

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C09D 11/16(45) 공고일자 1989년03월17일
(11) 공고번호 89-000423

(21) 출원번호	특 1982-0004992	(65) 공개번호	특 1984-0002433
(22) 출원일자	1982년11월05일	(43) 공개일자	1984년07월02일

(30) 우선권주장

179499/81 1981년11월07일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시끼가이샤 사꾸라크레파스 니시무라 사다가즈

일본국 오오사끼시 히가시나리꾸 나까미찌 1쵸메 10방 17고다이니찌세이
까고오교 가부시끼가이샤 다까하시 야스시

일본국 도오꼬도 주오꾸 니혼바시 바구로쵸 1쵸메 7방 6고

(72) 발명자

쇼지 유기또

일본국 오오사끼시 히가시나리꾸 나까미찌 1쵸메 10방 17고 가부시끼가
이사 사꾸라크레파스내

(74) 대리인

이준구, 백락신

심사관 : 김능규 (책자공보 제1517호)**(54) 필기용 수성안료 잉크조성물****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

필기용 수성안료 잉크조성물

[발명의 상세한 설명]

착색제로서 안료가 사용된 필기용 수성 잉크조성물에 관한 것이다.

지금까지에는, 염료 타입의 잉크가 펠트펜, 싸인펜, 볼펜 또는 브러시를 위한 잉크로서 널리 사용되어 왔다. 염료형 잉크는 광견뢰도 및 내수성면에서 열등하다. 최근에는, 여러가지 안료형의 필기용 수성잉크가 제안되었다. 그러나, 안료는 잉크매질에 불용성이며, 안료 입자의 안정한 미세분산액을 얻는 것이 어렵다. 또한, 이와 같은 잉크를 실제로 사용하기 위하여 볼펜에 채울 경우 만약 실수로 볼펜의 뚜껑을 닫지 않는다면, 볼펜의 끝으로부터 용매가 증발하여 수지가 침전 되거나 또는 안료가 응집하게 되고 따라서 잉크가 깨끗하게 나오지 않거나 또는 필기가 불가능하게 된다. 이와 같은 결점을 극복하기 위하여, 안료용 분산제로서 폴리비닐알코올 또는 기타 수용성 중합체의 사용이 제안되어 왔다. 이와 같은 시도는 어느정도까지는 유효함이 밝혀졌으나, 필기된 문자의 내수성 등이 상실됨으로 해서 물과의 접촉시 잉크가 번지므로 필기된 문자가 희미해지는 경향이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 종래의 잉크조성물의 상술한 결점을 극복하여 보관하는 동안 또는 펜에 실제로 사용하는 동안 안료 분산 안정성이 우수하여 심지어 실수로 펜의 뚜껑을 닫지 않았을 경우에 필기하는데 어려움이 없으며 쓰여진 필기가 충분한 내수성을 갖는 수성안료 잉크조성물을 제공하는 것이다.

광범위한 연구를 행한 결과, 본 발명자는 수성안료 잉크를 위한 분산제로서 어떤 특정한 수용성 수지를 사용하여 안료의 분산 안정성을 향상 시킬 수 있으며 건조방지제로서 특정한 수용성 화합물을 사용하여 용매의 증발을 방지함으로써 종래의 조성물에 있어서의 난제들이 충분히 제거된 수성안료 잉크조성물이 수득될 수 있음을 발견하였다.

즉, 본 발명은 안료, 분산제, 건조방지제 및 수성 매질로 이루어진 필기용 수성안료 잉크조성물을 제공하는데, 상기의 분산제는 50몰%이상의 소수성의 부가-중합 가능모노머 및 50몰%이하의 아크릴산 또는 메타크릴산으로 이루어진 공중합체의 수용성 아민염 또는 암모늄염이며, 상기 건조방지제는 우레아, 티오우레아, 에틸렌우레아 또는 그들의 유도체이다.

본 발명은 하기의 구체적인 예를 참고로하여 상세히 설명될 것이다.

본 발명에서 사용될 안료는 종래의 유기 또는 무기안료이다. 어떤 안료이건 별문제없이 본 발명에서 사용될 수 있다. 바람직한 안료에는 카본블랙, 퀴나크리돈안료, 프탈로시아닌안료, 아조안료, 안트라퀴논안료, 디옥사진안료, 인디고안료, 페틸렌안료, 페리논 안료, 이소인돌레논안료, 산화티타늄, 황화카드뮴안료 및 산화철이 속한다. 안료는 보통 전체 잉크조성물을 기준으로 하여 약 3~30중량%

의 양으로 사용된다.

