

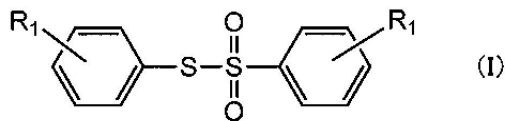
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0077798 (43) 공개일자 2017년07월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09D 11/322 (2014.01) B41J 2/175 (2006.01) C09D 11/324 (2014.01) C09D 11/328 (2014.01)		(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
(52) CPC특허분류 C09D 11/322 (2013.01) B41J 2/17503 (2013.01)		(72) 발명자 후지오카 후미아키 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(21) 출원번호 10-2016-0174412		야마시타 요시히사 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(22) 출원일자 2016년12월20일 심사청구일자 없음		네기시 유코 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(30) 우선권주장 JP-P-2015-255631 2015년12월28일 일본(JP)		(74) 대리인 장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 잉크, 잉크 카트리지 및 잉크젯 기록 방법

(57) 요약

자기 분산 안료, 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 함유하는 잉크젯용 수성 잉크.



(상기 일반식 (I) 중, R₁은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

(52) CPC특허분류

C09D 11/324 (2013.01)

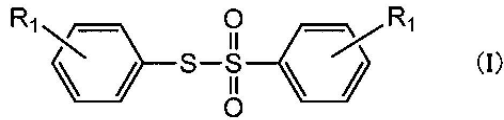
C09D 11/328 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

자기 분산 안료를 함유하는 잉크젯용 수성 잉크이며, 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 함유하는, 수성 잉크.



(상기 일반식 (I) 중, R₁은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자기 분산 안료가, 안료의 입자 표면에 다른 원자단을 통해 음이온성기가 결합한 자기 분산 안료를 포함하는, 수성 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자기 분산 안료의 표면 전하량(mmol/g)이 0.025mmol/g 이상 1.000mmol/g 이하인, 수성 잉크.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 농도(mmol/kg)가 0.50mmol/kg 이상 5.00mmol/kg 이하인, 수성 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 자기 분산 안료의 안료종이 카본 블랙인, 수성 잉크.

청구항 6

제1항에 있어서, (i) 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 및 유기 암모늄 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 양이온 및 Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, HCOO⁻, (COO⁻)₂, COOH(COO⁻), CH₃COO⁻, C₂H₄(COO⁻)₂, C₆H₅COO⁻, C₆H₄(COO⁻)₂, PO₄³⁻, HPO₄²⁻ 및 H₂PO₄⁻로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음이온이 결합하여 구성되는 염 및 (ii) 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제 중 1종 이상의 성분을 더 함유하는, 수성 잉크.

청구항 7

잉크와,

상기 잉크를 수용하는 잉크 수용부

를 포함하는 잉크 카트리지이며,

상기 잉크가 제1항에 따른 수성 잉크를 포함하는, 잉크 카트리지.

청구항 8

잉크를 잉크젯 기록 헤드로부터 토출하여 기록 매체에 화상을 기록하는 것을 포함하는 잉크젯 기록 방법이며,

상기 잉크가 제1항에 따른 수성 잉크를 포함하는, 잉크젯 기록 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 잉크, 잉크 카트리지 및 잉크젯 기록 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기술의 진화에 의해 잉크젯 기록 장치의 기록 속도가 비약적으로 향상되고 있어, 레이저 기록 장치의 대안으로 비즈니스 문서 인쇄의 분야에도 이러한 잉크젯 기록 장치가 서서히 도입되고 있다. 잉크젯 기록 장치에 용지 등의 기록 매체에 화상을 기록할 때에 사용하는 텍스트용 잉크로서는 높은 광학 농도를 고려하여, 자기 분산 안료를 색재로 함유하는 수성 잉크가 주로 이용되고 있다.

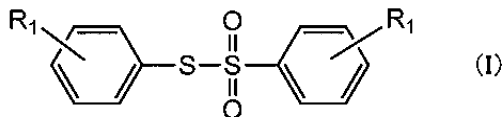
[0003] 기록되는 화상의 광학 농도나 문자 품질 등의 화상 성능을 향상시키기 위해, 자기 분산 안료를 색재로서 함유하는 수성 잉크에 대해 여러 성분이 검토되고 있다. 예를 들어, 고품질의 화상을 기록할 수 있는 잉크가 개시되어 있다. 상기 잉크는 자기 분산 안료를 안정적으로 분산시키기 어려운 수용성 유기 용제를 포함하여 액체 성분이 증발한 후의 안료의 분산 상태를 불안정화시킨다(일본 특허 공개 제2006-045514호 공보). 고품질의 화상을 기록할 수 있는 다른 잉크가 개시되어 있다. 상기 잉크는 1가 양이온의 염을 포함하여 액체 성분이 증발한 후의 안료의 분산 상태를 불안정화시킨다(일본 특허 공개 제2000-198955호 공보).

[0004] 그러나, 본 발명자들의 검토 결과, 자기 분산 안료를 색재로서 함유하는 수성 잉크의 경우, 보존 안정성을 유지할 수 없는 경우가 있는 것을 알았다. 특히, 잉크젯 기록 방법의 활용 분야가 급속히 확대됨에 따라, 잉크에 요구되는 성능도 엄격해지고 있어, 종래 잉크와 비교하여 더 높은 보존 안정성이 요구되고 있다.

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 자기 분산 안료를 색재로서 함유하면서도, 종래의 잉크와 비교하여 보존 안정성이 각별히 향상된 수성 잉크를 제공하는데 있다. 또한, 본 발명은 상기 수성 잉크를 포함하는 잉크 카트리지 및 상기 수성 잉크를 사용하는 잉크젯 기록 방법을 제공하는 것에 관한 것이다.

발명의 내용

[0006] 상기한 목적은 이하의 본 발명에 의해 달성된다. 즉, 본 발명에 따르면, 자기 분산 안료를 함유하는 잉크젯용 수성 잉크이며, 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 포함하는 수성 잉크가 제공된다.



[0007]

[0008] (상기 일반식 (I) 중, R₁은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

[0009] 본 발명에 따르면, 자기 분산 안료를 색재로서 함유하면서도, 종래의 잉크와 비교하여 보존 안정성이 각별히 향상된 수성 잉크를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 수성 잉크를 포함하는 잉크 카트리지 및 상기 수성 잉크를 사용하는 잉크젯 기록 방법을 제공할 수 있다.

[0010] 본 발명의 추가 특색은 첨부된 도면을 참조하여 예시적인 실시형태의 하기 설명으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 잉크 카트리지의 일 실시형태를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

도 2a 및 2b는 본 발명의 잉크젯 기록 방법에 사용되는 예시적인 잉크젯 기록 장치를 모식적으로 도시하는 도면이며, 도 2a는 잉크젯 기록 장치의 주요부의 사시도이고, 도 2b는 헤드 카트리지의 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 바람직한 실시양태를 첨부하는 도면에 따라 상세하게 설명할 것이다.

[0013] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서는 염이나 염형의 음이온성기는 잉크 중에서 이온으로 해리될 수 있지만, 편의상 "염"이나 "음이온성기"라

고 표현한다. 또한, 자기 분산 안료 및 잉크젯용 수성 잉크를 간단히 "안료" 및 "잉크"라고 기재하는 경우가 있다. 본 명세서에 있어서의 각종 물성값은 특별히 언급하지 않는 한 상온(25℃)에서의 값이다. 본 발명의 잉크는 수성 잉크이므로, 본 발명에서의 "mmol/kg"의 단위는 잉크의 비중을 "1g/mL"로서 산출하고 있다.

[0014] 본 발명자들은 자기 분산 안료를 색재로서 함유하는 경우라도, 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 잉크에 함유시킴으로써, 종래의 잉크와 비교하여 보존 안정성이 각별히 더 높은 것을 발견했다. 이러한 효과를 얻을 수 있는 메커니즘에 대하여, 본 발명자들은 다음과 같이 추측하고 있다.

[0015] 자기 분산 안료는, 본질적으로 소수성인 안료 입자를 수성 매질 중에 분산시키기 위해서, 음이온성기 등의 친수성기 또는 친수성기를 포함하는 관능기(이하, 통합해서 "관능기"라고도 기재함)를 안료의 입자 표면에 결합시켜 제조한 것이다. 그러나, 관능기는 안료의 입자 표면을 완전히 덮고 있는 것이 아니기 때문에, 안료의 입자 표면이 노출된 영역(소수부)이 존재한다. 안료의 입자 표면의 노출된 영역은 소수성이기 때문에, 잉크의 조성이나 잉크의 보존 환경에 따라 소수성 상호작용으로 인해 안료 입자가 응집할 수 있다. 이에 의해, 입자의 분산 상태가 불안정해져서, 잉크의 보존 안정성이 저하되는 경우가 있다.

[0016] 소수성 안료의 입자 표면을 의사적으로 친수화하는 통상의 공지된 방법으로서, 수지나 계면 활성제를 첨가한다. 그러나, 수지는 중합체 화합물이기 때문에 분자 크기가 크다. 이로 인해, 자기 분산 안료의 관능기 중의 미세한 간극에 수지가 인입해서 소수부에 흡착하기 어렵고, 이에 따라 의도된 효과를 발휘하는 것이 곤란하다. 또한, 수지를 과잉으로 첨가하면, 수지의 일부 부분이 안료의 입자 표면의 소수부에 흡착되지 못하고, 기록 매체 상에서 안료의 응집을 저해한다. 이로 인해, 자기 분산 안료를 사용하는 것에 의한 이점이 손상된다. 한편, 분자량이 비교적 작은 계면 활성제를 사용하면, 자기 분산 안료의 관능기 중의 간극에 계면 활성제가 인입해서 소수부에 흡착하기 쉬워진다. 그러나, 계면 활성제는 친수성이 높기 때문에 물에 용해하기 쉽다. 이로 인해, 안료의 입자 표면(소수부)에 흡착한 경우에도 계면 활성제가 탈리하기 쉽다. 따라서, 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 것은 곤란하다.

[0017] 따라서, 본 발명자들은 안료의 입자 표면에 확실하게 흡착할 수 있는 소수성 화합물에 착안해서 추가 연구를 수행했다. 그 결과, 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 사용함으로써 보존 안정성이 현저하게 우수한 잉크가 얻어지는 것을 발견했다. 이러한 효과를 얻을 수 있는 메커니즘에 대하여, 본 발명자들은 다음과 같이 추측하고 있다.

[0018] 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 이온 해리가 발생하는 구조를 갖지 않고, 따라서 기본적으로는 소수성 화합물이며, 안료의 입자 표면의 소수부에 유효하게 흡착한다. 그러나, 소수성 화합물로의 소수부의 단순한 보호는 소수성 상호작용으로 인한 안료의 응집을 감소시킬 수는 없다. 한편, 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 매우 극성이 높은 술폰닐기를 그 분자 중에 갖고, 술폰닐기는 황 원자가 δ^+ , 2개의 산소 원자 각각이 δ^- 를 갖도록 하는 분극된다. 즉, 일반식 (I)로 표시되는 화합물에서의 술폰닐기의 δ^- 분극 부분이 친수성을 나타내므로, 흡착한 부분의 친수성이 더 높아지고, 안료의 응집을 억제할 수 있는 것으로 생각된다.

