체, 금속 화합물 및 술폰산을 함께 반응시킨 생성물이 염기와 반응하여 술폰산 유도체를 형성하여 생성물의 pH를 증가시킬 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 금속 화합물과 수지와의 반응 생성물 중의 적어도 일부의 술폰산 또는 술폰산 잔류물은 트리에탄올 아민과 반응한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "술폰산"은 그 정의가 달리 언급되지 않는 한 "술폰산 또는 술폰산의 유도체"를 의미할 의도이다. 술폰산은 다른 반응물과 혼합되기 전에 용매 또는 다른 혼화성 희석제와 혼합되거나 이들 중에 용해될 수 있다. 적합한 용매 또는 희석제로는 알킬 알콜 및 알킬 에스테르, 예컨대 에탄올, 프로판올, 부탄올, 프로필 아세테이트 및 에틸 아세테이트가 포함된다.

[0024] 금속 화합물은 금속 할라이드, 금속 알콕시드, 금속 할로 알콕시드 또는 축합 금속 알콕시드로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되며, 이들 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 금속은 티타늄이며, 바람직한 티타늄 화합물에는 R이 알킬기, 바람직하게는 탄소 원자수가 1 내지 8인 알킬기인 화학식 $Ti(OR)_4$의 티타늄 알콕시드가 포함된다. R기 각각은 다른 R기와 동일하거나 상이할 수 있다. 특히 적합한 알콕시드에는 테트라-이소프로폭시 티타늄 (테트라이소프로필 티타네이트), 테트라-n-부톡시 티타늄 (테트라-n-부틸 티타네이트) 및 테트라에톡시 티타늄 (테트라에틸 티타네이트)이 포함된다. 지르코늄 n-프로폭시드와 같은 지르코늄 알콕시드가 또한 사용될 수 있다.

[0025] 축합 알콕시드는 전형적으로는 티타늄 알콕시드의 주의깊은 가수분해에 의해서 제조되며, R^1이 알킬기인 화학식 $R^1O[Ti(OR^1)_2O]_nR^1$로 표현될 수 있다. 바람직하게는, n은 20보다 작으며, 보다 바람직하게는 10보다 작다. 바람직하게는, R^1은 탄소 원자수가 1 내지 6이며, 유용한 축합 알콕시드에는 폴리부틸 티타네이트 및 폴리이소프로필 티타네이트로서 공지된 화합물이 포함된다.

[0026] 접착 촉진제를 제조하는데 사용된 수지 용액, 티타늄 화합물 및 술폰산의 양은 선택된 화합물의 본성에 어느 정도 좌우된다. 금속 화합물 및 수지의 양이 0.25:1 내지 4:1 범위, 보다 바람직하게는 0.5:1 내지 2:1 범위의 OH:Ti 또는 Zr의 몰비를 제공하는 것이 바람직하며, 여기서 OH 함량은 수지의 히드록실가 (mg KOH/g)를 기준으로 계산된 수지 성분으로부터 유래된 OH의 양이다.

[0027] 사용된 술폰산 및 금속 화합물의 양은 바람직하게는 0.25:1 내지 2:1 범위, 종종 0.5:1 내지 1.75:1 범위의 SO_3X기 대 Ti 또는 Zr 원자의 몰비를 제공하도록 선택되며, 상기 식 중 X는 H 원자 또는 금속, 4급 암모늄 또는 아미노 잔기와 같은 염기의 잔기이다.

[0028] 접착 촉진제는 임의의 순서로 반응물을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 먼저 수지의 용액을 술폰산과 혼합하고, 이어서 생성된 혼합물을 금속 화합물과 혼합하는 것이 바람직하다. 금속 화합물을 수지 용액과 술폰산의 혼합물에 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나, 덜 바람직하긴 하지만, 수지 용액과 술폰산의 혼합물을 금속 화합물에 첨가하는 것도 또한 가능하다. 수지 용액과 술폰산의 혼합은 가시적인 색 변화 및/또는 발열을 수반할 수 있으며, 이는 혼합물의 성분들 간의 반응을 나타낸다. 수지/술폰산 화합물 혼합물과 금속 화합물의 반응은 통상적으로 발열반응이고 또한 혼합물을 농후화시킬 수 있다. 발열은 반응 혼합물을 냉각시키고 금속 화합물을 조심스럽게 천천히 첨가함으로써 제어될 수 있다. 농후화가 발생하는 경우, 추가의 금속 화합물을 좀 더 첨가하는 것이 혼합물의 점도 감소를 유발할 수 있다.

