(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0084186
(43) 공개일자 2020년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/328 (2014.01) *C09D 11/36* (2014.01)
C09D 11/38 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/328 (2013.01)
C09D 11/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0000289
(22) 출원일자 2019년01월02일
심사청구일자 2019년01월02일

(71) 출원인
한국섬유소재연구원
경기도 양주시 남면 검준길 170 ()
(72) 발명자
이종렬
경기도 고양시 일산동구 은행마을로 16 은행마을 1단지아파트, 102동 202호
장혜경
경기도 양주시 옥정동로9길 74, 603동 804호(옥정동, 리젠시빌란트)
(74) 대리인
유환열

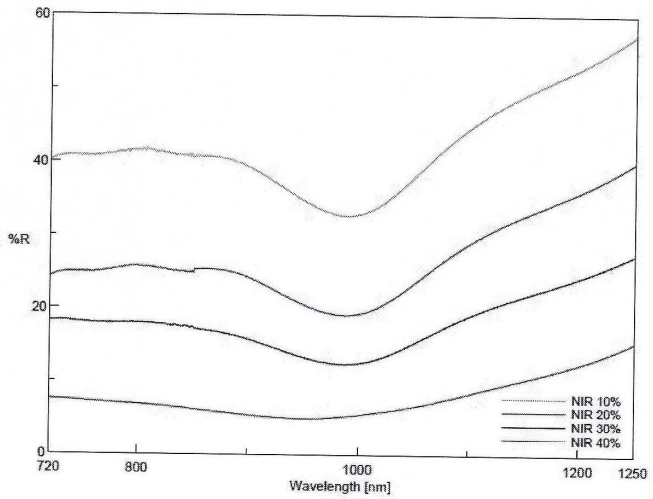
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법에 관한것으로, 보다 구체적으로, 잉크 총량에 대하여, 근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매 20~40중량% 및 잔량의 물을 포함하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크, 및 혼합탱크에, 잉크 총량에 대하여, 근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매 20~40중량% 및 잔량의 물을 포함하도록 투입한 다음, 교반온도 20~35℃, 교반속도 10~30rpm의 혼합조건에서 3~5시간동안 충분히 교반혼합한 다음, 숙성탱크에서 20~35℃의 온도범위 내에서 3~5시간동안 숙성하는 과정을 포함하여 이루어지는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크의 제조방법이 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 11/38 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10077016
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발사업(벤처형전문소재기술개발사업)
연구과제명 720-1,250nm 영역에서 선택적인 흡수성능을 발휘하는 NIR 흡수 유기색소와 이를 적용한 섬유 및 보안소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)와이즈켐
연구기간 2017.04.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

잉크 총량에 대하여,

근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매 20~40중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 근적외선 분산염료는 근적외선 염료 10~20중량%, 분산제 5~10중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 표면장력 조절제는 Surfynol, 폴리 에테르 클래스 소포제, 실리콘 클래스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸렌글리콜(EG), 프로필렌글리콜(PG), 디에틸렌글리콜(DEG), 글리세린과 에틸렌글리콜의 혼합용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제지용 잉크는 pH 5~7, 점도 2~5cP, 표면장력 30~40dyne/cm, 건조시간 5~10초 이내인 물성을 가지는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크.

청구항 6

혼합탱크에, 잉크 총량에 대하여,

근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매 20~40중량% 및 잔량의 물을 포함하도록 투입한 다음, 교반온도 20~35℃, 교반속도 10~30rpm의 혼합조건에서 3~5시간동안 충분히 교반혼합한 다음, 숙성탱크에서 20~35℃의 온도범위 내에서 3~5시간동안 숙성하는 과정을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 잉크젯 인쇄를 가능하게 한 대표적인 기술인 피에조 방식은 압전효과(Piezoelectric effect)에 기반을 두고 있다. 프린터에서는 전기적이 신호를 주면 압전체가 움직이는 현상을 이용하고 있는데 미세한 크기의 압전체 여러 개를 정교하게 움직여 다양한 크기의 잉크방울을 만들고 분사하게 된다. 이때 잉크의 점도 및 표면장력은 잉크 방울 형성 및 분사에 영향을 미치는 중요한 인자로 안정적인 프린트를 위해서는 상기 물성의 최적화가 이루어져야 한다.