[0019] 또한, 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 $-S-S(=O)_2-$ 기로 상호 연결된 2개의 벤젠환을 그 분자 중에 갖는 화합물이기 때문에 잉크의 보존 안정성을 특이적으로 향상시키는 효과를 나타낸다. 반대로, 그 분자 중에 3개 이상의 벤젠환을 갖는 화합물에서는, 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 효과는 불충분하게 나타난다. 분자 중에 3개 이상의 벤젠환을 갖는 화합물은 분자량이 크고, 입체적으로도 크고, 자기 분산 안료의 관능기 중의 간극에 인입하기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 소수성의 관점에서는, 벤젠환 대신에 알킬기 등의 구조를 갖는 화합물도 마찬가지로의 효과가 얻어진다고 생각되지만, 마찬가지로의 효과는 예측과 반대로 얻어지지 않을 수도 있다. 벤젠환은 알킬기에 비해서 소수성이 높고, 분자 크기도 콤팩트하기 때문에, 안료의 입자 표면의 소수부에 흡착하기 더 쉬운 것으로 생각된다.

[0020] 또한, 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 사용하면, 술폰닐기($-SO_2-$)를 갖지만 티오에테르기($-S-$)를 갖지 않는 화합물을 사용한 경우에 비하여, 잉크의 보존 안정성이 현저하게 향상하는 것으로 판명되었다. 티오에테르기가 연결기로서 존재함으로써, 분자 내에서 술폰닐기의 자유도가 상승하고, 화합물이 안료의 입자 표면으로부터 이격된 곳에서 극성을 나타내기 쉬워지기 때문인 것으로 생각된다. 또한, $-S-S(=O)_2-$ 기 대신에, 카르보닐기($-C(=O)-$)를 갖는 화합물을 사용하는 경우에, 잉크의 보존 안정성이 충분히 향상되지 않는 것을 알았다. 이는 $-S-S(=O)_2-$ 기가 카르보닐기($-C(=O)-$)보다 열 안정성이 높아, 장기간의 보존 등의 보다 엄격한 조건 하에서의 보존 안정성에 효과를 발휘하기 때문인 것으로 생각된다.

- [0021] 수성 잉크
- [0022] 본 발명의 수성 잉크는 자기 분산 안료 및 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 함유하는 잉크젯용 수성 잉크이다. 본 발명의 잉크는 소위 "경화형 잉크"일 필요는 없다. 따라서, 잉크는 중합성 단량체 등, 외부 에너지의 부가에 의해 중합성인 화합물을 반드시 함유하지는 않는다. 이하, 본 발명의 잉크를 구성하는 각 성분이나 잉크의 물성 등에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0023] 자기 분산 안료
- [0024] 본 발명의 잉크에 함유시키는 자기 분산 안료는 안료의 입자 표면에 관능기가 결합되어 있는 것이며, 보다 구체적으로는 안료의 입자 표면에 직접 또는 다른 원자단을 통해 음이온성기가 결합되어 있는 것이다.
- [0025] 관능기
- [0026] 안료의 입자 표면에 결합하는 관능기는 음이온성기, 또는 다른 원자단과 음이온성기가 결합된 기이다. 음이온성기로는 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 포스포산기 등을 들 수 있다. 이 음이온성기는 염을 형성하고 있을 수도 있다. 음이온성기가 염을 형성하고 있는 경우, 이러한 각 기의 양성자 중 적어도 하나가 양이온으로 치환된다. 양이온으로는 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 및 유기 암모늄 이온 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 이온으로는 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 이온을 들 수 있다. 유기 암모늄 이온으로는 모노 내지 트리알킬아민 등의 지방족 아민; 모노 내지 트리알칸올아민 등의 지방족 알코올아민의 양이온이나 그의 염을 들 수 있다. 음이온성기는 나트륨이나 칼륨 등의 알칼리 금속염형, 또는 암모늄염형인 것이 특히 바람직하다.
- [0027] 상기 다른 원자단으로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 알킬렌기; 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라세닐렌기, 페난트레닐렌기, 비페닐렌기 등의 아릴렌기; 피리딜렌기, 이미다졸릴렌기, 파라졸릴렌기, 피리디닐렌기, 티에닐렌기, 티아졸릴렌기 등의 헤테로아릴렌기; 카르보닐기; 카르복실산 에스테르기, 술폰산 에스테르기, 인산 에스테르기, 포스포산 에스테르기 등의 에스테르기; 이미노기; 아미드기; 술폰닐기; 에테르기 등을 들 수 있다. 상기 다른 원자단은 이들 기를 조합한 기일 수도 있다. 안료의 입자 표면에 음이온성기가 직접 결합한 자기 분산 안료와 비교하여, 안료의 입자 표면에 다른 원자단을 통해 음이온성기가 결합한 자기 분산 안료를 사용하는 것이 바람직하다. 안료의 입자 표면이 다양한 환경을 갖고 있기 때문에, 입자 표면에 직접 결합된 음이온성기도 다양한 성질을 갖게 되고, 이에 따라 용이하게 산화를 받기 쉬운 상태로 되어 있는 음이온성기가 생성되기 쉽다. 이 때문에, 안료의 입자 표면에 음이온성기가 직접 결합한 자기 분산 안료는 결과적으로, 산화를 받기 쉬운 자기 분산 안료가 되는 경우가 있다. 이는 상기한 바람직한 사용의 이유이다. 게다가, 안료의 입자 표면에 다른 원자단을 통해 음이온성기가 결합한 자기 분산 안료는 기록되는 화상의 광학 농도를 더욱 향상시킬 수 있다는 장점도 있기 때문에, 바람직하게 사용된다.
- [0028] 자기 분산 안료는 안료의 입자 표면에 다른 원자단을 통해 음이온성기가 결합한 자기 분산 안료인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 안료의 입자 표면에 결합되어 있는 관능기가 프탈산기인 것이 특히 바람직하다.
- [0029] 안료종과 물성값
- [0030] 자기 분산 안료를 구성하는 안료(안료종)로서는 예를 들어 카본 블랙, 탄산칼슘, 산화티타늄 등의 무기 안료; 아조, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 등의 유기 안료 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 카본 블랙이나 유기 안료를 사용하는 것이 바람직하고, 카본 블랙이 다른 안료에 비하여 입자 표면의 반응 활성점이 보다 많아 관능기의 도입량을 높이기 쉽기 때문에 카본 블랙을 안료로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 카본 블랙로서는 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등 어느 카본 블랙도 사용할 수 있다.
- [0031] 카본 블랙의 DBP 흡유량은, 50mL/100g 이상 200mL/100g 이하인 것이 바람직하고, 120mL/100g 이상 170mL/100g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 120mL/100g 이상 150mL/100g 이하인 것이 특히 바람직하다. DBP 흡유량은 JIS K 6221이나 ASTM D 2414에 준거한 방법에 의해 측정할 수 있다. 이들 방법은 100g의 카본 블랙에 교반 하에서 프탈산 디부틸을 적가한 후, 토크가 최대가 된 시점에서의 프탈산 디부틸의 첨가량을 측정하는 방법이다.
- [0032] BET법에 의한 카본 블랙의 비표면적은 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $600\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다. BET법에 의한 비표면적은 JIS K 6217이나 ASTM D 6556 등에 준거한 방법에 의해 측정할 수 있다. 이들 방법은 탈기한 카본 블랙을 액체 질소에 침지한 후, 평형에 이르렀을 때의 카본 블랙 입자 표면에 흡착되어 있는 질소량을 측정하는 방법이다.
- [0033] 카본 블랙의 1차 입자 직경은 10nm 이상 40nm 이하인 것이 바람직하다. 카본 블랙은 통상 복수의 1차 입자가 포도 송이와 같이 입체적으로 이어진 상태로 존재한다. 1차 입자 직경이란, 하나의 안료 입자를 형성하는 최소

단위의 카본 블랙(1차 입자)의 입자 직경을 의미한다. 카본 블랙의 1차 입자 직경은, 투과형 또는 주사형의 전자 현미경에 의해, 안료 입자를 형성하는 최소 단위의 카본 블랙 입자 직경을 100점 정도 관찰하여 측정하여, 그 산술 평균값으로서 구할 수 있다.

[0034] 카본 블랙의 평균 입자 직경은 50nm 이상 200nm 이하인 것이 바람직하다. 평균 입자 직경은 통상 존재하는 형태로서의 카본 블랙의 입자 직경을 의미한다. 본 발명에 있어서는, 평균 입자 직경은 부피 기준의 입자 직경 분포의 50% 누적값 $[D_{50}(nm)]$ 으로서, 동적 광산란 방식의 입자 직경 분포 측정 장치 등을 사용하여 측정할 수 있다.

[0035] 유기 안료의 1차 입자 직경은 50nm 이상 150nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 유기 안료의 평균 입자 직경은 50nm 이상 250nm 이하인 것이 바람직하다. 유기 안료의 1차 입자 직경 및 평균 입자 직경의 정의는 각각 카본 블랙의 1차 입자 직경 및 평균 입자 직경의 정의와 동일하다.

[0036] 콜로이드 적정에 의한 표면 전하량의 측정은 안료의 입자 직경이 지나치게 클 경우나 지나치게 작을 경우에는 그 영향을 받는 경우가 있다. 측정 정밀도를 높이면서, 잉크젯용 잉크로서의 토출 특성을 높은 레벨로 얻기 위해서는 안료의 평균 입자 직경(D_{50})이 60nm 이상 120nm 이하인 것이 바람직하다. 안료의 D_{90} (부피 기준의 입자 직경 분포의 90% 누적값)은 100nm 이상 300nm 이하인 것이 바람직하다.

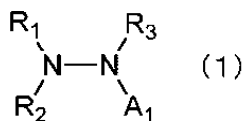
[0037] 함유량

[0038] 잉크 중의 자기 분산 안료의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 0.10질량% 이상 15.00질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.00질량% 이상 10.00질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0039] 자기 분산 안료의 제조 방법

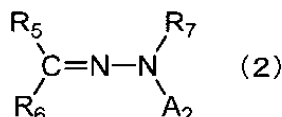
[0040] 자기 분산 안료의 제조 방법은 산화 타입과 표면 수식 타입으로 크게 구별된다. 본 발명의 수성 잉크에 사용하는 자기 분산 안료는 어떤 방법에 의해 제조된 자기 분산 안료일 수 있다.

