



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월05일
 (11) 등록번호 10-1133555
 (24) 등록일자 2012년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 13/02 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0092770
 (22) 출원일자 2009년09월30일
 심사청구일자 2009년09월30일
 (65) 공개번호 10-2010-0039226
 (43) 공개일자 2010년04월15일
 (30) 우선권주장
 61/195,323 2008년10월06일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP01197503 A2*
 KR100155355 B1*
 EP1197503 A2*
 US5273824 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
룸 앤드 하이스 컴패니
 미국 펜실베니아 19106-2399 필라델피아 인디펜던스 몰 웨스트 100
 (72) 발명자
무카말라 래비
 미국 펜실베니아주 19446 랜스테일 스코비 드라이브 1228
청 차오-젠
 미국 펜실베니아주 19454 노쓰 웨일즈 턴버리 레인 1220
 (74) 대리인
최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **복합 입자**

(57) 요약

본 발명은 코어 및 셸을 포함하는, 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로ンの 제1 중합체 입자 (코어는 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하고, 셸 중합체는 50°C를 초과하는 계산된 유리 전이 온도 ("Tg")를 가짐); 및 제1 중합체 입자의 표면에 배치된 제2 중합체 입자 (제2 중합체 입자는 20°C 초과의 최소 필름-형성 온도를 가짐)를 포함하고, 여기에서, 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50이고; 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40인 복합 입자를 제공한다. 특정 구체예에서, 복합 입자는 복합 입자의 표면에 배치된 직경 10 nm 내지 5 마이크로ンの 안료 입자를 추가로 포함하고, 여기에서, 안료 입자의 중량 대 복합 입자의 중량 비는 0.1 내지 10이다. 또한 복합 입자 형성 방법, 복합 입자를 포함하는 감열성 기록 물질 및 감열성 기록 물질을 제공하는 방법이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하는 코어 및 50℃ 초과인 계산된 유리 전이 온도 ("Tg")를 갖는 셀 중합체인 셀을 포함하는, 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로미터의 제1 중합체 입자; 및

상기 제1 중합체 입자의 표면에 결합된, 20℃ 초과인 최소 필름-형성 온도를 갖는 제2 중합체 입자를 포함하며,

상기 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비가 1 내지 50이고;

상기 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비가 0.1 내지 40인 복합 입자.

청구항 2

제 1항에 있어서, 수성 매질에 분산된 제1 중합체 입자가 수성 매질에 분산된 제2 중합체 입자와 반대 전하를 지니는 것을 특징으로 하는 복합 입자.

청구항 3

제 1항에 있어서, 복합 입자의 표면에 배치된 직경 10 nm 내지 5 마이크로미터의 안료 입자를 추가로 포함하고, 안료 입자의 중량 대 복합 입자의 중량 비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 복합 입자.

청구항 4

(a) 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하는 코어 및 50℃ 초과인 계산된 Tg를 갖는 셀 중합체인 셀을 포함하며, 제1 전하를 지니는 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로미터의 제1 중합체 입자를 포함하는 제1 수성 분산물을 형성하고;

(b) 20℃ 초과인 최소 필름-형성 온도를 갖고, 제1 중합체 입자와 반대 전하를 갖는 제2 중합체 입자를 포함하는 제2 수성 분산물을 형성하며;

(c) 상기 제1 수성 분산물 및 제2 수성 분산물을 혼합하는 단계를 포함하고,

상기 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50이고;

상기 제1 중합체 입자의 표면에 상기 제2 중합체 입자가 결합되며;

상기 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40인 복합 입자의 형성 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

(d) 혼합물을 혼합물의 복합 입자와 반대 전하를 지니는, 직경 10 nm 내지 5 마이크로미터의 안료 입자의 수성 분산물과 접촉시키는 것을 추가로 포함하며,

상기 안료 입자의 중량 대 복합 입자의 중량 비는 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 3항의 보이드화된 복합 입자를 포함하는 제1 층을 위에 갖는 지지체 및 제1 층상에 배치된 제2 감열성 기록 층을 포함하는 감열성 기록 물질.

청구항 7

제 1항 또는 제 3항의 보이드화된 복합 입자를 포함하는 조성물을 형성하고;

상기 조성물의 제1 층을 지지체상에 적용하며;

제2 감열성 기록 층을 상기 제1 층상에 적용하는 것을 포함하는,

감열성 기록 물질의 제공 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 건조시 보이드 (void)를 포함하는 복합 입자에 관한 것이고, 이 입자는 건조 조성물에서 절연 특성 및 불투명도의 레벨을 제공하는데 적합하다. 더욱 특히, 본 발명은 코어 및 셸을 포함하는, 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로ンの 제1 중합체 입자 (코어는 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하고, 셸 중합체는 50℃를 초과하는 계산된 유리 전이 온도 ("Tg")를 가짐); 및 제1 중합체 입자의 표면에 배치된 제2 중합체 입자 (제2 중합체 입자는 20℃ 초과와 최소 필름-형성 온도를 가짐)를 포함하고, 여기에서, 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50이고; 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40인 복합 입자에 관한 것이다. 임의로, 복합 입자는 복합 입자의 표면에 배치된 직경 10 nm 내지 5 마이크로ンの 안료 입자를 추가로 포함할 수 있고, 여기에서, 안료 입자의 중량 대 복합 입자의 중량 비는 0.1 내지 10이다. 또한, 본 발명은 복합 입자 형성 방법, 복합 입자를 포함하는 감열성 기록 물질 및 감열성 물질 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 특허공개 WO 2008006474호는 적절한 접착제, 예를 들어, 디카복실산 및 디아민으로부터 유도된 용액 공중합체를 매개로 하여 유기 중공구 (hollow sphere) 안료의 표면에 부착된 나노스케일 안료 입자를 가진 복합 안료 형태의 중공구 안료를 포함하는 감열 기록 물질을 개시하였다. 그러나, 이들 코팅의 효능 개선이 여전히 모색되고 있다. 특히, 이들 안료의 사용에 있어서, 감열성 기록 프로세스에서 감열성 코팅에 사용되는 왁스가 프린트 헤드 (print head)로 최소한으로 이동하도록 이들 안료를 포함하는 절연 코팅의 왁스 흡수 개선을 이루는 것이 바람직하다. 본 발명에 이르러서, 본 발명의 복합 입자가 이러한 성능을 갖는 절연층을 제공하는 것으로 확인되었다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0003] 감열 기록 물질의 코팅 효능을 개선하고자 한다.