[0029] 대안적으로는, 접착 촉진제는 먼저 금속 화합물을 수지의 용액과 함께 혼합하고, 이어서 술폰산을 생성된 반응 혼합물에 첨가함으로써 제조될 수 있다. 또한, 대안적으로, 술폰산을 금속 화합물과 반응시키고, 이어서 생성된 반응물을 수지의 용액에 첨가할 수 있다. 접착 촉진제의 성분들을 함께 혼합할 경우, 몇몇 부산물이 형성될 수 있다. 전형적으로는, 금속 알콕시드가 수지 또는 술폰산과 반응할 경우, 알콜 분자가 금속으로부터 해리될 수 있다. 필요할 경우, 증류 또는 또다른 적합한 방법에 의해서 이 알콜을 반응 혼합물로부터 제거할 수 있다. 일반적으로, 알콜이 접착 촉진제 혼합물 중에 남아있기 때문에, 부산물이 접착 촉진제 또는 접착 촉진제의 사용이 의도되는 잉크 조성물에 바람직하지 않은 특성을 부여하지 않도록 적합한 금속 화합물을 선택하는 것이 바람직하다.

[0030] 접착 촉진제 생성물은 추가로 용매 또는 혼화성 희석제를 포함할 수 있다. 금속 화합물, 수지 및 술폰산의 반응 혼합물을 적합한 용매 또는 희석제, 예컨대 알콜, 특히 알킬 알콜 및 알킬 에스테르, 예컨대 에탄올, 프로판올, 부탄올, 프로필 아세테이트 및 에틸 아세테이트와 혼합할 수 있다. 특히 적합한 용매 또는 희석제에는 에탄올 또는 프로판올, 특히 변성 알콜의 형태, 즉 알콜들 및 임의적인 다른 화합물들의 혼합물이 포함된다.

[0031] 본 발명의 접착 촉진제는 예를 들어 금속 등을 위한 다양한 코팅 조성물에서 유용할 수 있지만, 가교성이고 적절한 유기 용매에 용해되는 중합체 결합제를 함유하는 플렉소그래픽(flexographic) 및 그라비아(gravure) 잉크에서 특히 유용하다. 본 발명의 인쇄 잉크도 전형적으로는 이러한 유형이다. 이러한 잉크에서 사용되는 전형적인 결합제는 니트로셀룰로오스 또는 에스테르계로 개질된 셀룰로오스, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트를 기재로 하는 것이다. 종종, 이러한 중합체 결합제는 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 다른 수지와 혼합된 형태로 사용된다. 잉크는 또한 통상적으로 1종 이상의 안료 및/또는 1종 이상의 염료를 함유한다. 사용될 수 있는 전형적인 안료는 유색 무기 안료, 백색 무기 안료 및 유색 유기 안료이다. 잉크가 적절한 색상을 갖도록 유기 염료를 사용할 수 있으며, 종종 이산화티타늄과 같은 불투명 백색 무기 안료와 함께 사용한다. 본 발명의 인쇄 잉크는 안료 및/또는 염료를 필수적으로 포함할 필요는 없다. 안료 또는 염료가 존재하지 않을 경우, 잉크 조성물은 종종 바니쉬(varnish)라 지칭된다. 바니쉬는 기재에 무색 상태로 적용하기 위해서 제조될 수 있으며, 또는 나중에 안료 또는 염료를 첨가하여 다량의 유사한 잉크 조성물 중에 농축물 또는 마스터 배치로서 분산될 수 있는 유색 잉크 또는 코팅을 제조하기 위해서 제조될 수 있다. 본 발명의 잉크는 슬립 조제(slip aid) 및 가소제와 같은 다른 첨가제를 함유할 수 있다.