[0041] 산화 타입의 자기 분산 안료의 제조 방법으로는 차아염소산 등의 산화제를 사용하여 안료를 산화하는 방법; 수중에서 오존을 사용하여 안료를 산화하는 방법; 및 오존 처리 후에 산화제에 의해 안료를 산화하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 표면 수식 타입의 자기 분산 안료의 제조 방법으로는 디아조늄염을 발생시킬 수 있는 화합물, 디아젠 화합물, 치환 트리아진 화합물, 또는 음이온성기를 갖는 화합물을 처리제로서 사용하여, 안료를 화학적으로 처리하는 방법을 들 수 있다. 처리제로서 사용되는, 음이온성기를 갖는 상기한 화합물로서는 하기 일반식 (1), (2) 및 (3)으로 표시되는 화합물 등이 있다. 산화에 의해 자기 분산 안료를 제조하는 경우, 안료의 입자 표면을 산화하는 과정에서 알데히드나 케톤 등의 산화되기 쉬운 관능기가 발생하기 쉽다. 이로 인해, 표면 수식 타입의 제조 방법에 의해 얻어지는 자기 분산 안료를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 이 방법은 안료의 입자 표면에 다른 원자단을 통해 음이온성기가 결합한 자기 분산 안료를 효율적으로 제조할 수 있어 바람직하다.



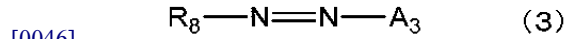
[0042]

[0043] (상기 일반식 (1) 중, R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기, 카르복실산 에스테르기, 또는 $-S(=O)_2-R_4$ 를 나타내고, 단 R_1 , R_2 및 R_3 이 동시에 수소 원자는 아니고, R_4 는 히드록시기, 또는 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기를 나타내고, A_1 은 카르복실산기; 술폰산기; 인산기; 포스폰산기; 및 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기로, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기 및 포스폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 친수성기로 치환된 기로 이루어지는 군으로부터 선택됨)



[0044]

[0045] (상기 일반식 (2) 중, R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알콕시기, 티오알콕시기, 아실기, 카르복실산 에스테르기, 아릴옥시기, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 또는 포스폰산기를 나타내고, 단 R_5 및 R_6 이 동시에 수소 원자는 아니고, R_7 은 수소 원자, 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기, 또는 카르복실산 에스테르기를 나타내고, A_2 는 카르복실산기; 술폰산기; 인산기; 포스폰산기; 및 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기로, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기 및 포스폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 친수성기로 치환된 기로 이루어지는 군으로부터 선택됨)



[0047] (상기 일반식 (3) 중, R_8 은 시아노기; 또는 (i) 에스테르기, 에테르기, 티오에테르기, 케톤기 및 술폰닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기와, (ii) 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기를 갖는 원자단을 나타내고, A_3 은 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기로, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기 및 포스폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 친수성기로 치환된 기를 나타냄)

[0048] 일반식 (1), (2) 및 (3)에 있어서의 지방족기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기를 들 수 있다. 알킬기, 알케닐기, 알키닐기는 직쇄, 분지쇄 및 환상 중 어느 것일 수도 있다. 직쇄 및 분지쇄의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기의 탄소수는 1 내지 12 정도인 것이 바람직하다. 환상의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기는 단환 및 복합환 중 어느 것이어도 되고, 환을 구성하는 원소수는 3 내지 8 정도인 것이 바람직하다. 지방족기로서는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 직쇄 포화 알킬기; 이소프로필기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기 등의 분지쇄 포화 알킬기; 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 환상 지방족기 등을 들 수 있다. 지방족기는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 히드록시기 등의 치환기를 갖고 있을 수도 있다.

[0049] 일반식 (1), (2) 및 (3)에 있어서의 방향족기로서는 아릴기, 헤테로아릴기를 들 수 있다. 아릴기나 헤테로아릴기는 단환 및 복합환 중 어느 하나일 수도 있고, 환을 구성하는 원소수는 3 내지 8 정도인 것이 바람직하다. 아릴기로서는 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 비페닐기 등을 들 수 있다. 또한, 헤테로아릴기로서는 피리딜기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 피리디닐기, 티에닐기, 티아졸릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 비페닐기, 피리디닐기 등이 바람직하고, 페닐기, 나프틸기 등이 더욱 바람직하다.

[0050] 일반식 (1), (2) 및 (3)에 있어서의 지방족기 및 방향족기를 갖는 기로서는 상기에서 예시한 이러한 기를 서로 직접, 또는 -O-, -NH-, -CO-, -COO-, -CONH-, -N=N-, -SO-, -SO₂- 등의 일반적인 링커 구조를 거쳐 갖는 기를 들 수 있다. 관능기의 친수성을 높이기 위해서는, 지방족기 및 방향족기를 갖는 기가 링커 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0051] 일반식 (1) 및 (2)에 있어서의 카르복실산 에스테르기는 에스테르 결합 -C(=O)-O-에 상기에서 예시한 지방족기가 결합한 기이다. 카르복실산 에스테르기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기 등을 들 수 있다. 카르복실산 에스테르기는 반응의 과정에서 에스테르가 가수분해하고, 대응하는 친수성기가 되는 경우가 있다(임의로 염이나 무수물이 되는 경우도 있음). 에스테르의 가수분해는 산이나 알칼리의 존재 하에서 가열이나 교반을 행하면 발생하기 쉽다.

[0052] 일반식 (2)에 있어서의 R_5 및 R_6 중, 할로젠 원자, 알콕시기, 티오알콕시기, 아실기 및 아릴옥시기에 대하여 설명한다. 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 알콕시기는 에테르 결합(-O-)에 상기에서 예시한 지방족기가 결합한 기이다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, t-부톡시기 등을 들 수 있다. 티오알콕시기는 티오에테르 결합(-S-)에 상기에서 예시한 지방족기가 결합한 기이다. 티오알콕시기로서는 티오메톡시기, 티오에톡시기, 티오-n-프로폭시기, 티오-i-프로폭시기, 티오-n-부톡시기, 티오-t-부톡시기 등을 들 수 있다. 아실기는 카르보닐 결합(-C(=O)-)에 상기에서 예시한 지방족기가 결합한 기이다. 아실기로서는 포르밀기, 아세틸기, n-프로피오닐기, i-프로피오닐기 등을 들 수 있다. 아릴옥시기는 에테르 결합(-O-)에 상기에서 예시한 방향족기가 결합한 기이다. 아릴옥시기로서는 페

녹시기, 나프톡시기 등을 들 수 있다.

[0053] 일반식 (1), (2) 및 (3)에 있어서의 친수성기는 카르복실산기, 술폰산기, 인산기 및 포스폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기이다. 이러한 친수성기는 화학적으로 존재할 수 있는 염, 무수물 등의 형태일 수도 있다. 카르복실산기, 술폰산기, 인산기 및 포스폰산기가 염을 형성하고 있는 경우, 이러한 기의 양성자 중 적어도 하나가 양이온으로 치환된다. 양이온으로서는 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 및 유기 암모늄 이온 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 이온으로서는 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 이온을 들 수 있다. 유기 암모늄 이온으로서는 모노 내지 트리알킬아민 등의 지방족 아민의 양이온; 모노 내지 트리알칸올아민 등의 지방족 알코올아민의 양이온이나 그의 염을 들 수 있다. 수성 잉크 중에서는 염은 이온으로 해리될 수 있지만, 편의상 "염"이라고 표현한다.

[0054] 일반식 (1), (2) 및 (3)으로 표시되는 화합물에 있어서의, 친수성기의 치환수는 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 기 상에 존재하는 수소 원자의 수와 이론상 동등하다. 예를 들어, 친수성기의 치환수는 메틸기에서는 1 내지 3, 에틸기에서는 1 내지 5, 페닐기에서는 1 내지 5, 나프틸기에서는 1 내지 7, 안트라세닐기에서는 1 내지 9, 피리딜기에서는 1 내지 4이다. 구조에 따라 다르지만, 실제로는 지방족기 및 방향족기 중 적어도 한쪽을 갖는 단일 기가 1 내지 2개의 친수성기로 치환되면, 안료가 자기 분산될 수 있다.

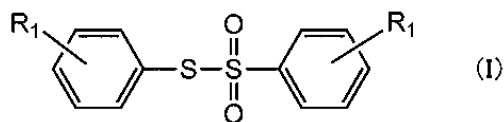
[0055] 표면 전하량

[0056] 자기 분산 안료의 입자 표면에 직접 또는 다른 원자단을 통해 결합되어 있는 음이온성기의 양은 안료의 표면 전하량으로서 측정할 수 있다. 표면 전하량은 전위차를 이용한 콜로이드 적정에 의해 측정할 수 있다. 표면 전하량의 값이 클수록 음이온성기가 많고, 작을수록 음이온성기가 적은 것을 의미한다. 자기 분산 안료의 표면 전하량은 자기 분산 안료의 고형분 1g당의 양이다. 후술하는 실시예에 있어서는 유동 전위 적정 유닛(PCD-500)을 탑재한 전위차 자동 적정 장치(상품명 "AT-510", 교토 일렉트로닉스 매뉴팩처링(Kyoto Electronics Manufacturing) 제조)를 사용하여, 전위차를 이용한 콜로이드 적정에 의해, 안료 분산액 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량을 측정했다. 적정 시약으로서는 메틸 글리콜 키토산을 사용했다. 또한, 잉크로부터 적절한 방법에 의해 추출한 자기 분산 안료를 사용하여 표면 전하량을 측정하는 것도 가능하다.

[0057] 자기 분산 안료의 표면 전하량(mmol/g)은 0.025mmol/g 이상 1.000mmol/g 이하인 것이 바람직하다. 표면 전하량이 0.025mmol/g 미만이면 안료의 입자 표면에 결합되어 있는 관능기가 적고, 소수성인 입자 표면이 노출된 부분이 지나치게 많아진다. 이로 인해, 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 함유하고 있어도, 노출된 부분이 충분히 덮이지 않고, 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 효과가 약간 저하되는 경우가 있다. 표면 전하량이 1.000mmol/g 초과이면, 안료의 입자 표면에 결합되어 있는 관능기가 많고, 따라서 음이온성기도 많아진다. 이로 인해, 염색에 의해 안료 입자가 응집하기 쉬워진다. 또한, 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 사용하여 얻어지는 효과가 발휘되기 어려워져, 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 효과가 약간 저하되는 경우가 있다.

[0058] 일반식 (I)로 표시되는 화합물

[0059] 본 발명의 수성 잉크는 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 함유한다.



[0060]

[0061] (상기 일반식 (I) 중, R₁은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

[0062] 일반식 (1) 중, R₁로 표현되는 알킬기의 탄소수는 1 이상 3 이하인 것이 바람직하다. 알킬기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기를 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸기가 바람직하다. 2개의 R₁의 각각의 치환 위치는 황 원자의 결합 위치를 기준으로 하여 대응하는 벤젠환 상의 para 위치인 것이 바람직하다. 일반식 (I)로 표시되는 화합물 중에서도, (페닐술폰닐)페닐 술폰드, S-p-톨릴 p-톨루엔술폰포티오에이트가 특히 바람직하다.

