



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월02일
(11) 등록번호 10-0929453
(24) 등록일자 2009년11월24일

(51) Int. Cl.

B41M 5/26 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7023644(분할)
(22) 출원일자 2002년03월08일
 심사청구일자 2008년09월26일
(85) 번역문제출일자 2008년09월26일
(65) 공개번호 10-2008-0091871
(43) 공개일자 2008년10월14일
(62) 원출원 특허 10-2008-7006341
 원출원일자 2008년03월14일
 심사청구일자 2008년03월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/002202
(87) 국제공개번호 WO 2002/72363
 국제공개일자 2002년09월19일
(30) 우선권주장

JP-P-2001-00066111 2001년03월09일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP04296595 A*

JP06286335 A*

JP13018539 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

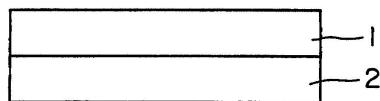
심사관 : 소재현

(54) 열전사기록재료

(57) 요 약

본 발명은, 고속 프린트나 저에너지 프린트가 가능한 높은 염착력을 갖고, 얻어지는 화상 위에 보호층을 열전사 할 수 있고, 또한 화상형성시에 열전사수상시트가 열전사시트와 열융착하는 것 없이, 충분한 박리성을 갖는 열전사수상시트를 제공하는 것이고, 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 형성해서 이루어지는 열전사수상시트에 있어서, 수용층이 적어도 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스 에스테르수지(A)와, 아세틸화도가 6% 미만의 셀룰로스 에스테르수지(B)를 조합해서 사용하고, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14%이고, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 수산기가 각각 6중량% 이하이고, 기타 수산기가 아세트산을 제외한 유기 산으로 에스테르화되어 있으므로, 고속 프린트로 염료 염착성이 높은 화상이 얻어지고, 열전사시트와의 우수한 박리성을 갖고, 가소제에 의한 번짐, 열룩이 없고, 수용층 상에 보호층이 접착하는 열전사시트를 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

오마타, 다케노리

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반
1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내

이에시게, 무네노리

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반
1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내

카이다, 히데마사

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반
1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00200861 2001년07월02일 일본(JP)

JP-P-2002-00022731 2002년01월31일 일본(JP)

특허청구의 범위

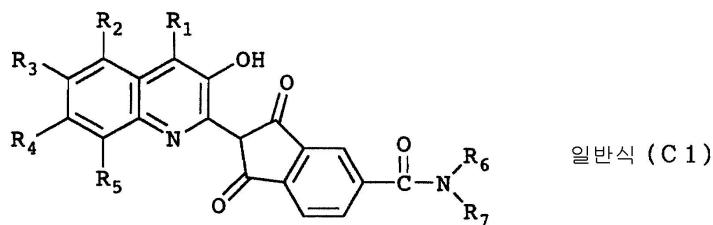
청구항 1

삭제

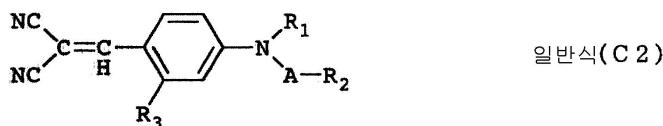
청구항 2

기재시트의 적어도 한쪽의 면에 염료층을 갖는 열전사시트와 기재의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 갖는 열전사 수상시트로부터 이루어지고, 상기 염료층과 상기 수용층을 서로 포개어 가열수단에 의해 상기 염료층 중의 염료를 상기 수용층에 전사가능한 열전사기록재료에 있어서, 상기 염료층은 적어도 염료와 바인더수지를 함유하고, 상기 염료로서 동일한 기본골격을 갖는 2종류 이상의 염료가 적어도 함유되고, 또한, 동일한 기본골격을 갖는 상기 염료 중에 용점의 차이가 10°C 이상인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하고, 상기 수용층은 셀룰로스 에스테르수지를 함유해서 이루어지며,

상기 염료는 하기 일반식(C1)으로 나타내는 키노프탈론계 염료 및 하기 일반식(C2)으로 나타내는 디시아노스тир릴계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 엘로우염료인 열전사기록재료:



(상기 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 각각 독립해서 선택할 수 있고, 수소원자, 할로겐원자, C₁~C₈의 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 알콕시카보닐기, 티오알콕시기, 알킬су포닐기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 페녹시기, 또는 치환 또는 비치환의 티오페녹시기를 나타낸다. R₆, R₇은 각각 독립해서 선택할 수 있고, 수소원자, 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 알릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기, 아랄킬기, 푸르푸릴기, 테트라하이드로푸르푸릴기, 또는 히드록시알킬기를 나타낸다),

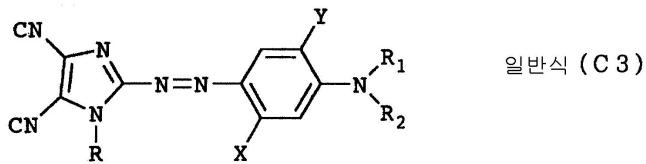


(상기 식 중, R₁은 알릴기, 알킬기를 나타내고, R₂는 치환 또는 비치환의 알킬기, 아릴기를 나타내고, A는 -CH₂- , -CH₂CH₂- , -CH₂CH₂O- , CH₂CH₂OCH₂- , -CH₂CH₂OCH₂CH₂를 나타내고, R₃은 알킬기를 나타낸다).

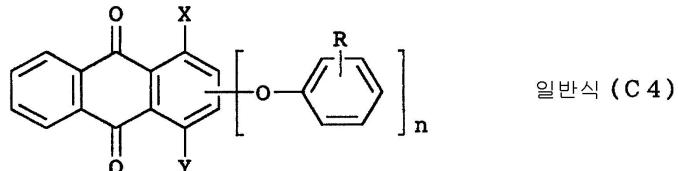
청구항 3

기재시트의 적어도 한쪽의 면에 염료층을 갖는 열전사시트와 기재의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 갖는 열전사 수상시트로부터 이루어지고, 상기 염료층과 상기 수용층을 서로 포개어 가열수단에 의해 상기 염료층 중의 염료를 상기 수용층에 전사가능한 열전사기록재료에 있어서, 상기 염료층은 적어도 염료와 바인더수지를 함유하고, 상기 염료로서 동일한 기본골격을 갖는 2종류 이상의 염료가 적어도 함유되고, 또한, 동일한 기본골격을 갖는 상기 염료 중에 용점의 차이가 10°C 이상인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하고, 상기 수용층은 셀룰로스 에스테르수지를 함유해서 이루어지며,

상기 염료는 하기 일반식(C3)으로 나타내는 이미다졸아조계 염료 및 하기 일반식(C4)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 마젠탄염료인 열전사기록재료:



(상기 식 중, R은 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노알킬기, 치환 또는 비치환의 알콕시카보닐알킬기를 나타내고, R₁, R₂는 각각 알케닐기, 아릴킬기, 또는 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타내고, X는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 포르밀아미노기, 알킬카보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 또는 알콕시카보닐아미노기를 나타내고, Y는 수소원자, 메틸기, 메톡시기 또는 할로겐원자를 나타낸다),

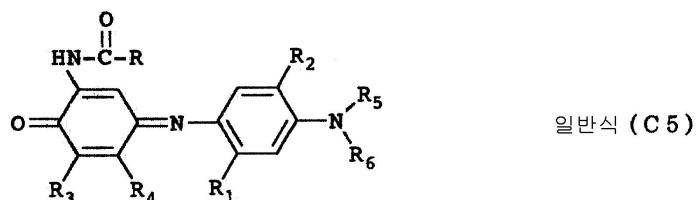


(상기 식 중, R은 수소원자, 수산기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 알콕시기를 나타내고, X, Y는 아미노기 또는 수산기를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다).

청구항 4

기재시트의 적어도 한쪽의 면에 염료층을 갖는 열전사시트와 기재의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 갖는 열전사수상시트로부터 이루어지고, 상기 염료층과 상기 수용층을 서로 포개어 가열수단에 의해 상기 염료층 중의 염료를 상기 수용층에 전사가능한 열전사기록재료에 있어서, 상기 염료층은 적어도 염료와 바인더수지를 함유하고, 상기 염료로서 동일한 기본골격을 갖는 2종류 이상의 염료가 적어도 함유되고, 또한, 동일한 기본골격을 갖는 상기 염료 중에 용점의 차이가 10°C 이상인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하고, 상기 수용층은 셀룰로스 에스테르수지를 함유해서 이루어지며,

상기 염료는 하기 일반식(C5)으로 나타내는 인도아닐린계 염료 및 하기 일반식(C6)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 시안염료인 열전사기록재료:



(상기 식 중, R₁은 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬카보닐아미노기 또는 할로겐원자를 나타내고, R₂는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R₃, R₄는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R, R₅, R₆는 수소원자, C₁~C₆의 치환 또는 비치환의 알킬기, 아릴기 또는 알콕시기를 나타낸다),



(상기 식 중, R₁, R₂는 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알릴기, 또

는 치환 또는 비치환의 아랄킬기를 나타낸다).

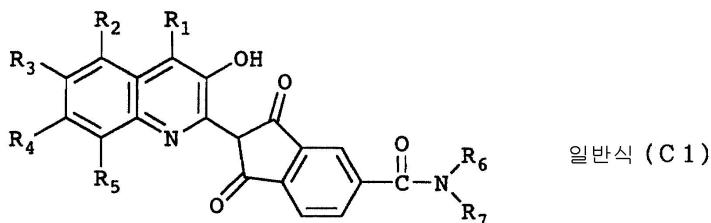
청구항 5

기재시트의 적어도 한쪽의 면에 염료층을 갖는 열전사시트와 기재의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 갖는 열전사수상시트로부터 이루어지고, 상기 염료층과 상기 수용층을 서로 포개어 가열수단에 의해 상기 염료층 중의 염료를 상기 수용층에 전사가능한 열전사기록재료에 있어서,

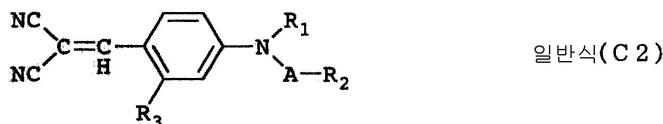
상기 염료층은 적어도 염료와 바인더수지를 함유하고, 상기 염료로서 동일한 기본골격을 갖는 2종류 이상의 염료가 적어도 함유되고, 또한, 동일한 기본골격을 갖는 상기 염료 중에 용점의 차이가 10°C 이상인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하고, 상기 수용층은 셀룰로스 에스테르수지를 함유해서 이루어지며,

상기 열전사시트는 상기 기재시트 상에 엘로우 염료층, 마젠타 염료층 및 시안 염료층을 면순차적으로 갖고,

이때, 상기 엘로우 염료층에 적어도 함유되는 엘로우 염료는 하기 일반식(C1)으로 나타내는 키노프탈론계 염료 및 하기 일반식(C2)으로 나타내는 디시아노스티릴계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 엘로우 염료이고,

