(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09D 11/16

(11) 공개번호 특2002-0006818
(43) 공개일자 2002년01월26일

(21) 출원번호 10-2000-0040261
(22) 출원일자 2000년07월13일

(71) 출원인 주식회사 아르테크플러스
임기혁
경기도 안산시 목내동405 반월공단 7블럭 9로드

(72) 발명자 양시영
경기도시흥시정왕동1942-2동보아파트202-204

(74) 대리인 박희섭

심사청구 : 있음

(54) 함수 소거성 기록재

요약

본 발명은 착색제와 인체에 무해한 수용성 현색제를 수지, 계면활성제 및 친수성 용제를 이용한 용제형 기록재의 조성물로서, 착색제는 전자 공여성 무색 로이코 염료 이며 이를 발색 시키기 위한 전자 수용성의 현색제를 사용하였으며, 또한 물에 대한 흡수성 및 분해속도의 증가를 위하여 비이온성 계면 활성제를 사용하며, 착색 색소의 농도 증가, 고착 안정성 그리고 필기감 개선을 위하여 소량의 폴리머를 첨가하여, 물에 의한 신속한 소색 효과를 구현할 수 있으며, 경시변화에 따른 화상의 안정성과 소색 효과의 경시변화가 거의 없는 소거성 기록재에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 소거성 기록재에 관한 것으로, 보다 상세하게로는 물에 의한 신속한 소색 효과를 구현할 수 있으며, 인체에 무해한 수용성 현색제를 사용한 함수 소거성 기록재료에 관한 것이다.

종래의 기록재는 기록시 또는 소거시 오염이 발생할 수 있는데, 이는 기존의 염료 또는 안료를 사용하기 때문에 발생되는 것으로 피할 수 없는 현상이다.

유성 마킹펜의 경우는 안료 입자를 용제에 분산시키고 고착성 수지를 첨가함으로써 필기 후 용제가 휘발되면 안료 입자와 수지의 고착으로 인하여 기록문자의 화상 안전성을 유지하게 된다. 그러나 이러한 기록물을 제거하고자 할 경우 용제를 이용하여 소거하거나, 물리적인 방법으로 지울 수 밖에는 없다. 이 경우 필연적으로 발생하는 것이 주변 환경의 오염이 수반되거나, 기록 매질의 표면 손상을 동반 하게 된다.

수성 마킹용 잉크의 경우는 기록의 소거는 물을 사용 함으로서 가능하므로 비교적 용이하나, 역시 소거 작업시 발생하는 주변 기록 매체의 오염이 불가피하다.

또한 보드용 마킹펜의 경우는 보드에 필기 후 제거는 비교적 용이하나, 소거시 발생되는 색소 입자의 날림 현상 등이 문제가 될 뿐만 아니라, 기록 매질이 화이트 보드(white board)등과 같은 매질이 아닌 종이, 섬유 등과 같이 흡수성이 있는 매질에 필기할 경우 이러한 기록 흔적의 제거가 불가능하다.

그러나 본 발명에 사용되는 착색제는 평상시에는 무색이나 현색제의 작용에 의해서만 발색되는 락톤링(Lactone Ring)를 가지는 로이코(Leuco) 염료를 사용한다. 이러한 로이코 염료는 락톤링의 개폐에 의해 발색 또는 소색 된다. 평상시 기록상태에서는 락톤링이 수용성 현색제에 의해서 열려 있으나, 물과 접촉함으로서 수용성 현색제는 물에 용해되어 기능을 상실하고 락톤링은 다시 닫혀 소색하게 되는 원리를 응용한 것이다. 이 과정에서 필기 안정성과 필기감 향상을 위한 수용성 수지가 첨가되며, 물에 의한 반응속도의 증진을 위하여 계면 활성제를 함께 사용한다. 이와 같이 발색 후 물에 의해 소색된 로이코 염료는 다시 복원되지 않는 성질을 가진다.