[0063] 잉크 중에, 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 함유량은 분자량에 따라 바람직한 범위가 상이하기 때문에, 잉크의 단위 질량(kg)당의 몰수(mmol)로 규정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 잉크 중의 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 농도(mmol/kg)는 0.50mmol/kg 이상 5.00mmol/kg 이하인 것이 바람직하다. 일반식 (I)로 표시되는 화

합물의 함유량이 0.50mmol/kg 미만이면, 안료의 입자 표면을 충분히 덮을 수 없고, 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 효과가 약간 저하되는 경우가 있다. 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 함유량이 5.00mmol/kg 초과이면, 과량의 화합물이 서로 상호작용해서 응집체 등을 형성하기 쉬워져, 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 효과가 약간 저하되는 경우가 있다.

[0064] 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 원료 화합물의 산화나 환원, 또한 축합을 포함한 통상의 방법에 의해 합성할 수 있다. 합성된 생성물은 액체 크로마토그래피 등의 방법에 의한 분리 및 정제에 적용되어 순도가 높은 화합물을 얻을 수 있다. 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 상기 방법에 의해 합성된 화합물에 한정되지 않고, 시판하고 있는 화합물을 사용할 수도 있다.

[0065] 자기 분산 안료와의 친화성이 높으면, 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 안료의 입자 표면에 접근하기 쉬워져, 노출된 부분을 효율적으로 덮을 수 있고, 이는 잉크의 보존 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 이로 인해, 자기 분산 안료의 관능기가, 다른 원자단으로서 방향족기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 안료의 입자 표면에 결합되어 있는 관능기가 프탈산기인 것이 바람직하다. 일반식 (I)로 표시되는 화합물도 벤젠환을 갖기 때문에, 이러한 조합으로 함으로써, 자기 분산 안료의 관능기와, 일반식 (I)로 표시되는 화합물이, 공통되는 구조를 갖게 되고, 높은 친화성을 나타내게 된다.

[0066] 염, 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제

[0067] 수성 잉크에는 (i) 후술하는 염이나, (ii) 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제를 함유시킬 수 있다. 이러한 염을 함유시키는 것으로, 잉크 중의 이온 농도가 높아지므로, 자기 분산 안료는 느슨한 응집체를 형성한다. 비유전율이 낮은 수용성 유기 용제는 자기 분산 안료의 음이온성기 이온 해리를 감소시키는 작용을 나타낸다. 잉크는 물을 함유하기 때문에, 자기 분산 안료는 응집되지는 않지만, 느슨한 응집체를 형성한다. 염이나 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제를 잉크에 첨가함으로써, 기록되는 화상의 광학 농도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0068] 염

[0069] 염으로서의 이하에 예시된 바와 같은 이러한 양이온 및 음이온이 결합하여 구성되는 것을 들 수 있다. 양이온은 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 및 유기 암모늄 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 양이온이다. 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HCOO^- , $(\text{COO}^-)_2$, $\text{COOH}(\text{COO}^-)$, CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 H_2PO_4^- 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온이다.

[0070] 알칼리 금속 이온으로서 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등을 들 수 있다. 유기 암모늄 이온으로서 예를 들어 메틸아민, 에틸아민 등의 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬아민류의 양이온; 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 탄소수 1 이상 4 이하의 알칸올아민류의 양이온 등을 들 수 있다.

[0071] 양이온과 음이온이 결합하여 구성되는 염으로서 1가의 양이온을 (M_2)로서 나타내면, (M_2)Cl, (M_2)Br, (M_2)I, (M_2)ClO, (M_2)ClO₂, (M_2)ClO₃, (M_2)ClO₄, (M_2)NO₂, (M_2)NO₃, (M_2)₂SO₄, (M_2)₂CO₃, (M_2)HCO₃, HCOO(M_2), (COO(M_2))₂, COOH(COO(M_2)), CH₃COO(M_2), C₂H₄(COO(M_2))₂, C₆H₅COO(M_2), C₆H₄(COO(M_2))₂, (M_2)₃PO₄, (M_2)₂HPO₄, (M_2)H₂PO₄ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아세트산나트륨, 벤조산나트륨, 벤조산칼륨, 벤조산암모늄, 시트르산삼나트륨, 프탈산칼륨, 프탈산암모늄 등이 바람직하다.

[0072] 잉크 중의 염의 농도(mmol/kg)는 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 2.00mmol/kg 이상 100.00mmol/kg 이하인 것이 바람직하고, 5.00mmol/kg 이상 20.00mmol/kg 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기한 염 이외에도, 아미노산류, 타우린, 베타인 화합물 등의 분자 내 염을 사용할 수도 있다.

[0073] 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제

[0074] 수성 잉크 중의 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 0.50질량% 이상 20.00질량% 이하인 것이 바람직하고, 2.00질량% 이상 8.00질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 수용성 유기 용제나 물의 비유전율은 유전율계(예를 들어, 상품명 "BI-870", 브룩헤븐 인스트루먼트 코퍼레이션(BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION) 제조)를 사용하여 주파수 10 kHz에서 측정할 수 있다. 온도 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 비유전율은 50질량% 수용액의 비유전율을 측정하여, 하기 식 (A)에 따라 목적 비유

전율을 산출하여 구할 수 있다. 통상 "수용성 유기 용제"는 액체를 의미하지만, 본 발명에 있어서는 25℃(상온)에서 고체인 용제도 수용성 유기 용제에 포함하는 것으로 한다.

[0076]
$$\varepsilon_{\text{sol}} = 2 \varepsilon_{50\%} - \varepsilon_{\text{water}} \quad (\text{A})$$

[0077] ε_{sol} : 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 비유전율

[0078] $\varepsilon_{50\%}$: 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 50질량% 수용액의 비유전율

[0079] $\varepsilon_{\text{water}}$: 물의 비유전율

[0080] 수성 잉크에 범용인 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 구체예로서는 1,6-헥산디올, 트리메틸올프로판, 에틸렌 우레아, 우레아, 수 평균 분자량 1,000의 폴리에틸렌 글리콜 등을 들 수 있다.

[0081] 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 비유전율을 50질량% 수용액의 비유전율로부터 산출하는 이유는 이하에 기재하는 바와 같다: 25℃에서 고체이고 수성 잉크의 성분으로서 사용가능한 수용성 유기 용제 중, 50질량%를 초과하는 고농도 수용액의 제조가 곤란한 것이 있다. 한편, 10질량% 이하의 저농도 수용액의 비유전율은 물의 비유전율에 의해 지배된다. 따라서, 이러한 수용성 유기 용제의 확실한(실효적인) 비유전율의 값을 얻는 것은 곤란하다. 따라서, 본 발명자들이 검토를 행한 바, 잉크에 사용가능한 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 대부분이 측정가능한 수용액 및 본 발명의 유리한 효과와 일치하는 산출되는 비유전율을 제공할 수 있는 것이 판명되었다. 이상의 이유로, 본 발명에 있어서는 50질량% 수용액의 비유전율로부터, 25℃에서 고체인 수용성 유기 용제의 비유전율을 산출하고자 한다. 25℃에서 고체이지만, 물에의 용해도가 낮고, 50질량% 수용액을 제조할 수 없는 수용성 유기 용제에 대해서는 포화 농도의 수용액을 이용하고, 비유전율의 값을 편의상 상기한 ε_{sol} 의 산출에 준하여 산출하여 사용한다.

[0082] 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제의 구체예로서는 N-메틸-2-피롤리돈(32), 트리에탄올아민(32), 디에틸렌 글리콜(32), 1,4-부탄디올(31), 1,3-부탄디올(30), 1,2-프로판디올(29), 1,2,6-헥산트리올(29), 2-메틸-1,3-프로판디올(28), 2-피롤리돈(28), 1,5-펜탄디올(27), 3-메틸-1,3-부탄디올(24), 3-메틸-1,5-펜탄디올(24), 에탄올(24), 1-(히드록시메틸)-5,5-디메틸히단토인(24), 트리에틸렌 글리콜(23), 테트라에틸렌 글리콜(21), 수 평균 분자량 200의 폴리에틸렌 글리콜(19), 2-에틸-1,3-헥산디올(19), 이소프로판올(18), 1,2-헥산디올(15), n-프로판올(12), 수 평균 분자량 600의 폴리에틸렌 글리콜(11), 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(10), 테트라에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(9), 1,6-헥산디올(7), 수 평균 분자량 1,000의 폴리에틸렌 글리콜(5) 등을 들 수 있다(괄호 안의 수치는 25℃에서의 비유전율임). 비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제의 25℃에서의 증기압은 물보다도 낮은 것이 바람직하다.

[0083] 수용성 유기 용제는 분자 구조에 따라 다르지만, 비유전율이 저하되면 자기 분산 안료의 분산 상태에 영향을 미치기 쉬워진다. 이 때문에, 예를 들어 비유전율이 10 이하이고 상온에서 액체인 수용성 유기 용제를 사용하는 경우, 그의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여 0.50질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.10질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 비유전율이 10 이하이고 상온에서 액체인 수용성 유기 용제는 사용하지 않는 것이 특히 바람직하다. 비유전율이 10 이하이고 상온에서 액체인 수용성 유기 용제로서는 글리콜 에테르류 등을 들 수 있다.

[0084] 수성 매질

[0085] 수성 잉크에는 물 및 수용성 유기 용제의 혼합 용매인 수성 매질을 함유시킬 수 있다. 물로서는 탈이온수나 이온 교환수를 사용하는 것이 바람직하다. 수성 잉크 중의 물의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 50.00질량% 이상 95.00질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0086] 수용성 유기 용제는 임의의 수용성 유기 용제일 수 있고, 알코올, 다가 알코올, 폴리글리콜, 글리콜 에테르, 질소 함유 극성 용매, 황 함유 극성 용매 등을 사용할 수 있다. 잉크 중의 수용성 유기 용제(비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제를 포함함)의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 5.00질량% 이상 90.00질량% 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 10.00질량% 이상 50.00질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0087] 수용성 유기 용제의 구체예(비유전율이 32 이하인 수용성 유기 용제의 구체예를 포함함)로서는 메탄올(33), 에탄올(24), n-프로판올(12), 이소프로판올(18), n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등의 탄소수 1 내지 4의 1가 알코올류; 1,2-프로판디올(29), 1,3-부탄디올(30), 1,4-부탄디올(31), 1,5-펜탄디올(27), 1,2-헥산디올(15),

1,6-헥산디올(7), 2-메틸-1,3-프로판디올(28), 3-메틸-1,3-부탄디올(24), 3-메틸-1,5-펜탄디올(24), 2-에틸-1,3-헥산디올(19) 등의 2가의 알코올류; 1,2,6-헥산트리올(29), 글리세롤(42), 트리메틸올프로판(34), 트리메틸올에탄 등의 다가 알코올류; 에틸렌 글리콜(40), 디에틸렌 글리콜(32), 트리에틸렌 글리콜(23), 테트라에틸렌 글리콜(21), 부틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 티오디글리콜 등의 알킬렌 글리콜류; 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(10), 테트라에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(9) 등의 글리콜 에테르류; 수 평균 분자량 200의 폴리에틸렌 글리콜(19), 수 평균 분자량 600의 폴리에틸렌 글리콜(11), 수 평균 분자량 1,000의 폴리에틸렌 글리콜(5), 폴리프로필렌 글리콜 등의 수 평균 분자량 200 내지 1,000의 폴리알킬렌 글리콜류; 2-피롤리돈(28), N-메틸-2-피롤리돈(32), 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈(38), 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, N-메틸모르폴린, 우레아(110), 에틸렌 우레아(50), 트리에탄올아민(32), 1-히드록시메틸-5,5-디메틸히단토인(24) 등의 질소 함유 화합물류; 디메틸 술폰(49), 비스(2-히드록시에틸 술폰) 등의 황 함유 화합물류; γ -부티로락톤(42) 등의 환상 에테르류를 들 수 있다(괄호 안의 수치는 25℃에서의 비유전율임). 수용성 유기 용제의 비유전율은 3 이상인 것이 바람직하다. 수용성 유기 용제의 25℃에서의 증기압은 물보다도 낮은 것이 바람직하다.