과제 해결수단

[0004] 본 발명의 제1 측면에서, 코어 및 셸을 포함하는, 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로ンの 제1 중합체 입자 (상기 코어는 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하고, 셸 중합체는 50℃를 초과하는 계산된 유리 전이 온도 ("Tg")를 가짐); 및 제1 중합체 입자의 표면에 배치된 제2 중합체 입자 (상기 제2 중합체 입자는 20℃ 초과와 최소 필름-형성 온도를 가짐)를 포함하고, 여기에서, 상기 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50이고; 상기 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40인 복합 입자가 제공된다.

[0005] 본 발명의 제2 측면에서, (a) 코어 및 셸을 포함하는, 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로ンの 제1 중합체 입자를 포함하는 제1 수성 분산물을 형성하고 (상기 제1 중합체 입자는 제1 전하를 가지며, 상기 코어는 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하고, 상기 셸 중합체는 50℃를 초과하는 계산된 유리 전이 온도 "Tg"를 가짐); (b) 제2 중합체 입자를 포함하는 제2 수성 분산물을 형성하며 (상기 제2 중합체 입자는 제1 중합체 입자와 반대 전하를 가지며, 20℃ 초과와 최소 필름-형성 온도를 가짐); (c) 상기 제1 수성 분산물 및 제2 수성 분산물을 혼합하는 단계를 포함하는 복합 입자의 형성 방법이 제공되고, 여기에서, 상기 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50이고; 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40이다.

[0006] 본 발명의 제3 측면에서, 상술된 바와 같은 보이드화된 복합 입자 (composite voided particle)를 포함하는 제1 층을 위에 갖는 지지체를 포함하고, 상기 제1 층상에 감열성 기록 층이 배치된 감열성 기록 물질이 제공된다.

[0007] 본 발명의 제4 측면에서, 상술된 바와 같이 보이드화된 복합 입자를 포함하는 조성물을 형성하고; 상기 조성물의 제1 층을 지지체상에 적용하고; 제1 층상에 감열성 기록 층을 적용하는 것을 포함하는, 감열성 기록 물질을

제공하는 방법이 제공된다.

효 과

[0008] 본 발명에 따라 감열성 기록 물질의 코팅 효능을 개선할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은 코어 및 셸을 포함하는, 직경 100 nm 내지 3.5 마이크로미터의 제1 중합체 입자 (코어는 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하고, 셸 중합체는 50°C를 초과하는 계산된 유리 전이 온도 "Tg"를 가짐)를 포함하는 복합 입자에 관한 것이다. 예를 들면, 코어 중합체를 입자를 제한적으로 후속 붕괴시키는 산, 염기 또는 비이온성 유기 체제로 팽창시키는 것 등에 의해 코어 중합체를 완전 또는 부분적 가수분해 및 분해시켜 보이드가 발생하는 건조시 하나 이상의 보이드를 포함하는 중합체 입자가 개시된다. 바람직한 구체예에서, 제1 입자는 수성 다단계 유체 중합에 이어서 염기로의 팽창에 의해 형성된다. 이러한 다단계 프로세스는 미국 특허 제 4,427,836; 4,468,498; 4,469,825; 4,594,363; 4,677,003; 4,910,229; 4,920,160; 4,970,241; 5,157,084; 5,494,971; 5,510,422; 6,139,961; 6,632,531 및 6,896,905호; 및 유럽 특허 출원 EP 267,726A, EP 331,421A 및 EP 915,108A호에서 개시되었다.

[0010] 본 발명의 바람직한 다단계 제1 중합체 입자의 단계는 코어 단계 중합체 및 셸 단계 중합체를 포함한다. 코어 및 셸은 각각 독립적으로 복수 단계를 포함할 수 있다. 하나 이상의 중간 단계가 있을 수도 있다. 중간 단계 중합체는 존재할 경우에 코어를 부분적으로 또는 완전히 캡슐화하고, 그 자체는 제1 셸에 의해 부분적으로 또는 완전히 캡슐화된다. 본원에서 "타이코트 (tiecoat)"로 언급되는 중간 단계는 코어의 존재하에서 유체 중합을 수행하여 제조될 수 있다. 셸 중합체는 코어 중합체 및 경우에 따라, 타이코트 중합체를 부분적으로 또는 완전히 캡슐화한다.

[0011] 바람직한 다단계 중합체의 코어는 중합 단위로 코어의 중량에 대해 5 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량% 및 더욱 바람직하게는 30 중량% 내지 50 중량%의 적어도 하나의 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체 및 코어 단계 중합체의 중량에 대해 0 내지 95 중량%의 적어도 하나의 비이온성 모노에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 유체 중합체이다. 코어 중합체의 총 중량에 대해 적어도 5 중량%의 적어도 하나의 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체를 함유하는 코어는 일반적으로 적절한 정도의 팽창을 야기할 것이다. 코어 중합체는 단일 단계 또는 다단계 중합 단계로 제조될 수 있거나, 순차적인 복수의 단계로 제조될 수 있다. 이 프로세스는 또한, "친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체"의 관점에서, 미국 특허 제 4,880,842호에 기술된 바와 같이 친수성 코어 중합체에서 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체에 대한 대체로써 소수성 셸 중합체의 중합 전, 도중 또는 후에 코어 중합체에 흡수되는 적어도 하나의 카복실산기를 함유하는 비중합성 화합물의 사용을 계획하고, 포함한다. 또한, 본 발명은 "친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체"의 관점에서, 미국 특허 제 5,157,084호에 기술된 바와 같이 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체를 함유하지 않으나, 가수분해시 친수성 코어 중합체로 팽창할 수 있는 잠재적인 친수성 코어 중합체의 사용을 계획하고, 포함한다.