이와 유사한 기술을 이용한 선행기술 중 미국특허 제 5,417,748호에서는 이와 같은 로이코 염료와 현색제로 비스페놀 에이 또는 살리실산 아연(zinc salicylate)을 사용하여 응용하는 기술을 선보인바 인다. 그러나 이와 같은 종래의 기술에서 밝힌 바와 같이, 사용 물질 중 비스페놀 에이(bisphenol A)의 경우, 물에 불용성이며 살리실산 아연의 경우는 물에 녹기는 하지만 용해도가 낮고, 이 두물질은 모두 인체에 유해한 화합물이다. 즉, 이와 같은 비스페놀 에이 또는 살리실산 아연을 사용하여 원하는 목적의 소색용 기록재를 제조할 경우 물에 대한 용해도가 매우 미약한 관계로 인하여 일부 로이코 염료의 경우 소색 작용이 거의 이루어지지 못하며, 인체에 악영향을 끼칠 수 있다.

다시 말하면, 본래의 목적한 바와 같이 물에 대한 소색 작용을 충분히 기대하기 위해서는 첨가된 현색제의 물에 대한 용해도나 반응성이 충분해야 원하는 목적을 이룰 수 있다. 또한 기록 후 경시변화에 따른 소색 효과 및 소색 시간이 점차로 둔감하게 되는 경향이 뚜렷한 현상을 보인다. 이러한 경향은 로이코 염료에 따라 상대적으로 다르나 일부 로이코 염료의 경우 경시변화에 따라 거의 소색 작용을 표현 할 수 없는 경우도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명에서는 상기한 바와 같은 제반 문제점을 해결하기 위한 것으로, 인체에 무해한 원료물질을 사용함으로써 환경 친화적인 소거성 기록재를 제공하고, 또한 물에 의한 소색 메카니즘이 간단하며 매우 신속한 소색 효과를 구현할 수 있으며, 경시 변화에 따른 화상의 안정성과 소색 효과의 경시변화가 거의 없는 기록재를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 착색제, 수지, 계면활성제 및 친수성 용제를 이용한 용제형 잉크의 조성물로서, 착색제는 전자 공여성 무색 로이코 염료이며 이를 발색시키기 위한 전자 수용성의 현색제를 사용한다. 또한 물에 대한 흡수성 및 분해속도의 증가를 위하여 비이온성 계면 활성제를 사용하며, 착색 색소의 농도 증가, 고착 안정성 그리고 필기감 개선을 위하여 소량의

폴리머로 구성된다. 이와 같은 방법으로 제조된 잉크는 종이, 필름, 유리, 플라스틱 등의 모든 매질에 기록 및 제거가 가능하며, 표면 부착력 및 내 마찰력 역시 매우 우수한 것을 그 특징으로 한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

무색의 착색제로서는 3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드,2'-(o-클로로아닐리노)-6'-(디부틸아미노)풀루오란, 3-(디에틸아미노)-7-(디벤질아미노)풀루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-p-부틸아닐리노-풀루오란, 2'-아닐리노-3'-클로로-6'-(디에틸아미노)풀루오란, 3'-(디에틸아미노)-7'-(3'-트리풀루로메틸페닐아미노)풀루오란, 3'클로로-6'-(시클로헥실아미노)풀루오란, 2-[(2',4',6'-트리메틸페닐)아미노]-8-(디에틸아미노)벤조[c]풀루오란,4-아미노-8-디에틸아미노-벤조[a]풀루오란, 7-아닐리노-3-(디에틸아미노)풀루오란, 3-(디에틸아미노)-7-(메틸아미노)풀루오란,2-아닐리노-6-(N-n-헥실-N-에틸아미노)풀루오란, 4-벤질아미노-8-디에틸아미노벤조[a]풀루오란, 2-아닐리노-3-메틸-6-(N-에틸-p-톨루이디노)풀루오란, 2-(옥틸아미노)-6-(디에틸아미노)풀루오란, 1-메틸-3-[비스(페닐메틸)아미노]-7-(디에틸아미노)풀루오란으로 이루어지는 그룹 A로부터 선택되는 1종 이상의 전자공여성 무색 발색제를 사용한다.

일반적으로 현색제로는 지용성과 수용성이 있으나, 본 발명에서는 용제와 물에 동시에 용해가 가능한 현색제를 사용한다. 이러한 수용성 현색제의 물성은 상온에서 고체로 존재하나 물에 녹아 액성을 산성화 할 수 있는 유기 및 무기 화합물을 포함한다. 예로서 인체에 무해한 종류의 수용성 산인 구연산, 몰식자산, 호박산, 젖산, 주석산, 길초산(Valeric acid), DL-사과산 및 글루콘산로 이루어지는 그룹 B로부터 선택되는 1종이상의 것을 사용한다.