[0088] 수지

[0089] 수성 잉크에는 수지를 함유시킬 수 있다. 수지는 (i) 자기 분산 안료의 분산 상태를 더 안정되게 하기 위하여, (ii) 기록되는 화상의 내찰과성 등을 향상시키기 위하여 잉크에 첨가할 수 있다. 수지를 함유시킨 경우에도, 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 소수성이 높고 분자 크기도 콤팩트하기 때문에, 자기 분산 안료에의 흡착이 수지에 의해 억제되는 것으로는 실질적으로 생각되지 않는다. 잉크 중의 수지의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 0.10질량% 이상 10.00질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.00질량% 이상 5.00질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 수지로서는 음이온성기를 갖는 수지가 바람직하다. 수지의 구체예로서는 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 우레아 수지, 다당류, 폴리펩티드류 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 잉크의 토출 안정성을 확보하기 쉬운 점에서, 아크릴 수지 및 우레탄 수지가 바람직하다. 수지의 구조로서는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 및 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0091] 수성 잉크 중의 수지는 수성 매질에 용해된 상태일 수도 있고, 수성 매질 중에 수지 입자로서 분산된 상태일 수도 있다. 본 발명에 있어서 수용성 수지는, 그 수지를 산가와 당량의 알칼리로 중화한 경우에, 동적 광산란법에 의해 입자 직경을 측정할 수 있는 입자를 형성하지 않는 수지이다. 수지의 산가는 30mg KOH/g 이상 350mg KOH/g 이하인 것이 바람직하다. 수지의 중량 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피에 의해 구해지는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량)은 1,000 이상 100,000 이하인 것이 바람직하고, 5,000 이상 50,000 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0092] 염료

[0093] 수성 잉크에는 조색 등을 위하여, 자기 분산 안료 이외에, 염료를 또한 색재로서 함유시킬 수 있다. 염료의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 염료의 구체예로서는 직접 염료, 산성 염료, 염기성 염료, 분산 염료, 식용 염료 등을 들 수 있고, 음이온성기를 갖는 염료를 사용하는 것이 바람직하다. 염료 골격의 구체예로서는 아조, 트리페닐메탄, 프탈로시아닌, 아자프탈로시아닌, 크산텐, 안트라피리돈 등을 들 수 있다. 또한, 색상을 블랙, 시안, 마젠타, 옐로우, 레드, 블루, 그린으로 분류했을 때에, 자기 분산 안료와 공통되는 색상을 갖는 염료를 사용하는 것이 바람직하다. 잉크 중의 염료의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 0.20질량% 이상 8.00질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.50질량% 이상 3.00질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0094] 그 밖의 첨가제

[0095] 본 발명의 잉크에는 필요에 따라, 계면 활성제, pH 조정제, 방청제, 방부제, 방미제, 증발 촉진제, 산화 방지제, 환원 방지제, 증발 촉진제 및 킬레이트화제 등의 다양한 첨가제를 함유시킬 수도 있다.

[0096] 계면 활성제로서는 음이온성, 양이온성, 비이온성 등의 계면 활성제를 들 수 있다. 잉크 중의 계면 활성제의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여, 0.10질량% 이상 5.00질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.10질량% 이상 2.00질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0097] 계면 활성제로서는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 아세틸렌 글리콜계 화합물 등의 비이온성 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 계면 활성제의 소수성기는 자기 분산 안료의 입자 표면에 흡착되기 쉽다. 이

로 인해, 잉크 중에 있어서의 자기 분산 안료의 분산 상태를 보다 안정하게 유지할 수 있다. 계면 활성제 중에서도 비이온성 계면 활성제는 이온성기를 갖지 않기 때문에, 자기 분산 안료의 관능기와 상호 작용을 일으키기 어려우나, 안료의 입자 표면에는 흡착되기 쉽기 때문이다. 비이온성 계면 활성제가 존재하는 경우에도, 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 소수성이 높고 분자 크기도 콤팩트하기 때문에, 자기 분산 안료에의 흡착이 계면 활성제에 의해 억제되는 것으로는 거의 생각되지 않는다. 이온성 계면 활성제를 사용하는 경우, 그의 함유량(질량%)은 잉크 전체 질량을 기준으로 하여 0.10질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 이온성 계면 활성제는 사용하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0098] 잉크의 물성

[0099] 본 발명의 수성 잉크는 잉크젯 방식에 적용하는 잉크이다. 따라서, 그 물성값을 적절한 값으로 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 25℃에서의 잉크의 표면 장력은 10mN/m 이상 60mN/m 이하인 것이 바람직하고, 20mN/m 이상 60mN/m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 표면 장력이 30mN/m 이상 50mN/m 이하인 것이 바람직하고, 30mN/m 이상 40mN/m 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 25℃에서의 잉크의 점도는 1.0mPa·s 이상 10.0mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 1.0mPa·s 이상 5.0mPa·s 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.0mPa·s 이상 3.0mPa·s 이하인 것이 특히 바람직하다. 25℃에서의 잉크의 pH는 5.0 이상 10.0 이하인 것이 바람직하다. 그 중에서도, pH가 6.0 이상 8.5 이하인 것이 바람직하다. pH가 상기한 범위 내에 있으면, 자기 분산 안료의 분산 안정성이 향상되고, 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 용해성도 확보된다. 따라서, 잉크는 우수한 보존 안정성을 얻는다.

[0100] 반응액

[0101] 본 발명의 수성 잉크는 반응액과 병용할 수도 있다. 반응액은 잉크와 접촉함으로써 자기 분산 안료를 응집시키는 것이며, 반응제를 함유한다. 반응제로서는 예를 들어 다가 금속 이온, 양이온성 수지 등의 양이온성 성분이나, 유기산 등을 들 수 있다.

[0102] 다가 금속 이온으로서는 예를 들어 Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} 및 Ba^{2+} 등의 2가의 금속 이온; Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 및 Y^{3+} 등의 3가의 금속 이온을 들 수 있다. 반응액에 다가 금속 이온을 부가하기 위해서는 다가 금속 이온과 음이온이 결합하여 구성되는 다가 금속염(수화물일 수도 있음)을 사용할 수 있다. 음이온으로서는 예를 들어 Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $\text{H}_2\text{PO}_4^{4-}$ 등의 무기 음이온; HCOO^- , $(\text{COO}^-)_2$, $\text{COOH}(\text{COO}^-)$, CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 및 CH_3SO_3^- 등의 유기 음이온을 들 수 있다. 반응제로서 다가 금속 이온을 사용하는 경우, 반응액 중의 다가 금속염 환산의 함유량(질량%)은 반응액 전체 질량을 기준으로 하여, 1.00질량% 이상 10.00질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0103] 양이온성 수지로서는 예를 들어 1 내지 3급 아민의 구조를 갖는 수지, 4급 암모늄염의 구조를 갖는 수지 등을 들 수 있다. 구체적으로는 비닐아민, 알릴아민, 비닐이미다졸, 비닐피리딘, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 에틸렌이민, 구아니딘 등의 구조를 갖는 수지 등을 들 수 있다. 반응액에 있어서의 용해성을 개선하기 위하여, 양이온성 수지와 산성 화합물을 병용하거나, 양이온성 수지의 4급화 처리를 실시하거나 할 수도 있다. 반응제로서 양이온성 수지를 사용하는 경우, 반응액 중의 양이온성 수지의 함유량(질량%)은 반응액 전체 질량을 기준으로 하여, 1.00질량% 이상 10.00질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0104] 유기산을 함유하는 반응액은 산성 영역(pH 7.0 미만, 바람직하게는 pH 2.0 내지 pH 5.0)에 완충능을 가짐으로써, 잉크 중의 자기 분산 안료의 음이온성기를 산형으로 하여 자기 분산 안료를 응집시킨다. 유기산으로서는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 등의 모노카르복실산 및 그의 염; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 세바스산, 다이머 산, 피로멜리트산 등의 디카르복실산 및 그의 염이나 수소염; 시트르산, 트리멜리트산 등의 트리카르복실산 및 그의 염이나 수소염; 옥시숙신산, DL-말산, 타르타르산 등의 히드록시카르복실산 및 그의 염을 들 수 있다. 염을 형성하는 양이온으로서는 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 이온; 암모늄 이온; 유기 암모늄 이온 등을 들 수 있다. 반응액 중의 유기산의 함유량(질량%)은 반응액 전체 질량을 기준으로 하여, 1.00질량% 이상 40.00질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0105] 반응제 이외에, 반응액 중에 수성 잉크에 사용가능한 성분으로서, 앞서 예시한 것과 실질적으로 동일한 물, 수용성 유기 용제, 그 밖의 첨가제 등을 함유시킬 수 있다.