[0012] 코어 중합체를 제조하는데 유용한 적절한 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체는 산-작용기 함유 모노에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴옥시프로피온산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 이타콘산, 아코니트산, 말레산 또는 무수물, 푸마르산, 크로톤산, 모노메틸 말레에이트, 모노메틸 푸마에이트, 모노메틸 이타코네이트 등을 포함하는 적어도 하나의 카복실산기를 함유하는 단량체를 포함한다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다. 적어도 하나의 카복실산기를 함유하는 적절한 비중합성 화합물은 C₆-C₁₂ 지방족 또는 방향족 모노카복실산 및 디카복실산, 예를 들면, 벤조산, m-톨루엔산, p-클로로벤조산, o-아세트옥시벤조산, 아젤라인산, 세바신산, 옥탄산, 사이클로헥산카복실산, 라우린산 및 모노부틸 프탈레이트 등을 포함한다. 친수성 코어 중합체를 만드는데 적합한 비이온성 모노에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, .알파.-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴산의 (C₁-C₂₀) 알킬 또는 (C₃-C₂₀) 알케닐 에스테르, 예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 올레일(메트)아크릴레이트, 팔미틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등을 포함한다.

[0013] 단일 단계 프로세스에 의해서 얻어지든지, 또는 다수의 단계를 포함하는 프로세스에 의해 얻어지든지 간에, 코

어는 비평창 상태에서 직경 50 nm 내지 1.0 마이크로, 바람직하게는 100 nm 내지 300 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 코어가 예비 형성 중합체 또는 시드 (seed) 중합체로부터 얻어지면 시드 중합체는 바람직하게는 30 nm 내지 200 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0014] 코어는 또한 임의로, 코어의 총 중량에 대해 0.1 중량% 내지 20 중량%, 택일적으로는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 다중에틸렌성 불포화 단량체를 함유할 수 있고, 사용된 양은 일반적으로 사용된 친수성 모노에틸렌성 불포화 단량체의 양에 대략 직접적으로 비례하며; 즉, 친수성 단량체의 상대량이 증가함에 따라 다중에틸렌성 불포화 단량체의 수준 증가가 허용된다. 택일적으로, 코어 중합체는 코어 중합체의 총 중량에 대해 0.1 중량% 내지 60 중량%의 부타디엔을 함유할 수 있다.

[0015] 적절한 다중에틸렌성 불포화 단량체는 2 내지 6개의 에스테르기를 함유하는 다가 알콜의 알파 베타 에틸렌성 불포화 모노카복실산 에스테르를 포함한다. 이러한 공단량체는 알킬렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 트리에틸렌 글리콜 디메틸아크릴레이트; 1,3-글리세롤 디메타크릴레이트; 1,1,1-트리메틸올 프로판 디메타크릴레이트; 1,1,1-트리메틸올 에탄 디아크릴레이트; 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트; 1,2,6-헥산 트리아크릴레이트; 소르비톨 펜타메타크릴레이트; 메틸렌 비스-아크릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 디비닐 벤젠, 비닐 메타크릴레이트, 비닐 크로토네이트, 비닐 아크릴레이트, 비닐 아세틸렌, 트리비닐 벤젠, 트리알릴 시아누레이드, 디비닐 아세틸렌, 디비닐 에탄, 디비닐 설파이드, 디비닐 에테르, 디비닐 설펜, 디알릴 시안아미드, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 디메틸 실란, 글리세롤 트리비닐 에테르, 디비닐 아디페이트: 디사이클로펜테닐(메트)아크릴레이트: 디사이클로펜테닐옥시(메트)아크릴레이트; 글리콜 모노디사이클로펜테닐 에테르의 불포화 에스테르; 알릴 메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 디알릴 말레이드, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 이타코네이트 등을 포함하는, 말단 에틸렌성 불포화를 갖는 .알파.,.베타.-불포화 모노- 및 디카복실산의 알릴 에스테르를 포함한다.

[0016] 다단계 중합체의 쉘 중합체는 50℃를 초과하는 Tg를 가지며, 중합 단위로 제1 쉘 중합체의 중량에 대해 0.3 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%의 다중에틸렌성 불포화 단량체를 포함하고; 적절한 다중에틸렌성 불포화 단량체는 코어 중합체에서 임의로 사용하기 위해 본원에서 개시된 것들이다. 스티렌이 바람직한 공단량체이다. 쉘 중합체의 형성에서 사용될 수 있는 다른 적절한 단량체는 본원에서 코어 중합체의 제조에 대해 개시된 바와 같은 친수성 및 비이온성 모노에틸렌성 불포화 단량체를 포함한다. 복수 쉘 단계가 이용되는 경우, 본원에서 쉘의 조성물은 모든 쉘의 전체 조성물로 간주된다.

[0017] 본원에서 중합체의 Tg는 폭스 식 (Fox equation) (T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, page 123 (1956))을 사용하여 계산된 것이며, 즉, 예를 들면, 단량체 M1 및 M2의 공중합체의 Tg를 계산하기 위해서는 하기와 같다:

[0018]
$$1/Tg(\text{계산}) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2)$$

[0019] 상기식에서,

[0020] Tg(계산)은 공중합체에 대해 계산된 유리 전이 온도이고,

[0021] w(M1)은 공중합체에서 단량체 M1의 중량 분율이며,

[0022] w(M2)는 공중합체에서 단량체 M2의 중량 분율이고,

[0023] Tg(M1)은 M1의 단일중합체의 유리 전이 온도이며,

[0024] Tg(M2)는 M2의 단일중합체의 유리 전이 온도이고,

[0025] 모든 온도는 °K이다.

[0026] 단일중합체의 유리 전이 온도는 예를 들면, ["Polymer Handbook", edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers]에서 찾을 수 있다.