[0032] 본 발명의 잉크는 통상적으로 잉크의 총 중량의 10 중량% 이하, 바람직하게는 잉크의 1 내지 6 중량%의 양으로 접착 촉진제를 함유한다. 본 발명자들은 본 발명의 접착 촉진제가 특히 효과적이어서, 공지된 접착 촉진제

보다 낮은 농도로 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 일부 분야에서, 접착 촉진제는 잉크의 총 중량의 1 내지 3%의 양으로 잉크에 첨가된다. 접착 촉진제가 마스터배치 조성물에서 사용되는 경우, 농도는 예를 들어 20%까지로 보다 높을 수 있지만, 일반적으로 이것은 인쇄 전에 잉크의 다른 성분으로 희석될 것이다.

[0033] 본 발명의 잉크는 중합체 물질로 형성된 기재, 구체적으로는 포장재, 특히 음식물 포장재에서 사용되는 것과 같은 필름을 인쇄하는데 특히 유용하다. 이러한 기재의 예로는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 공압출된 폴리프로필렌/폴리에틸렌 필름 또는 시트 및 폴리비닐리덴 디클로라이드로 코팅된 플라스틱 물질이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0034] 본 발명을 또한 하기 실시예에서 설명할 것이다.

[0035] **잉크 접착 시험**

[0036] 시험할 접착 촉진제 화합물을 TiO_2 기재 시험 잉크 (하기에 기재함)에 첨가하고 혼합하였다. 2 K-bar를 사용하여 코로나 방출 처리된 폴리프로필렌 필름 상에 잉크를 도포하였다. 60℃에서 실리카 막대 위로 4회 통과시켜서 필름을 건조하고, 이어서 폭이 50 mm인 적색 불투명 스카파(Scapa) 테이프 "셀룰로오스 스필리스 레드 테이프 타입 (Cellulose Splice Red Tape Type) 1112"를 사용하여 테이프 접착 시험을 수행하였다. 접착 테이프의 제거 후에 시험 영역에 남아있는 잉크 백분율로 결과를 결정하였다. 시험 조건이 동일하도록, 비교할 두 잉크를 동일한 기재 필름에 나란히(side-by-side) 적용하고 접착 테이프의 단일 조각을 두 인쇄 샘플 위에 함께 놓았다. 이러한 일련의 시험에서, 잉크 샘플 하나는 표에 언급된 접착 촉진제를 함유하였고, 나머지 잉크는 접착 촉진제를 함유하지 않은 대조군이었다. 이어서, 기재에 남아있는 각 유형의 잉크의 양을 바로 비교할 수 있었다. 기재에 남아있는 잉크의 양을 시험 전 잉크의 백분율로 표현하였다.

[0037] **시험 잉크**

[0038] 중량부로 표현된 하기 성분을 사용하여 표준 시험 잉크를 제조하였다.

[0039]

성분	용액 1	용액 2
변성 알콜	62.6	75.2
에틸 아세테이트	93.9	112.7
니트로셀룰로오스 DLX 3/5*	57.4	68.9
실바프린트(Sylvaprint) 8250**	-	10.0
SK 수지***	-	25.1
TiO_2 안료	365.4	-
용액 2	243.2	
폴리우레탄 수지****	177.5	-
총	1000.0	

* 노벨 엔터프라이시스(Nobel Enterprises) 제품

** 로진 유도체, 아리조나 케미컬(Arizona Chemical) 제품

*** 데구사 아게 제품

**** 유니탄(Unithane)™ 671S, 크레이 밸리 리미티드(Cray Valley Ltd) 제품

[0040] 용액 1 및 2를 제조하였다. TiO_2를 용액 1에 첨가하고, 분산시켰다. 용액 2를 밀베이스(millbase)에 첨가하고, 혼합하였다. PU를 첨가하고, 혼합하였다. 여과하고, 50:50의 에틸 아세테이트/알콜을 사용하여 인쇄 점도 (No.2 잔컵(Zahn cup) 대략 25초)를 조정하였다. 잉크의 최종 성분으로서 접착 촉진제를 첨가하고, 혼합하였다. 사용한 접착 촉진제의 양을 하기 표에 나타내었다. 접착 촉진제와 혼합한 후 바로 잉크를 인쇄하고 접착을 시험하였다. 이어서, 몇몇 잉크 샘플은 인쇄 및 시험 전에 2주 이하 동안 숙성(aging)시켰다. 이들 샘플의 결과는 접착 촉진제의 가사 시간의 지표를 제공하였다.

