



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0134800
(43) 공개일자 2011년12월15일

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2006.01) C09D 11/10 (2006.01)
C09D 5/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0054588
(22) 출원일자 2010년06월09일
심사청구일자 2010년06월09일

(71) 출원인

한양대학교 산학협력단

서울 성동구 행당동 17 한양대학교 내

(72) 발명자

김종만

서울특별시 강동구 성내동 삼성아파트 201동 190
5호

윤보라

서울특별시 성동구 사근동 190-11

함대영

전라북도 김제시 검산동 912-15

(74) 대리인

특허법인다울

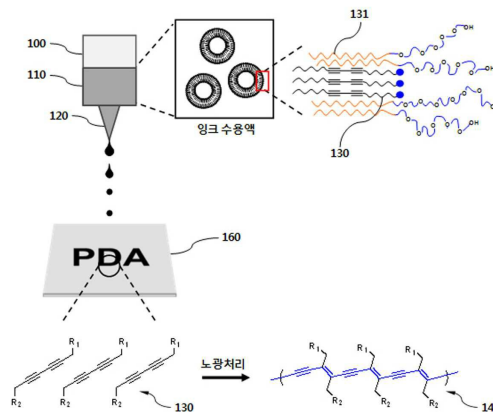
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 잉크젯 프린터에 사용되는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액, 이의 제조방법 및 이를 이용한 인쇄방법

(57) 요약

본 발명은 열변색 고분자 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하며, 물에 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제가 분산된 구조인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액에 관한 것이다. 본 발명에서 열변색 고분자 단량체로는 다이아세틸렌 단량체 등을 사용할 수 있으며, 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액은 잉크젯 프린터를 사용하여 종이, 필름 등과 같은 다양한 기재에 선명한 이미지로 인쇄할 수 있고, 장기간 보관이 가능하며, 다이아세틸렌 단량체를 소량만 사용하여 제조 가능하고, 가역적인 색 전이 현상을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090083161

부처명 교육과학기술부(과기부)

연구관리전문기관

연구사업명 기초연구사업(중견연구자지원사업)

연구과제명 신호증폭형 공액고분자센서 개발

기여율

주관기관 한양대학교 산학협력단

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

열변색 고분자 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하며,

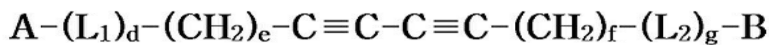
물에 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제가 분산된 구조인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 열변색 고분자 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

d+g는 0,1 또는 2이고, e+f는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f는 1보다 큰 정수이며,

A 및 B는 메틸기, 아민기, 카르복실기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며,

L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기임.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 수용액은 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 다이아세틸렌 단량체 0.3~0.5 중량%, 계면활성제 0.3~1.5 중량% 및 물 98~99.4 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 수용액은 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 수용성 유기 용매를 0초과 2중량% 미만으로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 수용성 유기 용매는 디메틸 설폭사이드 또는 디메틸 포름아미드인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액.

청구항 6

청구항 2에 있어서,

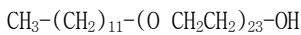
상기 다이아세틸렌 단량체는 10,12-펜타코사디노익산, 5,7-에이코사디노익산, 8,10-헤네이코사디노익산, 4,6-헵타데카디노익산, 10,12-트리코사디노익산, 10,12-도코사디인디오익산, 2-(2-아미노에톡시)에톡시에틸-10, 12-펜타코사디나미드, 2-(2-히드록시에톡시)에틸-10,12-펜타코사디나미드 및 3-펜타코사-10,12-디나미도벤조익산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액.

청구항 7

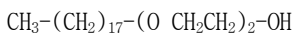
청구항 1에 있어서,

상기 계면활성제는 하기 화학식 11 내지 화학식 14로 표시되는 계면활성제 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액:

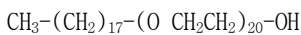
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



청구항 8

잉크젯 프린터에 사용되는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법으로서,

열변색 고분자 단량체 및 계면활성제를 수용성 유기용매에 용해시킨 후 물에 혼합하거나, 물에 직접 혼합하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

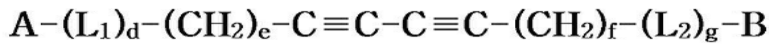
상기 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제를 수용성 유기용매에 용해시킨 후 물에 혼합하거나, 물에 직접 혼합한 후, 초음파 처리 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 열변색 고분자 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

d+g는 0,1 또는 2이고, e+f는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f는 1보다 큰 정수이며,

A 및 B는 메틸기, 아민기, 카르복실기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며,

L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기임.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 다이아세틸렌 단량체는 10,12-펜타코사디노익산, 5,7-에이코사디노익산, 8,10-헤네이코사디노익산, 4,6-헵타데카디노익산, 10,12-트리코사디노익산, 10,12-도코사디인디오익산, 2-(2-아미노에톡시)에톡시에틸-10, 12-펜타코사디나미드, 2-(2-히드록시에톡시)에틸-10,12-펜타코사디나미드 및 3-펜타코사-10,12-디나미도벤조익산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액은 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 다이아세틸렌 단량체 0.3~0.5 중량%, 계면활성제 0.3~1.5 중량% 및 물 98~99.4 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 수용성 유기용매는 디메틸 설펡사이드 또는 디메틸 포름아미드인 것을 특징으로 하는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법.