[0027] 사용된 단량체 및 쉘에서의 그의 상대적인 비율은 이들이 코어를 팽창시킬 수 있는 수성 또는 가스상 휘발성 또는 고정된 염기성 팽윤제를 투과할 수 있어야 한다. 쉘은 중합 단위로, 쉘 중량에 대해 0 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 10 중량%, 및 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 산-작용기, 예를 들면, (메트)아크릴산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 이타콘산, 아코니트산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 크로

톤산, 모노메틸 말레에이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노메틸 이타코네이트 등을 함유하는 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 포함할 수 있다. (메트)아크릴산이 바람직하다. 바람직하게는, 셀 중합체중에 산 작용기 모노에틸렌성 불포화 단량체의 비율은 코어 중합체중에 그의 비율의 1/3을 초과하지 않는다.

[0028] 본 발명의 제1 중합체 입자 형성에서, 수용성 자유 라디칼 개시제가 일반적으로 수성 유제 중합에서 사용된다. 적절한 수용성 자유 라디칼 개시제는 과산화수소; tert-부틸 퍼옥사이드; 알칼리 금속 퍼설피에이트 예를 들면, 나트륨, 칼륨 및 리튬 퍼설피에이트; 암모늄 퍼설피에이트; 및 이러한 개시제와 환원제의 혼합물을 포함한다. 환원제는 설파이트, 예를 들면, 알칼리 금속 메타바이설파이트, 하이드로설파이트 및 하이포설파이트; 소듐 포름알데히드 설파이트; 및 환원 당, 예를 들면, 아스코르브산 및 이소아스코르브산을 포함한다. 개시제의 양은 단량체의 총량에 대해 바람직하게는 0.01 중량% 내지 3 중량%이고, 산화환원 시스템에서 환원제의 양은 단량체의 총량에 대해 바람직하게는 0.01 중량% 내지 3 중량%이다. 개시제의 유형 및 양은 다단계 중합의 각종 단계에서 같거나 다를 수 있다. 다단계 중합의 각종 단계 동안의 온도는 일반적으로 약 10°C 내지 100°C이다. 퍼설피에이트 시스템의 경우, 온도는 일반적으로 60°C 내지 90°C이다. 산화환원 시스템에서, 온도는 일반적으로 30°C 내지 70°C이다.

[0029] 하나 이상의 비이온성 또는 음이온성 유화제, 또는 계면활성제가 단독으로 또는 함께 사용될 수 있다. 적절한 비이온성 유화제의 예는 tert-옥틸페녹시에틸폴리(39)-에톡시에탄올, 도데실옥시폴리(10)에톡시에탄올, 노닐페녹시에틸-폴리(40)에톡시에탄올, 폴리에틸렌 글리콜 2000 모노올레에이트, 에톡시화된 피마자유, 불소화된 알킬 에스테르 및 알콕실레이트, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노라우레이트, 수크로스 모노코코에이트, 디(2-부틸)페녹시폴리(20)에톡시에탄올, 하이드록시에틸셀룰로오스폴리부틸 아크릴레이트 그래프트 공중합체, 디메틸실리콘 폴리알킬렌 옥사이드 그래프트 공중합체, 폴리(에틸렌 옥사이드)폴리(부틸 아크릴레이트) 블록 공중합체, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체, 30몰의 에틸렌 옥사이드와 에톡시화된 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올, N-폴리옥시에틸렌(20)라우르아미드, N-라우릴-N-폴리옥시에틸렌(3)아민 및 폴리(10)에틸렌 글리콜 도데실 티오에테르를 포함한다. 적절한 음이온성 유화제의 예는 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 도데실벤젠설포네이트, 포타슘 스테아레이트, 소듐 디옥틸 설포숙시네이트, 소듐 도데실디페닐옥사이드 디설포네이트, 노닐페녹시에틸폴리(1)에톡시에틸 설페이트 암모늄 염, 소듐 스티렌 설포네이트, 소듐 도데실알릴 설포숙시네이트, 린시드유 지방산, 에톡시화된 노닐페놀의 포스페이트 에스테르의 소듐 또는 암모늄 염, 소듐 옥톡시놀-3-설포네이트, 소듐 코코일 사르코시네이트, 소듐 1-알콕시-2-하이드록시프로필 설포네이트, 소듐 알파-올레핀 (C₁₄-C₁₆)설포네이트, 하이드록시알칸올의 설페이트, 테트라소듐 N-(1,2-디카복시 에틸)-N-옥타데실설포숙신아메이트, 디소듐 N-옥타데실설포숙신아메이트, 디소듐 알킬아미도 폴리에톡시 설포숙시네이트, 설포숙신산의 디소듐 에톡시화된 노닐페놀 하프 에스테르 및 tert-옥틸페녹시에톡시폴리(39)-에톡시에틸 설페이트의 소듐 염을 포함한다. 하나 이상의 계면활성제가 일반적으로 다단계 중합체의 중량에 대해 0 내지 3%의 수준으로 사용된다. 하나 이상의 계면활성제가 임의의 단량체 충전물의 첨가 전, 단량체 충전물 첨가 도중 또는 이의 조합으로 첨가될 수 있다.

[0030] 다단계 제1 중합체 입자의 전체 직경은 일반적으로 비팽창 상태에서 (즉, pH를 약 6 이상으로 올리기 위한 임의의 중화 전) 100 nm 내지 3.5 마이크로미터, 및 더욱 바람직하게는 200 nm 내지 2.0 마이크로미터이다. 친수성 코어 중합체가 완전히 캡슐화될 경우에는, 1시간 및 실온의 분석 조건하에서 알칼리 금속 염기로 적정하지 않는다. 캡슐화 정도는 셀 중합 과정에서 시료를 제거하고, 수산화나트륨으로 적정하여 결정될 수 있다.