또한 필기 후 공기중의 산화에 의한 소색 방지를 목적으로 산화방지제를 사용한다. 산화방지제는 시중에서 일반적으로 통용되는 제품을 사용하여도 무방하다. 바람직한 예로는 DH-37, DH-43, AO-30(일본 ADEKA사 제품), 슈미라이저MDP, MDP-S, BBM, ANTIGENE W(일본 주우화학), 이르가녹스(IRGANOX) 1010(시바가이기사 제품), 요시녹스 22460G(가와구치 화학) 등의 제품을 들 수 있다.

특히 흡수성이 없는 화이트 보드 등에 필기 후 마찰 등에 의한 화상 안정성을 향상시키기 위해서는 메틸 셀룰로즈, 카르복실 메틸 셀룰로즈, 하이드록시 프로필셀룰로즈(HPC), 에틸셀룰로즈, 폴리비닐알콜 등과 같은 바인더를 첨가하게 되면 마찰에 의한 화상 안정성을 향상시킬 수 있다. 이와 같이 처방된 소거성 기록재는 필기 후 표면에 얇은 고분자 피막을 형성함으로서 기록문자 및 형상의 안정성을 향상시킬 수 있다.

이 경우 장기간 건조 후 표면 피막에 의한 내수성이 지나치게 향상됨으로 인한 소거성의 성능저하를 방지하기 위하여 HLB 값이 8~16의 범위를 가지는 비이온성 계면활성제를 첨가하게 되면 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 만약 HLB 값이 8미만인 경우는 수용성이 떨어지고, HLB 값이 16이상인 경우는 수용성이 너무 향상되어 소량의 수분에 의해서도 녹아내려 화상 안정성이 떨어진다.

본 발명에 사용될 수 있는 비이온성 계면활성제로는 트리톤 B-1956(롬엔하스 사), 트리톤 K-60(롬엔하스 사), 트리톤N-101 (롬엔하스 사), 노부코 (Nopco)2031(산노부코 사), 에르카린(Erkalin) (어드밴스 솔벤트 & 케미칼 코포레이션), 에멀져CF(알칸사스 사), 사피놀 400 시리즈(에어프로덕트 사),사피놀 GA(에서프로덕트 사)로부터 선택되는 계면활성제를 들 수 있다.

본 발명의 실시예는 아래와 같다.

< 제조실시예1-5>

착색제인 3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 3.0 g과 아래의 표1과 같이 현색제를 사용하고 이소프로필 알콜 25.0 ㎖와 아세톤 55.8 ㎖에 용해시켰다. 이와 같이 용해된 조성액을 약 24시간 방치시킨 후 불용분

의 입자를 여과하였다. 이와 같이 여과된 액에 산화방지제(AO-30 일본 ADEKA사 제품) 0.5g, 비이온성 계면활성제 0.2g (비이온 계면활성제는 사피놀 400을 사용하였음) 그리고 화상 안정성을 위해 하이드록시프로필셀룰로즈(HPC) 0.5g 을 첨가하여 용해한 후, 17℃ 이하에서 24시간 ~ 72 시간 방치하여 얻어진 액을 최종적으로 0.2㎛ 크기의 마이크로 필터를 이용하여 여과하여 기록재를 얻었다.

< 표1>

[표 1]

	제조실시예 1	제조실시예 2	제조실시예 3	제조실시예 4	제조실시예 5
구연산	14.5g				
몰식자산		7.5g			
젖산			15.0g		
DL-사과산				10.0g	
갈릭산					6.0g

< 비교제조예>

한국특허 제155010호의 실시예에 기재된 바와 같이, 3-시클로헥실메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란5중량부, 6-디에틸아미노-벤조[α]-플루오란 2.5중량부, 크리스탈 바이올렛 락톤 2.5중량부, 비스페놀A 5중량부를 프탈산디메틸 60중량부 및 에탄올 25중량부 중에서 혼합하고 교반기로 약 20분간 교반함으로써, 흑색의 유색잉크제를 얻었다.