청구항 14

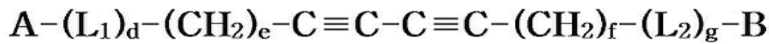
열변색 고분자 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하는 잉크 수용액을 잉크젯 프린터에 적용하여 기재에 소정의 이미지를 인쇄하는 단계를 포함하는, 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 열변색 고분자 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체인 것을 특징으로 하는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$d+g$ 는 0, 1 또는 2이고, $e+f$ 는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f 는 1보다 큰 정수이며,

A 및 B 는 메틸기, 아민기, 카르복실기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며,

L_1 및 L_2 는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기임.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액은 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 다이아세틸렌 단량체 0.3~0.5 중량%, 계면활성제 0.3~1.5 중량% 및 물 98~99.4 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법.

청구항 17

청구항 14 내지 청구항 16중 어느 한 항의 인쇄방법에 따라 이미지가 인쇄된 위조방지용 물품.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 위조방지용 물품은 문서, 지폐, 티켓 또는 브랜드 엠블렘인 것을 특징으로 하는 위조방지용 물품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 잉크젯 프린터에 사용되는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액, 이의 제조방법 및 이를 이용한 인쇄방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 외부 환경의 변화를 인식하여 색 및 형광의 변화를 수반하는 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제가 물에 분산된 잉크 수용액, 이의 제조방법 및 이를 이용한 인쇄방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명은 다이아세틸렌 등과 같은 외부 환경의 변화를 인식하여 색 및 형광의 변화를 수반하는 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제가 물에 분산된 잉크 수용액, 이의 제조방법 및 이를 이용한 인쇄방법에 관한 것이다.

[0003] 폴리다이아세틸렌은 다이아세틸렌 단량체의 중합체로서, 고분자 주쇄에 이중결합과 삼중결합이 교대로 존재하고, 다이아세틸렌 단량체들이 결정 또는 반결정 형태의 구조를 지닐 수 있는 근접거리에 있을 때 자외선 또는 감마선을 조사하여 만들어지는 특징을 갖는 공액고분자(conjugated polymer)이다. 일반적으로 최적의 조건에서 수용액에 분산된 상태이거나 고체기질 위에 박막 형태로 존재하는 폴리다이아세틸렌이 만들어지면, 약 650 nm에서 최대흡수파장을 나타내는 청색을 띄게 된다. 이렇게 제조된 청색의 폴리다이아세틸렌은 적절한 외부환경의 변화에 의해 약 550 nm에서 최대흡수파장을 지니는 적색의 용액으로 변화된다. 예를 들어, 청색의 폴리다이

아세틸렌 용액을 가열하면 용액의 색이 청색에서 보라색을 거쳐 적색으로 변환된다(Kim & Ahn et al., *Macromolecules*, 38:9366, 2005). 이러한 청색에서 적색으로의 색전이 현상은 온도뿐만 아니라, 분자인식(미국 특허 제6,001,556호; 미국특허 제6,180,135호; 미국특허 제6,180,135호; 미국특허 제6,080,423호) 및 pH의 변화(Ahn & Kim et al., *Journal of the American Chemical Society*, 125:8976, 2003) 등에 의해서도 유발되는 것으로 알려져 있어, 이러한 색전이 현상을 이용한 다양한 센서가 보고되고 있다. 최근에는 청색의 폴리다이아세틸렌은 형광을 나타내지 않으나 적색으로 색전이가 일어나면 형광을 띄게 되는 특징을 이용한 센서도 보고되고 있다(Kim & Ahn et al., *Journal of the American Chemical Society*, 127:17580, 2005).

[0004] 또한 폴리다이아세틸렌은 고분자의 주쇄에 연결되어 있는 p-오비탈로 인하여 공액구조를 나타내고, 이러한 구조적인 특성 때문에 비선형광학특성(nonlinear optical property)을 나타내어 광학재료로도 많이 연구되고 있다 (Tripathy et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 103:11050, 1999).

[0005] 지금까지 보고된 폴리다이아세틸렌 센서는 수용액에 분산된 형태(Kim et al. *Macromolecules*, 38:9366, 2005), 고체기질 위의 필름 형태(Charych et al, *Science*, 261:585, 1993), 고체 구조물에 고정된 형태(Gill & Ballesteros, *Angewandte Chemie International Edition*, 42:3264, 2003 및 Kim et al, *Advanced Materials*, 15:1118, 2003), 마이크로어레이 칩에 집적된 형태(Kim et al, *Journal of the American Chemical Society*, 127:17580, 2005), 유체집속효과를 이용한 미세유동칩 형태(Eo et al. *Advanced Materials*, 20:1690, 2008) 등으로 사용되었다.