[0004] 또한, 프린트 후 인쇄물의 품질향상을 위해 건조시간, 색상발현 등의 물성을 고려한 잉크의 포뮬레이션(Formulation) 조건 확립이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 대한민국등록특허공보 제10-1835310호

(특허문헌 0002) 2. 대한민국공개특허공보 제10-2005-0061920호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 유기용매 및 염료의 농도, 근적외선 흡수용 염료(NIR dye)의 농도에 따른 물성의 변화를 비교하고, 또한, 시판 잉크젯 잉크의 물성분석 및 비교를 통해 잉크의 제조방법을 개선하고 시판 잉크와의 물성격차를 줄여 기존의 잉크젯프린터기에 적용이 용이하도록 한 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

[0008] 또한, 본 발명에서는 720~1,250nm 파장대의 근적외선에 대한 흡수율(% Absorption)이 높고 반면에 가시광선 영역(400~700nm)에서의 흡수율이 거의 없는 근적외선 염료를 사용함으로써 근적외선 염료의 분산화 기술에 따른 위·변조 방지 지능이 부여된 보안분야 등에 적용 가능한 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 다른 해결과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 과제를 해결한 본 발명의 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크는 잉크 총량에 대하여, 근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매20~40중량% 및 잔량의 물을 포함하여 이루어진다.

[0011] 여기서, 상기 근적외선 분산염료는 근적외선 염료 10~20중량%, 분산제 5~10중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 여기서, 상기 표면장력 조절제는 다기능 계면활성제로서 Surfynol, 폴리 에테르 클래스 소포제, 실리콘 클래스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0013] 여기서, 상기 유기용매는 에틸렌글리콜(EG), 프로필렌글리콜(PG), 디에틸렌-LP글리콜(DEG), 글리세린과 에틸렌글리콜의 혼합용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0014] 여기서, 상기 제지용 잉크는 pH 5~7, 점도 2~5cP, 표면장력 30~40dyne/cm, 건조시간 5~10초 이내인 물성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명에서는 근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매 20~40중량% 및 잔량의 물을 포함하도록 투입한 다음, 교반온도 20~30℃, 교반속도 10~30rpm의 혼합조건에서 3~5시간동안 충분히 교반혼합한 다음, 숙성탱크에서 20~35℃의 온도범위 안에서 3~5시간동안 숙성하는 과정을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 잉크조성물은 색상발현을 위한 염료 외에 근적외선 흡수 염료(NIR dye)를 포함하는 잉크로서, 일반 잉크젯 잉크와 유사한 건조시간 및 토출안정성을 가지며 근적외선 흡수 염료로 인해 위변조방지기능을 가짐으로써 보안문서로 사용이 가능하다. 특히, 기존의 잉크젯 프린터기에 적용이 가능하므로 개인 또는 일반기업에서의 접근이 유용하므로 보안문서 대중화에 기여할 것으로 보인다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 근적외선(NIR) 염료의 농도에 따른 근적외선(NIR) 반사율을 측정한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 토출안정성을 테스트 페이지를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

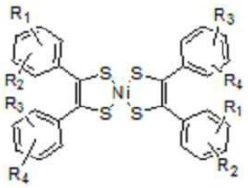
[0021] 본 발명은 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법에 관한것으로, 보다 구체적으로 시판되고 있는 잉크젯용 잉크와의 물성격차를 줄여 기존의 잉크젯프린터기에 적용이 용이하도록 한 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크 및 그의 제조방법을 제공하기 위한 것으로,

[0022] 본 발명에 따른 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크는 잉크 총량에 대하여, 근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량부, 유기용매 20~40중량부 및 잔량의 물을 포함하여 이루어진다.

[0023] 이때, 상기 근적외선 분산염료는 720~1,250nm 파장대의 근적외선에 대한 흡수율(% Absorption)이 높고 반면에 가시광선 영역(400~700nm)에서의 흡수율이 거의 없는 근적외선 염료로서, 상기 근적외선 분산염료를 사용할 경우, 근적외선 염료의 분산화 기술에 따른 위·변조 방지 지능이 부여된 보안분야 등에 적용 가능한 장점을 기대할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 바람직하게 상기 근적외선 분산염료는 근적외선 염료(NIR dye) 10~20중량%, 분산제 5~10중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것에 그 특징이 있다.

[0025] 이때, 상기 근적외선 염료(NIR dye)는 720-1,100nm 파장대에서 흡수성능을 보이는 Dithiolene Nickel Complex dye로 하기의 화학구조식인 근적외선 염료를 사용한다.



