(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0117535
(43) 공개일자 2010년11월03일

(51) Int. Cl.
B41J 31/00 (2006.01) *B41J 2/325* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0038076
(22) 출원일자 2010년04월23일
심사청구일자 2010년04월23일
(30) 우선권주장
1020090036147 2009년04월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 코림
충청북도 충주시 용탄동 1134-4
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
최진호
서울특별시 강남구 압구정동 408 미성아파트 27동 301호
박대환
대전광역시 대덕구 비래동 한신휴플러스 아파트 105동 1007호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영

전체 청구항 수 : 총 13 항

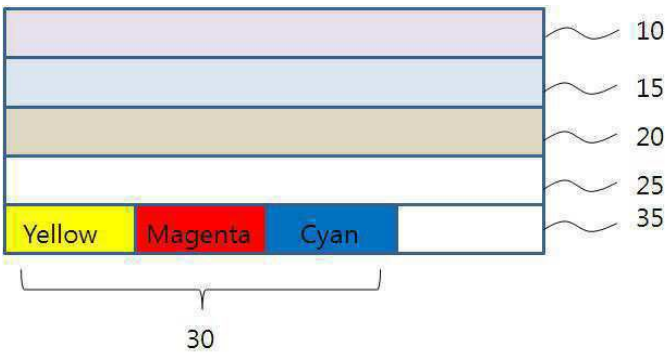
(54) 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 열전사 인화리본 및 그의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 열전사 인화리본 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이면에 윤활내열층 및 제1 접착층이 형성되어 있는 기재필름상에 제2 접착층과 전사잉크층 및 전사보호층이 형성되어 있는 승화형 열전사 인화리본에 있어서, 상기 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층에 다층형 무기 나노입자를 박리화된 형상으로 함유시킴으로써, 승화형 열전사 인화리본의 내열성, 화상균일성 및 내마모성을 향상시킨 열전사 인화리본 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 열전사 인화리본은 윤활내열층의 우수한 내열성으로 인해 인화리본의 열적 변형과 찢김현상을 방지하고, 화상 인화시 열전사 헤드의 손상이 없으며, 전사보호층의 내구성이 크게 향상되어 인화리본의 마모가 적고, 각 층이 균일하여 인화감도가 개선됨에 따라 화상 인화 품질면에서나 원가적인 측면에서 많은 이점을 얻을 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박원우

서울특별시 노원구 하계동 상아아파트 14동 1507호

유재상

전라북도 전주시 완산구 서신동 572 e-편한세상아파트 109동 101호

특허청구의 범위

청구항 1

이면에 윤활내열층 및 제1 접착층이 형성되어 있는 기재필름상에 제2 접착층과 전사잉크층 및 전사보호층이 형성되어 있는 열전사 인화리본에 있어서, 상기 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 박리화된 다층형 무기 나노입자는 층상형 규산염인 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 층상형 규산염은 몬트몰릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 불화헥토라이트(Fluorohectorite), 사포나이트(saponite), 베이델라이트(beidelite), 논트로나이트(nontronite), 스티븐사이트(stevensite), 버미큘라이트(vermiculite), 볼콘스코이트(volkonskoite), 소코나이트(sauconite), 마가다이트(magadite), 케냐라이트(kenyalite) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 스멕타이트(smectite)계 광물임을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 윤활내열층은 바인더 100 중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 5 ~ 60중량부, 경화제 20 ~ 130중량부 및 활성 부여제 10 ~ 50중량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 윤활내열층은 두께가 0.5 ~ 2.0㎛인 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전사잉크층은 바인더 100 중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 2 ~ 30중량부, 윤활제 1 ~ 10중량부 및 염료 50 ~ 200중량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전사잉크층은 두께가 0.5 ~ 2.0㎛인 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전사보호층은 바인더 100중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 5 ~ 40중량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전사보호층은 두께가 0.5 ~ 2.0㎛인 것을 특징으로 하는 열전사 인화리본.

청구항 10

다음 단계를 포함하는 열전사 인화리본의 제조방법:

(a) 기재필름 한쪽면에 제1 접착층을 형성시키는 단계;

(b) 상기 형성된 제1 접착층상에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 윤활내열층을 형성시키는 단계;