[0006] 지금까지 폴리다이아세틸렌과 관련된 잉크 조성물로는 다음과 같은 것이 보고된 바 있다.

[0007] 미국공개특허 제2004-0259975호에서는 폴리다이아세틸렌이 광표백 잉크 조성물(photobleachable ink composition)에서 감광제(sensitizer)로 이용되었다. 또한 미국특허 제5,324,567호에서는 폴리다이아세틸렌, 페놀수지, 왁스 및 건조제를 포함하는 잉크 조성물에 대하여 개시하고 있다. 한국공개특허 제2007-0052314호에서 반응성 이소시아네이트를 함유하는 폴리다이아세틸렌 센서 조성물에 대하여 개시하고 있다.

[0008] 상기 미국공개특허 제2004-0259975호, 미국특허 제5,324,567호에서 개시하고 있는 폴리다이아세틸렌 잉크 조성물은 폴리다이아세틸렌이 잉크의 주성분이 아니거나 일반 사무실용 잉크젯용 프린트에 사용될 수 없는 단점을 지닌다. 기존의 폴리다이아세틸렌 잉크 조성물은 잉크젯 방식이 아닌 대부분 대면적에 코팅하여 사용하는 방식을 이용한다.

[0009] 일반적으로 폴리다이아세틸렌을 수용액에 분산시킨 경우 잉크젯 프린팅 기법을 이용하여 프린트할 수 있으나 폴리다이아세틸렌의 농도가 매우 묽어서(최대 5 mM 정도) 인쇄 후에 생성된 이미지를 육안으로 관찰하기가 쉽지가 않다. 또한 폴리다이아세틸렌 입자들의 응집현상으로 인하여 프린터 헤드의 노즐이 쉽게 막히는 단점을 지닌다. 폴리다이아세틸렌 입자가 분산된 수용액을 사용하여 잉크젯 방식으로 마이크로어레이 칩을 제조한 예가 보고되었으나(Kim et al, *Journal of the American Chemical Society*, 127:17580, 2005), 사용된 잉크젯 노즐은 일반 사무실에서 사용되는 잉크젯 프린터 헤드와는 구조가 다르며 작동 속도도 매우 늦어서 용도가 제한적이며 현미경용 슬라이드 유리와 같은 좁은 면적만 가능하여 일반 사무용A4 용지에는 프린트할 수 없는 단점을 지닌다.

[0010] 이에 본 발명자들은 다이아세틸렌을 함유하는 수중유 마이크로에멀전을 개발하여 상술한 기존의 폴리다이아세틸렌이 포함된 조성물을 일반적으로 사용되는 잉크젯 프린터에 사용할 경우 발생될 수 있는 문제점을 해결하였으나, 상기 수중유 마이크로에멀전을 제조하기 위해서는 인체에 유해한 유기용매를 과량 사용해야 하며, 유기용매의 휘발성으로 인해 제조된 마이크로에멀전을 잉크젯 프린터에 사용되는 잉크로는 장기간 사용할 수 없고, 고가의 다이아세틸렌 단량체를 상대적으로 과량 사용해야 하는 단점을 지닌다. 또한 가역적인 색 전이 현상을 지니는 폴리다이아세틸렌 입자가 분산된 용액이 보고되었으나(Kim et al, *Journal of the American Chemical Society*, 125:8976, 2003), 가역적인 특성을 지니는 다이아세틸렌 단량체는 비수용성 유기용매에 대해 용해도가 낮으므로 마이크로에멀전에서는 폴리다이아세틸렌의 가역적인 색 전이 현상을 구현할 수 없다.

[0011] 본 발명자들은 상술한 기존의 다이아세틸렌을 함유하는 수중유 마이크로에멀전을 일반적으로 사용되는 잉크젯 프린터에 사용할 경우 발생될 수 있는 문제점, 예를 들어, 인체에 유해한 유기용매의 사용, 휘발성으로 인해 장기간 사용할 수 없는 문제, 고가의 다이아세틸렌 단량체의 과량 사용, 가역적인 색 전이 현상을 구현할 수 없는 등의 문제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 고속으로 일반 사무실에서 사용되는 잉크젯 프린터로 A4 용지와 같은 종이, 필름 등과 같은 다양한 기재에 인쇄할 수 있는, 다이아세틸렌 단량체 등과 같은 열변색 고분자 단량체를 함유하는 잉크 수용액을 개발하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

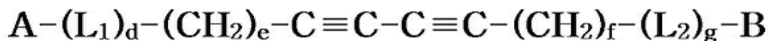
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 잉크젯 프린터에 사용될 수 있는 열변색 고분자 단량체를 함유하는 잉크 수용액을 제공하는 데 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 물에 분산시킬 수 있으며, 일반적으로 사용되는 잉크젯 프린터를 사용하여 종이, 필름 등과 같은 다양한 기재에 선명한 이미지로 인쇄할 수 있고, 장기간 보관이 가능하며, 다이아세틸렌 단량체를 소량만 사용하여 제조 가능하고, 가역적인 색 전이 현상을 구현할 수 있는 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액, 이의 제조방법 및 이를 잉크젯 프린터의 잉크로서 사용한 인쇄방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

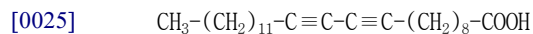
- [0014] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 열변색 고분자 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하며, 물에 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제가 분산된 구조인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 제공한다.
- [0015] 본 발명에서 사용되는 열변색 고분자 단량체는 외부 환경의 변화를 인식하여 색 및 형광의 변화를 나타내는 고분자 단량체로서 물에 잘 분산될 수 있는 것이면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 다이아세틸렌 단량체 등을 사용할 수 있다.
- [0016] 다이아세틸렌 단량체로는 하기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체를 사용할 수 있다.