[0041] **실시예 1 (비교예)**

[0042] 데구사 아게로부터 시판되며 히드록실가가 약 325 (제조사의 데이터 시트에 따름)인 "합성 수지 SK"™ 50% (w/w) 용액을 n-프로필 아세테이트 중에서 제조하였다. 이하에서 이 용액을 SK50 용액이라 지칭하였다. 혼합

하면서, SK50 용액 87.7 g에 아밀산 포스페이트 (대략 모노에스테르 및 디에스테르 1:1) 50.7 g (0.25 mole)을 첨가하였다. 용액 색상이 매우 연한 황색에서 주황색으로 변했다. 포스페이트 모두를 수지 용액에 첨가하고, 용액을 5분 동안 혼합하고, 혼합하면서, 테트라(이소프로필)티타네이트 (베르테크(VERTEC)™ TIPT, 존슨 메티 캐탈리스츠(Johnson Matthey Catalysts)로부터 시판됨) 71g (0.25 mole)을 상기 주황색 용액에 천천히 첨가하였다. TIPT의 첨가시에 혼합물이 농후화되었지만, 첨가할수록 묽어졌다. 첨가가 완결되었을 때, 생성물을 5분 동안 더 혼합한 후, 기밀식(air-tight) 샘플 용기에 옮겼다. 이어서, 샘플 생성물을 상기에 주어진 시험 잉크 제제에 첨가하였고, 상기 잉크 시험란에 기재된 바와 같이 시험하여 접착 촉진 효과를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0043] **실시예 2**

[0044] 혼합하면서, 이소-프로판올 중의 70% 도데실벤젠술폰산 용액 116.5 g을 SK50 용액 87.7 g에 첨가하였다. 용액이 매우 연한 황색에서 주황색으로 변했다. 용액을 5분 동안 혼합한 후, 혼합하면서 테트라(이소프로필)티타네이트 (베르테크™ TIPT, 존슨 메티 캐탈리스츠로부터 시판됨) 71g (0.25 mole)을 상기 주황색 용액에 천천히 첨가하였다. 술폰산 대 티타늄의 몰비는 1:1이었다. 수지 상의 히드록실기 대 티타늄 원자의 몰비는 대략 1:1이었다. 첨가가 완결되었을 때, 생성물을 5분 동안 더 혼합한 후 기밀식 샘플 용기에 옮겼다. 이어서, 샘플 생성물을 상기에 주어진 잉크 시험 제제에 첨가하고, 상기 잉크 시험란에 기재된 바와 같이 시험하여 접착 촉진 효과를 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0045] **실시예 3**

[0046] 도데실벤젠술폰산 용액을 58.3g 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 절차를 반복하여 0.5:1의 술폰산 대 티타늄 몰비를 얻었다.

[0047] **실시예 4**

[0048] 혼합하면서, 테트라(이소프로필)티타네이트 71g (0.25 mole)을 SK50 용액 87.7 g에 첨가하였다. 용액을 5분 동안 혼합하고, 이어서 혼합하면서, 생성된 용액에 이소-프로판올 중의 70% 도데실벤젠술폰산 용액 116.5g을 천천히 첨가하였다. 술폰산 대 티타늄 대 수지 상의 히드록실기의 몰비는 1:1:1이었다. 혼합이 완결되었을 때, 생성물을 기밀식 샘플 용기에 옮겼다. 이어서, 샘플 생성물을 상기에 주어진 잉크 시험 제제에 첨가한 후, 상기 잉크 시험란에 기재된 바와 같이 시험하여 접착 촉진 효과를 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0049] **실시예 5 (비교예)**

[0050] 접착 촉진제로서 시판 제품인 베르테크™ PI2 (아세틸아세톤을 함유하는 접착 촉진제)를 사용한 것을 제외하고는 동일한 시험 잉크 제제를 사용하여 잉크를 제조하였다.