[0031] 라텍스 중합체 입자의 보이드는 바람직하게는 셀을 투과하고, 코어를 팽창시키는 수성 염기성 팽윤제로 산-함유 코어를 팽창시켜 제조된다. 이 팽창은 코어의 외부 주변을 셀의 내부 주변의 기공 (pore)에 부분 함병시키는 것과, 또한, 셀 및 전체 입자 모두의 부분적 확대 또는 부풀림 (bulging)을 포함할 수 있다. 팽윤제가 건조로 제거될 때, 코어의 수축은 마이크로보이드 (microvoid)를 발달시키고, 그의 정도는 셀이 그의 전 크기로 복원하려는 것에 대한 내성에 의존한다. 코어에 대한 적절한 팽윤제는 예를 들면, 암모니아, 수산화암모늄, 알칼리 금속 하이드록사이드 (예: 수산화나트륨), 아미노알콜, 휘발성 저급 지방족 아민 (예: 트리메틸아민 및 트리에틸아민) 및 그의 혼합물을 포함한다. 팽창 단계는 임의의 다단계 셀 중합 단계동안, 임의의 단계 중합 단계 사이에, 또는 다단계 중합 프로세스 마지막에 발생할 수 있다. 단량체의 실질적인 중합이 없는 조건하에서 다단계 유제 중합체, 단량체 및 팽윤제를 제공하는 것은 다단계 유제 중합체의 팽창도를 높일 수 있고, 이는 미국 특허 제 6,020,435호 및 제 6,252,004호에 교시된 바와 같다.

[0032] 코어 대 중간 단계 또는 존재할 경우 타이코트의 중량비는 일반적으로 1:0.5 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:7이다. 코어 대 셀의 중량비는 일반적으로 1:5 내지 1:20, 바람직하게는 1:8 내지 1:15이다.

- [0033] 본 발명의 복합 입자는 제1 중합체 입자의 표면에 배치된 제2 중합체 입자를 추가로 포함하고, 제2 중합체 입자는 20℃ 초과와 최소 필름-형성 온도를 가지며; 여기에서, 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 및 더욱 바람직하게는 3 내지 18이고; 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40, 바람직하게는 0.3 내지 20, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10이다. 본원에서 "제1 중합체 입자의 표면에 배치된"이란 제1 중합체 입자의 표면의 것과 다른 조성물을 갖는 것으로 구별되는 제2 중합체 입자가 제1 중합체 입자의 표면 영역에 결합하는 것, 즉, 제1 입자의 표면 가까이에 힘에 의해 유지되는 것을 의미하고, 예를 들면, 표면에 닿거나, 표면상에 전개되거나, 표면내에 내입되는 것을 포함하여 제1 입자의 표면과 접촉한다. 예를 들면, SEM은 다수의 작은 입자가 위에 배치된 더 큰 중심 입자를 포함하는 본 발명의 복합 입자를 보여준다.
- [0034] 본원에서 "최소 필름-형성 온도"는 필름이 추가적인 크랙킹에 내성이 있을 때까지, 즉, 연속으로 남아있을 때까지 필름을 나무 또는 플라스틱 조각으로 밀어서 (금속 플레이트를 긁지 않도록) 필름을 온도 구배 플레이트 (ICI Sheen MFFT bar 88-3300)상에서 필름 인성 (toughness)에 대해 시험함으로써 필름이 시각적으로 크랙킹 및/또는 분말성 외관이 없고, 필름 보전에 의해 증명되는 바와 같이 유제 중합체가 연속 필름을 형성하는 최소 온도를 의미한다.
- [0035] 제2 중합체 입자는 일반적으로 유제 중합에 의해 제조된다. 제2 중합체 입자는 일반적으로 적어도 하나의 공중합된 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 우레이도-작용기 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 아세토아세테이트, 아세트아미드 또는 시아노아세테이트를 포함하는 (메트)아크릴 에스테르 단량체; 스티렌 또는 치환된 스티렌; 비닐 톨루엔; 부타디엔; 비닐 아세테이트 또는 다른 비닐 에스테르; 비닐 단량체, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, N-비닐 피롤리돈; (메트)아크릴로니트릴; 및 N-알킬올 (메트)아크릴아미드를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이 용어 "(메트)" 다음에 다른 용어를 사용하는 것, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드는 각각 아크릴레이트 또는 아크릴아미드 및 메타아크릴레이트 및 메타아크릴아미드를 모두 의미한다. 특정 구체예에서, 유제 중합체는 중합체의 중량에 대해 5 중량% 미만, 또는 택일적으로, 0.1 중량% 미만의 공중합된 다중-에틸렌성 불포화 단량체를 포함한다. 다중-에틸렌성 불포화 단량체는 예를 들면, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트 및 디비닐 벤젠을 포함한다.
- [0036] 중합체는 공중합된 모노에틸렌성-불포화 카복실산 단량체를 포함할 수 있다. 카복실산 단량체는 예를 들면, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 모노 메틸 이타코네이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노부틸 푸마레이트, 말레산 무수물, 황산 (sulfur acid) 단량체, 예를 들면, 설포에틸 (메트)아크릴레이트 및 인산 단량체, 예를 들면, 2-포스포에틸 (메트)아크릴레이트, 2-포스포프로필 (메트)아크릴레이트, 3-포스포프로필 (메트)아크릴레이트 및 3-포스포-2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0037] 중합체는 공중합된 아미노 또는 4차 아민-작용기 단량체, 예를 들면, 디알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 또는 4차화된 아민 단량체를 포함할 수 있다.
- [0038] 수성 유제 중합체를 제조하는데 일반적으로 사용되는 유제 중합 기술은 해당 분야에 익히 공지되어 있고, 예를 들면, 미국 특허 제 4,325,856; 4,654,397; 및 4,814,373호에 개시되었다. 통상적인 계면활성제, 예를 들면, 음이온성 및/또는 비이온성 유화제, 예를 들면, 알칼리 금속 또는 암모늄 알킬 설페이트, 알킬 설포산, 지방산, 및 옥시에틸화된 알킬 페놀이 사용될 수 있다. 사용되는 계면활성제의 양은 단량체 총 중량에 대해 일반적으로 0.1 중량% 내지 6 중량%이다. 열 또는 산화환원 개시 프로세스가 사용될 수 있다. 통상적인 자유 라디칼 개시제, 예를 들면, 과산화수소, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 암모늄 및/또는 알칼리 퍼설페이트가 단량체의 총 중량에 대해 일반적으로 0.01 중량% 내지 3.0 중량%의 수준으로 사용될 수 있다. 적절한 환원제와 결합된 동일한 개시제를 사용하는 산화환원 시스템, 예를 들어, 소듐 설포실레이트 포름알데히드, 소듐 하이드로설파이트, 이소아스코르브산, 하이드록실아민 설페이트 및 소듐 바이설파이트는 유사한 수준으로, 임의로, 금속 이온, 예를 들어, 철 및 구리와 배합으로, 임의로 금속용 착화제를 추가로 포함하여 사용될 수 있다. 쉐 이동제, 예를 들면, 머캅탄은 중합체의 분자량을 낮추는데 사용될 수 있다. 단량체 혼합물은 순수하게 또는 수중 유제로 첨가될 수 있다. 단량체 혼합물은 단일 첨가 또는 다중 첨가, 또는 균일하거나 다양한 조성물을 사용하여 반응 기간에 걸쳐 계속적으로 첨가될 수 있다. 추가적인 성분, 예를 들면, 자유 라디칼 개시제, 산화제, 환원제, 쉐 이동제, 중화제, 계면활성제 및 분산제가 임의의 단계 전, 도중 또는 이어서 첨가될 수 있다. 다중모드 (polymodal) 입자 크기 분포를 생성하는 프로세스, 예를 들어, 미국 특허 제 4,384,056호 및 제