- [0106] 클리어 잉크
- [0107] 본 발명의 수성 잉크는 색재를 함유하지 않는 클리어 잉크와 병용할 수도 있다. 클리어 잉크는 색재를 함유하는 잉크에서 기록된 화상 위에 부여되는 것이다. 클리어 잉크는 색재를 함유하는 잉크에 의해 기록되는 화상의 특성(광택성, 내찰과성 등)을 향상시키는 등의 목적으로 사용된다. 클리어 잉크는 색재를 함유하지 않지만 수성 잉크에 사용가능한 성분으로서, 앞서 예시한 것과 실질적으로 동일한 물, 수용성 유기 용제, 그 밖의 첨가제 등을 함유할 수 있다.
- [0108] 잉크 카트리지
- [0109] 본 발명의 잉크 카트리지는 잉크와, 상기 잉크를 수용하는 잉크 수용부를 포함한다. 상기 잉크 수용부에 수용되어 있는 잉크는 상기에서 설명한 본 발명의 잉크이다. 도 1은 본 발명의 잉크 카트리지 일 실시형태를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 잉크 카트리지의 저면은 기록 헤드에 잉크를 공급하기 위한 잉크 공급구(12)를 갖는다. 잉크 카트리지의 내부는 잉크를 수용하기 위한 잉크 수용부이다. 잉크 수용부는 잉크 수용실(14)과 흡수체 수용실(16)을 포함하고, 잉크 수용실(14)과 흡수체 수용실(16)은 연통구(18)를 통해 서로 연통되어 있다. 흡수체 수용실(16)은 잉크 공급구(12)에 연통되어 있다. 잉크 수용실(14)에는 액체 잉크(20)가 수용되어 있고, 흡수체 수용실(16)에는 잉크로 함침되어 잉크를 유지하는 흡수체(22 및 24)가 수용되어 있다. 잉크 수용부는 액체 잉크를 수용하는 잉크 수용실을 반드시 갖지는 않고, 수용되는 잉크 전량을 흡수체에 의해 유지하는 부분일 수도 있다. 잉크 수용부는 흡수체를 갖지 않고, 잉크의 전량을 액체의 상태로 수용하는 형태일 수도 있다. 잉크 수용부는 기록 헤드와 통합되어 잉크 카트리지를 형성할 수도 있다.
- [0110] 잉크젯 기록 방법
- [0111] 본 발명의 잉크젯 기록 방법은 상기에서 설명한 본 발명의 잉크를 잉크젯 기록 헤드로부터 토출하여 기록 매체에 화상을 기록하는 방법이다. 잉크를 토출하는 방식으로서, 잉크에 역학적 에너지를 부여하는 방식이나, 잉크에 열 에너지를 부여하는 방식을 들 수 있다. 본 발명에서는, 잉크에 열 에너지를 부여해서 잉크를 토출하는 방식을 채용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 잉크를 사용하는 것 이외에, 잉크젯 기록 방법은 공지의 단계를 포함할 수 있다.
- [0112] 도 2a 및 2b는 본 발명의 잉크젯 기록 방법에 사용되는 예시적인 잉크젯 기록 장치를 모식적으로 도시하는 도면이며, 도 2a는 잉크젯 기록 장치의 주요부의 사시도이고, 도 2b는 헤드 카트리지의 사시도이다. 잉크젯 기록 장치는 기록 매체(32)를 반송하는 반송 유닛(도시하지 않음) 및 캐리지 샤프트(34)를 포함한다. 캐리지 샤프트(34) 상에는 헤드 카트리지(36)가 세팅될 수 있다. 헤드 카트리지(36)는 기록 헤드(38 및 40)를 포함하고 있으며, 잉크 카트리지(42)가 세팅되도록 구성되어 있다. 헤드 카트리지(36)가 캐리지 샤프트(34)를 따라 주 주사 방향으로 반송되는 동안, 기록 헤드(38 및 40)로부터 기록 매체(32)를 향하여 잉크(도시하지 않음)가 토출된다. 그리고, 기록 매체(32)가 반송 유닛(도시하지 않음)에 의해 부 주사 방향으로 반송됨으로써, 기록 매체(32)에 화상이 기록된다.
- [0113] 실시예
- [0114] 이하, 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 다음의 실시예에 한정하고자 하는 것은 아니다. "부" 및 "%"의 성분량은 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.
- [0115] 안료 분산액의 준비
- [0116] (자기 분산 안료의 표면 전하량의 측정 방법)
- [0117] 유동 전위 측정 유닛(PCD-500)을 탑재한 전위차 자동 측정 장치(상품명 "AT-510", 교토 일렉트로닉스 매뉴팩처링 제조)를 사용하여, 측정 시약으로서 메틸 글리콜 키토산을 사용한 전위차 측정에 의해, 안료 분산액 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량을 측정했다.
- [0118] 안료 분산액 1
- [0119] 물 5.5g에 농염산 5.0g을 녹여서 얻은 용액을 5℃로 냉각하고, 이 용액에 4-아미노프탈산(처리제) 1.6g을 첨가했다. 이 용액이 들어간 용기를 빙조에 넣고, 교반하여 온도를 10℃ 이하로 유지한 용액에, 5℃의 이온 교환수 9.0g에 아질산나트륨 1.8g을 녹여서 얻은 용액을 첨가했다. 15분간 교반 후, 안료(카본 블랙, 상품명 "NIPex 170IQ", 오리온 엔지니어드 카본스(Orion Engineered Carbons) 제조, BET 비표면적 200m²/g, DBP 흡유량

135mL/100g) 6.0g을 교반 하에서 첨가하고, 전체를 15분간 재차 교반하여 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 여과지(상품명 "표준용 여과지 No.2", 애드반텍(ADVANTEC) 제조)로 여과하고, 입자를 충분히 수세하고, 110℃의 오븐에서 건조시켰다. 이온 교환법에 의해 카운터 이온을 나트륨 이온으로부터 칼륨 이온으로 치환한 후, 적량의 이온 교환수를 첨가하여 안료의 함유량을 조정하여, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 1을 얻었다. 안료 분산액 1 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.340mmol/g이었다.

[0120] 안료 분산액 2

[0121] 물 5.5g에 농염산 5.0g을 녹여서 얻은 용액을 5℃로 냉각하고, 이 용액에 4-아미노프탈산(처리제) 1.6g을 첨가했다. 이 용액이 들어간 용기를 빙조에 넣고, 교반하여 온도를 10℃ 이하로 유지한 용액에, 5℃의 이온 교환수 9.0g에 아질산나트륨 1.8g을 녹여서 얻은 용액을 첨가했다. 15분간 교반 후, 안료(카본 블랙, 상품명 "NIPex 170IQ", 오리온 엔지니어드 카본스 제조, BET 비표면적 200m²/g, DBP 흡유량 135mL/100g) 6.0g을 교반 하에서 첨가하고, 전체를 15분간 재차 교반하여 슬러리를 얻었다. 그 후, 8mol/L 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 액체의 pH를 10으로 조정하여 분산액을 얻었다. 한외 여과 장치(상품명 "RP-2100", 아일라(Eyela) 제조), 필터(펜슬형 모듈 "SAP-0013", 아사히 가세이 케미칼스(Asahi Kasei Chemicals) 제조)를 사용하여 정제를 위해 분산액으로부터 불순물을 제거했다. 정제는 하기 절차에 의해 행했다: 한외 여과 장치로 분산액을 20mL까지 농축(여과액 180mL을 제거)한 후, 이온 교환수 180mL을 첨가하여 분산액을 희석하고, 상기 조작을 4회 반복하고, 여과액의 전기 전도도가 50 μS/cm 이하가 된 것을 확인했다. 이온 교환법에 의해 카운터 이온을 나트륨 이온으로부터 암모늄 이온으로 치환했다. 이온 교환 후, 액체를 회전수 5,000rpm으로 30분간 원심 분리하여 조대 입자를 제거한 후, 적량의 이온 교환수를 첨가하여 안료의 함유량을 조정하여, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 2를 얻었다. 안료 분산액 2 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.340mmol/g이었다.

[0122] 안료 분산액 3

[0123] 안료를 C.I.프티먼트 블루 15:3(상품명 "헬리오겐 블루(Heliogen Blue) D7079", 바스프(BASF) 제조)로 변경한 것 이외는 안료 분산액 1의 제조와 동일한 방식으로, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 3을 얻었다. 안료 분산액 3 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.190mmol/g이었다.

[0124] 안료 분산액 4

[0125] 안료 18.0g, 이온 교환수 180g 및 처리제 1.0mmol/g(안료에 대한 양)을, 용량 400mL의 용기(아이맥스(Aimex) 제조)에 넣고 혼합했다. 안료로서는 카본 블랙(상품명 "NIPex 170IQ", 오리온 엔지니어드 카본스 제조, BET 비표면적 200m²/g, DBP 흡유량 135mL/100g)를 사용했다. 처리제로서는 4-(2-tert-부톡시카르보닐히드라지노)프탈산(스미카 테크노서비스(Sumika Technoservice) 제조)를 사용했다. 이 처리제는 일반식 (1) 중의 R₁ 및 R₃이 수소 원자이고, R₂가 tert-부틸 카르복실레이트기이고, A₁이 3,4-디카르복시페닐기인 화합물이다. 8mol/L 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 액체의 pH를 3으로 조정한 후, 25℃, 회전수 2,000rpm에서 12시간 교반했다. 그 후, 8mol/L 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 액체의 pH를 10으로 조정하여 분산액을 얻었다. 한외 여과 장치(상품명 "RP-2100", 아일라 제조), 필터(펜슬형 모듈 "SAP-0013", 아사히 가세이 케미칼스 제조)를 사용하여 정제를 위해 분산액으로부터 불순물을 제거했다. 정제는 하기 절차에 의해 행했다: 한외 여과 장치로 분산액을 20mL까지 농축(여과액 180mL을 제거)한 후, 이온 교환수 180mL을 첨가하여 분산액을 희석하고, 상기 조작을 4회 반복하고, 여과액의 전기 전도도가 50 μS/cm 이하가 된 것을 확인했다. 정제 후, 회전수 5,000rpm으로 30분간 원심 분리하여 조대 입자를 제거한 후, 안료의 함유량이 10.0%인 안료 분산액 4를 얻었다. 안료 분산액 4 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.260mmol/g이었다.

[0126] 안료 분산액 5

[0127] 원료로서, 4-아미노프탈산(도쿄 케미칼 인더스트리 캄파니, 리미티드(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 제조) 및 p-벤젠술포닐 클로라이드(도쿄 케미칼 인더스트리 캄파니, 리미티드 제조)를 준비했다. p-벤젠술포닐 클로라이드는 4-아미노프탈산에 대하여 2배량(몰비)이었다. 준비한 이 원료를 사용하여, 국제 공개 제 2001/002351호의 기재에 준하여, 4-(1,2-비스페닐술포닐히드라지노)프탈산을 얻었다. 이 화합물은 일반식 (1) 중의 R₁이 수소 원자이고, R₂ 및 R₃이 페닐술포닐기이고, A₁이 3,4-디카르복시페닐기인 화합물이다. 처리제를 4-(1,2-비스페닐술포닐히드라지노)프탈산으로 변경한 것 이외는 안료 분산액 4의 경우와 동일한 절차를 행하여, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 5를 얻었다. 안료 분산액 5 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.250mmol/g이었다.