[0026]

[0027] 이때, 상기 근적외선 염료의 함량이 10중량% 미만일 경우에는 근적외선 흡수 성능이 저하되는 단점이 있다. 또한, 상기 분산제는 통상 사용되는 것을 사용하여도 무방하며, 바람직하게는 DYWELL 500, ULTRAZINE NA, REAX 907, REAX 85A, BYK-190등의 유기분산제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 보다 바람직하게는 수용성 용매와의 친화력이 있는 분산제 예컨데 BYK-190를 사용하는 것이 좋으며, 그 함량이 5중량% 미만일 경우에는 분산

성이 저하되어 재응집되는한 단점이 있고, 20중량%를 초과할 경우에는 입자의 결정성으로 재응집을 하게 하는 문제점이 있다.

[0028] 본 발명에 따르면, 상기 잉크를 구성하는 상기 근적외선 분산염료의 함량이 10중량% 미만일 경우에는 근적외선 흡수 성능이 저하되는 단점이 있고, 40중량%를 초과할 경우에는 잉크 중 유기용매의 함량 증가로 쉽게 휘발되는 단점이 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 상기 표면장력 조절제는 바람직하게 수용성 표면장력 조절제를 사용하는 것이 좋으며, 바람직하게 상기 표면장력 조절제는 Surfynol로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하는 것이다. 그 함량에 대하여서는 만일 0.5중량% 미만일 경우에는 표면장력의 저하가 부족하여 잉크젯프린트 용으로 부적합한 단점이 있으며, 1중량%를 초과하여도 표면장력 값의 변화는 미비하다.

[0030] 본 발명에 따르면, 상기 유기용매는 최종 제공되는 잉크의 점도를 조절하기 위한 것으로, 바람직하게 상기 유기용매는 상기 유기용매는 에틸렌글리콜(EG), 프로필렌글리콜(PG), 디에틸렌글리콜(DEG), 글리세린과 에틸렌글리콜의 혼합용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용하며, 가장 바람직하게는 에틸렌글리콜을 사용하는 것이 가장 좋다. 이때, 그 사용량은 20중량% 미만일 경우에는 건조시간이 증가하는 단점이 있고, 40중량%를 초과할 경우에는 잉크의 휘발성 증가로 저장안정성이 저하되는 단점이 있다.

[0031] 여기서, 상기 글리세린과 에틸렌글리콜의 혼합용매는 글리세린의 기본 점도를 감안하여 바람직하게 글리세린과 에틸렌글리콜을 1:2의 중량비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 따르면, 상기 염료는 반응성 염료로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용한다. 만일 그 함량이 1중량% 미만일 경우에는 상발현이 어려운 단점이 있고, 5중량%를 초과할 경우에는 NIR dye와의 응집으로 저장안정성이 저하되는 단점이 있다.

[0034] 본 발명에 따른, 상기 제지용 잉크는 pH 5~7, 점도 2~5cP, 표면장력 30~40dyne/cm, 건조시간 5~10초 이내인 물성을 가지는 것에 그 특징이 있다.

[0035] 또한, 상기 점도는 잉크의 안정적인 흐름 및 토출성을 얻기 위한 것으로, 그 점도가 2 미만일 경우에는 건조에 시간이 많이 소요되며 잉크가 퍼지는 단점이 있고, 5를 초과할 경우에는 잉크의 토출성 및 흐름을 저하시키는 단점이 있다.

[0036] 또한, 상기 표명장력은 인쇄 후 잉크젯프린터 노즐에 생성되는 잉크방울과 잉크방울이 전기적 신호에 의해 토출되는 과정에 영향을 미치는 것으로, 그 표면장력이 30 미만일 경우에는 노즐에 잉크방울이 생성되지 못하고 흐르는 단점이 있고, 40을 초과할 경우에는 토출안정성을 저하시키는 단점이 있다.

[0037] 또한, 상기 건조시간은 인쇄 후 잉크가 건조되는 시간으로 노즐에 잉크방울이 생성되지 못하고 흐르는 단점이 있고, 10초 미만일 경우 인쇄물이 번지는 등 최종 인쇄품질을 저하시키는 단점이 있고, 만일, 그 건조시간이 40초를 초과할 경우에는 토출안정성을 저하시키는 단점이 있다.

[0038] 이와 같은 본 발명에 따른 제지용 잉크의 제조방법을 설명하면, 교반용 탱크에 근적외선(NIR) 분산염료 10~40중량%, 염료 1~5중량%, 표면장력 조절제 0.5~1중량%, 유기용매 20~40중량%을 포함하도록 투입한 다음, 교반온도 20~35℃, 교반속도 10~30rpm의 혼합조건에서 3~5시간동안 충분히 교반혼합한 다음, 숙성탱크에서 20~35℃의 온도범위 내에서 3~5시간동안 숙성하는 과정을 포함하여 이루어진다.