본 발명의 분산제는 수용성 모노머로서 아크릴산 또는 메타크릴산의 수용성 아민염 또는 암모늄염으로 이루어진 공중합체이다. 수용성 모노머의 양은 사용된 전체 모노머의 양을 기준으로 할 때 50몰% 이하, 바람직하게는 5~40몰%이다. 수용성 모노머의 양이 50몰%를 초과하면, 여러가지형의 필기수단(메인 페이퍼)위에 필기한 경우 필기의 내수성이 적당하지 않다. 한편, 양이 5몰%이하이면 분산제로서 적당한 효능이 얻어질 수 없다. 상술한 수용성 모노머와 공중합되는 소수성 부가-중합가능 모노머는, 바람직하게 아크릴산 또는 메타크릴산의 각종 에스테르류, 스티렌 또는 스티렌유도체 및 기타 소수성 부가-중합가능 모노머일수 있다. 모노머류의 공중합은 통상의 방법으로 행해질 수 있으며 이 방법에 의하여 소기의 생성물이 쉽게 수득될 수 있다. 수성 매직에서 용해될 수 있는 암모늄염 또는 아민염 형태의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 분산제는 안료 100중량부당 5~300중량부, 바람직하게는 약 10~100중량부의 양으로 사용된다.

본 발명의 건조방지제는 우레아, 우레아와 각종 무기물질의 부가 생성물, 티오우레아, 에틸렌우레아 또는 그들의 유도체이다. 이와 같은 건조방지제는 전체 잉크조성물을 기준으로 0.5~50중량%의 양으로 사용된다. 약 2.5~40중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적은 건조방지제를 상술한 특정 분산제와 배합하여 사용함으로써 달성을 수 있다.

본 발명에서 사용될 수성 매질은 주로 물로 이루어지며, 전체 잉크조성물의 양을 기준으로 15~75중량%, 바람직하게는 40~60중량%의 양으로 사용된다. 수성매질은 100중량부의 물과 글리세린, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 또는 크로필렌글리콜 같은 고비점 수용성 유기용매 2~50중량부로 이루어지는 것이 바람직하다. 이를 유기용매는 종래의 잉크조성물에서 건조방지제로서 사용된다. 그러나, 본 발명의 목적은 이를 유기용매를 단독으로 사용하여 달성을 수 있다.

본 발명에 따른 필기용 잉크조성물의 필수 성분은 상술한 4가지 성분이다. 그러나, 종래의 잉크조성물에서 흔히 사용되는 각종 방부제, 계면활성제 등과 같은 기타 첨가제가 본 발명의 목적에 역효과를 주지 않는 범위내에서 임의로 사용될 수 있다.

그러므로, 본 발명에 따른 필기용 수성안료 잉크조성물은 상술한 비율의 상술한 성분들로 이루어진다. 이의 제조를 위해서는 여러가지 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 대표적인 방법은 볼밀, 균질기, 모래분쇄기, 속도 라인밀 또는 휠밀 같은 종래의 분산장치에 의하여 상술한 성분들을 용해 및 분산시키는 것이다.

특정 분산제의 효력에 의하여, 본 발명의 수성안료 잉크조성물은 보관하는동안 또는 펜에 사용하는 동안 적당한 안료 분산안정성을 제공하며, 안료입자가 침전 또는 응집하지 않고 장기간 동안 안정성을 유지한다. 그러므로, 안료가 응집하여 펠트펜과 같은 펜의 끝을 막은 것과 같은 일은 없을 것 같다. 또한, 특정 건조방지제의 효력에 의하여, 실수로 펜의 뚜껑을 닫지 않은때 조차도 수성 매질의 증발을 방지하여 필기가 불명료하거나 또는 필기가 불가능한 경향 따위를 극소화 시킬 수 있다. 필기가 불가능하게된 경우에 조차도, 펜의 뚜껑을 다시 덮자마자 그의 필기능력이 재생된다. 이 현상의 메카니즘은 명백히 이해되지 않는다. 그러나, 분산제 및 안료의 소수성 부분뿐 아니라 분산제 및 수성 매질의 친수성 부분이 친화성에 의하여 서로 끌어 당겨 결합함으로써 안료입자의 응집을 방지하며, 수소결합이 아민염기 또는 암모늄염기의 질소원자와 연결된 수소원자, 우레아 또는 티오우레아 등의 질소원자에 결합된 수소원자 및 수성 매질의 히드록실기의 수소원자 사이에서 형성됨으로써 수성 매질의 증발이 방지된다. 또한, 펜의 끝에서의 매질이 증발에 의하여 감소될 경우, 펜의 내부의 잉크중의 매질은 상술한 수소결합의 작용에 의하여 움츠러들어(withdrawn) 펜의 끝은 필기능력을 다시 얻게된다.