[0017] [화학식 1]

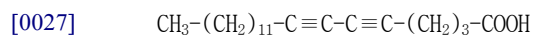


- [0018] 상기 화학식 1에서,
- [0020] d+g는 0, 1 또는 2이고, e+f는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f는 1보다 큰 정수이며,
- [0021] A 및 B는 메틸기, 아민기, 카르복실기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며,
- [0022] L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 다이아세틸렌 단량체로는 하기 화학식 2로 표시되는 10,12-펜타코사디노익산(10,12-pentacosadiynoic acid), 하기 화학식 3으로 표시되는 5,7-에이코사디노익산(5,7-eicosadiynoic acid), 하기 화학식 4로 표시되는 8,10-헤네이코사디노익산(8,10-heneicosadiynoic acid), 하기 화학식 5으로 표시되는 4,6-헵타데카디노익산(4,6-heptadecadiynoic acid), 하기 화학식 6로 표시되는 10,12-트리코사디노익산(10,12-tricosadiynoic acid), 하기 화학식 7로 표시되는 10,12-도코사디인디오익산(10,12-docosadiyndioic acid), 하기 화학식 8로 표시되는 2-(2-아미노에톡시)에톡시에틸-10, 12-펜타코사디나미드(2-(2-aminoethoxy)ethoxyethyl-10,12-pentacosadiynamide), 하기 화학식 9로 표시되는 2-(2-히드록시에톡시)에틸-10,12-펜타코사디나미드(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl-10,12-pentacosadiynamide) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 하기 화학식 10으로 표시되는 3-펜타코사-10,12-디나미도벤조익산(3-pentacosa-10,12-diyamidobenzoic acid) 을 단독으로 사용할 수 있다.

[0024] [화학식 2]



[0026] [화학식 3]



- [0028] [화학식 4]
- [0029] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
- [0030] [화학식 5]
- [0031] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
- [0032] [화학식 6]
- [0033] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
- [0034] [화학식 7]
- [0035] $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
- [0036] [화학식 8]
- [0037] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
- [0038] [화학식 9]
- [0039] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
- [0040] [화학식 10]
- [0041] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
- [0042] 본 발명에서 계면활성제로는 분자 내에 친수성기가 소수성기보다 많은 계면활성제, 예를 들어, 하기 화학식 11 내지 화학식 14로 표시되는 계면활성제를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0043] [화학식 11]
- [0044] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{23}-\text{OH}$
- [0045] [화학식 12]
- [0046] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
- [0047] [화학식 13]
- [0048] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$
- [0049] [화학식 14]
- [0050] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{100}-\text{OH}$
- [0051] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액은 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 상기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체 0.3~0.5 중량%, 계면활성제 0.3~1.5 중량% 및 물 98~99.4 중량%를 포함한다.
- [0052] 상기 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액에서 다이아세틸렌 단량체가 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 0.3 중량% 미만으로 포함되는 경우 저농도로 인한 흐릿한 이미지가 구현될 수 있으며, 다이아세틸렌 단량체가 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 초과하여 포함되는 경우 고농도로 인해 물에 충분히 분산되지 않을 수 있다.
- [0053] 상기 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액에서 계면활성제가 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 0.3 중량% 미만으로 포함되는 경우 다이아세틸렌 단량체가 물에 충분히 분산시키지 못할 수 있으며, 계면활성제가 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 1.5 중량% 초과하여 포함되는 경우 과량의 계면활성제로 인해 이미지가 흐릿해질 수 있다.
- [0054] 상기 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액에서 물이 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 98 중량% 미만으로 사용되는 경우, 상대적으로 다이아세틸렌 단량체의 함유량이 증가하게 되어 다이아세틸렌 단량체의 고농도로 인

해 물에 충분히 분산되지 않을 수 있고, 또는 상대적으로 계면활성제의 함유량이 증가하게 되어 과량의 계면활성제로 인해 이미지가 흐릿해질 수 있다.