(c) 상기 윤활내열층이 형성된 기재필름 반대면에 제2 접착층을 형성시키는 단계; 및

(d) 상기 형성된 제2 접착층상에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 전사 잉크층 및 전사 보호층을 형성시키는 단계.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 박리화된 다층형 무기 나노입자는 층상형 규산염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 층상형 규산염은 소수성 유기 양이온으로 개질된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 소수성 유기 양이온은 1~4차 암모늄 이온, 1~4차 포스포늄이온 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 열전사 인화리본 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이면에 윤활내열층 및 제1 접착층이 형성되어 있는 기재필름상에 제2 접착층과 전사잉크층 및 전사보호층이 형성되어 있는 승화형 열전사 인화리본에 있어서, 상기 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층에 층상형 다층형 무기 나노입자를 박리화된 형상으로 함유시킴으로써, 승화형 열전사 인화리본의 내열성, 화상균일성 및 내마모성을 향상시킨 열전사 인화리본 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 칼라 화상을 기록하는 방법으로는 전자사진법, 잉크젯 방식, 열전사법 등이 적용되고 있다. 그 중에서도 열전사 기록방식은 인쇄시 소음이 없고, 기기의 유지 보수가 용이하여 광범위한 분야에 적용되고 있다. 이러한, 열전사 방식은 전기적인 신호에 의해서 재현된 칼라 화상을 칼라 필터에 의해 색 분해하여 적색(G), 녹색(G) 및 청색(B)의 3가지 화상으로 분리하고, 분리된 3가지 화상은 전기적인 신호의 형태로 프린터의 열소자인 열전사헤드에 전달된다. 이 전달된 신호에 따라 열전사헤드가 감열전사 인화리본의 전사 잉크층이 도포되어 있는 면의 반대면에 열에너지를 가해줌으로써, 옐로우(yellow), 마젠타(magenta), 시안(cyan)의 3가지 또는 블랙(black)을 포함한 4가지 색재가 잉크 수용체에 전달되어 화상이 얻어진다.

[0003] 이와 같은 열전사법은 크게 용융형 방식 및 승화형 방식으로 구분된다. 용융형 방식은 열소자에 의해 전사잉크층이 가열, 용융되어 수용층에 전사되고난 후에 고화되는 방식으로서, 전사과정에서는 색재 뿐만 아니라 결착제 성분까지도 수용층에 전사되므로 연속적인 계조(grdation)를 표현하는데 한계가 있다. 이에 반하여 승화형 방식은 전사층이 열승화성 염료와 바인더 수지로 이루어지며, 열소자에 의해 가해진 열에너지에 비례하여 염료만이

카드로 전달되어 화상이 형성되는 방법으로 염료 확산형이라고도 불리운다. 이러한 승화형 방식은 가해준 열에너지에 비례하여 전사되는 염료의 양이 조절되므로, 전사 화상에 연속적인 농도 계조를 표현하기가 용이한 장점을 지니고 있다.

[0004] 따라서, 승화형 열전사 방식은 매우 고품질의 화상을 얻을 수 있어 그래픽 디자인 분야 또는 칼라 비디오 카메라로부터 전기적으로 표현 되어진 화상을 칼라 프린터를 통해 인쇄하는데도 사용되고 있다.

[0005] 승화형 열전사 인화리본의 일반적인 구조는 기재 필름의 한쪽면에 잉크수용체(카드, 수용지 등)에 잉크를 전달하기 위한 전사잉크층이 도포되어 있고, 이러한 전사잉크층과 기재필름 사이의 접착력을 향상시키기 위한 접착층이 전사잉크층과 기재필름 사이에 형성되어 있으며, 그 반대 면에는 인쇄시 열전사 헤드에서 발생하는 열에 의해 기재필름이 눌려 붙거나 찢어지는 등의 기재필름의 손상을 방지하기 위한 윤활내열층이 도포되어 있다.

[0006] 이러한, 열전사 인화리본을 사용하여 화상을 전사할 때 열전사 헤드가 이동하면서 인화리본에 전달하는 순간적인 열은 최고 400℃까지 이른다. 만일 윤활내열층의 내열성이 떨어지면 화상 전사시 인화리본의 열을 받은 부분은 열적 변형으로 강도가 약해져서 심한 경우 리본의 찜김 현상이 발생하고, 윤활내열층의 표면이 균일하지 못한 경우에는 열전사 헤드 주행시 열전사 헤드에 손상을 준다. 이에, 일본등록특허 제58-192959호 및 일본등록특허 제59-82251호에서는 기재를 PEC를 사용하고, 한쪽면에는 전사염료 잉크층, 반대 면에는 내열층 및 내열윤활층이 차례로 형성되어 고온으로부터 인화리본의 열적 변형을 방지하는 감열전사 필름배열을 개시한 바 있으나, 내열층을 별도로 구비하여 감열전사 필름 자체가 지나치게 두꺼워져 열전사 헤드가 정해진 압력으로 리본을 가압하는 감도가 떨어져 염료 전사량의 조절이 어려울 뿐만 아니라, 인화리본의 균일한 필름을 제작하기 어려운 단점이 있다.

[0007] 보통 인화리본은 릴에 감겨 있기 때문에 인화리본의 전사잉크층은 윤활내열층과 맞닿아 있어 장시간에 걸쳐 전사잉크층의 염료가 서서히 윤활내열층에 전이된다. 윤활내열층에 묻은 염료는 열전사 헤드 주행시 헤드를 오염시켜 열전사 헤드에 손상을 준다. 따라서, 전사잉크층의 염료전이를 줄이고, 인화력을 높이기 위해서는 전사잉크층의 바인더가 염료를 잘 고착하여야하고, 전사잉크층 면이 균일하여야 한다.