본 발명의 잉크조성물로 써여진 글자 등은 적당한 내수성을 갖는다. 이것은, 아마 분산제로서 사용된 특정 공중합체가 종이의 산성에 의하여 중화되거나 또는 염이 유리카르복실산 상태로 전환됨으로써 암모니아를 방출하게 되어, 심지어 우레아 등이 존재하는 경우에도 물과 접촉할 때 불용성이 되는 사실 때문인 것으로 추측된다.

본 발명은 하기의 실시예를 참고로하여 더 상세히 설명될 것이며, 달리 지정하지 않는한 "부" 및 "%"는 "중량부" 및 "중량%"를 의미한다.

[실시예 1]

스티렌-부틸아크릴레이트-메타크릴산(물비 30:40:30)공중합체의 아민염10부, 에틸렌글리콜20부, 물40부, 카본블랙16부 및 우레아14부를 볼밀 중에서 30분간 분산 처리시킨다. 이어서, 20부의 에틸렌글리콜 및 40부의 물을 더 가하고 혼합물을 20분간 더 분산 처리한다. 조안료입자를 원심분리에 의하여 분산액으로부터 제거하며, 9.0%의 안료를 함유하는 필기용 수성안료 잉크조성물이 수득된다.

[비교예 1]

우레이를 비첨가하는 것만 제외하고, 실시예1과 같은 방법으로 비교적인 수성안료 잉크조성물을 제조한다.

[실시예 2]

스티렌-메틸메타크릴레이트-히드록시 에틸메타크릴레이트-아크릴산(물비 30:30:20:20) 공중합체의 암모늄염10부, 20부의 에틸렌글리콜, 10부의 디에틸렌글리콜, 40부의 물, 15부의 구리 프탈로시아닌 블루안료 및 20부의 질산나트륨-우레아 착화합물을 볼밀 중에서 25시간동안 분산처리한다. 이어서, 10부의 에틸렌글리콜 및 40부의 물을 더 가하여 혼합물을 30분간 더 분산 처리한다. 조안료입자를 원심분리에 위하여 분산액으로부터 제거하면, 8.5%의 안료를 함유하는 필기용 수성안료 잉크조성물이 수득된다.

[비교예 2]

질산나크롬-우레아를 비첨가하는 것만 제외하고, 실시예2와 동일한 방법으로 비교적인 수성안료 잉크조성물을 제조한다.

[실시예 3]

에틸렌메타크릴레이트-부틸메타크릴레이트-히드록시 에틸메타크릴레이트-메타크릴산(몰비 25:40:20:15) 공중합체의 암모늄염 10부, 20부의 에틸렌글리콜, 5부의 디프로필렌글리콜, 40부의 물, 15부의 레드퀴나크리돈 안료 및 20부의 티오우레아를 페인트 진탕기로 2시간동안 분산 처리한다. 이어서, 20부의 에틸렌글리콜 및 40부의 물 더 가하고 이 혼합물을 10분간 더 분산 처리한다. 조안료 입자를 수득된 분산액으로부터 제거함으로써, 8.8%의 안료를 함유하는 필기용 수성안료 잉크조성을 이 수득된다.

[비교예 3]

티오우레아를 비첨가하는 것만 제외하고, 실시예3과 같은 방법으로 비교적인 필기용 수성안료 잉크조성을 수득된다.

실제적인 사용시험

실시예1~3 및 비교예1~3의 각 수성안료 잉크조성을 폴리에스테르 잉크-흡수 잉크통 및 압출-성형폴리아세탈 펜 포인트($0.58\text{mm}\varnothing$)를 갖는 플라스틱 싸인펜에 채우고, 각종 시험을 행한다. 수득된 결과는 표1과 같다.