< 실시예1-5 및 비교예1>

제조실시예1-5 및 비교제조예에 의하여 얻어진 기록재를 싸인펜에 1.5 ㎖를 주입하고 펜 부분이 아래로 향하게 방치하여 약 1시간 동안 방치한 다음, 화이트보드, 신문용지, 천(면, 폴리에스테르, 나일론), PET 필름, 유리 등의 기록 대상 물질에 동시에 기록한 후, 싸인펜에 순수한 물을 약 1.5~2 ㎖ 정도 주입한 펜(소거용 펜)을 이용하여 위에서 제작한 소거성 잉크의 기록물 위를 동일압력 동일속도로 필기하여 소색 효과 및 소색 속도를 관찰하였다. 소색 필기는 기록 후 5분 후에 시도하였으며, 결과는 표2와 같았다.

< 표2>

[표 2]

	비교예1	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
신문용지	보통	매우 우수	매우 우수	우수	보통	매우 우수
유리	매우 우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수	우수
화이트 보드	우수	우수	매우 우수	매우 우수	우수	우수
PET 필름	우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수
면	보통	우수	우수	우수	보통	보통
나일론 천	보통	우수	우수	우수	보통	우수
폴리에스테르	보통	우수	우수	우수	우수	우수

< 실시예 6-10 및 비교예2>

실시예 1-5 및 비교예1과 같이 기록된 기록에 대하여 일정 시간이 경과 한 후, 소색 시험을 함으로서 경시 변화에 따른 소색 능력의 변화를 관찰하였다. 아래의 표3에 의하여 확인되는 바와 같이, 비교제조예에 의하여 얻어진 기록재에 의한 필기구에 비하여 본 발명에 의하여 제조된 기록재에 의한 필기구로 기록한 기록은 초기는 물론, 특히 시간에 경과함에 따라 소색능력의 차이가 많아 졌다.

< 표3>

[표 3]

	24시간	48시간	72시간	96시간	120시간
비교예2	우수	보통	보통	소색 안됨	소색 안됨
실시예6	매우 우수	매우 우수	우수	우수	우수
실시예7	매우 우수	매우 우수	매우 우수	우수	우수
실시예8	매우 우수	매우 우수	우수	우수	보통
실시예9	매우 우수	우수	우수	우수	보통
실시예10	매우 우수	우수	우수	우수	보통

발명의 효과

본 발명의 기록재는 가능한 인체에 무해한 원료물질을 사용 함으로써 환경 친화적인 소거성 기록재이며, 또한 물에 의한 소색 메카니즘이 간단하여 매우 신속한 소색 효과를 구현할 수 있고, 경시 변화에 따른 화상의 안정성과 소색 효과의 경시변화가 거의 없는 기록재로서 소거가 용이한 필기용구에 적용되어질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

3,3-비스(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드,2'-(o-클로로아닐리노)-6'-(디부틸아미노)풀루오란, 3-(디에틸아미노)-7-(디벤질아미노)풀루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-p-부틸아닐리노-풀루오란, 2'-아닐리노-3'-클로로-6'-(디에틸아미노)풀루오란, 3'-(디에틸아미노)-7'-(3'-트리풀루로메틸페닐아미노)풀루오란,3'클로로-6'-(시클로헥실아미노)풀루오란, 2-[(2',4',6'-트리메틸페닐)아미노]-8-(디에틸아미노)벤조[c]풀루오란, 4-아미노-8-디에틸아미노-벤조[a]풀루오란, 7-아닐리노-3-(디에틸아미노)풀루오란, 3-(디에틸아미노)-7-(메틸아미노)풀루오란,

2-아닐리노-6-(N-n-헥실-N-에틸아미노)풀루오란,4-벤질아미노-8-디에틸아미노벤조[a]풀루오란,2-아닐리노-3-메틸-6-(N-에틸-p-톨루이디노)풀루오란, 2-(옥틸아미노)-6-(디에틸아미노)풀루오란,1-메틸-3-[비스(페닐메틸)아미노]-7-(디에틸아미노)풀루오란으로 이루어지는 그룹 A로부터 선택되는 1종 이상의 전자 공여성 착색제와 인체에 무해한 구연산, 몰식자산, 호박산, 젖산, 주석산, 길초산(Valeric acid), DL-사과산 및 글루콘산으로 이루어지는 그룹 B로부터 선택되는 전자 수용성 현색제를 유기용제에 녹이고, 바인더, 계면활성제, 및 산화방지제를 첨가한 함수 소거성 기록재.