[0040] 이상과 같은 본 발명에 따른 근적외선 흡수 성능을 갖는 제지용 잉크를 완성하기 위하여 본 발명의 발명자들은 기초실험을 실시하여 보았으며, 이하에서 그 실험과정을 구체적인 예를 들어 설명하기로 한다. 단, 하기의 실험예들은 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 그 실험예에 따른 결과치가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0041] [실험예]

[0042] a. NIR dye의 농도에 따른 잉크의 NIR 반사율

[0043] 본 발명에 사용되는 NIR dye 10중량%를 함유하는 분산용액 4종을 준비하고, NIR dye 분산용액 5%, 10%, 20%, 30% 중량비의 잉크를 제조하였으며, 제조한 NIR 잉크를 지름 32㎜의 고무롤러를 이용하여 일반 프린트용 용지에 도포한 후 NIR 반사율을 측정하였다. 그 결과는 도 1에 나타낸 바와 같다. 측정 결과, NIR dye 분산용액의 농도

가 30% 이상일 때 NIR 반사율이 20% 이하로 나타났으며, 도 1 은 NIR dye농도에 따른 NIR 반사율을 측정한 그래프이다.

[0045] b. 유기용매별 농도에 따른 NIR 잉크의 물성변화

[0046] 유기용매의 종류별로 농도가 30%, 40%, 50%일 때, 잉크의 점도, 표면장력 및 건조시간을 측정하였다.

[0047] 유기용매의 농도에 따른 NIR잉크의 점도 및 표면장력은 아래 표 1과 같이 나타났으며, 유기용매의 농도 증가에 따라 점도가 증가되는 것을 확인하였고, 유기용매의 농도가 40%일때 점도 및 표면장력은 각각 3.52cp, 31.7dyne/cm으로 우수한 결과를 보였다. 특히, 가장 좋은 결과를 나타내는 것은 에틸렌글리콜(EG)임을 알 수 있었다.

표 1

[0048]

	EG	PG	DEG	글리세린+EG
사용량	30%	30%	30%	10%+20%
점도	2.94	4.41	4.27	3.57
*글리세린의 경우 기본 점도를 감안하여 EG와 1:2비율로 혼합하여 사용				

[0049]

농도	표면장력
0.5%	30.5
1%	30.5
2%	29.6

[0050] *표면장력조절제(S-465) 농도에 따른 표면장력 분석결과

[0051]

구 분		30%	40%	50&
EG	점도	2.94	3.52	4.06
	표면장력	31.9	31.7	32.6

[0053] 또한, 유기용매의 농도에 따른 NIR잉크의 건조시간 변화를 관찰하였다. 건조시간의 측정은 10×60㎜ 크기의 자동스탬프에 제조한 잉크를 충전하고 일반 프린트용용지에 찍은 후 10초 후 약간의 압력을 가해서 면으로 씌운 손가락으로 찍어놓은 도장을 문질렀을 때, 번지지 않는지 여부를 관찰하였다.

[0054] 그 결과, 각각의 농도별로 NIR잉크 모두 10초 이내의 건조시간을 보였으나, 30% NIR 잉크의 경우 용지에 스탬핑 후, 잉크의 번짐 정도가 불량하게 나타나 용제의 농도 40% 이상이 적합한 것으로 판단되었다.

[0055] 이때, 잉크의 건조시간 측정의 경우 일치하는 규격이 없어 'KS A ISO 9957-2 제도용 액체매체-제2부: 수성 비인디아 잉크-요구사항 및 시험조건' 중 건조시간 측정방법을 참고하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

표 2

[0056]

유기용매	농도(%)	10초후 건조정도
EG	30	양호
	40	양호
	50	양호

[0058] c. NIR잉크젯 잉크 3원색의 토출안정성 테스트

[0059] 상기한 a, b, c의 실험을 바탕으로 NIR잉크젯 잉크의 포뮬레이션(Formulation) 조건을 확립하였으며 3원색 잉크를 제조하였다.