표 1

[0051]

접착 촉진제	접착 촉진제의 중량%				
	1%	2%	3%		
			제조 직후	1 주일	2 주일
없음 (비교)	20	20	20	20	20
실시예 1 (비교)	-	82	98	98	98
실시예 2	95	100	100	100	100
실시예 3	85	98	100	100	100
실시예 4	97	100	100	100	100
실시예 5 (비교)	-	-	98	98	98

[0052] **실시예 6**

[0053] 혼합하면서, 이소-프로판올 중의 50% 도데실벤젠술폰산 용액 388.5g을 SK50 용액 195 g에 천천히 첨가하였다. 혼합하면서, n-프로판올 중의 75% 테트라(n-프로필)지르코네이트 용액 246g (Zr 0.56 mole)을 상기 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가가 완결되었을 때, 생성물을 5분 동안 더 혼합한 후 기밀식 샘플 용기에 옮겼다. 생성물 중에서 OH:SO_3H:Zr의 몰비는 1.0:1.1:1.0이었다. 이어서, 샘플 생성물을 상기에 주어진 시험 잉크 제제에 첨가한 후, 상기 잉크 시험란에 기재된 바와 같이 시험하여 접착 촉진 효과를 평가하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0054] **실시예 7**

[0055] 혼합하면서, 이소-프로판올 중의 50% 도데실벤젠술폰산 용액 353g을 SK50 용액 189 g (OH 0.54 mole)에 천천히 첨가하였다. 혼합하면서, 테트라(이소프로필)티타네이트 154g (0.54 mole)을 상기 용액에 천천히 첨가하였다. 트리에탄올아민 59.8g (0.40 mole)을 생성된 용액에 첨가하였고, pH가 2.5에서 약 5로 증가되었다. 첨가가 완결되었을 때, 생성물을 5분 동안 더 혼합한 후 기밀식 샘플 용기에 옮겼다. 이어서, 샘플 생성물을 상기에 주어진 시험 잉크 제제에 첨가한 후, 상기 잉크 시험란에 기재된 바와 같이 시험하여 접착 촉진 효과를 평가하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0056]

접착 촉진제	접착율 (%)
없음 (비교)	70
실시예 6	100
실시예 7	100

[0057] **실시예 8**

[0058] 혼합하면서, 이소-프로판올 중의 50% 도데실벤젠술폰산 용액 252 g (SO_3H 0.39 mole)을 n-프로필 아세테이트 중의 54% SK 수지 용액 127 g (히드록실 0.39 mole)에 첨가하였다. 용액이 매우 연한 황색에서 주황색으로 변했다. 용액을 5분 동안 혼합한 후, 혼합하면서, 테트라(이소프로필)티타네이트 (베르테크™ TIPT, 존슨 메티 캐탈리스츠로부터 시판됨) 110 g (0.39 mole)을 상기 주황색 용액에 천천히 첨가하였다. 술폰산 대 티타늄의 몰비는 1:1이었다. 수지 상의 히드록실기 대 티타늄 원자의 몰비는 대략 1:1이었다. 첨가가 완결되었을 때, 생성물을 5분 동안 더 혼합한 후 TSDA (에탄올 약 96%과 n-프로판올 및 에틸 아세테이트를 함유하는 Trade Specific Denatured Alcohol)로 희석하여 Ti를 1.86 중량% 함유하는 생성물을 얻었다.

[0059] **실시예 9**

[0060] 이소-프로판올 중의 50% 도데실벤젠술폰산 용액 189g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 8의 절차를 반복하여 OH:SO_3H:Ti의 몰비가 1:0.75:1인 생성물을 얻었다.

[0061] **실시예 10**

[0062] 혼합하면서, 이소-프로판올 중의 100% 도데실벤젠술폰산 252g (SO_3H 0.77 mole)을 n-프로필 아세테이트 중의 54% SK 수지 용액 254g (히드록실 0.78 mole)에 첨가하였다. 용액이 매우 연한 황색에서 갈색으로 변했다. 용액을 5분 동안 혼합한 후, 혼합하면서, 테트라(이소프로필)티타네이트 (베르테크™ TIPT, 존슨 메티 캐탈리스츠로부터 시판됨) 220g (0.78 mole)을 상기 갈색 용액에 천천히 첨가하였다. 수지 히드록실기 대 술폰산 대 티타늄의 몰비는 대략 1:1:1이었다. 첨가가 완결되었을 때, 생성물을 5분 동안 더 혼합하였다. TSDA을 첨가하여 Ti를 3.71 중량% 함유하는 생성물을 얻었다.