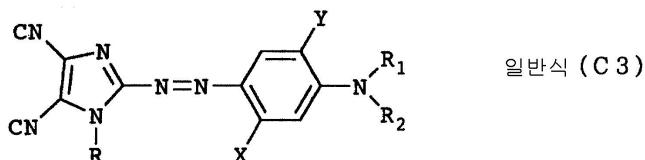


(상기 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 각각 독립해서 선택할 수 있고, 수소원자, 할로겐원자, C₁~C₈의 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 알콕시카보닐기, 티오알콕시기, 알킬술포닐기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 페녹시기, 또는 치환 또는 비치환의 티오페녹시기를 나타낸다. R₆, R₇은 각각 독립해서 선택할 수 있고, 수소원자, 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 알릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기, 아랄킬기, 푸르푸릴기, 테트라하이드로푸르푸릴기, 또는 히드록시알킬기를 나타낸다),

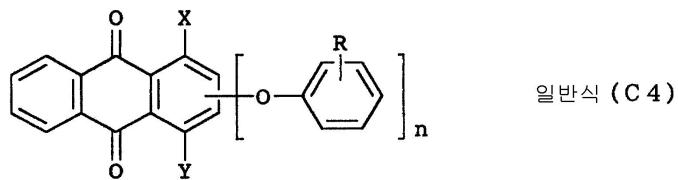


(상기 식 중, R₁은 알릴기, 알킬기를 나타내고, R₂는 치환 또는 비치환의 알킬기, 아릴기를 나타내고, A는 -CH₂- , -CH₂CH₂- , -CH₂CH₂O- , CH₂CH₂OCH₂- , -CH₂CH₂OCH₂CH₂를 나타내고, R₃은 알킬기를 나타낸다),

상기 마젠타 염료층에 적어도 함유되는 마젠타 염료는 하기 일반식(C3)으로 나타내는 이미다졸아조계 염료 및 하기 일반식(C4)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 마젠타 염료이고,

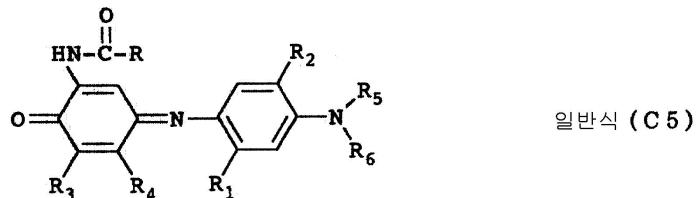


(상기 식 중, R은 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노알킬기, 치환 또는 비치환의 알콕시카보닐알킬기를 나타내고, R₁, R₂는 각각 알케닐기, 아랄킬기, 또는 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타내고, X는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 포르밀아미노기, 알킬카보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 또는 알콕시카보닐아미노기를 나타내고, Y는 수소원자, 메틸기, 메톡시기 또는 할로겐원자를 나타낸다),



(상기 식 중, R은 수소원자, 수산기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 알콕시기를 나타내고, X,Y는 아미노기 또는 수산기를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다), 그리고

상기 시안 염료층에 적어도 함유되는 시안 염료는 하기 일반식(C5)으로 나타내는 인도아닐린계 염료 및 하기 일반식(C6)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 시안 염료인 열전사기록재료:



(상기 식 중, R₁은 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬카보닐아미노기 또는 할로겐원자를 나타내고, R₂는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R₃, R₄는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R, R₅, R₆는 수소원자, C₁~C₆의 치환 또는 비치환의 알킬기, 아릴기 또는 알콕시기를 나타낸다),



(상기 식 중, R₁, R₂는 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알릴기, 또는 치환 또는 비치환의 아랄킬기를 나타낸다).

청구항 6

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 염료층에 함유되는 상기 바인더수지는 폴리비닐아세탈수지 및 폴리비닐부티랄수지 중 어느 하나인 것인 열전사기록재료.

청구항 7

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열전사시트는, 상기 기재시트상에 염료층과 전사성 보호층을 면순차적으로 갖는 열전사기록재료.

청구항 8

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열전사수상시트는, 수용층 중에 상기 셀룰로스 에스테르수지와 상용가능한 열가소성 수지를 함유하는 열전사기록재료.

청구항 9

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열전사수상시트는, 수용층 중에 프탈산계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리카프로락톤 및 폴리에스테르계 가소제의 적어도 1종을 15중량% 이하의 범위로 함유하는 열전사기록재료.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 열전사기록재료에 관한 것이고, 특히 염료염착성이 높은 화상이 형성되고, 또한 화상형성시에 열전사수상시트가 열전사시트와 열융착하는 것 없이 충분한 박리성을 갖는 열전사수상시트에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 종래, 여러가지의 열전사방법이 공지되어 있지만, 그들 중에서 승화전사염료를 기록제로 하고, 이것을 폴리에스테르필름 등의 기재시트에 담지시킨 열전사시트로부터 승화염료로 염착가능한 피전사재, 예를 들면, 종이나 플라스틱 필름 등에 수용층을 형성한, 수상시트상에 승화전사염료를 열전사하여, 각종 풀칼라화상을 형성하는 방법이 제안되어 있다.

<3> 이 경우는, 가열수단으로서 프린터의 서멀 헤드(thermal head)가 사용되어, 극히 짧은 시간의 가열에 의해서 3색 또는 4색의 다수의 가열량이 조정된 색 도트(color dots)를 수상시트에 전사시켜, 이 다색의 색 도트에 의해 원고의 풀칼라를 재현하는 것이다.

<4> 이와 같이 형성된 화상은, 사용하는 색재(色材)가 염료이므로, 대단히 선명하고, 또한 투명성이 우수하기 때문에, 얻어지는 화상은 중간색의 재현성이나 계조성이 우수하고, 종래의 오프셋 인쇄나 그라비아 인쇄에 의한 화상과 동일하고, 또한 풀칼라 사진화상에 필적하는 고품질 화상의 형성이 가능하다.

<5> 상기와 같은 열전사방법을 유효하게 실시하기 위하여는, 열전사시트의 구성은 물론, 화상을 형성하기 위한 수상시트의 구성도 마찬가지로 중요하다. 수상 시트의 종래의 기술로서는, 특허공개(소)57-169370호, 등 57-207250호, 등 60-25793호 공보 등에 있어서, 폴리염화비닐수지 등의 비닐계 수지, 폴리비닐부티랄계 수지, 아크릴계 수지, 셀룰로스계 수지, 올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등을 사용해서 수용층을 형성한 수지가 개시되어 있다.

<6> 근년, 1매당의 프린트아웃(printout) 시간을 단축하기 위하여, 프린트속도의 향상(고속 프린트)이나, 운반할 수 있도록, 전지 등 배터리 구동할 수 있는 절전형(저에너지) 프린트가 요구되고 있다. 고속 프린트나 저에너지 프린트를 행하기 위한 수용층으로서는, 염화비닐-아세트산비닐 공중합수지가 충분한 농도가 얻어지고, 열전사시에 열전사시트와 열전사수상시트의 사이에서, 융착 등의 이상 전사가 일어나지 않기 때문에 바람직하지만, 환경문제에서 염화비닐을 함유하는 재료의 저감 또는 전폐가 요구되고 있다. 그리고, 기타 종래의 열전사수상시트나 열전사시트에서는 충분한 인자농도(印字濃度)가 얻어지지 않는다고 하는 문제가 있다.

<7> 충분한 인자농도를 얻기 위하여는, 열전사시트의 염료를 보유하는 바인더에 대한 염료의 양을 증가시키기도 하고, 수용층에 다량의 가소제를 첨가하는 방법을 채택하기도 하고, 또는 고에너지 또는 저속으로 열전사하는 방법을 채택하는 것이 고려된다.

<8> 그렇지만, 염료의 양을 증가시키면, 염료가 열전사시트의 배면측으로 이행하여, 경시적으로 인자농도가 저하하기도 하고, 배면이 오염되어서, 서멀 헤드가 오염되어서 서멀 헤드의 수명을 저하시키는 문제가 있다. 또한, 염료가 염료바인더를 가소화시키기 위함이지만, 열전사시에 열전사시트와 열전사수상시트의 사이에서 융착이 일어난다고 하는 문제가 있다.

<9> 또한, 수용층에 다량의 가소제를 첨가하면, 수용층 수지가 부드러워지기 때문에, 염착력은 향상하지만, 상온에서 수용층이 염료층과 접촉하는 만큼 수용층이 염착하기도 하고, 프린트의 남은 열로 염착(染着)해 버리는, 소위 「얼룩(smudge)」의 문제가 생기기도 하고, 중간조(中間調)로부터 고농도역에 걸쳐서, 열전사시트의 염료 바인더와 융착이 일어나기 쉽게 되고, 프린트시에 박리음(剝離音)이 크게 되기도 하고, 경우에 따라서는 완전히 융착해버리는, 정상적인 프린트를 할 수 없는(이상전사) 문제가 있다.

<10> 또한, 형성된 화상이 번지기도 하고, 화상형성 전의 수상시트의 보존환경에서 프린트 후의 감도가 달라서, 안정한 색조의 프린트물이 얻어지지 않는다고 하는 경시변화를 일으키는 등의 문제가 있다. 또한, 고에너지 또는 저속에서의 프린트는 근년의 요구에 반하고, 또한 고에너지로 열전사하면, 열전사시에 열전사시트와 열전사수상시트의 사이에서 융착이 일어나, 이상전사를 일으킨다고 하는 문제가 있다.