- [0128] 안료 분산액 6
- [0129] 처리제를 아세톤 3,4-디카르복시페닐히드라존(더블유디비 평서날 케미스트리(WDB Functional Chemistry) 제조)으로 변경한 것 이외는 안료 분산액 4의 경우와 동일한 방식으로, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 6을 얻었다. 이 처리제는 일반식 (2) 중의 R_5 및 R_6 이 각각 메틸기이고, R_7 이 수소 원자이고, A_2 가 3,4-디카르복시페닐기인 화합물이다. 안료 분산액 6 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.240mmol/g이었다.
- [0130] 안료 분산액 7
- [0131] 처리제를 4-(페닐술폰닐아조)프탈산(더블유디비 평서날 케미스트리 제조)으로 변경한 것 이외는 안료 분산액 4의 경우와 동일한 방식으로, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 7을 얻었다. 이 처리제는 일반식 (3) 중의 R_8 이 페닐술폰닐기이고, A_3 이 3,4-디카르복시페닐기인 화합물이다. 안료 분산액 7 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.250mmol/g이었다.
- [0132] 안료 분산액 8
- [0133] 일본 특허 공표 제2003-535949호 공보의 "실시예 3"의 기재를 참고로 하여, 오존 가스를 사용하여 안료의 입자 표면을 산화 처리하여 자기 분산 안료를 제조했다. 구체적으로는 먼저, 안료를 이온 교환수에 예비 분산시킨 후, 6시간 오존 처리했다. 안료로서는 카본 블랙(상품명 "NIPex 170IQ", 오리온 엔지니어드 카본스 제조, BET 비표면적 $200\text{m}^2/\text{g}$, DBP 흡유량 135mL/100g)을 사용했다. 계속해서, 수산화칼륨을 첨가하여 혼합물의 pH를 7 정도로 조정하면서, 액체-액체 충돌형의 분산기를 사용하여 혼합물을 3시간 순환시켰다. 적량의 이온 교환수를 첨가하여 안료의 함유량을 조정하여, 안료의 함유량이 10.0%인 안료 분산액 8을 얻었다. 안료 분산액 8 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.320mmol/g이었다.
- [0134] 안료 분산액 9
- [0135] 안료(카본 블랙)의 입자 표면을 산화제에 의해 산화 처리하여 제조된 자기 분산 안료를 함유하는 시판되고 있는 안료 분산액(상품명 "본제트 블랙(BONJET BLACK) CW-1", 오리엔트 케미칼 인더스트리즈(Orient Chemical Industries) 제조)를 안료 분산액 9로서 사용했다. 안료 분산액 9 중의 안료의 함유량은 20.0%이며, 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.330mmol/g이었다.
- [0136] 안료 분산액 10
- [0137] 안료(카본 블랙)의 입자 표면을 산화제에 의해 산화 처리하여 제조된 자기 분산 안료를 함유하는 시판되고 있는 안료 분산액(상품명 "아쿠아-블랙(Aqua-Black) 162", 도카이 카본(Tokai Carbon) 제조)을 안료 분산액 10으로서 사용했다. 안료 분산액 10 중의 안료의 함유량은 19.0%이며, 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.320mmol/g이었다.
- [0138] 안료 분산액 11
- [0139] 물 5.5g에 농염산 5.0g을 녹여서 얻은 용액을 5°C 로 냉각하고, 이 용액에 4-아미노프탈산(처리제) 0.16g을 첨가했다. 이 용액이 들어간 용기를 빙조에 넣고, 교반하여 온도를 10°C 이하로 유지한 용액에, 5°C 의 이온 교환수 9.0g에 아질산나트륨 0.18g을 녹여서 얻은 용액을 첨가했다. 15분간 교반 후, 안료(카본 블랙, 상품명 "NIPex 170IQ", 오리온 엔지니어드 카본스 제조, BET 비표면적 $200\text{m}^2/\text{g}$, DBP 흡유량 135mL/100g) 6.0g을 교반 하에서 첨가하고, 전체를 2분간 재차 교반했다. 수산화칼륨 수용액을 첨가하여, 처리제와 아질산나트륨의 반응에 의해 발생한 디아조늄 화합물을 켄칭했다. 그 이후에는 안료 분산액 1의 경우와 동일한 절차를 행하여, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 11을 얻었다. 안료 분산액 11 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.020mmol/g이었다.
- [0140] 안료 분산액 12
- [0141] 안료를 첨가한 후의 교반 시간을 2분간으로 한 것 이외는 안료 분산액 11의 경우와 동일한 방식으로, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 12를 얻었다. 안료 분산액 12 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 0.025mmol/g이었다.
- [0142] 안료 분산액 13
- [0143] 5-아미노-1,2,3-벤젠트리카르복실산 2.0g을 처리제로서 사용한 것 이외는 오븐에서 건조하기 전에, 안료 분산액

1의 경우와 동일한 절차를 행했다. 그 후, 5-아미노-1,2,3-벤젠트리카르복실산 2.0g을 사용하여 동일한 처리를 반복했다. 이 처리를 4회 반복한 후, 안료 분산액 1의 경우와 동일한 절차를 행하여, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 13을 얻었다. 안료 분산액 13 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 1.000mmol/g이었다.

[0144] 안료 분산액 14

[0145] 처리제에 의한 처리 횟수를 8회로 한 것 이외는 안료 분산액 13의 경우와 동일한 방식으로, 안료의 함유량이 15.0%인 안료 분산액 14를 얻었다. 안료 분산액 14 중의 자기 분산 안료의 표면 전하량은 1.050mmol/g이었다.

[0146] 안료 분산액 15

[0147] 먼저, 안료 20.0부, 아크릴계 수지(상품명 "존크릴(Joncryl) 683", 바스프 제조, 산가 160mg KOH/g) 8.0부, 수산화칼륨 1.0부 및 이온 교환수 71.0부를 혼합하여 혼합물을 얻었다. 안료로서는 카본 블랙(상품명 "NIPex 170IQ", 오리온 엔지니어드 카본스 제조, BET 비표면적 $200\text{m}^2/\text{g}$, DBP 흡유량 135mL/100g)을 사용했다. 얻어진 혼합물을 유리 비즈와 함께 페인트 셰이커에 넣고, 8시간 분산시켰다. 생성된 혼합물을 원심 분리 처리하여 조대 입자를 제거한 후, 안료에 흡착되어 있지 않은 수지를 한외 여과에 의해 제거하고, 이온 교환수를 첨가했다. 생성된 액체를 포어 사이즈 $3.0\mu\text{m}$ 의 마이크로필터(후지필름(Fujifilm) 제조)로 가압 여과한 후, 수산화칼륨 수용액을 사용하여 pH를 조정했다. 적량의 이온 교환수를 첨가하여 안료의 함유량을 조정하여, 안료의 함유량이 15.0%, 아크릴계 수지의 함유량이 6.0%인 안료 분산액 15를 얻었다. 안료 분산액 15 중의 수지에 의해 분산된 안료의 표면 전하량은 0.39mmol/g이었다.

[0148] 안료 분산액 16

[0149] 먼저, 안료 20.0부, 소듐 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 축합물(상품명 "데몰(DEMOL) N", 가오(Kao) 제조) 4.0부 및 이온 교환수 76.0부를 혼합하여 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물을 사용한 것 이외는 안료 분산액 15의 경우와 동일한 절차를 행하여, 안료의 함유량이 15.0%, 소듐 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 축합물의 함유량이 3.0%인 안료 분산액 16을 얻었다. 안료 분산액 16 중의 분산제에 의해 분산된 안료의 표면 전하량은 0.33mmol/g이었다. 이 표면 전하량은 황의 원소 분석 값으로부터 환산하여 산출했다.

[0150] 수지 수용액의 제조

[0151] 용량 200mL의 비이커에 아크릴계 수지(상품명 "존크릴 683", 바스프 제조) 10.0부, 수산화칼륨 1.0부 및 이온 교환수 70.0부를 넣고, 50°C 에서 2시간 교반하여 수지를 용해시켰다. 포어 사이즈 $0.2\mu\text{m}$ 의 마이크로필터(후지필름 제조)로 가압 여과한 후, 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 pH를 조정했다. 또한, 적량의 이온 교환수를 첨가하여, 아크릴계 수지의 함유량이 10.0%인 수지 수용액을 얻었다.

[0152] 잉크의 제조

[0153] 표 1의 상단에 나타내는 성분(단위: %)을 혼합하여, 충분히 교반하고, 포어 사이즈 $2.5\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터(상품명 "HDCII 필터", 폴(Pall) 제조)로 가압 여과하여 대응하는 잉크를 제조했다. 이온 교환수의 양은 성분의 함계량이 100.00%가 되는 잔량으로 했다. 표 1 중, "아세틸레놀(Acetylenol) E100"은 가와켄 파인 케미칼스(Kawaken Fine Chemicals) 제조의 비이온성 계면 활성제(아세틸렌 글리콜의 에틸렌 옥사이드 부가물)의 상품명이다. 수용성 유기 용제에 첨부한 괄호 안의 수치는 대응하는 수용성 유기 용제의 비유전율이다. 표 1의 하단에는 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 농도 A(mmol/kg)를 나타냈다.

[0154] <표 1> 잉크의 조성 및 성능

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
안료 분산액 1	20.00										
안료 분산액 2		20.00						20.00	20.00	20.00	
안료 분산액 3			20.00								
안료 분산액 4				30.00							
안료 분산액 5					30.00						
안료 분산액 6						30.00					
안료 분산액 7							30.00				
안료 분산액 8								30.00			
안료 분산액 9									30.00		
안료 분산액 10										30.00	
안료 분산액 11											30.00
안료 분산액 12											
안료 분산액 13											
안료 분산액 14											
안료 분산액 15											
안료 분산액 16											
C.I. 다이라트 블루 199									0.30		
C.I. 에시드 블루 1											
(페닐술포닐)페닐 술폰이드	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025		0.025
S-O-톨릴 D-톨루엔술포노티오에이트										0.025	
페닐 벤조에이트											
디페닐디술폰											
S-메틸 페네티오술폰											
디페닐술폰											
프릴산안모름	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
황산칼륨											
글리세롤 (42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
트리메틸올프로판 (34)											
디에틸렌 글리콜 (32)											
2-피롤리돈 (28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
트리에틸렌 글리콜 (23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-에탄디올 (15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
수지 수용액											
아세틸레논 E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
이온 교환수	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량
일반식 (1)의 용도 A (mmol/kg)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00

[0155]

<표 1> (계속)

	실시예										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
안료 분산액 1											
안료 분산액 2							20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
안료 분산액 3											
안료 분산액 4											
안료 분산액 5											
안료 분산액 6											
안료 분산액 7											
안료 분산액 8											
안료 분산액 9	15.00										
안료 분산액 10		15.79									
안료 분산액 11			20.00								
안료 분산액 12				20.00							
안료 분산액 13					20.00						
안료 분산액 14						20.00					
안료 분산액 15											
안료 분산액 16											
C.I. 다이렉트 블루 199											
C.I. 에이지드 블랙 1											
(페닐술포닐) 페닐 술포네이트	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.012	0.014	0.120	0.130	0.025
S-b-톨릴 P-톨루엔술포노티오에이트											
페닐 페조에이트											
디페닐디술포노드											
S-테릴 배설테티오술포논											
디페닐술포논											
포틸산염염기	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
황산칼륨											
클린재물 (42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
트리메틸올프로판 (34)											
다이메틸올프로판 (32)											
2-에틸헥산 (28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
트리메틸렌 글리콜 (23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-에틸디올 (15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
수지 수용액											
이세틸리놀 E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
이온 교환수	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량
알칼리 (T) 의 농도 A (mmol/kg)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.48	0.56	4.79	5.19	1.00