- [0055] 상기 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액에서 물이 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 99.4 중량%를 초과하여 포함되는 경우, 상대적으로 다이아세틸렌 단량체의 함유량이 감소하게 되어 다이아세틸렌 단량체의 저농도로 인한 흐릿한 이미지가 구현될 수 있고, 또는 상대적으로 계면활성제의 함유량이 감소하게 되어 다이아세틸렌 단량체를 물에 충분히 분산시키지 못할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액에는 수용성 유기용매가 더 포함될 수 있다.
- [0057] 수용성 유기용매로는 디메틸 설펝사이드, 디메틸 포름아미드 등을 사용할 수 있으며, 상기 수용성 유기용매는 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 2 중량% 미만으로 포함될 수 있다.
- [0058] 본 발명은 잉크젯 프린터에 사용되는 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법으로서, 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제를 유기용매에 용해시킨 후 물에 혼합하거나, 물에 직접 혼합하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터용 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액의 제조방법을 제공한다.
- [0059] 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제가 물에 잘 분산된 상태의 잉크 수용액을 제조하기 위하여 초음파 처리 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0060] 상기 열변색 고분자 단량체로는 다이아세틸렌 단량체를 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시형태에 따른 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액은 하기와 같이 제조될 수 있다.
- [0061] 상기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체와 계면활성제를 디메틸설펝사이드(dimethyl sulfoxide) 등의 수용성 유기용매에 용해시킨 후 이를 물에 혼합하거나, 또는 물에 직접 혼합한 다음, 초음파 처리하여 분산된 잉크 수용액을 제조한다.
- [0062] 본 발명의 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액을 제조하는 과정에서 다이아세틸렌 단량체 자체는 물에 용해되지 않기 때문에 다이아세틸렌 단량체를 상기 수용성 유기용매를 소량 사용하여 녹인 후 물에 혼합하는 경우 다이아세틸렌 단량체를 물에 잘 분산시킬 수 있다.
- [0063] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 다이아세틸렌 단량체로는 상기 화학식 2 내지 9로 표시되는 10,12-펜타코사디노익산, 5,7-에이코사디노익산, 8,10-헤네이코사디노익산, 4,6-헵타데카디노익산, 10,12-트리코사디노익산, 10,12-도코사디인디오익산, 2-(2-아미노에톡시)에톡시에틸-10, 12-펜타코사디나미드, 2-(2-히드록시에톡시)에틸-10,12-펜타코사디나미드 등을 단독 또는 혼합하여 사용하고, 상기 화학식 10으로 표시되는 3-펜타코사-10,12-디나미도벤조익산을 단독으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명에서 사용할 수 있는 계면활성제로는 상술한 바와 같이 상기 화학식 11 내지 14로 표시되는 계면활성제 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0065] 상술한 본 발명의 제조방법에 따른 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액은 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 다이아세틸렌 단량체 0.3~0.5 중량%, 계면활성제 0.3~1.5 중량% 및 물 98~99.4 중량%를 포함할 수 있으며, 또한, 상기 수용성 유기 용매는 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 2 중량% 미만으로 포함될 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명은 열변색 고분자 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하는 잉크 수용액을 잉크젯 프린터에 적용하여 기재에 소정의 이미지를 인쇄하는 단계를 포함하는, 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법을 제공한다.
- [0067] 본 발명의 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법에서 사용되는 열변색 고분자 단량체 및 계면활성제는 상술한 바와 같다.
- [0068] 본 발명의 일 실시형태에 따른 열변색 고분자 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법은, 상기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하는 잉크 수용액을 잉크젯 프린터에 적용하여 기재에 소정의 이미지를 인쇄하는 단계; 및 상기 기재에 인쇄된 이미지를 노광처리하여 상기 다이아세틸렌 단량체를 중합시키는 단계를 포함한다.
- [0069] 본 발명의 일 실시형태에 따른 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법을 도 1을 참조하여

설명한다.

- [0070] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법의 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 1을 참조하면, 상기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하는 잉크 수용액(110)을 잉크젯 프린터의 카트리지(100)에 주입시킨 후, 잉크젯 프린터의 노즐(120)을 통해 기재(160)에 소정의 이미지를 인쇄한다. 이후, 소정의 이미지가 인쇄된 기재를 자외선 등을 이용한 노광처리를 통하여 잉크 수용액(110) 내에 분산된 다이아세틸렌 단량체를 폴리다이아세틸렌으로 중합시킴으로써 상기 잉크용 수용액(110)을 기재(160)에 인쇄할 수 있다.
- [0072] 상기 화학식 1로 표시되는 다이아세틸렌 단량체, 계면활성제 및 물을 포함하는 잉크 수용액(110)은 상술한 다이아세틸렌 단량체 함유 수용액으로서, 상기 잉크 수용액 전체 중량을 기준으로 다이아세틸렌 단량체 0.3~0.5 중량%, 계면활성제 0.3~1.5 중량% 및 물 98~99.4 중량%를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0073] 상기 다이아세틸렌 단량체, 계면활성제로는 본 발명의 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액에서 설명한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 기재(160)로는 무지 용지, 광택 용지, 증지용 용지, 필름, 천 등 기타 인쇄 가능한 모든 기재를 제한없이 사용할 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 잉크젯 프린터로는 특별히 제한되지 않으며, 잉크젯 조성물을 포함하는 카트리지를 이용하는 잉크젯 프린터가 바람직하다.
- [0076] 상기 소정의 이미지가 인쇄된 기체의 노광처리는 특별히 제한되지 않으나, 254 nm의 자외선을 1 내지 5분간 조사하여 수행될 수 있다.
- [0077] 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 잉크 수용액(110)은 물 내에 다이아세틸렌 단량체(130)와 계면활성제(131)가 함께 분산된 상태로 존재한다. 상술한 방법에 따라 기재(160)에 소정의 이미지를 인쇄한 후 노광처리하는 경우, 다이아세틸렌 단량체(130)는 폴리다이아세틸렌 공액고분자(140)로 중합될 수 있다.
- [0078] 이와 같이 인쇄된 상태에서 중합된 폴리다이아세틸렌 공액고분자(140)는 외부 환경의 변화를 인식하여 색 및 형광이 변화할 수 있는 특성을 나타낸다.
- [0079] 상술한 본 발명의 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액을 잉크젯 프린터용 잉크로서 사용하는 경우, 위조방지가 요구되는 물품, 예를 들어, 문서, 지폐, 티켓, 고가의 브랜드 엠블렘(emblem) 등에 적용하여 위조를 방지할 수 있다.