4,539,361호에서 개시된 것들이 사용될 수 있다. 제2 중합체 입자가 상이한 조성의 중합체를 포함하는 다단계 프로세스에 의해 제조되는 경우, 본원의 제2 중합체 입자 및 이에 따라 계산된 Tg는 입자의 전체 조성물로서 취해진다.

[0039] 본 발명의 복합 입자를 형성하는 방법에서, (a) 직경 100 nm 내지 3.5 마이크론의 제1 중합체 입자를 포함하고, 상기 제1 입자는 코어 및 셸을 포함하며, 제1 중합체 입자는 제1 전하를 갖고; 코어는 건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하며; 셸 중합체는 50°C를 초과하는 계산된 유리 전이 온도 ("Tg")를 갖는 제1 수성 분산물을 형성하고; (b) 제2 중합체 입자를 포함하고, 제2 중합체 입자는 제1 중합체 입자와 반대 전하를 가지며, 제2 중합체 입자의 중합체는 20°C 초과의 최소 필름-형성 온도를 가지는 제2 수성 분산물을 형성하며; (c) 제1 수성 분산물 및 제2 수성 분산물이 혼합되고, 여기에서, 제1 중합체 입자의 직경 대 제2 중합체 입자의 직경 비는 1 내지 50 이고; 제1 중합체 입자의 중량 대 제2 중합체 입자의 중량 비는 0.1 내지 40이다.

[0040] 제1 중합체 입자의 전하 및 제2 중합체 입자의 반대 전하는 수성 매질중에 각 중합체의 특정 작용기에 의해 생긴 전하에 의해 발생할 수 있고; 예를 들면, 공중합된 카복실레이트기는 입자에 음 전하를 제공할 수 있고, 특정 공중합된 4차 아미노기는 입자에 양 전하를 제공할 수 있다. 또한, 입자상의 전하는 공중합 또는 흡착된 계면활성제 분자, 분산제 등에 의해 발생할 수 있다. 입자상의 순 전하는 복합 입자의 형성에 적절한 전하이다. 수성 매질내 입자상의 순 전하는 해당 분야에 공지되었고, 예를 들면, 미국 특허 제 5,663,224호에 개시된 제타 전위 측정에 의해 결정될 수 있다. 또한, 이온력 (ionic force) 이외에 복합 입자를 함께 유지하는 힘은 일부 경우에서, 예를 들면, 판 데르 발스력, 수소 결합력 및 쌍극-쌍극 상호작용으로 작동될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구체예에서, 제1 및 제2 중합체 입자를 포함하는 복합 입자는 직경 10 nm 내지 5 마이크론의 안료 입자의 수성 분산물과 추가로 접촉되고, 안료 입자는 복합 입자와 반대 전하를 지니며, 여기에서, 안료 입자의 중량 대 복합 입자의 중량 비는 0.1 내지 10이다. 수성 분산물에서 양성 또는 음성 전하를 지닐 수 있는 적절한 안료 입자는 예를 들면, 형성된 복합 입자상의 순 전하와 반대이고, 탄산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 운모, 점토, 하소된 점토, 장식, 하석 섬장암 (nepheline syenite), 규회석, 규조토, 알루미늄 실리케이트, 활석 및 그의 혼합물을 포함한다. 무기 입자는 10 nm 내지 5 마이크론, 바람직하게는 10 nm 내지 3 마이크론의 입자 직경을 가질 수 있다.

[0042] 기재, 예를 들어, 종이, 페이퍼보드, 우드, 금속 및 중합체가 본 발명의 복합 입자를 포함하는 코팅 조성물로 코팅될 수 있는 것으로 계획된다. 복합 입자내에 포함된 보이드는 불투명도, 절연 특성 및 왁스를 코팅에 제공하는 역할을 한다.

[0043] 본 발명에서, 감열성 기록 물질 및 감열성 기록 물질 형성 방법이 제공된다. 본 발명의 복합 입자는 일반적으로 종이인 지지체 및 감열성 기록 층 사이의 중간체인 절연층에 포함된다. 감열성 기록 물질을 형성하는 기술은 예를 들어, 미국 특허 제 4,925,827; 4,929,590; 6,780,820호 및 특허 출원 공개 WO 2008006474호에 기술되었다. 그러나, 이전에 개시된 감열성 기록 물질은 프린트 헤드에서 왁스 축적 (build-up)이 부족할 수도 있다. 특정 이론에 구애되지 않고, 절연층의 증강된 왁스 흡수는 감열성 기록 층의 표면에서 더 적은 왁스를 유도하여, 프린트 헤드에서 더 적은 왁스가 축적하고, 바람직하게는 낮은 유지 요건을 유도하는 것으로 생각된다.