- <11> 또한, 상기 가소제의 문제점을 해결하는 방법으로서, 수용층을 다층구성으로 해서, 가소제를 함유하는 층을 하층(기재층)에 설정하는 방법이 있지만, 상층(표면층)의 염착력이 작기 때문에, 직접 프린트에서는 하층까지 염료가 확산할 수 없어, 저농도로 되어버리기도 하고, 다층구성이기 때문에, 수상시트제조가 번잡하게 되어 제조비용이 높아지게 되는 문제가 있다.
- <12> 일반적으로, 감열전사방식에 의한 화상형성을 유효하게 실시하기 위해서는, 색재(色材)를 공급하는 열전사시트의 구성은 물론이고, 화상을 형성하기 위한 색재를 수용하는 수상시트의 구성도 마찬가지로 중요하다.
- <13> 수상시트의 종래의 기술로서는, 상기한 바와 같이, 일본국 특허공개 (소)57-169370호, 등 57-207250호, 등 60-25793호 공보 등에 기재되어 있는 것과 같은, 폴리염화비닐수지 등의 비닐계 수지, 폴리비닐부티랄계 수지, 아크릴계 수지, 셀룰로스계 수지, 올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등을 사용해서 수용층을 형성한 것이 알려져 있다. 또한, 이 것에 사용하는 이형제로서는, 각종 실리콘계 이형제, 불소계 이형제, 악스, 계면활성제 등이 있다.
- <14> 근년, 내광성이나 내약품성이라고 하는 프린트물의 보존성의 향상이나, 표면으로의 필기성의 부여, 홀로그램층의 형성이라고 하는 실용성, 의장성, 안전성에 대한 부가 가치가 얻어지는 점에서, 화상형성 후에 목적에 따른 보호층을 전사하는 타입의 화상형성방법이 주류로 되어 있다. 이 때문에, 수상시트로서는, 화상형성시에는 전사시트의 염료바인더와의 열용착이 일어나지 않는 충분한 이형성을 구비하고 있는 것이 필요하고, 또한 보호층의 전사시에는 역으로 화상형성면으로의 충분한 접착성을 갖는다고 하는 상반되는 특성이 요구된다.
- <15> 종래, 이와 같은 성능을 갖는 수지로서는, 염화비닐·아세트산비닐공중합수지가 널리 사용되어 왔다. 그렇지만, 근년에 있어서는, 환경문제의 관점에서 염화비닐을 함유하는 재료의 사용의 저감화 또는 전폐가 요구되고 있다. 이와 같은 관점에서도, 열전사시트에 대한 충분한 이형성과 보호층에 대한 양호한 접착성의 쌍방을 만족하는 새로운 수용층용 수지의 개발이 요청되고 있다.
- <16> 한편, 종래부터, 기재시트에 염료층을 갖는 열전사시트와 기재에 수용층을 갖는 열전사수상시트로부터 이루어지는, 감열승화전사방식을 사용한 열전사기록재료가 사용되고 있다. 그러나, 근년의 열전사 프린터의 인화속도의 고속화에 따라서, 종래의 열전사기록재료에서는 충분한 인화농도가 얻어지지 않는다고 하는 문제가 생기고 있다.
- <17> 이와 같은 문제에 대응하기 위하여, 열전사시트의 염료층에 있어서 염료/수지(Dye/Binder)의 비율을 크게 한 경우, 감은 상태에서 보관 중에 열전사시트의 이면측(裏面側)의 내열활성층(耐熱滑性層)으로 염료가 이행하여, 열전사시트를 되감을 때, 전사된 염료가 다른 색의 염료층이나 전사성 보호층으로 다시 전이하고 (kickbacked), 이 오염된 층을 수상시트로 열전사하면, 지정된 색과 다른 색상으로 되기도 하여, 소위 얼룩이 생기기도 한다.
- <18> 또한, 열전사 프린터를 조정해서, 화상형성시의 열전사시에 고에너지를 주도록 한 경우, 염료층과 수용층이 융착하여, 소위 이상전사가 생긴다. 그리고, 이 이상전사를 방지하기 위하여, 수용층에 다량의 이형제를 첨가하면, 인화농도가 저하되는 것으로 된다.
- <19> 또한, 열전사시트에 관해서, 다음과 같은 문제점이 있다. 즉, 제조 후, 열전사시트를 장기간 보존해 두면, 보존환경에 따라서도 다르지만, 염료층 중에서의 염료의 존재상태가 변화하여, 염료층 표면이 염료가 풍부한 상태로 된다고 일컬어지고 있고, 염료층에 이와 같은 변화가 생기면, 낮은 에너지에 있어서도 염료가 이행하기 쉽게 된다. 그 때문에, 제조 후, 장기간 보존된 열전사시트를 사용해서 인화한 경우, 특히 저농도 영역에서 소망의 농도 이상의 농도가 발현되는 현상, 인화시의 플라텐(platen) 압력만으로 수상시트에 염료가 이행해 버리는 현상, 또는 서멀 헤드의 남은 열로 염료가 이행해버리는 현상이 일어나기 쉽다고 하는 문제점이 있다.
- <20> 상기한 바와 같이, 열전사의 인화속도의 고속화, 메디아에 대한 요구특성의 고도화에 대응해서, 열전사 프린터 측의 조절이나, 열전사시트 및 열전사수상시트로부터 이루어지는 열전사기록재료의 조절이 행해졌지만, 충분한 농도가 얻어지지 않기도 하고, 킥백(kickback)에 의한 오염이 생기기도 하고, 장기간 보존에 의한 인화농도변화가 생겨 만족할 수 있는 품질의 인화물을 얻기에는 이르지 못했다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <21> 따라서, 본 발명의 제 1면에 있어서는, 상기한 바와 같은 문제점을 해결하여, 고속 프린트나 저에너지 프린트가 가능한 높은 염착력을 갖고, 얻어지는 화상위에 보호층을 열전사할 수 있고, 또한 화상형성시에 열전사수상시트

가 열전사시트와 열융착하는 것 없이, 충분한 박리성을 갖는 열전사수상시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<22> 본 발명의 제 2면에 있어서는, 염화비닐계 수지를 사용하는 것 없이, 화상형성시에 있어서 열전사시트에 대한 충분한 이형성과 보호층 전사시의 양호한 접착성의 쌍방을 만족하는 열전사수상시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<23> 본 발명의 제 3면에 있어서는, 열전사의 인화속도의 고속화, 메디아에 대한 요구특성의 고도화에 대응해서, 고 품질의 인화물이 얻어지는 열전사기록재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<24> 제1의 발명

본 발명의 제1의 발명은, 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 형성해서 되는 열전사수상시트에 있어서, 수용층이 적어도 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스 에스테르 수지(A)와, 아세틸화도가 6% 미만의 셀룰로스 에스테르 수지(B)를 조합해서 사용하고, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14%이고, 이 셀룰로스 에스테르 수지(A) 및 (B)의 수산기가 모두 6중량% 이하이고, 기타 수산기가 아세트산을 제외하고 유기산으로 에스테르화되어 있는 구성으로 했다.

<26> 또한, 상기 유기산을 프로피온산 및/또는 부티르산의 구성으로 했다.

<27> 또한, 상기 수용층이 또한 상용(相溶)가능한 열가소성 수지를 함유하는 구성으로 했다.

<28> 상기 수용층이 프탈산계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리카프로락톤, 폴리에스테르계 가소제 중에서 선택되는 적어도 1종류를 함유하고 있고, 그의 함유량이 수용층 수지와 합한 중량비로 15중량% 이하인 구성으로 했다.

<29> 또한, 상기 수용층이 적어도 1종류 이상의 이형제를 함유하는 구성으로 했다.

<30> 상기 이형제가 적어도 변성 실리콘 오일 및/또는 그의 경화물, 및/또는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제인 구성으로 했다.

<31> 또한, 상기 실리콘계 계면활성제가 폴리에테르 변성 실리콘인 구성으로 했다.

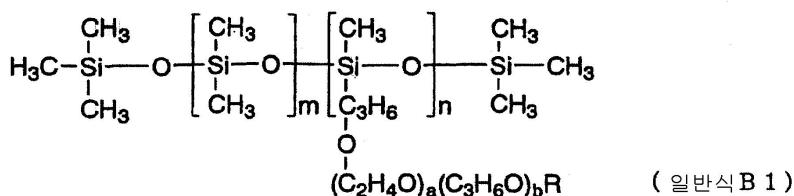
<32> 상기 열전사수상시트의 수상면에 화상형성 후, 화상형성면에 보호층을 전사해서 이루어지는 구성으로 했다.

<33> 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 형성해서 되는 열전사수상시트에 있어서, 수용층이 적어도 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스에스테르 수지(A)와 아세틸화도가 6% 미만의 셀룰로스 에스테르 수지(B)를 조합해서 사용하고, 이 셀룰로스 에스테르 수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14%이고, 이 셀룰로스 에스테르 수지(A) 및 (B)의 수산기가 모두 6중량% 이하이고, 기타 수산기가 아세트산을 제외한 유기산으로 에스테르화되어 있는 것을 특징으로 하는 것에 의해, 비폴리염화비닐재료로 고속 프린트나 저에너지 프린트로 염료염착성이 높은 화상이 형성되어, 열전사시트와의 우수한 박리성능을 갖고, 가소제에 의한 열특이 없고, 보존안전성이 있는 열전사화상이 얻어지는 열전사수상시트를 제공하는 것이 가능하다.

<34> 또한, 상기 열전사수상시트의 수상면에 화상형성 후, 화상형성면에 보호층을 전사시킴으로써, 내광성이 높고, 내구성이 있는 프린트물을 제공하는 것이 가능하다.

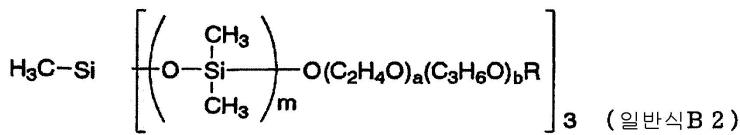
<35> 제2의 발명

<36> 본 발명의 제2의 발명에 의한 열전사수상시트는, 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 염료수용층을 형성해서 이루어지는 열전사수상시트에 있어서, 상기 염료수용층의 적어도 최외표면부분에, 하기 일반식(B1), (B2) 및 (B3)으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에테르 변성 실리콘이 함유되어 이루어지고, 상기 폴리에테르 변성 실리콘의 실록산 함유량이 25~65중량%인 것을 특징으로 한다.



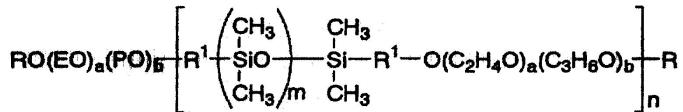
<37>

<38> (단, 일반식 B1의 폴리에테르 변성 실리콘은 그라프트형이고, R은 H 또는 아릴기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, m,n은 2000 이하의 정수이고, a,b는 1~30 이하의 정수이다).



<39>

<40> (단, 일반식 B2의 폴리에테르 변성 실리콘은 말단 변성형이고, R은 H 또는 아릴기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, m,n은 2000 이하의 정수, a,b는 1~30 이하의 정수이다).



(일반식 B 3)

<41>

<42> (단, 일반식 B3의 폴리에테르 변성 실리콘은 주쇄 공중합형이고, R은 H 또는 아릴기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, R¹은 아릴기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, m,n은 2000 이하의 정수이고, a,b는 1~30 이하의 정수이다).

<43> 또한, 본 발명의 바람직한 태양에 있어서는, 상기 폴리에테르 변성 실리콘의 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 중량비 EO/PO가 35/65~65/35이다.

<44> 본 발명의 다른 바람직한 태양에 있어서는, 상기 폴리에테르 변성 실리콘이 염료수용층을 구성하는 수지성분 100중량부에 대해서 10중량% 이하의 양으로 함유되어 있다.

<45> 또한, 본 발명에 있어서는, 염료수용층이 또한 에폭시 변성 실리콘 및/또는 메틸스티렌 변성 실리콘을 함유하고 있어도 좋다.

<46> 또한, 본 발명에 있어서 염료수용층을 구성하는 수지성분으로서는, 아크릴, 스티렌, 아크릴-스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌, 폴리카보네이트, 셀룰로스 에스테르, 및 이들의 혼합물로부터 이루어지는 군에서 선택된 열가소성 수지로부터 이루어지는 것이 바람직하다.

<47> 또한, 본 발명은, 상기한 열전사수상시트의 수상면에 화상을 형성한 후, 이 화상형성면에 보호층이 전사형성되어 이루어지는 화상형성물품을 포함한다.