발명의 효과

- [0080] 본 발명은 외부 환경의 변화를 인식하여 색 및 형광의 변화를 수반하는 열변색 고분자 단량체를 함유하는 잉크 수용액을 제공하며, 상기 열변색 고분자 단량체를 함유하는 잉크 수용액은 잉크젯 프린터에서 잉크로서 사용되기에 적합한 물성을 나타내어 문서, 지폐, 티켓, 고가의 브랜드 엠블렘 등 다양한 물품의 제조시 위조방지용 잉크로서 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0081] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액을 이용한 인쇄 방법의 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
 도 2는 본 발명의 실시예 5에 따라 실시예 1에서 제조한 잉크 수용액을 잉크젯 카트리지에 주입한 후, 잉크젯 프린터를 사용하여 무지 용지에 인쇄한 이미지에 열을 가한 상태를 나타내는 도면 2의 (가)와 상기 이미지에 형광램프 하에서 열을 가한 후 상태를 나타내는 도면 2의 (나)를 나타내는 도면이다.
 도 3은 본 발명의 실시예 6에 따라 실시예 2에서 제조한 잉크 수용액을 잉크젯 카트리지에 주입한 후, 잉크젯 프린터를 사용하여 무지 용지에 인쇄한 이미지에 열을 가한 상태를 나타내는 도면 3의 (가)와 상기 이미지에 형

광램프 하에서 열을 가한 후 상태를 나타내는 도면 3의 (나)를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 7에 따라 실시예 3에서 제조한 잉크 수용액을 잉크젯 카트리지에 주입한 후, 잉크젯 프린터를 사용하여 무지 용지에 인쇄한 이미지에 열을 가한 상태를 나타내는 도면 4의 (가)와 상기 이미지에 형광램프 하에서 열을 가한 후 상태를 나타내는 도면 4의 (나)를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 8에 따라 실시예 4에서 제조한 잉크 수용액을 잉크젯 카트리지에 주입한 후, 잉크젯 프린터를 사용하여 무지 용지에 인쇄한 이미지, 이를 노광처리한 후 이미지, 이에 열을 가한 상태의 이미지 및 열을 제거한 상태의 이미지를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0083] <실시예>

[0084] 실시예 1: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 제조

[0085] 50 mg의 10,12-펜타코사디노익산과 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$ (Brij® 78)로서 표시되는 계면활성제 50 mg을 0.2 ml의 디메틸설폭시드에 용해시킨 다음, 10 ml의 물을 가하고, 15분 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. 상기 분산시킨 용액을 4 °C에서 4 시간 동안 냉각시켜 잉크 수용액을 제조하였다.

[0086] 실시예 2: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 제조

[0087] 50 mg의 2-(2-아미노에톡시)에톡시에틸-10, 12-펜타코사디나미드와 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$ (Brij® 78)로서 표시되는 계면활성제 50 mg을 0.2 ml의 디메틸설폭시드에 용해시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 잉크 수용액을 제조하였다.

[0088] 실시예 3: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 제조

[0089] 50 mg의 2-(2-히드록시에톡시)에틸-10,12-펜타코사디나미드와 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$ (Brij® 78)로서 표시되는 계면활성제 50 mg을 0.2 ml의 디메틸설폭시드에 용해시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 잉크 수용액을 제조하였다.

[0090] 실시예 4: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 제조

[0091] 50 mg의 3-펜타코사-10,12-디나미도벤조익산과 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$ (Brij® 78)로서 표시되는 계면활성제 50 mg을 0.2 ml의 디메틸설폭시드에 용해시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 잉크 수용액을 제조하였다.