[0044] 이하 실시예는 본 발명의 측면을 예시한다.

[0045] 실시예 1. 복합 입자의 제조:

[0046] 로파크(Ropaque)TM AF-1055 유제 중합체 (건조시 적어도 하나의 보이드를 포함하는 코어 및 50°C를 초과하는 계산된 Tg를 갖는 셸 중합체를 가진 직경 1 마이크론 직경의 제1 중합체 입자) 및 물의 혼합물에 양이온성 프라이멀(Primal)TM PR-26 (4차 암모늄 작용기 양이온성 유제 중합체, 총 고체 = 30%, 입자 직경 = 0.1 마이크론, 20°C 초과의 최소 필름-형성 온도를 가짐) 또는 아크리젯(Acryjet)TM-3826 (중합체 골격에 부착된 4차 아민기를 가진 아크릴 라텍스; 입자 직경 = 0.1 마이크론, 20°C 초과의 최소 필름-형성 온도를 가짐)을 벤치-탑 혼합기 (bench-top mixer)를 사용하여 계속해서 교반하면서 적가하였다. 초기 첨가 상 (phase)은 혼합물의 농후함을 야기하였으나, 프라이멀TM PR-26 또는 아크리젯TM-3826을 10 내지 15분간 혼합하며 계속 첨가하면 부을 수 있을 정도의 액체를 제공하는 감소된 농도가 되었다. 시료 1-A (프라이멀TM PR-26을 가짐)의 경우, 아큐머(Acumer)TM 9400을 첨가하였고, 추가로 15분간 계속 교반하였다. 제품 A 및 B 둘다 추가 혼합을 위해 밤새 롤러-밀

(roller-mill)에 두었다. 시료 1-A 및 1-B의 주사전자현미경 ("SEM")은 복수의 작은 구형 입자가 위에 배치된 큰 중심 구형 입자로 구성된 복합 입자를 나타내었다.

[0047] 표 1.1 복합 입자의 제조

		1-A	1-B
고체 %	성분	부 (그램)	부 (그램)
42.6	아큐머™9400	0.15 (0.35)	0
26.5	로파크™ AF-1055	75 (283)	75.0 (31.1)
29.1	프라이멀™ PR- 26	25 (85.9)	
29.6	아크리젯™-3826		25 (9.3)
	물	(46.5)	(6.9)
	고체 %	24.1	23.3
	총계	415.8 그램	47.3 그램

[0048]

[0049] 실시예 2. 카이멘(Kymene)™ 용액 중합체 접착제를 사용한, 비교용 로파크™ AF-1055/광물 안료 공구조체 (co-structure)의 제조:

[0050] 로파크™ AF-1055 유제 중합체 및 물의 혼합물에 카이멘™ G3 Xcel을 계속해서 혼합하며 적가하였다. 카이멘™의 첨가는 혼합기 블레이드가 느려지거나, 심지어 멈추도록 하는 로파크™ AF-1055 유제 중합체의 심한 농후화 (매우 진한 페이스트 농도)를 야기하였다. 상기 혼합물에 광물 안료 슬러리를 느리지만 계속해서 혼합하며 천천히 첨가하였다. 약 10 내지 15분 혼합 후, 아큐머™9400을 첨가하고, 교반/혼합을 추가적으로 10 내지 15분간 계속하고, 이어서 밤새 롤러-밀에서 혼합하였다. 침전 탄산칼슘 (제트코트™-30)으로 제조한 공구조체 2-D는 진한 크림 같은 농도를 나타내었다. 나노 콜로이드성 실리카로 제조한 공구조체 2-C는 묽은 액체 같은 농도를 유지하였다.

[0051] 표 2.1 비교 공구조체의 제조

		2-C	2-D
코체 %	성분	부 (그램)	부 (그램)
42.6	아큐머™ 9400	0.15 (0.04)	0.15 (0.04)
17.9	클레보솔™ 실리카 120	33.3 (20.5)	0
25.6	로파크™ AF-1055	66.7 (27.7)	50.0 (20.8)
16	카이멘™ G3 Xcel	2.0 (1.4)	1.5 (1.0)
24.4	제트코트™ 30	0	50 (22.5)
	물	(0.5)	(2.7)
	총량	50.1 그램	47.0 그램
	제품의 코체 %	22.43	23.77
	제품 농도	액체와 유사함	점성있는 크림과 유사함

[0052]

[0053] 실시예 3. 코팅 제조:

[0054] 코팅 드로우-다운 (draw-down) 과정: 복합 입자 또는 다른 안료 슬러리, 예를 들면, 제트코트™-30, 로파크™ AF-1055 등을 소량의 라텍스 결합제 (기체에 대한 우수한 점착성을 위해 슬러리 3 내지 5 그램에 대해 라텍스 결합제 약 2 내지 3 방울)와 혼합하고, 권선형 로드 (wire-wound rod) (# 3-5)를 사용하여 종이 또는 마일라 (Mylar)™ 시트상에 핸드-드로우 (hand-drawn)하고, 30 내지 60초간 81°C 오븐에서 건조시켰다. 건조된 코팅 시료를 SEM 분석 및 왁스 흡수 조사에 사용하였다.