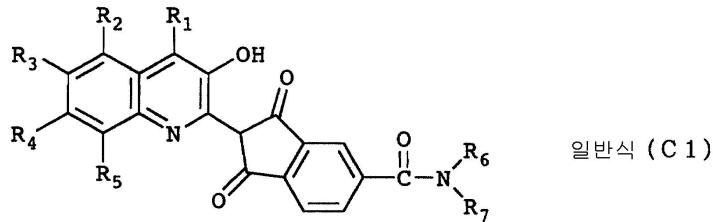
<48>

제3의 발명

<49> 본 발명의 제3의 발명은, 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 염료층을 갖춘 열전사시트와, 기재의 적어도 한쪽의 면에 수용층(受容層)을 갖춘 열전사수상시트로부터 이루어지고, 상기 염료층과 상기 수용층을 서로 포개서 가열 수단에 의해 상기 염료층 중의 염료를 상기 수용층에 전사가능한 열전사기록재료에 있어서, 상기 염료층은 적어도 염료와 바인더-수지를 함유하고, 상기 염료로서 같은 기본골격을 갖는 2종 이상의 염료가 적어도 함유되고, 또한 같은 기본골격을 갖는 상기 염료 중에 융점의 차이가 10°C 이상인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하고, 상기 수용층은 셀룰로스 에스테르 수지인 구성으로 했다.

<50>

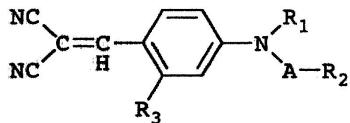
또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 상기 염료는 하기 일반식(C1)으로 나타내는 퀴노프탈론계 염료 및 하기 일반식(C2)으로 나타내는 디시아노스티릴계 염료 중 어느 것으로 선택된 기본골격을 갖는 엘로우 염료이다.



<51>

<52> (상기 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 각각 독립해서 선정될 수 있고, 수소원자, 할로겐원자, C₁~C₈의 알킬기,

시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 알콕시카보닐기, 티오알콕시기, 알킬술포닐기, 아미노기, 치환 또는 비치환 폐녹시기, 또는 치환 또는 비치환 티오페녹시기를 나타낸다. R_6 , R_7 은, 각각 독립해서 선택될 수 있고, 수소원자, 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 알릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기, 아랄킬기, 푸르푸릴기, 테트라히드로푸르푸릴기, 또는 히드록시알킬기를 나타낸다).



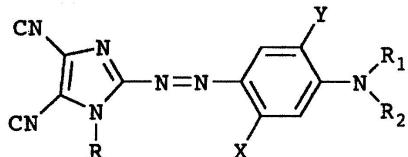
일반식(C 2)

<53>

<54> (상기 식 중, R_1 은 알릴기, 알킬기를 나타내고, R_2 는 치환 또는 비치환의 알킬기, 아릴기를 나타내고, A 는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 를 나타내고, R_3 은 알킬기를 나타낸다).

<55>

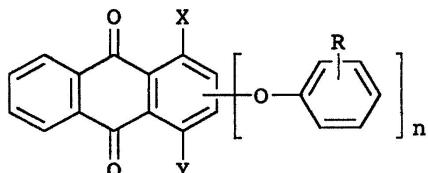
또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 상기 염료가 하기 일반식(C3)으로 나타내는 이미다졸아조계 염료 및 하기 일반식(C4)으로 나타내는 안트라키논계 염료 중 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 마젠타염료인 구성으로 했다.



일반식(C 3)

<56>

<57> (상기 식 중, R 은 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노알킬기, 치환 또는 비치환 알콕시카보닐알킬기를 나타내고, R_1 , R_2 는 알케닐기, 아랄킬기, 또는 치환 또는 비치환 알킬기를 나타내고, X 는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 포르밀아미노기, 알킬카보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 또는 알콕시카보닐아미노기를 나타내고, Y 는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 또는 할로겐원자를 나타낸다).



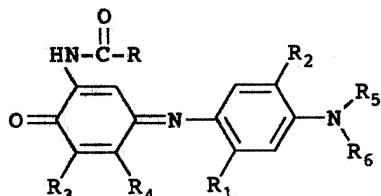
일반식(C 4)

<58>

<59> (상기 식 중, R 은 수소원자, 수산기, 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 치환 또는 비치환 알콕시기를 나타내고, X , Y 는 아미노기 또는 수산기를 나타내고, n 은 1 또는 2를 나타낸다).

<60>

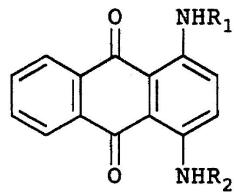
또한, 본 발명의 바람직한 태양은 상기 염료가 하기 일반식(C5)으로 나타내는 인도아닐린계 염료 및 하기 일반식(C6)으로 나타내는 안트라키논계 염료 중 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 시안염료인 구성으로 했다.



일반식(C 5)

<61>

<62> (상기 식 중, R_1 은 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬카보닐아미노기 또는 할로겐원자를 나타내고, R_2 는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R_3 , R_4 는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R , R_5 , R_6 는 수소원자, $C_1\sim C_6$ 의 치환 또는 비치환 알킬기, 아릴기 또는 알콕시기를 나타낸다.



일반식 (C 6)

<63>

<64> (상기 식 중, R₁, R₂는 치환 또는 비치환 알킬기, 치환 또는 비치환 아릴기, 치환 또는 비치환 알릴기, 또는 치환 또는 비치환 아랄킬기를 나타낸다).

<65>

또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 상기 열전사시트가 상기 기재시트 위에 엘로우 염료층, 마젠타염료층 및 시안염료층을 면순차적으로 갖고, 상기 엘로우 염료층은 적어도 상기 엘로우 염료를 함유하고, 상기 마젠타염료층은 적어도 상기 마젠타염료를 함유하고, 상기 시안염료층은 적어도 상기 시안염료를 함유하는 구성으로 했다.

<66>

또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 염료층에 함유되는 상기 바인더 수지가 폴리비닐아세탈수지 및 폴리비닐부티랄수지의 어느 것인 구성으로 했다.

<67>

또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 상기 열전사시트가 상기 기재시트 위에 염료층과 전사성 보호층을 면순차적으로 갖추는 구성으로 했다.

<68>

또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 상기 열전사수상시트가 수용층 중에 상기 셀룰로스 에스테르수지와 상용가능한 열가소성 수지를 함유하는 구성으로 했다.

<69>

또한, 본 발명의 바람직한 태양은, 상기 열전사수상시트가 수용층 중에 프탈산계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리카프로락톤 및 폴리에스테르계 가소제 중 적어도 1종을 15중량% 이하의 범위로 함유하는 구성으로 했다.

<70>

상기 본 발명에서는, 염료층에 함유되는 기본골격과 용점에 소정의 관계를 갖는 염료에 의해, 킥백현상의 방지와 염료의 존재상태의 안정화가 행해지고, 수용층을 이루는 셀룰로스 에스테르 수지가 높은 인화농도를 가능케 하여, 인화물에 양호한 내성을 부여하는 작용을 한다.

효과

<71>

본 발명에 따라 제공되는 열전사기록재료는 종래기술의 문제점을 효과적으로 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 요구되는 다양한 물성을 효과적으로 달성할 수 있는 장점을 갖는다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<72>

실시예

<73>

발명을 실시하기 위한 가장 좋은 형태

<74>

제1 발명

<75>

이하에, 본 발명의 제1 발명의 열전사수상시트에 대해서 상술한다.

<76>

(기재시트)

<77>

열전사수상시트의 기재시트는, 수용층을 유지한다고 하는 역할을 함과 동시에, 열전사시에는 열이 가해지기 때문에, 가열된 상태에서도 취급에 있어서 지장이 없는 정도의 기계적 강도를 갖는 것이 바람직하다.

<78>

이와 같은 기재시트의 재료는 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 콘덴서 페이퍼, 글라신지, 황산지 또는 사이즈도가 높은 종이, 합성지(폴리올레핀계, 폴리스티렌계), 상질지(上質紙), 아트지, 코트지, 캐스트코트지, 벽지, 배접용지, 합성수지 또는 에멀젼합침지, 합성고무라텍스합침지, 합성수지내침지, 판지 등, 셀룰로오스섬유지, 또는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리우레тан, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 셀룰로스유도체, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 아크릴, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리텐, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄, 나일론, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리비닐플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 · 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 · 헥사플루오로프로필렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 각종 플라스틱

필름 또는 시트를 사용할 수 있고, 또한 이들 합성수지에 백색안료나 충전제를 첨가해서 막을 이룬 백색 불투명 필름 또는 발포시킨 발포시트도 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

<79> 또한, 상기 기재시트의 임의의 조합에 의한 적층체도 사용할 수 있다. 대표적인 적층체의 예로서, 셀룰로스 섬유지와 합성지, 또는 셀룰로스 섬유지와 플라스틱 필름 또는 시트의 적층한 합성지를 들 수가 있다. 이와 같은 적층합성지는 2층체이어도 좋지만, 기재의 촉감이나 질감을 내기 위하여, 셀룰로스 섬유지의 양면에 합성지나 플라스틱 필름을 접합한 3층체 또는 3층 이상의 적층체이어도 상관없다. 접합방법은, 건식 라미네이션, 습식 라미네이션, 압출 등 방법은 불문한다.

<80> 또한, 상기 기재시트의 임의의 조합에 의한 적층체의 중간에 박리가능하도록 접착층을 형성하여, 시일형태로 하기도 하고, 또한 얻어진 수상시트의 광택을 제어하기 위하여, 좋아하는 광택감의 층에 수용층을 형성한 후에, 상기 기재에 전사하기도 하고, 프린트 후 수용층을 전사시켜서 임의의 지지체(카드나 곡면 지지체)에 전사시키기 위하여, 수용층을 박리가능하도록 상기 기재시트에 형성하는 것도 가능하다.

<81> 이들 기재시트의 두께는 임의이어도 좋고, 통상으로 10~300 μm 정도의 두께가 일반적이다.

<82> 또한, 상기한 바와 같은 기재시트는, 그의 표면에 형성하는 층과의 밀착력이 부족한 경우에는, 그의 표면에 각종 프라이머처리나 코로나방전처리를 실시하는 것이 바람직하다.

<83> (중간층)

<84> 상기 기재시트상에 형성되는 수용층과 기재시트와의 사이에, 중간층을 구성요소로 해도 상관없다. 중간층이라 함은, 기재시트와 수용층의 사이에 있는 모든 층을 가리키며, 다층구성이어도 상관없다. 중간층의 기능으로서는, 내용제성능(solvent-resistance imparting function), 배리어성능, 접착성능, 백색부여능(whiteness imparting function), 은폐성능(opaqueness imparting function), 대전방지기능 등을 들 수가 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니고, 종래 공지의 중간층 모두를 사용할 수 있다.

<85> 내용제성능, 배리어성능을 가지기 위해서는, 수용성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 수지로서는, 셀룰로스계 수지(특히, 카복시메틸셀룰로스), 전분 등 다당류계 수지, 단백질(특히, 카제인), 젤라틴, 한천, 또한 폴리비닐알콜, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리아세트산비닐, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 아세트산비닐(메타)아크릴 공중합체, 아세트산비닐-베오바 공중합체, (메타)아크릴수지, 스티렌(메타)아크릴 공중합체, 스티렌수지 등의 비닐계 수지, 또한 멜라민 수지, 요소 수지, 벤조구아나민 수지 등 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등을 들 수가 있다. 여기서 말하는 수용성 수지라 함은, 물을 주체로 하는 용매에 완전용해(입경 0.01 μm 이하), 또는 콜로이드성 분산액(0.01~0.1 μm), 또는 에멀젼(0.1 내지 1 μm), 또는 슬러리(1 μm 이상)의 상태로 되는 수지이다.