[0092] 실시예 5: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 인쇄

[0093] 실시예 1에서 제조한 잉크 수용액을 잉크젯 카트리지에 주입한 후, 잉크젯 프린터를 사용하여 무지 용지에 이미지를 인쇄하였다. 상기 인쇄된 이미지를 254 nm의 자외선으로 3 분간 노광하여 ($1 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 청색의 폴리다이아세틸렌을 포함하는 이미지(영문자 CO)를 인쇄하였고, 이를 도2에 나타내었다. 도 2의 (가)에 나타난 바와 같이 상기 인쇄된 이미지는 선명도와 청색의 강도가 우수한 것을 알 수 있었고, 열을 가하는 경우 청색에서 붉은색으로 변하는 것을 알 수 있고, 도 2의 (나)에 나타난 바와 같이 상기 인쇄된 이미지는 형광램프 하에서 열을 가하

는 경우 형광발현되는 것을 알 수 있다.

[0094] **실시예 6: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 인쇄**

[0095] 실시예 2에서 제조한 잉크 수용액을 사용한 것을 제외하고 실시예 5와 동일하게 수행하여 이미지(영문자 NH)를 인쇄하였고, 이를 도 3에 나타내었다. 도 3의 (가)에 나타난 바와 같이 상기 인쇄된 이미지는 선명도와 청색의 강도가 우수한 것을 알 수 있었고, 열을 가하는 경우 청색에서 붉은색으로 변하는 것을 알 수 있고, 도 3의 (나)에 나타난 바와 같이 상기 인쇄된 이미지는 형광램프 하에서 열을 가하는 경우 형광발현되는 것을 알 수 있다.

[0096] **실시예 7: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 인쇄**

[0097] 실시예 3에서 제조한 잉크 수용액을 사용한 것을 제외하고 실시예 5와 동일하게 수행하여 이미지(영문자 OH)를 인쇄하였고, 이를 도 4에 나타내었다. 도 4의 (가)에 나타난 바와 같이 상기 인쇄된 이미지는 선명도와 청색의 강도가 우수한 것을 알 수 있었고, 열을 가하는 경우 청색에서 붉은색으로 변하는 것을 알 수 있고, 도 4의 (나)에 나타난 바와 같이 상기 인쇄된 이미지는 형광램프 하에서 열을 가하는 경우 형광발현되는 것을 알 수 있다.

[0098] **실시예 8: 다이아세틸렌 단량체 함유 잉크 수용액의 가역적 특성 확인**

[0099] 실시예 4에서 제조한 잉크용 수용액을 사용하여 실시예 5와 동일하게 수행하여 도 5에 나타난 바와 같은 엠블렘을 인쇄하였다. 상기 인쇄된 이미지를 육안으로 관찰한 결과 이미지의 선명도와 청색의 강도가 우수한 것을 알 수 있었다. 도 5에 나타난 바와 같이 인쇄 후 노광처리하는 경우 폴리다이아세틸렌 공액고분자의 중합으로 발현된 청색의 이미지를 육안으로 관찰할 수 있고, 상기 인쇄된 이미지에 열을 가하는 경우 청색에서 붉은색으로 변하는 것을 알 수 있으며, 다시 열 자극을 제거하는 경우 붉은색에서 청색으로 변하는 것을 알 수 있다. 이러한 가역적 특성은 반복적으로 확인할 수 있다.