표 3

[0060]

	Red	Yellow	Blue
NIR dye	30	30	30
염료	30	30	30
유기용매	30	30	30
표면장력조절제	0.5	0.5	0.5
물	9.5	9.5	9.5
합계	100	100	100

[0061] 토출안정성 테스트에는 해상도 5760dpi의 피에조형 잉크젯 프린터(잉크 공급형, 엡손 L365)를 사용하였으며, A4 용지 100매를 인쇄하였을때, 처음 출력본과 비교하여 100매 모두의 인쇄화상이 양호한 경우 평가결과 양호, 그렇지 않은 경우 불량으로 판단하였다. 인쇄에는 도 2의 테스트페이지를 사용하였다. (검정색은 시판용 잉크를 사용)

[0063] d. NIR 잉크젯 잉크 3원색의 저장안정성 테스트

[0064] 상기 표 3에 나타낸 바와 같은 잉크를 제조하고, 저장안정성을 테스트 하여보았다. 상기에서 확립한 NIR 잉크젯 잉크의 Formulation 조건으로 3원색 잉크를 제조한 후 점도, 표면장력 및 pH를 분석하였으며 상온(25℃)에서 6개월 방치 후 점도, 표면장력 및 pH를 재분석하여 물성의 변화를 확인하고 이를 토대로 저장안정성을 평가하였다.

[0065] NIR 잉크의 6개월 전후의 물성을 표 5에 나타냈으며 점도, 표면장력 및 pH 물성 비교 결과 변화를 보이지 않아 저장안정성이 우수한 것으로 나타났다.

표 4

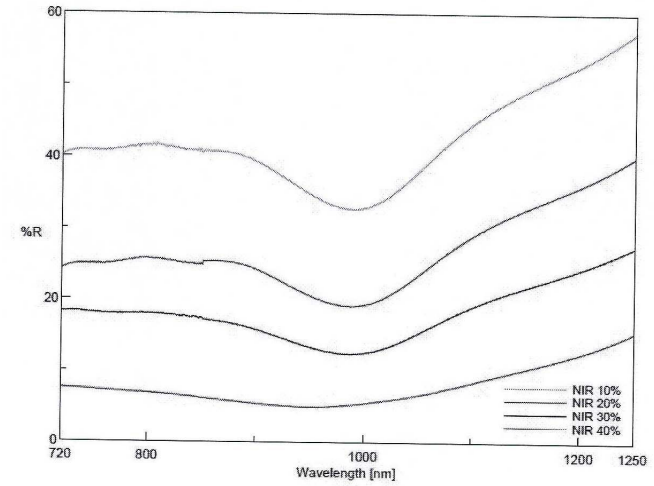
[0066]

		Red	Yellow	Blue
점도	전	3.4	3.7	3.7
	후	3.5	3.6	3.5
표면장력	전	31.8	30.7	30.8
	후	31.0	30.9	31.8
pH	전	5.76	5.25	5.25
	후	5.68	5.50	5.48

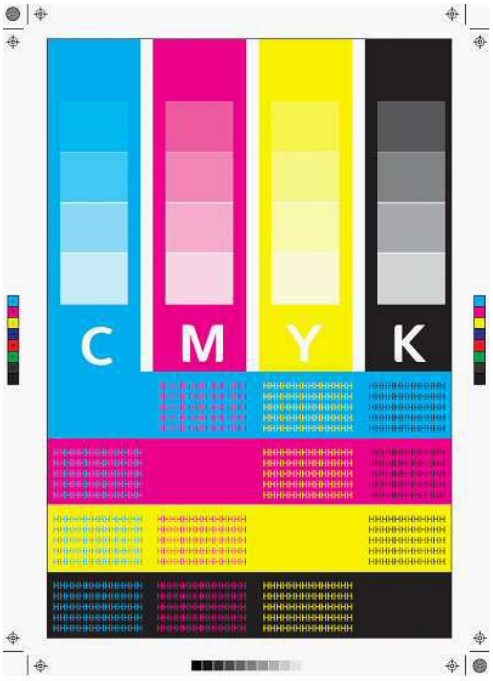
[0067] 이상에와 같이 본 발명의 잉크조성물은 색상발현을 위한 염료 외에 근적외선 흡수 염료(NIR dye)를 포함하는 잉크로서, 일반 잉크젯 잉크와 유사한 건조시간 및 토출안정성을 가지며 근적외선 흡수 염료로 인해 위변조방지기능을 가짐으로써 보안문서로 사용이 가능하다. 특히, 기존의 잉크젯 프린터기에 적용이 가능하므로 개인 또는 일반기업에서의 접근이 유용하므로 보안문서 대중화에 기여할 것으로 보인다.

도면

도면1


60
40
20
0
%R
720
800
1000
1200
1250
Wavelength [nm]
NIR 10%
NIR 20%
NIR 30%
NIR 40%

도면2


C
M
Y
K