<86> 접착성능으로서는, 기재시트의 종류나 그의 표면처리에 의해 다르지만, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지가 일반적이다. 또한, 활성수소를 갖는 열가소성 수지와 이소시아네이트 화합물과 같은 경화제를 함께 사용하면 양호한 접착성이 얻어진다.

<87> 백색 부여로서는 형광증백제를 사용할 수 있다. 형광증백제는, 종래 공지의 어느 화합물이라도 사용할 수 있으며, 스틸벤계, 디스틸벤계, 벤조옥사졸계, 스트릴-옥사졸계, 피렌-옥사졸계, 쿠마린계, 아미노쿠마린계, 이미다졸계, 벤조이미다졸계, 피라졸린계, 디스트릴-비페닐계 형광증백제로 이루어지는 군 등을 들 수가 있다. 백색 도는, 이들 형광증백제의 종류와 첨가량으로 조정할 수가 있다.

<88> 형광증백제의 첨가방법으로서는, 모든 방법을 사용할 수 있다. 즉, 바인더-수지의 용매(물, 유기용매 등)에 용해시켜서 첨가하는 방법, 보울밀, 콜로이드밀에 의해서 분쇄분산해서 첨가하는 방법, 고비첨용매에 용해해서 친수성 콜로이드용액과 혼합하여, 수중유적형 분산물로서 첨가하는 방법, 고분자 라텍스 중에 함침시켜서 첨가하는 방법 등이 있다.

<89> 또한, 기재시트의 번쩍이는 느낌이나 얼룩을 은폐하기 위하여, 중간층에 산화티탄을 첨가하면, 더욱 기재시트의 선택의 자유도가 넓어지므로 좋다. 또한, 산화티탄에는 루틸형 산화티탄과 아나타제형 산화티탄의 2종류가 있지만, 백색도 및 형광증백제의 효과를 고려하면, 루틸형보다도 자외부의 흡수가 더욱 단파장측인 아나타제형 산화티탄이 바람직하다.

<90> 중간층 바인더-수지가 수용성이므로, 산화티탄을 분산하기 어려운 경우에는, 표면에 친수성 처리를 실시한 산화티탄을 사용하든가, 또는 계면활성제, 에틸렌글리콜 등 기지의 분산제에 의해 분산할 수가 있다. 산화티탄의

첨가량은, 수지 고형분 100 중량부에 대하여, 산화티탄 고형분 100~400중량부가 바람직하다.

<91> 대전방지기능으로서는, 전도성 무기 층전제나 폴리아닐린술폰산과 같은 유기성 전도제 등, 종래 공지의 재료를 중간층 바인더 수지에 합해서 적당히 선택해서 사용할 수 있다.

<92> (수용층(受容層))

<93> 본 발명은, 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 형성해서 되는 열전사수상시트에 있어서, 수용층이 적어도 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스에스테르수지 (A)와 아세틸화도가 6% 미만의 셀룰로스에스테르수지(B)를 조합해서 사용하여, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14%이고, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 수산기가 모두 6중량% 이하이고, 기타 수산기가 아세트산을 제외한 유기산으로 에스테르화되어 있는 것에 의해서 형성된다.

<94> 셀룰로스 에스테르수지를 수용층에 사용하는 것은 일본국 특허공개 1992-296595호 공보에 개시되어 있지만, 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스 에스테르수지 (A)는 염착성(染着性)이 낮아, 충분한 염착력을 얻기 위하여는 15% 이상(중량), 바람직하기는 20% 이상(중량)의 가소제가 필요하고, 이 가소제의 첨가에 의해, 하기에 나타낸 바와 같이, 가소제의 첨가에 의한 프린트시의 이상전사, 형성한 화상의 번짐, 열전사시에 비가열부에서 접촉한 부분이 발색하는(얼룩) 문제점이 있어, 사실상 사용할 수 없었다.

<95> 아세틸화가 6% 미만의 셀룰로스 에스테르수지(B)는 염착성은 있지만, 이상전사가 일어나, 특히 근년 요구되고 있는 고속 프린트나 저에너지-프린트의 조건에서는, 순간적으로 이러한 에너지량이 크기 때문에, 이상전사가 특히 나쁘다고 하는 문제점을 갖는다. 그러나, 상기 (A)와 (B)를, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14%가 되도록 조합시킴으로써, (B)에서 얻어지는 염착력을 유지한 채로, 프린트시에 이상전사가 일어나지 않는 것을 발견했다.

<96> 또한, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14%인 경우와, 셀룰로스 에스테르수지 (A), (B)의 단체에서 아세틸화도가 8~14%인 경우에서는, 본 출원의 경우와 같이 2성분 이상으로 구성하는 쪽이, 보호층이 접착하는 것에 대해서, 단체의 계는 그의 수용층상에 보호층이 접착하지 않고, 보호층에 의한 내구성 향상이나, 각종 기능(예를 들면, 필기성이나 홀로그램 등) 부여가 불가하다고 하는 결점을 갖는다.

<97> 일반적으로, 카탈로그 등에 기재되어 있는 아세틸화도라 함은 아세틸기의 중량%를 언급한다. 본 출원은 적어도 2종류의 수지를 블렌드해서 사용하므로, 수지분(가소제나 이형제를 제외함) 전체에 대한 중량%의 의미로 된다.

<98> 유기산으로서는 화학대사전(화학대사전편집위원회편:共立出版株式會社)나 일본국 특허공개 1992-296595호 공보 등에 기재되어 있는 종래 공지의 유기산을 에스테르화해서 사용할 수 있지만, 시판되고 있기 때문에 입수하기 쉽기 때문에 프로피온산 및/또는 부티르산이 바람직하고, 특히 염착력이 높은 부티르산을 에스테르 변성시킨 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB)가 바람직하다.

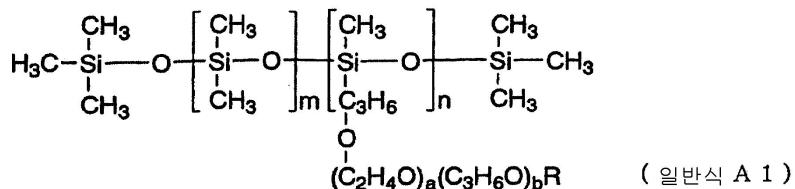
<99> 또한, 서로 용해하는 범위 내에서 열가소성 수지를 블렌드해도 좋다. 블렌드할 수 있는 열가소성 수지로서는, 아세틸화도가 30%보다 큰 셀룰로스 에스테르수지, 아세트산 이외의 지방산을 사용한 셀룰로스 에스테르수지, 폴리아크릴에스테르·폴리스티렌·폴리스티렌아크릴 등의 비닐계 수지, 포화·불포화 각종 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지, 요소 수지·멜라민수지·벤조구아나민수지 등의 폴리아미드계 수지 등을 들 수가 있다. 블렌드하는 수지의 비율은, 셀룰로스 에스테르수지 전체 100중량부에 대하여, 0~100중량부의 사이이고, 100중량부를 초과하면, 상기한 바와 같은 셀룰로스 에스테르수지(A), (B)의 조합효과가 발휘되지 않는다.

<100> 또한, 본 발명의 수용층(受容層)은, 프탈산계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리카프로락톤, 폴리에스테르계 가소제 내에서 선택되는 적어도 1종류의 가소제를 첨가해도 좋지만, 그의 함유량은, 수용층 수지와 합한 중량비로 15중량% 이하, 더욱 바람직하기는 12중량% 이하이다. 가소제의 함유량이 15중량% 보다 많으면, 프린트시에 이상전사가 일어나 바람직하지 않다. 12~15중량%시에는 형성된 화상이 번지기도 하고, 열전사시에 비가열부에서 접촉한 부분이 발색하는 것(얼룩)이 거의 없고, 12% 이하이면 형성된 화상의 번짐은 관찰되지 않고, 얼룩도 없다.

<101> 본 발명에서 사용하는 이형제로서는, 기존의 이형제를 사용할 수 있지만, 특히 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 실리콘오일 및/또는 그의 경화물의 3종류가 바람직하다. 불소계 계면활성제로서는, Fluorad FC-430, FC-431(3M사제)을 들 수가 있다.

<102> 실리콘계 계면활성제로서는, 특히 폴리에테르 변성 실리콘이 바람직하며, 디메틸실록산의 메틸기를 일부에 에틸

렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드의 공중합체로 그라프트형(하기 일반식 A1), 말단변성형(하기 일반식 A2), 주쇄 공중합형(하기 일반식 A3)을 1종류 또는 복수종류 혼합해서 사용할 수 있다.

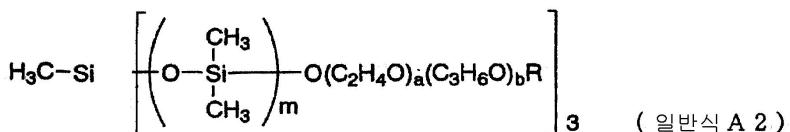


<103>

상기 식 중, R는 H 또는 아릴기, 또는 시클로알킬기로 치환되어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

<105>

m,n은 2000 이하의 정수이고, a,b는 30 이하의 정수이다.

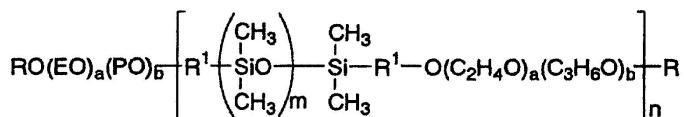


<106>

식 중, R는 H 또는 아릴기, 또는 시클로알킬기로 치환되어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

<108>

m은 2000 이하의 정수이고, a,b는 30 이하의 정수이다.



(일반식 A 3)

<109>

식 중, R는 H 또는 아릴기, 또는 시클로알킬기로 치환되어도 좋은 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

<111>

m은 2000 이하의 정수이고, a,b는 30 이하의 정수이다.

<112>

또한, 상기 실리콘오일로서는, 「silicone Handbook」(日刊工業新聞社刊)에 기재되어 있는 바와 같은 각종 변성 실리콘오일이나, 그의 경화물을 사용할 수 있다. 보호층을, 그의 수용층에 전사접착시키는 경우에는, 보호층을 접착할 수 있도록 불소계 계면활성제나, 미경화 실리콘오일이 바람직하다. 이들 이형제는, 각각의 타입을 단독으로 사용해도 좋지만, 적당히 조합해서 사용해도 좋다.

<113>

본 발명의 수용층은, 수상시트면에 화상형성 후, 화상형성면에 보호층을 전사할 수 있다. 보호층을 전사시킴으로써, 내광성이 향상하고, 또한 내피지성(耐皮脂性)이라고 하는 보호층에 의해서 얻어지는 내구성을 향상시킬 수 있다.