[0008] 또한, 상기와 같은 방법으로 제조된 종래의 화상보호 필름은 내수, 내화학성과 같은 화학적 내성을 주로 전사보호층을 구성하는 아크릴계 수지의 성질에 의존하고, 물리적 성질인 내마모나 내긁힘 등은 보호층에 왁스를 첨가하여 해결하는 방법(미국특허 제5,387,013호)을 사용하고 있다. 그러나, 상기 방법은 물리적 특성 향상을 위해 첨가된 왁스와 전사보호층의 주된 구성물질인 아크릴계 수지가 서로 친화성이 없기 때문에 그 계면이 매우 취약하다는 단점을 지니고 있다. 이러한 취약한 계면은 화학 물질과 접촉시 침투경로를 제공하여 내화학성을 떨어뜨린다. 카드 등의 기록 매체는 주로 사용자가 일상적으로 생활하면서 지갑 등에 보관되기 때문에 오랜 기간 동안 가소제와 같은 화학 물질과 접촉하게 된다. 이러한 경로로 침투한 가소제, 아세톤 등의 물질은 정보의 훼손을 유발한다. 이를 막기 위하여 고분자 물질 중 내화학성이 우수한 물질을 단독으로 사용하거나 아크릴계 수지와 적절히 블랜드하여 내화학성의 증가를 도모하는 일은 중요하다. 이에, 세계적인 품질을 갖춘 사진소재기술을 보유하기 위해서는 특히 열전사 헤드에서 발생하는 고온의 열을 견디는 내열성이 좋아야 하고, 각층들의 표면이 균일하여야 하며, 내구성이 우수하여야 한다. 따라서, 우수한 내열성, 내구성, 균일성 및 코팅의 균질성을 구비한 승화용 열전사 인화리본의 개발이 절실하다.

[0009] 이에, 본 발명자는 종래 기술의 단점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 소수성 유기 양이온으로 개질된 다양한 크기의 다층형 무기 나노입자를 바인더 수지에 혼합하여 박리화시킨 다음, 이를 인화리본의 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층에 함유시킨 경우, 인화리본의 내열성, 화상균질성 및 내마모성이 향상됨을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 승화형 열전사 인화리본의 내열성, 화상균일성 및 내마모성을 향상시키기 위해 인화리본의 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유시킨 열전사 인화리본을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이면에 윤활내열층 및 제1 접착층이 형성되어 있는 기재필름상에, 제2 접착층과 전사잉크층 및 전사보호층이 형성되어 있는 열전사 인화리본에 있어서, 상기 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 열전사 인화리본을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, (a) 기재필름 한쪽면에 제1 접착층을 형성시키는 단계; (b) 상기 형성된 제1 접착층상에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 윤활내열층을 형성시키는 단계; (c) 상기 윤활내열층이 형성된 기재필름 반대면에 제2 접착층을 형성시키는 단계; 및 (d) 상기 형성된 제2 접착층상에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 전사 잉크층 및 전사 보호층을 형성시키는 단계를 포함하는 열전사 인화리본의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 열전사 인화리본은 윤활내열층의 우수한 내열성으로 인해 인화리본의 열적 변형과 찢김현상을 방지하고, 화상 인화시 열전사 헤드의 손상이 없으며, 전사보호층의 내구성이 크게 향상되어 인화리본의 마모가 적고, 각 층이 균일하여 인화감도가 개선됨에 따라 화상 인화 품질면에서나 원가적인 측면에서 많은 이점을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 열전사 인화리본을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 박리화된 다층형 무기 나노입자 수지를 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 일 관점에서, 이면에 윤활내열층 및 제1 접착층이 형성되어 있는 기재필름상에, 제2 접착층과 전사잉크층 및 전사보호층이 형성되어 있는 승화형 열전사 인화리본에 있어서, 상기 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 열전사 인화리본에 관한 것이다.

[0016] 기존 열전사 인화리본은 인화리본의 표면이 불균일하여 인화품질이 떨어지는 반면, 본 발명에 따른 인화리본은 윤활내열층, 전사잉크층 및 전사보호층에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유시켜 열전달이 균일하면서 조절이 가능하고, 내광성이 우수하여 전사 염료 번짐현상이 없으며, 내열 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0017] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명은 이면에 윤활내열층(10) 및 제1 접착층(15)이 형성되어 있는 기재필름상(20)에 제2 접착층(25), 전사잉크층(30) 및 전사보호층(35)이 형성된 승화형 열전사 인화리본에 있어서, 상기 승화형 열전사 인화리본의 윤활내열층(10), 전사잉크층(30) 및 전사보호층(35)은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유시켜 인화리본의 내열성, 화상균일성 및 내마모성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 최근에는 나노 입자배열의 특성상 소재의 내열성, 균일성, 내광성 및 내약품성이 우수하여 나노기술을 이용한 소재개발이 산업계에서 광범위하게 진행되고 있다. 이에, 본 발명에서는 내열성, 균일성, 균질성, 내광성 및 내구성이 우수한 승화형 열전사 인화리본을 제공하기 위하여 박리화된 다층형 무기 나노입자를 인화리본의 조성물에 적용시켰다.