[0063] **실시예 11**

[0064] TIPT를 테트라에틸 티타네이트 177g (0.78 mole)으로 교체한 것을 제외하고는, 실시예 10의 절차를 반복하여 OH:SO_3H:Ti의 몰비가 1:1:1인 생성물을 제조하였다. TSDA를 첨가하여 Ti를 2.48 중량% 함유하는 생성물을 얻었다.

[0065] **실시예 12**

[0066] 프로필 아세테이트 대신에 에틸 아세테이트 중의 54% SK 수지 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10의 절차를 반복하였다. 생성물에서 OH:SO_3H:Ti의 몰비는 1:1:1이었다. TSDA를 첨가하여 Ti를 4.66 중량% 함유하는 생성물을 얻었다.

[0067] **실시예 13 냄새 시험**

[0068] 접착 촉진제를 3 중량%의 농도로 시험 잉크에 첨가하고, 2 K-bar를 사용하여 폴리프로필렌 필름 (프로파필름 (Propafilm) RGP30 OPP, 이노비아 필름스(Innovia Films) 제품) 상에 잉크를 도포하였다. 60℃에서 실리카 막대 위로 2회 통과시켜 필름을 건조하였다. 이어서, 인쇄된 필름 샘플을 밀폐된 유리 병에 40℃에서 48시간 동안 저장하였다. 이어서, 5명의 사람들에게 인쇄된 필름의 냄새를 평가하게 하였다 (1 = 지각가능한 냄새 없음

에서 4 = 냄새 매우 강함까지의 등급). 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0069] **실시예 14 색상 시험**

[0070] 접착 촉진제를 3 중량%의 농도로 시험 잉크에 첨가하고, 2 K-bar를 사용하여 50 마이크로미터 멜리넥스(Melinex) 454 폴리에스테르 필름 (듀폰 테이진 필름스(DuPont Teijin Films) 제품) 상에 잉크를 도포하였다. 60℃에서 실리카 막대 위로 2회 통과시켜 필름을 건조하였다. BYK 가드너(Gardner) "색도계(color view)" 장치를 사용하여 가드너 CIELAB를 측정하였다. 결과를 하기 표 3에 나타내었고, a 및 b 값으로 나타내었다. "a"값이 음수일수록 녹색을 나타내고, "b"값이 클수록 보다 황색임을 나타낸다.

표 3

접착 촉진제	냄새	색상	
		a	b
없음 *	2.6	-0.58	2.36
베르테크(VERTEC)™ PI2 *	3.8	-1.44	4.84
실시예 1 *	2.1	-0.69	2.64
실시예 8	1.5	-0.73	2.61

* 비교 실시예를 나타냄

[0071]

[0072] **실시예 15 접착 시험**

[0073] 60℃에서 실리카 막대 위에 통과시켜 건조하는 것 대신에, 인쇄 잉크 샘플을 실온 (약 20℃)에서 건조하여, 변형된 접착 시험을 수행하였다. 하지만, 시험 잉크, 기재, 적용 모드 및 테이프 접착 시험 방법은 상기 잉크 접착 시험에 기재된 바와 같았다. 인쇄된 샘플을 인쇄 후 60분 이하의 간격에서 시험하였다. 하기 표 4에 접착율 (%)로 표현된 결과는, 본 발명의 접착 촉진제를 함유하는 잉크가 베르테크 PI2를 함유하는 잉크에 대해서 측정된 값만큼 접착성이 양호하며, 냄새 및 색상 변화가 유의하게 적다는 것을 나타내었다. 접착은 실온에서 신속하게 진행되었으며, 이것이 프린터에 대해서 이점을 제공한다.

표 4

	잉크 중의 중량%	인쇄 후 시간 (분)				
		1	5	15	30	60
없음 *	-					40
베르테크 ™ PI2 *	2	50	95	95	98	100
베르테크 ™ PI2 *	4	85	95	98	100	100
실시예 1 *	2	80	85	85	90	90
실시예 1 *	4	90	95	95	95	95
실시예 8	2	80	90	90	95	95
실시예 8	4	95	98	98	98	100
실시예 9	2	70	85	85	85	85
실시예 9	4	85	95	98	100	100
실시예 10	2	98	98	98	98	98
실시예 10	4	98	100	100	100	100

* 비교 실시예를 나타냄

[0074]