<114>

(이면층(裏面層))

<115>

열전사수상시트의 이면에는, 시트의 기계반송성 향상, 커링(curling) 방지, 대전방지 등을 위하여, 이면층을 형성할 수도 있다. 반송성 향상을 위하여는, 바인더 수지에 유기 또는 무기 충전제를 적당량 첨가하든가, 폴리올레핀수지, 셀룰로스수지와 같은 활성(滑性)이 높은 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

<116>

또한, 대전방지기능을 얻기 위하여, 아크릴수지와 같은 도전성 수지·충전제, 또한, 지방산 에스테르, 황산에스테르, 인산에스테르, 아미드류, 사급암모늄염, 베타인류, 아미노산류, 에틸렌옥사이드부가물 등의, 각종 대전방지제를 첨가하기도 하고, 이면층의 위(최상층), 또는 이면층과 기재와의 사이에 대전방지층으로서 형성해도 좋다.

<117>

대전방지제의 사용량은, 대전방지제를 첨가하는 층, 및 대전방지제의 종류에 따라서 다르지만, 어느 경우에도 열전사수상시트의 표면전기저항치가 $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 이하가 바람직하다. 상기 표면전기저항치가 $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 보다 큰 경우에는, 정전밀착에 의해 열전사수상시트끼리가 부착해서, 종이 공급의 문제의 원인으로 된다. 양적으로는 $0.01\sim3.0\text{g}/\text{m}^2$ 의 사용량이 바람직하다. 대전방지제의 사용량이 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 이하에서는, 대전방지효과가 불충분하고, 한편 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 이상에서는 너무 많아서 비경제적이고, 또한 끈끈하게 달라붙음 등의 문제가 발생하는 경우가

있다.

<118> 본 발명에서 사용하는 보호층 전사시트는, 기재시트 상에 열전사성 보호층을 형성하는 것으로, 단층이어도 좋고, 복수층의 적층체이어도 좋고, 기재시트로부터 박리하기 쉽도록 보호층과 기재시트의 사이에 이형층을 형성해도 좋다.

<119> 보호층 구성예로서, 도 1 ~ 도 3을 들 수가 있고, 각 부호는 이하에 기재한 바와 같다.

<120> 1: 보호층

<121> 2: 기재시트

<122> 3: 접착층

<123> 4: 기능층

<124> 5: 박리층

<125> 6: 이형층

<126> 층(3)~(5)는 복수층이 되어도 좋고, (4) 또는 (3),(5)가 겸용으로 보호층, 홀로그램층, 배리어층 등의 기능층이 어도 좋고, 종래 알려져 있는 각종 구성이 사용될 수 있다. 이들 열전사성 보호층은, 종래부터 보호층형성용 수지로서 알려져 있는 각종 수지로 형성할 수 있다. 보호층형성용 수지로서는, 예를 들면, 열가소성 수지로서, 폴리에스테르수지, 폴리카보네이트수지, 폴리아크릴에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴스티렌, 폴리아크릴로니트릴스티렌, 폴리비닐아세토아세탈, 폴리비닐부티랄, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐-아세트산비닐 등의 폴리비닐계 호모폴리머 및 공중합수지, 폴리우레탄수지, 아크릴우레탄수지, 에폭시계 수지, 폐녹시수지, 이들의 각 수지를 실리콘 변성시킨 수지를 들 수가 있다. 가교형 수지로서는, 전리방사선가교수지, 상기 열가소성 수지의 이소시아네이트화합물이나 퀄레이트화합물 등의 가교체에 의한 열가교 수지 등을, 또한, 이들의 각 수지의 혼합물을 예시할 수 있다. 이 외에, 필요에 따라서, 자외선차단수지, 자외선흡수제, 도전성 수지, 도전성 충전제, 유기충전제/및 무기 충전제를 적당히 첨가할 수 있다.

<127> 전리방사선가교수지, 열가교수지 등의 가교형 수지를 갖는 보호층은, 내가소제성이나 내찰성이 특히 우수하다. 전리방사선가교수지로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 라디칼중합성의 폴리머 또는 올리고머를 전리방사선조사에 의해 가교시키고, 필요에 따라서 광중합개시제를 첨가하여, 전자선이나 자외선에 의해서 중합가교시킨 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 전리방사선가교수지는, 박리층에 형성하는 것이 일반적이지만, 보호층 전사시트의 이형층이나 접착층에도 사용할 수 있다.

<128> 자외선차단성 수지나 자외선흡수제를 함유하는 보호층은, 인화물에 내광성을 부여하는 것을 주목적으로 한다. 자외선차단성 수지로서는, 예를 들면, 반응성 자외선흡수제를 열가소성 수지 또는 상기 전리방사선화성수지에 반응, 결합시켜서 얻은 수지를 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로는, 살리실레이트계, 폐닐아크릴레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 쿠마린계, 트리아진계, 니켈킬레이트계와 같은 종래 공지의 비반응성의 유기계 자외선흡수제에, 부가중합성 이중결합(예를 들면, 비닐기, 아크릴로일기, 메타아크릴로일기 등), 알콜성 수산기, 아미노기, 카복실기, 에폭시기, 이소시아네이트기와 같은 반응성기를 도입한 것을 예시할 수 있다.

<129> 자외선흡수제는, 종래 공지의 비반응성의 유기계 자외선흡수제로, 살리실레이트계, 폐닐아크릴레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 쿠마린계, 트리아진계, 니켈킬레이트계를 들 수가 있다.

<130> 또한, 상기 자외선차단성 수지나 자외선흡수제를 보호층 전사시트의 이형층이나 접착층에도 첨가할 수 있다.

<131> 유기 충전제 및/또는 무기 충전제로서는, 구체적으로는 폴리에틸렌왁스, 비스아마이드, 나일론, 아크릴수지, 가교 폴리스티렌, 실리콘수지, 실리콘고무, 탈크, 탄산칼슘, 산화티탄, 마이크로 실리카, 콜로이드성 실리카 등의 실리카 미분말 등을 들 수가 있지만, 특히 한정되지 않고 어느 것도 사용할 수 있다. 단, 활성(滑性)이 좋고, 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하, 바람직하기는 $0.1\sim3\mu\text{m}$ 의 범위의 것이 바람직하다. 충전제의 첨가량은 상기와 같은 수지분 100중량부에 대해서, 0~100 중량의 범위에서, 보호층을 전사했을 때에 투명성이 유지되는 정도가 바람직하다.

<132> 열전사보호층은, 위에 기재한 보호층형성용 수지와 필요에 따라서, 자외선흡수제, 유기 충전제 및/또는 무기 충전제 등의 첨가제를 첨가하고, 적당한 용매에 의해 용해 또는 분산시켜서, 열전사보호층형성용 잉크를 조제하고, 이 것을 상기 기재시트에, 예를 들면, 그라비아인쇄법, 스크린인쇄법, 그라비아판을 사용한 리버스코팅법 등의 형성수단에 의해 도포하고, 건조해서 형성할 수 있다.

- <133> 본 발명에서 사용하는 보호층 전사시트의 전사되는 층 전체의 도포량이 3~30g/m²정도, 바람직하기는 5~20g/m²로 형성하는 것이다.
- <134> 본 발명에서 사용하는 보호층 전사시트는, 상기 열전사성 보호층의 표면에, 피전사체인 인화물으로의 전사성, 접착성을 양호하게 하기 위하여, 접착제층을 형성할 수 있다. 이들의 접착제층은, 종래 공지의 접착제나 감열 접착제의 어느 것도 사용할 수 있지만, 유리전이온도(Tg)가 50~80°C의 열가소성 수지로부터 형성하는 것이 더욱 바람직하고, 예를 들면, 폴리에스테르수지, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체수지, 아크릴수지, 자외선흡수제수지, 부티랄수지, 에폭시수지, 폴리아미드수지, 염화비닐수지 등과 같은 가열시 접착성이 양호한 수지로부터, 적당한 유리전이온도를 갖는 것을 선택하는 것이 바람직하다. 특히, 접착제층은, 폴리에스테르수지, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체수지, 아크릴수지, 자외선흡수제수지, 부티랄수지, 에폭시수지의 적어도 하나를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 접착성이나 서멀 헤드(thermal head) 등의 가열수단으로 전면에서는 아니고 일부가 패턴형성 되는 경우에는, 앞에서 열거한 것들과 같은 수지는 분자량이 작은 편이 바람직하다.
- <135> 상기 자외선흡수제수지는, 반응성 자외선흡수제를 열가소성 수지 또는 전리방사선효과성 수지에 반응, 결합시켜서 얻은 수지를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 살리실레이트계, 페닐아크릴레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 쿠마린계, 트리아진계, 니켈킬레이트계와 같은 종래 공지의 비반응성의 유기계 자외선흡수제에, 부가중합성 이중결합(예를 들면, 비닐기, 아크릴로일기, 메타아크릴로일기 등), 알콜성 수산기, 아미노기, 카복실기, 에폭시기, 이소시아네이트기와 같은 반응성기를 도입한 것을 예시할 수가 있다.
- <136> 상기와 같은 접착제층을 구성하는 수지에, 필요에 따라서, 무기 또는 유기 충전제 등의 첨가제를 첨가한 도포액을 도포·건조시킴으로써, 바람직하기는 0.5~10g/m² 정도의 두께로 형성한다.
- <137> 제2 발명
- <138> 본 발명의 제2 발명에 의한 열전사수상시트는 기재시트의 적어도 한 쪽의 면에 염료수용층을 형성해서 되는 열전사수상시트에 있어서, 상기 염료수용층의 적어도 최외표면부분에, 상기 일반식 (B1), (B2) 및 (B3)로 부터 되는 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에테르 변성 실리콘이 함유되어서 되고, 상기 폴리에테르 변성 실리콘의 실록산 함유량이 25~65중량%인 것을 특징으로 한다.
- <139> 이하, 본 발명의 구성에 대해 상세히 설명한다.
- <140> (기재시트)
- <141> 기재시트의 재질로서는, 특히 한정되는 것은 아니고, 그의 용도에 따라서 종래 공지의 재료가 적당히 사용될 수 있다.
- <142> 기재시트는, 수용층을 유지하는 역할을 가짐과 동시에, 열전사시에는 열이 가해지기 때문에, 가열된 상태에서도 취급상 지장이 없는 정도의 기계강도를 갖는 것이 바람직하다.
- <143> 이와 같은 기재시트의 재료는 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 콘덴서 페이퍼, 글라신지, 황산지 또는 사이즈도가 높은 종이, 합성지(폴리올레핀계, 폴리스티렌계), 상질지(上質紙), 아트지, 코트지, 캐스트코트지, 벽지, 배접용지, 합성수지 또는 에멀션합침지, 합성고무라텍스합침지, 합성수지내침지, 판지 등, 셀룰로오스섬유지, 또는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리우레тан, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 셀룰로스유도체, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 아크릴, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄, 나일론, 폴리에테르에테르케톤, 폴리솔폰, 폴리에테르솔폰, 테트라플루오로에틸렌-페플루오로알킬비닐에테르, 폴리비닐플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오로라이드 등의 각종 플라스틱 필름 또는 시트를 사용할 수 있고, 또한 이를 합성수지에 백색안료나 충전제를 첨가해서 막을 이룬 백색 불투명 필름 또는 발포시킨 발포시트도 사용할 수 있고, 특히 한정되지 않는다.
- <144> 또한, 상기 기재시트의 임의의 조합에 의한 적층체도 사용할 수 있다. 대표적인 적층체의 예로서, 셀룰로스 섬유지와 합성지, 또는 셀룰로스 섬유지와 플라스틱 필름 또는 시트의 적층 합성지를 들 수가 있다. 이와 같은 적층합성지는 2층체이어도 좋지만, 기재의 촉감이나 질감을 내기 위하여, 셀룰로스 섬유지의 양면에 합성지나 플라스틱 필름을 접합한 3층체 또는 3층 이상의 적층체이어도 상관없다. 접합방법은, 드라이 라미네이션, 웨트 라미네이션, 압출(extrusion) 등 방법은 불문한다.
- <145> 또한, 상기 기재시트의 임의의 조합에 의한 적층체의 중간에 박리가능하도록 접착층을 형성하여, 실(seal) 형태로 하기도 하고, 또한 얻어진 수상시트의 광택을 제어하기 위하여, 좋아하는 광택감의 층에 수용층을 형성한 후

예, 상기 기재에 전사하기도 하고, 프린트 후 수용층을 전사시켜서 임의의 지지체(카드나 곡면 지지체)에 전사시키기 위하여, 수용층을 박리가능하도록 상기 기재시트에 형성하는 것도 가능하다.