[0019] 일반적으로 층상구조를 갖는 무기 화합물들은 그 대부분이 층간에 다양한 물질들을 포함할 수 있는 특징이 있다. 격자층을 이루는 금속이온을 이질 동상치환시켜 층전하를 발생시키거나, 층상을 개질시켜 물리 화학적 흡착특성을 부여함으로써 다양한 기능성 게스트(guest) 화학종을 층간으로 도입시킬 수 있을 뿐만 아니라, 다공의 크기를 조절하여 선택적 크기의 분자를 물리적으로 흡착시키는 방법도 잘 알려져 있다.

[0020] 본 발명에 있어서, 다층형 무기 나노입자는 평균 입도 크기가 10㎚ ~ 2㎛인 층상형 규산염(layered silicate)일 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서, 층상형 규산염의 경우 규산염의 근간은 피라미트 형태의 SiO_4 사면체로, 층상 구조를 가지는 알루미노 규산염을 예를 들면, 층상 구조를 가지는 알루미노 규산염은 SiO_4 사면체가 횡으로 늘어놓은 두개의 판

이 서로 사면체의 꼭지점을 마주보는 형태로 정렬되고, 각 꼭지점은 금속 이온 즉, 알루미늄에 의해 서로 연결되어 샌드위치 형태 즉, Si-Al-Si의 층을 이루게 되며, 각각의 층이 층의 수직 방향으로 정렬되어 층상구조를 가지게 된다.

[0022] 이러한, 층상형 규산염은 각 층의 근간을 이루는 SiO_4 사면체의 Si^{4+}가 Al^{3+}로 치환되어 음전하를 가지기 때문에 이들 층상구조가 이온교환 능력을 가질 수 있고, 경우에 따라서는 SiO_4 사면체를 연결하는 Al^{3+}가 Mg^{2+}로 치환되어 음전하를 가질 수도 있다. 이와 같은 음전하를 보상하기 위해서는 층간에 양이온, 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온(Na^+, Ca^{2+} 등)이 존재하며, 이러한 Si, Al, Mg 등의 층간 금속이온은 층안의 금속이온에 비해 쉽게 다른 양이온이나 양이온성 유기물에 의해 치환될 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, 층상형 규산염은 몬모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 벤토나이트(bentonite), 불화헥토라이트(fluorohectorite), 베이델라이트(beidelite), 논트로나이트(nontronite), 스티븐사이트(stevensite), 버미큘라이트(vermiclite), 볼콘스코이트(volkonskoite), 소코나이트(sauconite), 마가다이트(magadite), 케냐라이트(kenyalite), 이들의 유도체 등과 같은 스멕타이트(smectite) 등과 같은 다양한 입자크기의 다층형 무기 나노입자를 사용할 수 있고, 이러한 층상형 규산염은 소수성 유기 양이온으로 개질시켜 소수성 화합물과 친화성을 갖는 다층형 무기 나노입자로 사용할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 층상형 규산염은 그 층간에 소수성 유기 양이온으로 개질시켜 사용되는 것으로, 상기 소수성 유기 양이온은 층간 화합물의 층간 거리를 확대시키는 동시에 친수적인 층간 화합물의 층간을 소수성으로 변화시켜 그 소수성에 의해 여러 가지 유기화합물 특히, 바인더 고분자와 혼합되기에 용이하다.

[0025] 본 발명에 있어서, 소수성 유기 양이온은 벤질트리메틸암모늄클로라이드 이온, 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드 이온 등과 같은 1~4차 암모늄 이온과 알킬포스포늄 이온, 아릴포스포늄이온 등과 같은 1차~4차 포스포늄 이온 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본 발명에 있어서, 윤활내열층(10)은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유한 바인더 수지, 윤활제로서 하이드록시기를 함유하는 화합물 및 경화제로서 함유되는 이소시아네트 화합물을 함유하는 화합물을 주요성분으로 포함하나, 통상적으로 사용되는 윤활내열층 조성에 소수성으로 개질된 다층형 무기 나노입자 수지를 함유시켜 사용할 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서, 윤활내열층(10), 전사잉크층(30) 및 전사보호층(35)에 사용되는 바인더로는 용매에 잘 녹고, 윤활제와 혼합하였을 때 상분리가 일어나지 않으며, 유리전이온도(Tg)가 80℃ 이상으로 내열성이 좋은 고분자이어야 한다. 이러한 물성을 가지는 바인더로는 폴리비닐부티랄, 니트로셀룰로즈, 폴리비닐 아세트아세탈계 수지를 포함하는 폴리비닐 아세테이트계 수지, 폴리메틸메타그릴레이트를 포함한 아크릴레이트계 수지, 폴리에스테르수지, 스티렌 부타디엔 공중합체, 폴리우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 프레폴리머 등과 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐부티랄을 사용할 수 있다.