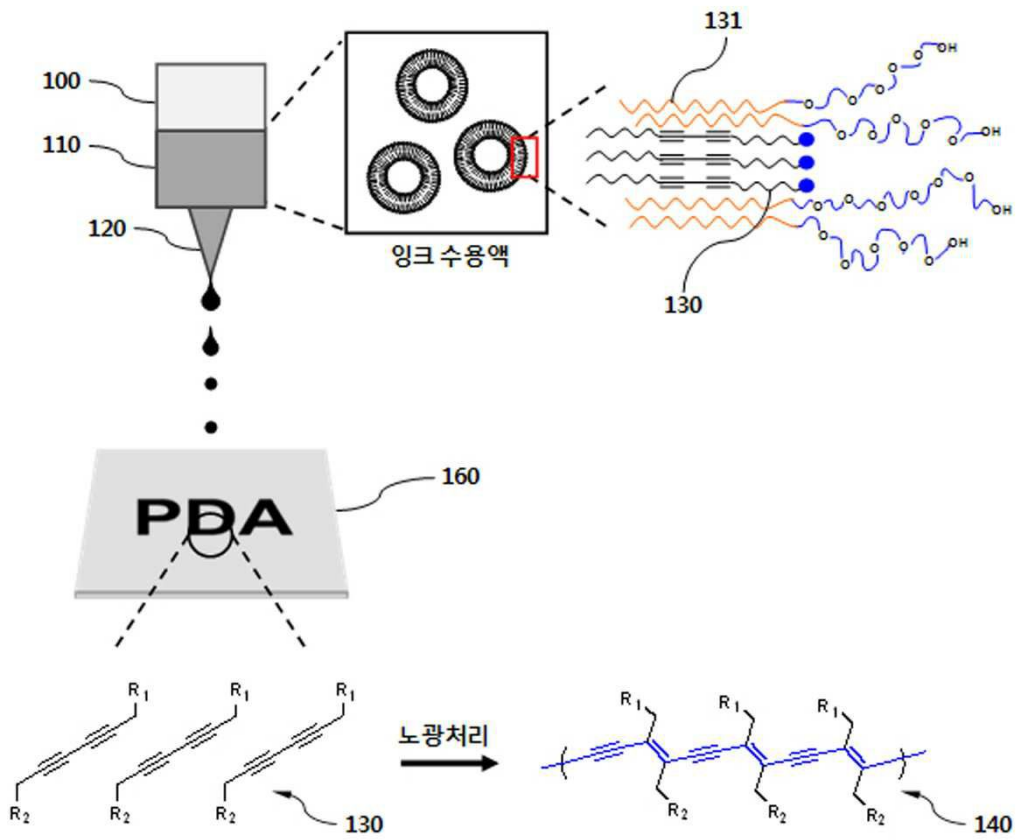
부호의 설명

[0100] * 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

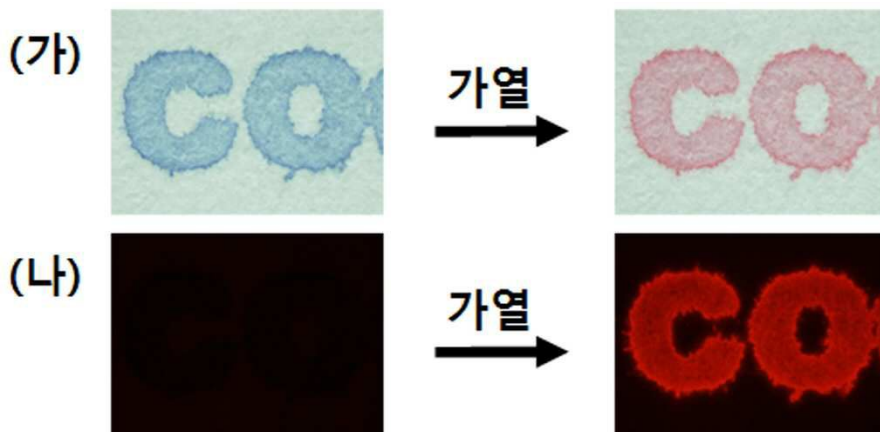
- | | |
|------------|---------------------|
| 100: 카트리지 | 110: 잉크 수용액 |
| 120: 노즐 | 130: 다이아세틸렌 단량체 |
| 131: 계면활성제 | 140: 폴리다이아세틸렌 공액고분자 |
| 160: 기재 | |

도면

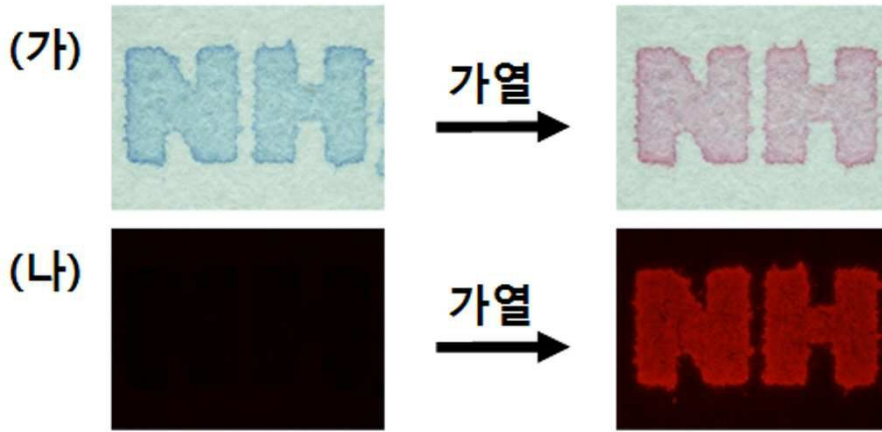
도면1



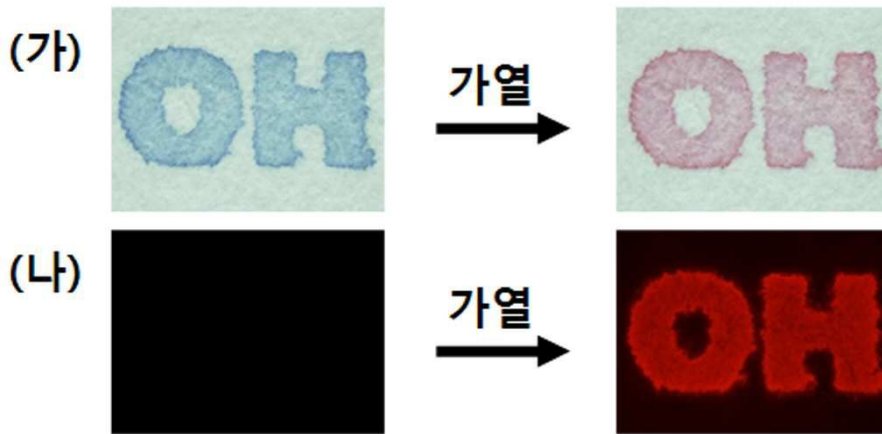
도면2



도면3



도면4



도면5