<146> 이들 기재시트의 두께는 임의이어도 좋고, 통상으로 10~300 μm 정도의 두께가 일반적이다.

<147> 또한, 상기한 바와 같은 기재시트는, 그의 표면에 형성하는 층과의 밀착력이 부족한 경우에는, 그의 표면에 각종 프라이머처리나 코로나방전처리를 실시하는 것이 바람직하다.

<148> (염료수용층)

<149> 본 발명에 의한 염료수용층은, 이 수용층의 적어도 최외표면부분에 상기 일반식(B1),(B2),(B3) 및 이들 중 적어도 2종류 이상의 혼합물로부터 되는 군에서 선택된 폴리에테르 변성 실리콘의 함유되어서 이루어진다. 또한, 당해 폴리에테르 변성 실리콘의 실록산 함유량은 25~65중량%의 범위인 것이 중요하다.

<150> 폴리에테르 변성 실리콘의 실록산함유량이 25중량% 미만 또는 65중량%를 초과하는 경우는, 목적으로 하는 충분한 이형성이 얻어지지 않기도 하고, 보호층의 접착성이 당연한 결과로 저하하기도 하고, 또는 수용층 조성물의 거품 잎이 커지게 되어 가공적성이 열화하는 등의 문제가 생기므로 바람직하지 않다.

<151> 또한, 본 발명자들의 발견에 의하면, 상기 폴리에테르 변성 실리콘은, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 쌍방이 공중합하고 있는 것을 목적으로 하는 효과를 발현하기 위하여 중요하고, 어느 한쪽만을 갖는 경우는 양호한 이형성이 얻어지지 않는 것을 판명하고 있다. 이 경우에 있어서, 본 발명에 있어서는, 상기 폴리에테르 변성 실리콘의 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 중량비 EO/PO는, 35/65~65/35인 것이 특히 바람직하다. EO와 PO의 비율이 상기 범위를 벗어나는 경우는, 바람직한 이형성이 얻어지기 어렵게 되는 경향이 보여져, 따라서 이들의 성분이 상기 범위에서 밸런스 좋게 공중합하고 있는 것이 바람직하다.

<152> 본 발명에서 사용할 수 있는 염료수용층을 구성하는 수지로서는, 종래 공지의 열가소성 수지를 단독으로 또는 2종 이상 블랜드해서 사용할 수 있지만, 특히, (메타)아크릴산에스테르, 스티렌, 아크릴스티렌, 아크릴로니트릴스티렌 등의 공중합 비닐수지, 폴리카보네이트수지, 셀룰로스 에스테르수지 등의 수지계로부터 선택하는 것이 바람직하고, 또한 스티렌과 (메타)아크릴산 에스테르 및/또는 아크릴로니트릴의 공중합체, 셀룰로스 에스테르가 바람직하다. (메타)아크릴산에스테르아크릴은 종래 공지의 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴에스테르, 메타크릴에스테르모노머를 사용할 수 있지만, 메틸메타크릴레이트의 호모폴리머 및 메틸메타크릴레이트와 스티렌만의 공중합체는 염착력이 낮으므로 바람직하지 않다.

<153> 상기 폴리에테르 변성 실리콘의 사용량은, 그의 종류에 따라서 다르지만, 상기한 바와 같은 수용층용 수지 100중량부에 대해 10중량부 이하의 양이고, 실리콘의 성능이 충분히 발휘되는 최저한의 양인 것이 바람직하다. 10중량부를 초과해서 첨가하면 이형성이 저하하기도 하고, 보호층에 대한 접착성이 저하하는 경향이 보여진다. 또한, 상기 폴리에테르 변성 실리콘은, 그의 HLB치가 9이상인 것, 수용층을 도포하기 위한 용액의 거품 생성(foaming)이 감소하기 때문에 제조하기가 쉽게 된다.

<154> 본 발명에 있어서, 「염료수용층의 적어도 최외표면부분에 상기 폴리에테르 변성 실리콘의 함유되어 있다」라 함은, 상기 폴리에테르 변성 실리콘 성분이 염료수용층의 표면부분에 국지적으로 존재해 있는 경우, 및 염료수용층의 표면에 상기 폴리에테르 변성 실리콘 성분의 층이 형성되어 있는 경우를 포함하는 것으로 한다.

<155> 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 염료수용층의 구성성분으로서, 다른 추가성분을 첨가하는 것도 가능하다. 이와 같은 추가성분으로서는, 예를 들면, 에폭시 변성 실리콘, 메틸스티렌 변성 실리콘 등을 필요에 따라서 적당히 첨가할 수 있다. 이들 본 발명에서 사용하는 에폭시 변성 실리콘, 메틸스티렌 변성 실리콘은, 이 실리콘의 일부 또는 전부가 변성되어 있고, 부분 변성의 경우에는 기타의 부분은 디메틸실리콘, 알킬 변성 실리콘이 좋고, 에폭시 변성과 메틸스티렌 변성의 양쪽이 행해진 실리콘이어도 좋다. 각각의 변성 실리콘은 단독으로 추가해도 좋고, 변성율이나 변성이 다른 복수의 실리콘을 적당히 조합해서 사용해도 좋다. 이들 실리콘은, 수지 100중량부에 대해서 0~20 중량부의 범위로 첨가하는 것이 바람직하고, 더욱 더 바람직하기는 0~10 중량부이다. 또한, 이들 실리콘을 첨가하는 경우에 있어서는, 실리콘이 가교하면 보호층이 접착하기 어렵게 되므로 관능기를 갖는 변성 실리콘을 사용하는 경우에는 이 관능기와 반응하는 관능기를 동시에 첨가하지 않는 것이 바람직하다.

<156> 또한, 본 발명의 수용층은, 프탈산계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리카프로락톤, 폴리에스테르계 가소제 중에서 선택되는 적어도 1종류의 가소제를 첨가하는 것도 가능하지만, 그의 함유량은 수용층 수지와 합한 중량에 대해서 중량비로 15중량% 이하, 더욱 바람직하기는 10중량% 이하이다. 15중량%를 초과하면, 프린트시에 이상전사를 일으키는 경향을 나타내므로 바람직하지 않다. 10~15중량%의 범위에서는, 형성된 화상이 변지기도 하

고, 열전사시에 비가열부에서 접촉한 부분이 발색하는 것이(열룩) 거의 없지만, 10중량% 이하의 경우도, 형성된 화상의 번짐은 관찰되지 않고, 열룩도 생기지 않는다.

<157> 또한, 본 발명의 수용층은, 수상면에 화상형성 후, 화상형성면에 보호층을 전사할 수 있다. 보호층을 전사함으로써, 내광성이 향상하고, 또한 내피지성이라고 하는 보호층에 의해서 얻어지는 내구성을 향상시킬 수 있다.

<158> (중간층)

<159> 상기 기재시트상에 형성되는 수용층과 기재시트와의 사이에, 중간층을 구성요소로 해도 상관없다. 중간층이라 함은, 기재시트와 수용층의 사이에 있는 모든 층을 가리키며, 다층구성이어도 상관없다. 중간층의 기능으로서는, 내용제 성능, 배리어성능, 접착성능, 백색부여능, 은폐성능, 대전방지기능 등을 들 수가 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니고, 종래 공지의 중간층 모두를 사용할 수 있다.

<160> 내용제 성능, 배리어성능을 가지게 하기 위해서는, 수용성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 수지로서는, 셀룰로스계 수지(특히, 카복시메틸셀룰로스), 전분 등 다당류계 수지, 단백질(특히, 카제인), 젤라틴, 한천, 또한 폴리비닐알콜, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리아세트산비닐, 염화비닐, 아세트산비닐 공중합체, 아세트산비닐(메타)아크릴 공중합체, 아세트산비닐베오바 공중합체, (메타)아크릴수지, 스티렌(메타)아크릴 공중합체, 스티렌수지 등의 비닐계 수지, 또한 멜라민 수지, 요소 수지, 벤조구아나민 수지 등 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등을 들 수가 있다. 여기서 말하는 수용성 수지라 함은, 물을 주체로 하는 용매에 완전 용해(입경 $0.01\mu\text{m}$ 이하), 또는 콜로이드성 분산액($0.01\sim0.1\mu\text{m}$), 또는 에멀젼(0.1 내지 $1\mu\text{m}$), 또는 슬러리($1\mu\text{m}$ 이상)의 상태로 되는 수지이다.

<161> 이들 수용성 수지 중에서 특히 바람직한 것은, 헥산, 시클로헥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 키실렌, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 툴루엔, 메탄올, 에탄올, IPA 등의 알콜류 등의 범용 용매에 의해, 용해는 물론, 팽윤하기 어려운 수지이다. 이 의미에서, 물을 주체로 하는 용매에 완전 용해하는 수지가 가장 바람직하다. 특히, 폴리비닐알콜수지, 수용성 폴리에스테르수지를 들 수가 있다.

<162> 접착성능으로서는, 기재의 종류나 그의 표면처리에 의해 다르지만, 우레탄계 수지, 폴리올레핀계 수지가 일반적이다. 또한, 활성수소를 갖는 열가소성 수지와 이소시아네이트화합물과 같은 경화제를 함께 사용하면 양호한 접착성이 얻어진다.

<163> 백색부여로서는, 형광증백제를 사용할 수 있다. 형광증백제는, 종래 공지의 어느 화합물이라도 사용할 수 있고, 스텔벤계, 디스틸벤계, 벤조옥사졸계, 스티릴-옥사졸계, 피렌-옥사졸계, 쿠마린계, 아미노쿠마린계, 이미다졸계, 벤조이미다졸계, 피라졸린계, 디스티릴-비페닐계 형광증백제로 이루어지는 군 등을 들 수가 있다. 백색도는, 이들 형광증백제의 종류와 첨가량으로 조제할 수 있다.