[0028] 본 발명에 있어서, 경화제로는 폴리이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트 등을 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 윤활제 역할을 하는 활성 부여제로는 인산에스테르, 실리콘 오일, 에폭시 변성 실리콘, 아크릴 변성 실리콘, 우레탄 변성 실리콘, 폴리에테르 변성 실리콘, 불소계 크라프트 폴리머 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어서, 윤활내열층(10)의 코팅제 용매로는 용해성과 작업성 등을 고려하여 알코올, 글리콜에테르, 케톤, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본 발명에 있어서, 윤활내열층(10)은 바인더 100 중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 5 ~ 60중량부, 경화제 20 ~ 130중량부 및 계면활성제 10 ~ 50중량부를 함유하는 것으로, 이는 바인더 100 중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 5중량부 미만으로 함유될 경우, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 함유됨으로써 나타나는 효과가 미비하고, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 60중량부를 초과하여 함유될 경우에는 코팅액의 점도가 상승되어 코팅 작업성에 어려움이 있다. 또한, 바인더 100중량부에 대하여, 경화제 20중량부 미만이면, 피막의 망상 구조 형성이 미흡하여 피막 강도가 떨어져 충분한 내열성을 얻을 수 없고, 130 중량부를 초과하는 경우에는 코팅중 급격한 경화반응으로 기재 필름과의 접착 강도가 하락하며, 균일한 윤활내열층을 형

성시킬 수 없다.

[0032] 또한, 윤활내열층(10)은 바인더 100중량부에 대하여, 활성 부여제 10중량부 미만으로 첨가될 경우, 충분한 윤활성을 얻을 수 없고, 활성 부여제가 50중량부를 초과하는 경우에는 활성 부여제로 인해 윤활내열층의 피막 강도를 떨어뜨리는 문제가 발생될 수 있다.

[0033] 본 발명에 있어서, 윤활내열층(10)의 코팅두께는 건조 후 두께가 0.5 ~ 2.0㎛을 유지하는 것이 바람직하다. 이는 윤활내열층의 코팅두께가 0.5㎛미만이면, 윤활내열층(10)으로서의 효과가 없어서 인화리본의 찢김 현상이 나타나고, 코팅두께가 2.0㎛를 초과하면 전사한 화상의 색상 농도가 옅어지는 문제가 있다.

[0034] 본 발명에 따른 윤활내열층(10)은 박리화된 소수성 무기 나노입자가 혼합된 바인더 수지를 함유하므로써, 내열층을 별도로 구비하지 않더라도 나노 입자배열의 특성상 내열성이 우수하여 인화리본의 내열성을 향상시키는데 효과가 있다.

[0035] 본 발명에 있어서, 기재필름(20)은 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리아마이드, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 셀룰로오스에스테르, 불소계 수지, 폴리아세탈, 폴리이미드 필름 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 사용한다. 이때 기재필름(20)의 두께는 그 상부에 코팅층을 형성됨에 따라 휘어짐을 방지할 수 있도록 4 ~ 20㎛이고, 바람직하게는 4 ~ 6㎛가 적당하다.

[0036] 본 발명에서는 기재필름(20)에 접착력을 부여하기 위하여 상기 윤활내열층(10) 및 전사잉크층(30)이 형성된 기재필름(20) 반대쪽 면에 제1 및 제2 접착층을 형성하는데, 이는 코로나 처리법이나 p-클로로페놀 용액, 비닐크로라이드-비닐아세테이트 공중합체, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 아크릴 수지, 부티랄 수지, 염화비닐 수지, 에폭시 수지 등을 1개 또는 2개 이상 혼합하여 코팅하는 방법 등을 사용하여 형성할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 제1 접착층 및 제2 접착층(15 및 25)을 건조한 후에 코팅두께는 0.02 ~ 1.0㎛으로 하는 것이 접착력 및 전사 감도면에서 적당하다. 상기와 같은 기재필름(20)상에 제2 접착층(25)을 코팅한 후, 그 위에 전사잉크층(30)을 코팅한다. 상기 전사잉크층(30)은 통상적으로 열 승화성을 지닌 염료 및 바인더를 주성분으로 하여 이루어져 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 전사잉크층(30)은 바인더 100 중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 2 ~ 30중량부, 윤활제 1 ~ 10중량부 및 염료 50 ~ 200중량부를 함유하는 것으로, 전사잉크층의 바인더 100중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 2중량부 미만으로 함유될 경우, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 함유됨으로써 나타나는 효과가 미비하고, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 30중량부를 초과하여 함유될 경우에는 염료의 전사감도를 떨어뜨리는 문제가 발생될 수 있다. 또한, 전사잉크층의 바인더 100중량부에 대하여, 윤활제가 1중량부 미만으로 첨가되면, 인쇄시 수용지(receiving paper)와의 접착 현상이 발생될 수 있으며, 윤활제가 10중량부를 초과하여 첨가되는 경우에는 윤활제가 바인더로부터 분리되어 염료와 함께 인화 리본의 염료층 반대면인 윤활내열층으로 전이되어 인쇄시 프린터의 더말 헤드를 오염시켜 수명을 단축시키는 문제가 발생될 수 있다.