[0055] 실시예 4. 종이 코팅 제제의 제조 및 코팅 드로우-다운:

[0056] 종이 코팅 제제를 하기 표 4.1 및 4.2에 따라 로파크™ AF-1055 및 그의 복합 입자를 사용하여 제조하였다. 이들 코팅을 종이 기재 (6x9 평방인치; 프리시트 (freesheet), 근량 (basis weight): 60 lbs/3300 평방피트)에 권선형 코팅 로드 (# 5)를 사용하여 핸드-드로우하고, 81°C 오븐에서 1분간 건조시켰다. 이들 코팅된 시트의 코팅 중량은 약 1.5 내지 3 lbs/3300 평방피트 (고용량의 증공구 안료를 가진 이러한 유형의 코팅에 대해 일반적인 범위: 이들의 SEM은 종이 표면이 코팅으로 잘 덮혀 있고, 코팅 두께는 또한 7 내지 9 마이크론이며, 또한, 이러한 유형의 코팅 및 코팅 중량에 대해 매우 일반적임)였다.

[0057] 표 4.1. 로파크™ AF-1055/프라이멀™ PR-26 복합 입자로의 종이 코팅 및 그의 제제의 세부사항

코팅	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
성분	부	부	부	부	부	부
안실렉스™ (하소된 점도)	0.00	0.00	20.00	20.00	0.00	0.00
HC-90 (탄산 칼슘)	0	0	0	0	20	20
로파크™ AF-1055/PR- 26 공구조체	100.0	100.0	80.0	80.0	80.0	80.0
켄플로™-557	25	0	25	0	25	0
로플렉스™ P- 308	0	25	0	25	0	25
총 부 (Total parts)	125	125	125	125	125	125
실제 교체	16	23	16	19	17	23

[0058]

[0059] 표 4.2 AF-1055로의 비교 종이 코팅 및 그의 제제의 세부사항

비교 코팅	4-E	4-F	4-G
성분	부	부	부
안실렉스™ (하소된 점도)	0.00	20.00	0.00
HC-90 (탄산 칼슘)	0	0	20
로파크™ AF-1055	100.0	80.0	80.0
로플렉스™ P-308	25	25	25
총 부 (Total parts)	125	125	125
실제 교체	29	31	32

[0060]

[0061] 실시예 5. 왁스 흡수 시험:

[0062] 캔들 왁스 (융점: 70°C)를 약 75°C로 가열하고, 용융된 캔들 왁스 1 방울을 코팅된 종이 시료 (2x2 평방인치) 상에 실온에서 두었다. 일부의 뜨거운 용융된 왁스가 코팅 표면에 침투하면, 왁스 방울은 재빨리 냉각하여 고화되어 종이에 고착된다. 고화된 왁스 방울을 실온에서 약 3분간 평형화시켜 경화한 후, 스페툴라를 사용하여 종이 표면에서 떼어내었다. 왁스 방울 밑의 왁스 얼룩은 왁스 침투 범위를 나타내었다: 얼룩 또는 점이 어두울수록 왁스 침투가 높다. 시각적 관찰 외에, 얼룩의 어두운 빛의 외관을 휴대용 색 밀도계 (color densitometer) (X-Rite™ 418)로 정량화하였다: 더 어두운 얼룩/점은 더 높은 광학 밀도 수 (optical density number) 대 가벼운 얼룩 또는 종이 배경 자체를 제공하고; 본원에서 보고한 광학 밀도 수는 왁스 얼룩 및 종이 배경의 광학 밀

도간의 차이이다. 표 5.1 및 5.2는 광학 밀도 수를 나타낸다.

[0063] 표 5.1 왁스 흡수 데이터

코팅 포함 시료	광학밀도
로파크™ AF-1055	0.08
1-B	0.18
2-C	0.09
2-D	0.08

[0064]

[0065] 복합 입자 1-A를 포함하는 코팅은 비교 입자 2-C 및 2-D 또는 제1 중합체 입자 (로파크™ AF-1055)를 단독으로 포함하는 코팅에 비해 우수한 왁스 흡수를 나타낸다.

[0066] 표 5.2 왁스 흡수 데이터

코팅 포함 시료	광학밀도
안실렉스™ 점토	0.10
4-1	0.13
4-2	9.13
4-3	0.14
4-4	0.14
4-5	0.12
4-6	0.14
4-E	0.04
4-F	0.04
4-G	0.04

[0067]

[0068] 실시예 6. 광물 안료로의 복합 입자 제조:

[0069] 시료 1-B 및 물의 혼합물에 광물 안료 슬러리 제트코트™-30을 벤치-탑 혼합기를 사용하여 계속해서 교반하면서 천천히 첨가하였다. 초기 첨가 상은 혼합물의 농후함을 야기하였으나, 안료를 10 내지 15분간 혼합하면서 계속 첨가하여 두 경우 모두에서 부을 수 있을 정도이나, 진한 액체로 감소된 점도를 야기하였다. 추가로 15분간 혼합을 계속 유지하였다. 제품 6-1을 SEM 분석을 위해 마일라™ 상에 코팅하기 전에 추가 혼합을 위해 밤새 롤러-밀에 두었다. 시료 6-1의 SEM은 복수의 작은 구형 입자가 위에 배치된 큰 중심 구형 입자로 구성된 복합 입자를 나타내었다.

[0070] 표 6.1 복합 입자의 제조

시료		6-1
고체 %		부 (그램)
23.3	시료 1- B	50 (22.6)
24.4	제트코트™-30	50 (24.6)
	물	(0.8)
	총량 (그램)	47.0
	실제 고체	24.0

[0071]

[0072] 로파크™ AF-1055, 프라이멀™ PR-26, 아크리젯™ -3826, 아큐머™ -9400, 로플렉스(Rhoplex)™ P-308은 모두 롬 앤드 하스 컴퍼니의 제품이었다. 카이멘(Kymene)™을 허큘레스 인코퍼레이티드 (미국 델라웨어)로부터 입수하였다. 제트코트™-30 슬러리 (PCC-침전 탄산칼슘)를 스페셜티 머티리얼즈 인코퍼레이티드 (미국 펜실베이니아)로부터 입수하였다. 젠플로(Genflo)™-557 (스티렌-부타디엔 라텍스 결합제)은 온노바 솔루션즈 (미국 오하이오)로부터 입수하였다.