시험A : 50° C에서의 촉진된 보관시험

싸인펜을 항온실에서 50° C로 보관하고, 펜이 필기가 불가능해질 때까지의 일수를 측정한다.

시험B : 뚜껑을 닫지 않은 펜시험

싸인펜을 항온 및 습도실에서 50%의 상대습도하 20° C에서 뚜껑을 닫지 않은채로 보관하고, 펜이 필기가 불가능해질때까지의 시간을 측정한다.

시험C : 필기능력 재생시험

펜이 필기가 불가능할때까지 72시간동안 50%의 상대습도와 20° C에서 싸인펜을 뚜껑을 닫지 않은채로 방치한다. 이어서, 펜을 뚜껑을 닫고 필기능력이 재생될때까지의 시간을 측정한다.

[표 1]

잉크조성물	시험A	시험B	시험C
실시예 1	6개월간 필기 가능	72시간동안 필기 가능	1일내에 재생됨
비교예 1	6주내에 필기불가능하게 됨	6시간내에 필기불가능하게 됨	2개월 후에도 재생되지 않음
실시예 2	4개월간 필기 가능	71시간동안 필기 가능	1일내에 재생됨
비교예 2	3주내에 필기불가능하게 됨	6시간내에 필기불가능하게 됨	1개월 후에도 재생되지 않음
실시예 3	4개월간 필기 가능	100시간동안 필기 가능	1일내에 재생됨
비교예 3	3주내에 필기불가능하게 됨	6시간내에 필기불가능하게 됨	1개월 후에도 재생되지 않음

[실시예4~7]

공중합체의 아민염을, 각각 메틸메타크릴레이트-히드록시 에틸메타크릴레이트-메타크릴산(몰비 50:20:30)의 아민염, 에틸메타크릴레이트-히드록시 에틸메타크릴레이트-아크릴산(몰비 60:20:20)의 아민염, 파라클로로 메틸스티렌-메틸메타크릴레이트-아크릴산(몰비 40:40:20)의 아민염 및 메틸메타크릴레이트-아크릴산-메타크릴산(몰비 80:10:10)의 아민염으로 치환시키는 것만 제외하고, 실시예1과 같은 방법으로 필기용 수성안료 잉크조성을 제조한다. 이 잉크조성을 동일한 방법으로 시험하면 실시예1의 수성안료 잉크조성물과 동일한 성질을 가짐을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

50몰%이상의 소수성 부가-중합가능 모노머 및 50몰%이하의 아크릴산 또는 메타크릴산으로 이루어진 공중합체의 수용성 아민염 또는 암모늄염인 분산제, 우레아, 티오우레아 또는 그들의 유도체인 건조방지제, 안료 및 수성 매질로 이루어진 필기용 수성안료 잉크조성을.

청구항 2

제1항에 있어서, 약 3~30중량%의 안료를 함유함을 특징으로 하는 잉크조성을.

청구항 3

제1항에 있어서, 안료 100중량부당 약 5~300중량부의 분산제를 함유함을 특징으로 하는 잉크조성을.

청구항 4

제1항에 있어서, 안료 100중량부당 약 10~100중량부의 분산제를 함유함을 특징으로 하는 잉크조성

를.

청구항 5

제1항에 있어서, 약 0.5~50중량%의 건조방지제를 함유함을 특징으로 하는 잉크조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 약 2.5~40중량%의 건조방지제를 함유함을 특징으로 하는 잉크조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 15~75중량%의 수성 매질을 함유함을 특징으로 하는 잉크조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 40~60중량%의 수성매질을 함유함을 특징으로 하는 잉크조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 소수성 부가-공중합가능 모노머가 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르, 스티렌 또는 스티렌유도체임을 특징으로 하는 잉크조성물.

청구항 10

제1, 7또는 8항중 어느 한항에 있어서, 수성 매질이 100중량부의 물 및 약 2~50중량부의 고비점 수용성 유기용매로 이루어짐을 특징으로 하는 잉크조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 공중합체가 60~95몰%의 소수성 부가중합 가능 모노머 및 5~40몰%의 아크릴산 또는 메타크릴산으로 이루어짐을 특징으로 하는 잉크조성물.