[0039] 또한, 전사잉크층(30)은 바인더 100 중량부에 대하여, 염료가 50중량부 미만으로 함유되는 경우, 인쇄시 충분한 색농도를 얻을 수 없고, 200중량부를 초과하는 경우에는 염료와 기재 필름과의 접착력이 부족하여 전사잉크층으로부터 염료의 석출 현상이 발생되어 윤활내열층을 오염시키고, 더말 헤드의 수명을 하락시키는 문제가 발생될 수 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 전사잉크층(30)은 박리화된 무기 나노입자가 바인더 수지에 혼합되어 함유됨에 따라, 전사잉크층(30)의 코팅 면이 균일하고, 염료가 박리화된 다층형 무기 나노입자에 균질하게 흡착되어 수용지에 전사시 높은 분산효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 수용지(receiving paper)와의 높은 흡착력을 가지기 때문에 컬러 재현성 또한 향상시킬 수 있다.

[0041] 본 발명에서 사용되는 열승화성 염료로는 Magenta VP, MS Red G, Macrolex Red Violet R, MS Magenta HM-1450 등의 적색계통의 염료, Waxoline Yellow GFW, Kayaset Yellow GN, Foron Brillinat Yellow 6GL 등의 황색계통의 염료, Kayaset Blue 714, Waxoline Blue AP-FW, MS Cyan HM -1238 등의 청색계열 염료가 사용될 수 있다.

[0042] 본 발명에 있어서, 열소자와 기재필름(20)간의 주행성을 향상시키기 위한 목적으로 첨가되는 윤활제는 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이트, 지방족 아민염, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르, 실리콘오일 또는 합성오일 등이 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 전사잉크층(30)에는 목적에 따라 이형제, 산화방지제, 자외선 흡수제 등을 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 전사잉크층(30)의 두께는 0.5 ~ 2.0㎛ 정도가 적당한 것으로, 이는 전사잉크층(30)의 코팅두께가 0.5㎛미만이면, 전사잉크층(30)으로서의 효과가 없어져 제대로 수용지에 염료를 전사할 수 없고, 코팅두께가 2.0㎛를 초과하면 더말 헤드로부터의 열전달 속도가 떨어져 발색 농도가 떨어진다는 문제가 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 전사보호층(35)은 사진을 인쇄한 후 가장 상부에 전사하여 사진을 보호해주는 층으로, 인쇄된 사진을 사용할 때 사용자가 직접 접촉하는 층이 된다. 따라서, 전사보호층(35)은 내수성이 우수하여야 하고, 아세톤이나 톨루엔 등과 같은 화학물질에도 내성을 나타내어야 한다. 또한, 지속적으로 접촉하기 때문에 마모나 긁힘과 같은 물리적인 면에서도 우수한 내성을 지녀야 한다. 내수, 내화학성과 같은 전사보호층의 화학적 성질 및 물리적인 성질인 내마모나 내긁힘 등은 주로 전사보호층(35)을 구성하는 고분자 수지의 성질에 의해서 좌우된다.

[0046] 이에, 본 발명의 전사보호층(35)은 박리화된 다층형 무기 나노입자를 첨가시켜 나노 입자배열의 특성상 열과 압력을 가할 때 전사성, 내마모성, 내화학성을 개선할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 전사보호층(35)은 바인더 100중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 5 ~ 40중량부를 함유하는 것으로, 이는 바인더 100중량부에 대하여, 박리화된 다층형 무기 나노입자 5 중량부 미만으로 함유될 경우, 박리화된 다층형 무기 나노입자가 함유됨으로써 발생되는 효과가 미비하고, 40중량부를 초과하여 함유될 경우에는 전사보호층의 투명성을 떨어뜨리는 문제가 발생될 수 있다.

[0048] 본 발명에 있어서, 전사보호층(35)의 두께는 0.5 ~ 2㎛인 것이 바람직하다. 이는 전사보호층(35)의 코팅두께가 0.5㎛미만이면, 인화된 사진을 제대로 보호할 수 없고, 전사보호층(35)의 코팅두께가 2㎛를 초과하면, 사진 표면에 접착이 제대로 이루어 지지 않아 전사보호층 면에 주름이 발생되고, 부스러기가 생길 수 있는 문제가 발생될 수 있다.

[0049] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 기재필름 한쪽면에 제1 접착층을 형성시키는 단계; (b) 상기 형성된 제1 접착층상에 박리화된 다층형 무기 나노입자를 함유하는 윤활내열층을 형성시키는 단계; (c) 상기 윤활내열층이 형성된 기재필름 반대면에 제2 접착층을 형성시키는 단계; 및 (d) 상기 형성된 제2 접착층상에 박리화된 다층형무기 나노입자를 함유하는 전사 잉크층 및 전사 보호층을 형성시키는 단계를 포함하는 열전사 인화리본의 제조방법에 관한 것이다.

[0050] 본 발명에 따른 열전사 인화리본의 제조방법에 있어서, 도 2에 나타난 바와 같이, 다층형 무기 나노입자를 유기화합물과 혼합이 용이하도록 개질시키기 위해 다층형 무기 나노화합물을 전술한 소수성 유기 양이온과 이온결합시켜 소수성 다층형 무기 나노화합물로 개질한 다음, 상기 소수성으로 개질된 층상형 무기 나노입자를 박리시키고, 박리된 소수성 무기 나노입자를 상기 바인더 고분자에 혼합시켜 소수성 무기 나노입자 수지를 제조할 수 있다.