[0158] <표 1> (계속)

	실시예										참고예	
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	1	2	
안료 분산액 1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	31			
안료 분산액 2												
안료 분산액 3												
안료 분산액 4												
안료 분산액 5												
안료 분산액 6												
안료 분산액 7												
안료 분산액 8									30.00			
안료 분산액 9												
안료 분산액 10												
안료 분산액 11												
안료 분산액 12												
안료 분산액 13												
안료 분산액 14												
안료 분산액 15										20.00		
안료 분산액 16										20.00		
C.I. 다이헥트 블루 199												
C.I. 에시드 블루 1												
(페닐술포닐) 페닐 술포드												
S-P-폴릴 P-폴루렌술포노티오에이트	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025		0.025		
페닐 벤조에이트									0.013			
디페닐디술포드												
S-메틸 벤질티오술포												
디페닐술포												
프탈산안모뉴		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20			0.20	0.20	
황산칼슘	0.16											
클린리세롤 (42)	12.00	20.00						12.00	20.00	12.00	12.00	
트리메틸올프로판 (34)			20.00					8.00				
디에틸렌 글리콜 (32)				20.00								
2-에틸헥산올 (28)	2.00				20.00					2.00	2.00	
트리에틸렌 글리콜 (23)	5.00					20.00	15.00			5.00	5.00	
1,2-에산디올 (15)	1.00						5.00			1.00	1.00	
수지 수용액	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		0.15	0.15	
아세틸아세트 E100												
이온 교환수	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	
알반의 (17) 의 농도 A (mmol/kg)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.47	1.00	0.00	

[0159]

[0160] <표 1> (계속)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
안료 분산액 1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00				45.00	30.00
안료 분산액 2									20.00		
안료 분산액 3											
안료 분산액 4											
안료 분산액 5											
안료 분산액 6											
안료 분산액 7											
안료 분산액 8											
안료 분산액 9											
안료 분산액 10											
안료 분산액 11											
안료 분산액 12											
안료 분산액 13											
안료 분산액 14											
안료 분산액 15											
안료 분산액 16							20.00	20.00			
C.I. 다이아몬드 블루 199											
C.I. 애쉬드 블루 1						0.30					
(페닐술포닐) 페닐 술포네이트								0.025			
S-B-폴릴 P-폴루렌술포노티오에이트		0.020									
디페닐렌 술포네이트			0.020								
S-페닐 벤젠티오술포논				0.020							
디페닐 술포논					0.020						
프탈산안료분	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		1.00
황산안료분											
글리세롤 (2)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	10.00	6.00
디에틸렌 글리콜 (34)											6.00
2-피롤리돈 (28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
트리에틸렌 글리콜 (23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
1,2-에산디올 (15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
수지 수용액											
아세틸아세트 E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.20
이온 교환수	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량	전량
알칼리 (1)의 농도 A (mmol/kg)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00

[0161]

[0162] 평가

[0163] 상기 얻어진 각 잉크 중의 조대 입자수 $D_{ini}(\times 10^7 \text{ 개})$ 를 계수했다. 계수 후, 잉크를 밀폐 용기에 넣어서 온도 80℃에 1개월간 보존한 후, 잉크 중의 조대 입자수 $D_{aft}(\times 10^7 \text{ 개})$ 를 계수했다. 잉크 중의 조대 입자수(입자 직경이 500nm 이상인 입자수)는 입자 계수 방식의 입자 크기 분포계(상품명 "아큐사이저(Accusizer) 780 APS", 파티클 사이징 시스템즈(Particle Sizing Systems) 제조)를 사용해서 측정했다. 하기 식에 따라서 조대 입자수의 변화율 C를 산출하고, 잉크의 보존 안정성을 평가했다. 본 발명에서는, 변화율이 3.0 이하인 샘플을 허용할 수 있는 레벨로 하고, 변화율이 3.0 초과인 샘플을 허용할 수 없는 레벨로 했다. 변화율 C가 작을수록, 잉크의 보존 안정성이 우수한 것을 의미한다. 본 발명에서는, 샘플의 변화율 C가 3.0 이하이면 잉크젯 기록 방법에 충분히 적용가능한 보존 안정성을 갖는다고 판단했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0164] 변화율 $C = D_{aft}/D_{ini}$

[0165] 광학 농도

[0166] 상기에서 얻어진 각 잉크를 잉크 카트리지에 충전하고, 잉크 카트리지를 열 에너지에 의해 잉크를 토출하는 기록 헤드가 탑재된 잉크젯 기록 장치(상품명 "PIXUS MP480", 캐논 제조)에 세팅했다. 본 실시예에서는 1/600인치×1/600인치의 단위 영역에 중량 25ng±10%의 잉크를 부여하는 조건 하에 기록된 솔리드 화상을 "기록 듀티가 100%이다"라고 정의한다. 그리고, 기록 매체(용지, 상품명 "캐논 용지·화이트 SW-101", 캐논 제조)에, 기록 듀티가 100%인 솔리드 화상(2cm×2cm/라인)을 기록했다. 기록 1일 후에, 반사 농도계(상품명 "맥베스(Macbeth) RD-918", 맥베스 제조)를 사용하여 솔리드 화상의 광학 농도를 측정하여, 이하의 기준에 따라 화상의 광학 농도를 평가했다. 본 발명에 있어서는 "A" 및 "B"로 평가된 샘플을 허용할 수 있는 레벨, "C"로 평가된 샘플을 허용할 수 없는 레벨로 했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0167] A: 광학 농도가 1.50 이상이였다.

[0168] B: 광학 농도가 1.40 이상 1.50 미만이었다.

[0169] C: 광학 농도가 1.40 미만이었다.

[0170] <표 2> 평가 결과

		D_{ini} ($\times 10^7$)	D_{aft} ($\times 10^7$)	변화율 C (%)	광학 농도
실시예	1	4.0	5.5	1.4	A
	2	3.6	4.7	1.3	A
	3	40.0	91.0	2.3	B
	4	3.8	5.9	1.6	A
	5	3.0	4.2	1.4	A
	6	4.3	6.4	1.5	A
	7	6.0	10.0	1.7	A
	8	6.1	10.3	1.7	A
	9	6.1	17.0	2.8	A
	10	3.2	4.6	1.4	A
	11	4.2	8.9	2.1	A
	12	6.0	15.0	2.5	A
	13	5.0	13.0	2.6	A
	14	4.6	12.0	2.6	A
	15	4.7	11.0	2.3	A
	16	4.5	9.2	2.0	A
	17	4.2	11.0	2.6	A
	18	4.0	9.0	2.3	A
	19	4.0	8.1	2.0	A
	20	4.0	8.2	2.1	A
	21	4.0	9.1	2.3	A
	22	3.5	4.8	1.4	A
	23	3.3	4.8	1.5	A
	24	4.0	4.9	1.2	A
	25	4.0	5.3	1.3	A
	26	4.0	8.2	2.1	A
	27	4.2	9.5	2.3	A
	28	4.5	11.0	2.4	A
	29	4.8	12.0	2.5	A
	30	3.6	4.4	1.2	B
	31	4.2	7.9	1.9	B
참고예	1	4.0	6.2	1.6	C
	2	4.0	7.5	1.9	C
비교예	1	4.1	15.0	3.7	A
	2	4.0	14.0	3.5	A
	3	4.1	21.0	5.1	A
	4	4.3	14.0	3.3	A
	5	4.2	15.0	3.6	A
	6	4.1	15.0	3.7	A
	7	4.0	7.1	1.8	C
	8	4.0	6.5	1.6	C
	9	42.0	250.0	6.0	A
	10	4.2	13.5	3.2	A
	11	6.0	32.0	5.3	A

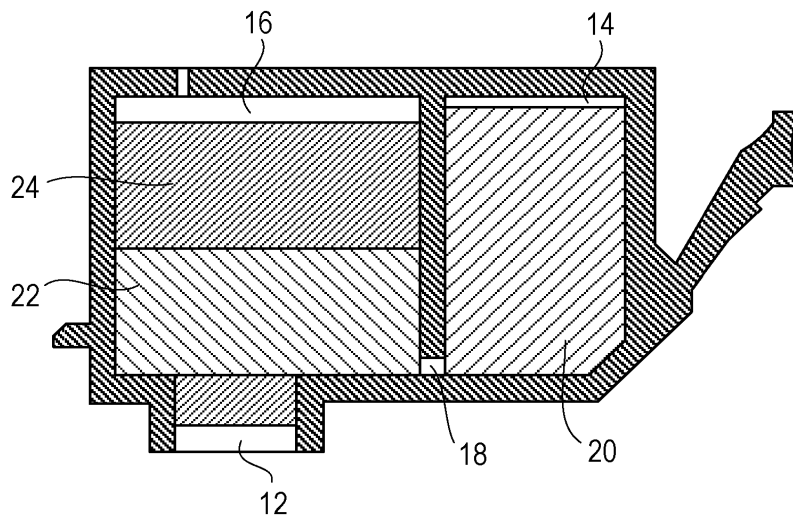
[0171]

[0172] 본 발명을 예시적인 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명이 개시된 예시적인 실시형태에 한정되지는 않는

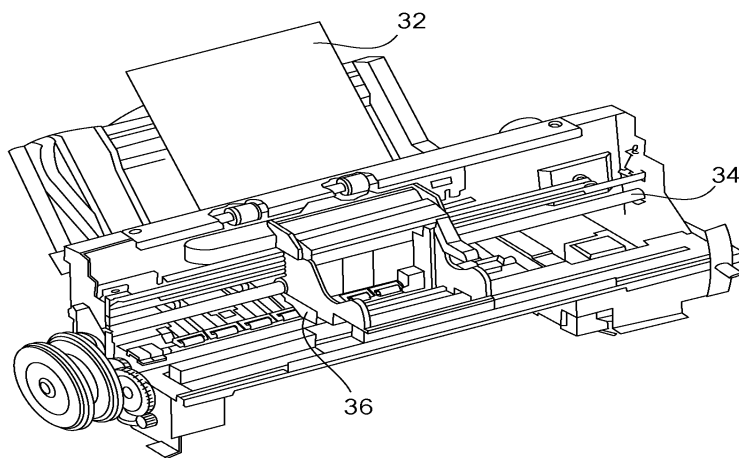
것이 이해된다. 하기 청구범위의 범주는 모든 이러한 변형 및 등가의 구조 및 기능을 포괄하도록 가장 넓은 해석에 따라야 한다.

도면

도면1



도면2a



도면2b