[0051] 이러한 과정을 통해 제조된 소수성 박리화된 다층형 나노 무기입자 수지는 윤활내열층의 코팅액에 함유시켜 제1 접착층이 형성된 기재필름의 제1 접착층상에 도포하여 윤활내열층을 형성시키고, 상기 윤활내열층이 형성된 기재필름의 반대면에는 제2 접착층을 형성시킨 다음, 상기 형성된 제2 접착층상에 상기 박리화된 소수성 나노 무기입자 수지를 함유하는 전사 잉크층 코팅액과 전사 보호층 코팅액을 도포하여 전사 잉크층 및 전사 보호층을 형성시켜 열전사 인화리본을 제조할 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 사용되는 코팅기술은 바코팅, 그라비아코팅, 콤마코팅, 나이프코팅, 롤코팅 등을 사용할 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명이 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0054] **실시예 1: 박리화된 몬트모릴로나이트 무기 나노입자를 함유한 열전사 인화리본 제**조

[0055] 1-1: 소수성 다층형 무기 나노입자 제조

[0056] 증류수 97중량%에 몬트몰릴로나이트(Closite Na-NMT, Nonoclay사) 2중량%와 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드 $[CH_3(CH_2)_{17}]_2(CH_3)_2N^+Cl^-$ 1중량%을 혼합한 다음, 상온에서 6시간 교반시키고, 교반된 상기 혼합물의 현탁액을 분리한 후에 80℃로 건조시켜 평균 입도크기가 2000nm 이하인 분말형태의 소수성 다층형 무기나노입자를 제조하였다.

[0057] 1-2: 제1 접착층 및 윤활내열층의 형성

[0058] 두께가 5.6㎛의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도레이새한 XR 30)의 한쪽 면에 p-클로로페놀 3중량%와 톨루엔 97중량%를 혼합하고, 혼합된 상기 혼합물을 메이어 바를 이용하여 바코터로 도포한 다음, 105℃로 건조시켜 제1 접착층을 형성시켰다. 형성된 상기 제1 접착층에 상기 1-1에서 제조된 소수성의 다층형 무기나노입자를 함유시킨 하기 표 1의 윤활내열층 코팅액을 그라비아 코팅법으로 도포한 다음, 105℃로 건조시켜 두께가 1㎛의 윤활내열층을 형성시키고, 형성된 상기 코팅층을 60℃에서 5일간 경화시켰다.

표 1

[0059]

구분	몬트모릴로나이트 다층형 무기 나노입자	폴리비닐부티랄(일본 적수화학 BX-55)	폴리이소시아네이트(한국 신성화학 NCO함량 12.5%)	인산에스텔계 계면활성제(일본 제일공업제약 plysurf A208)	메틸에틸케톤/톨루엔엔(1/1)
함량 (wt%)	10	10	12.5	2.5	65

[0060] 1-3: 제2 접착층 및 전사 잉크층의 형성

[0061] 실시예 1-2에서 제조된 윤활내열층이 형성된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 반대 면에 폴리우레탄 코팅제(AB-4550, (주)안진)를 0.1㎛로 도포하여 105℃에서 건조시켜 제2 접착층을 형성시키고, 여기에 실시예 1-1에서 제조된 다층형 무기나노입자가 함유된 하기 표 2의 염료 코팅액을 그라비아 코팅법으로 코팅한 다음, 105℃에서 건조시켜 각각 1㎛ 두께의 옐로우, 마젠타, 시안 염료층을 각각 형성시켰다.

표 2

[0062]

구분	옐로우(wt%)	마젠타(wt%)	시안(wt%)
염료	5	5	5
폴리비닐부티랄(일본 적수화학 BX-55)	4	4	4
실리콘오일(일본 신네츠사 KF-393)	0.1	0.1	0.1
몬트모릴로나이트 다층형 무기 나노입자	0.9	0.9	0.9
메틸에틸케톤/톨루엔/디메틸포름아미드 (1:2:1)	90	90	90

[0063] 1-4: 전사보호층의 형성

[0064] 실시예 1-3에서 형성된 제2 접착층상에 하기 표 3의 코팅액을 그라비아 코팅법으로 코팅시킨 다음, 105℃로 건조시켜 2㎛ 두께의 전사 보호층을 형성시켰다.

표 3

[0065]

구분	몬트모릴로나이트 다층형 무기 나노입자	폴리메틸메타아크릴레이트(Rohm &Hass B-60)	지방산 4급암모늄염(동보화학 AS700s)	메틸에틸케톤/톨루엔(1/1)
함량 (wt%)	5	20	5	70

[0066] **비교예 1: 실리카를 함유하는 일반적인 열전사 인화리본 제조**

[0067] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 몬트모릴로나이트 대신 실리카(동양화학, 한국)를 혼합하여 열전사 인화리본을 제조하였다.

[0068] **비교예 2: 탈크를 함유하는 일반적인 열전사 인화리본 제조**

[0069] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 몬트모릴로나이트 대신 탈크(Microace P-3, 일본)를 혼합하여 열전사 인화리본을 제조하였다.

[0070] **실험예 1: 내열성, 색상 균일성 및 내마모성 측정**

[0071] 실시예 및 비교예에서 제조된 인화리본을 신분증 카드 인쇄용 승화형 프린터(Persona C30, Fargo사, 미국)의 칼라 배열과 크기에 맞게 오려붙인 다음, PVC 카드(ISO 규격품)에 블랙 화상을 인쇄하여 인쇄시 필름이 열에 의한 파손 여부, 인쇄 후의 색상 균일성 및 내마모성을 측정하였다.

[0072] 내열성 측정은 카드 100장을 인쇄하여 열에 의해 필름이 파손된 카드의 개수를 표시하였고, 색상 균일성 측정은 Spectroeye 측정기(Macbeth사, 미국)를 이용하여 인쇄된 카드 10장의 색농도(OD값 optical density)를 카드당 5부분(모서리부 및 중앙부)에서 측정하여 색농도의 표준편차를 구해 색의 균일성을 측정하였으며, 내마모성은 인쇄된 카드를 내마모성 시험기(5135, Taber사, 미국)를 사용하여 측정하중 500그램에서 마모 바퀴 CS10F를 장착하고, 60rpm으로 마모 시험을 실시하여 인쇄 화상이 파손되기 시작할 때의 회전수를 50회 단위로 확인하여 표시하였다.

[0073] 그 결과, 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1(실시예 1의 방법으로 실시예 1-1 내지 1-3 세 샘플로 제작함) 에서 제조된 인화리본의 경우, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 인화리본에 비해 내열성, 색상 균일성 및 내마모성에서 매우 우수한 것으로 알 수 있었다.

표 4

[0074]

구분	내열성(개수)	색상 균일성	내마모성(회전수)
실시예 1	0	0.2075	850
실시예 2	0	0.2341	800
실시예 3	1	0.2162	800
비교예 1	5	0.3578	650
비교예 2	3	0.3089	700

[0075] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

[0076]

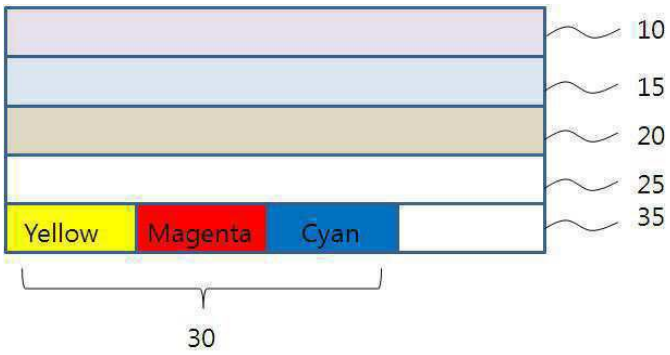
10 : 윤활내열층 15 : 제1 접착층

20 : 기재필름 25 : 제2 접착층

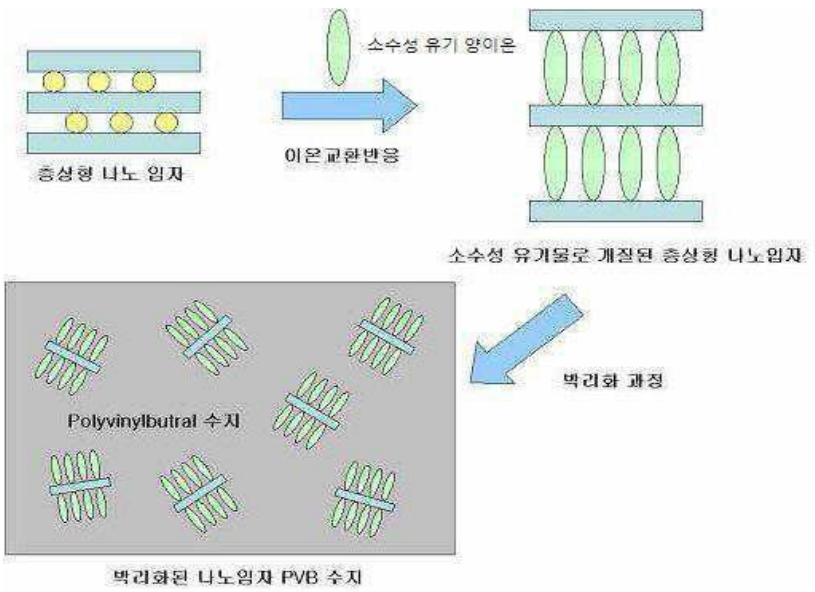
30 : 전사잉크층 35 : 전사보호층

도면

도면1


10
15
20
25
35
Yellow
Magenta
Cyan
30

도면2


층상형 나노 입자
소수성 유기 양이온
이온교환반응
소수성 유기물로 개질된 층상형 나노입자
박리화 과정
Polyvinylbutral 수지
박리화된 나노입자 PVB 수지