<164> 형광증백제의 첨가방법으로서는, 모든 방법을 사용할 수 있다. 즉, 물에 용해시켜서 첨가하는 방법, 볼 밀, 콜로이드 밀에 의해서 분쇄분산해서 첨가하는 방법, 고비첨용매에 용해해서 친수성 콜로이드용액과 혼합하여, 수중유적형 분산물로서 첨가하는 방법, 고분자 라텍스 중에 함침시켜서 첨가하는 방법 등이 있다.

<165> 또한, 기재의 번쩍이는 느낌이나, 얼룩을 은폐하기 위하여, 중간층에 산화티탄을 첨가하면, 또한 기재 선택의 자유도가 넓으므로 좋다. 또한, 산화티탄에는, 루틸형 산화티탄과 아나타제형 산화티탄의 2종류가 있지만, 백색도 및 형광증백제의 효과를 고려하면, 루틸형 보다도 자외부의 흡수가 더욱 단파장측인 아나타제형 티탄이 바람직하다. 중간층 바인더수지가 수용성계로, 산화티탄이 분산하기 어려운 경우에는, 표면에 친수성처리를 실시한 산화티탄을 사용하든가, 또는, 계면활성제, 에틸렌글리콜 등 기지의 분산제에 의해 분산할 수 있다. 산화티탄의 첨가량은, 수지고형분 100중량부에 대해서 산화티탄고형분 10~400중량부가 바람직하다.

<166> 대전방지기능으로서는, 도전성 무기 충전제나 폴리아닐린술폰산과 같은 유기성 도전제 등, 종래 공지의 재료를 중간층 바인더 수지에 합해서 적당히 선택해서 사용할 수 있다.

<167> (이면층)

<168> 열전사수상시트의 이면에는 시트의 기계반응성 향상, 커일링 방지, 대전방지 등을 위하여, 이면층을 형성할 수도 있다. 반송성 향상을 위하여는, 바인더 수지에 유기 또는 무기 충전제를 적당히 첨가하든가, 폴리올레핀 수지, 셀룰로스 수지와 같은 활성(滑性)이 높은 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

<169> 또한, 대전방지기능을 얻기 위하여는, 아크릴계 수지와 같은 도전성 수지·충전제, 또한, 지방산 에스테르, 황산 에스테르, 인산 에스테르, 아미드류, 사급 암모늄염, 베타인류, 아미노산류, 에틸렌옥사이드 부가물 등의,

각종 대전방지제를 첨가하기도 하고, 이면 위, 또는 이면층과 기재의 사이에 대전방지층으로서 형성해도 좋다.

<170> 대전방지제의 사용량은, 대전방지제를 첨가하는 층, 및 대전방지제의 종류에 따라서 다르지만, 어느 경우에도 열전사수상시트의 표면전기저항치가 $1013 \Omega/cm^2$ 이하가 바람직하다. 표면전기저항치가 $1013 \Omega/cm^2$ 이상으로 되면, 정전밀착에 의해, 열전사수상시트끼리 부착하여, 종이공급 문제의 원인으로 된다. 양적으로는, $0.01\sim3.0g/m^2$ 의 사용량이 바람직하다. 대전방지제의 사용량이 $0.01g/m^2$ 이하에서는, 대전방지효과가 불충분하고, 한편 $3.0g/m^2$ 이상에서는 너무 많아서 비경제적이고, 또한, 끈끈하게 달라붙음 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

제3 발명

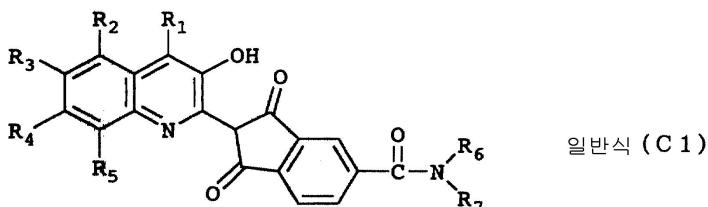
<172> 이하, 본 발명의 제3 발명의 실시형태에 대해서 도면을 참조해서 설명한다.

<173> 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 열전사기록재료의 일례를 나타낸 개략단면도이다. 도 4a 및 도 4b에 있어서, 본 발명의 열전사기록재료는, 기재시트(42)의 한 쪽의 면에 염료층(43)을 갖고, 기재시트(42)의 다른 쪽의 면에 내열활성층(44)을 갖고 있는 열전사시트(41)와, 기재(52)의 한쪽의 면에 수용층(53)을 갖고 있는 열전사수상시트(51)로 구성되어 있다.

<174> 열전사시트(41)를 구성하는 기재시트(42)로서는, 종래의 열전사시트에 사용되는 기재시트를 사용할 수 있다. 바람직한 기재시트의 구체예는, 글라신지, 콘덴서지, 파라핀지 등의 박지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌슬파이드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰 등의 내열성이 높은 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 불소수지, 폴리카보네이트, 아세트산셀룰로스, 폴리에틸렌의 유도체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리텐, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리메틸펜텐, 아이오노머 등의 플라스틱의 연신 또는 미연신 필름이나, 이들의 재료를 적층한 것을 들 수가 있다. 이 기재시트(42)의 두께는, 강도 및 내열성 등이 적절히 되도록 재료에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 통상은 $1\sim100\mu m$ 정도의 것이 바람직하게 사용된다.

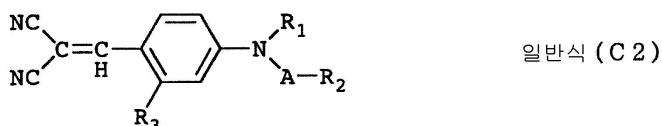
<175> 열전사시트(41)를 구성하는 염료층(43)은, 적어도 염료와 바인더 수지를 함유하는 열승화성 색재층이다. 사용하는 염료로서는, 동일한 기본골격을 갖는 2종 이상의 염료가 적어도 함유되고, 또한, 동일한 기본골격을 갖는 염료 중에 용점의 차이가 $10^\circ C$ 이상, 바람직하기는 $10\sim90^\circ C$ 범위, 더욱 바람직하기는 $10\sim70^\circ C$ 의 범위인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하는 것이다. 이와 같이, 기본골격과 용점에 소정의 관계를 갖는 염료를 사용함으로써, 킥백 현상의 방지와, 염료의 존재상태의 안정화가 이루어진다. 단, 상기 용점의 차이가 $90^\circ C$ 를 넘으면, 열에너지로 열이동하는 염료로서 사용하기 어려운(전사성이 저하한다) 문제점이 생긴다.

<176> 사용가능한 염료의 구체예로서, 하기 일반식(C1)으로 나타내는 키노프탈론계 염료 및 하기 일반식(C2)으로 나타내는 디시아노스티릴계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 황색염료를 들 수가 있다.



<177>

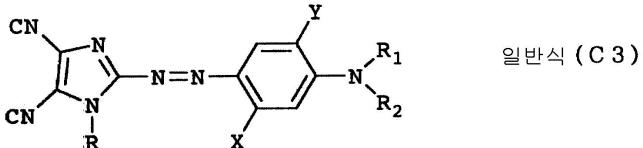
<178> (상기 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 각각 독립해서 선정할 수 있고, 수소원자, 할로겐원자, C₁~C₈의 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 알콕시카보닐기, 티오알콕시기, 알킬술포닐기, 아미노기, 치환 또는 비치환 폐녹시기, 또는, 치환 또는 비치환 티오페녹시기를 나타낸다. R₆, R₇은, 각각 독립해서 선정할 수 있고, 수소원자, 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 알릴기, 치환기를 갖어도 좋은 아릴기, 아랄킬기, 푸르푸릴기, 테트라히드로푸르푸릴기, 또는 히드록시알킬기를 나타낸다).



<179>

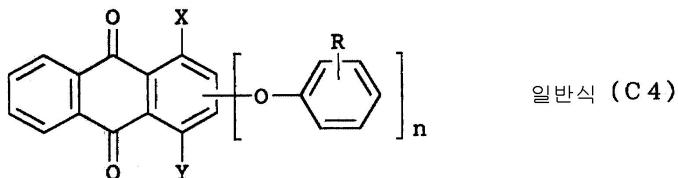
<180> (상기 식 중, R₁은 알릴기, 알킬기를 나타내고, R₂는 치환 또는 비치환 알킬기, 아릴기를 나타내고, A는 -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂O-, -CH₂CH₂OCH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-를 나타내고, R₃는 알킬기를 나타낸다).

<181> 또한, 사용가능한 염료의 구체예로서, 하기 일반식(3)으로 나타내는 이미다졸아조계 염료 및 하기 일반식(4)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 마젠타염료를 들 수가 있다.



<182>

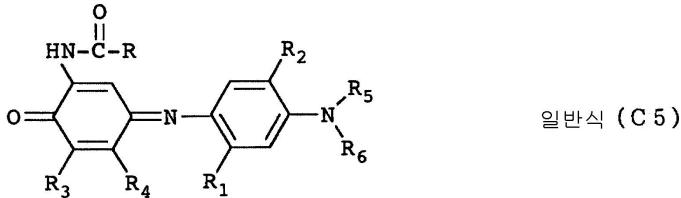
<183> (상기 식 중, R는 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노알킬기, 치환 또는 비치환 알콕시카보닐알킬기를 나타내고, R₁, R₂는 알케닐기, 아랄킬기, 또는 치환 또는 비치환 알킬기를 나타내고, X는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 포르밀아미노기, 알킬카보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 또는 알콕시카보닐아미노기를 나타내고, Y는 수소원자, 메틸기, 메톡시기 또는 할로겐원자를 나타낸다).



<184>

<185> (상기 식 중, R은 수소원자, 수산기, 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 치환 또는 비치환 알콕시기를 나타내고, X, Y는 아미노기 또는 수산기를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다).

<186> 또한, 사용가능한 염료의 구체예로서, 하기 일반식(C5)로 나타내는 인도아닐린계 염료 및 하기 일반식(C6)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에서 선택된 기본골격을 갖는 시안염료를 들 수가 있다.



<187>

<188> (상기 식 중, R₁는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어도 좋은 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기, 불소원자에 의해 치환되어도 좋은 알킬카보닐아미노기 또는 할로겐원자를 나타내고, R₂는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R₃, R₄는 수소원자, 불소원자에 의해 치환되어도 좋은 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타내고, R, R₅, R₆는 수소원자, C₁~C₆의 치환 또는 비치환 알킬기, 아릴기 또는 알콕시기를 나타낸다).



<189>

<190> (상기 식 중, R₁, R₂는 치환 또는 비치환 알킬기, 치환 또는 비치환 아릴기, 치환 또는 비치환 알릴기, 또는 치환 또는 비치환 아랄킬기를 나타낸다).

<191> 또한, 염료총(43)에 사용하는 바인더수지로서는, 종래 공지의 감열승화전사방식의 열전사시트에 사용되는 바인더수지를 사용할 수 있고, 특히 폴리비닐아세탈수지, 폴리비닐부티랄수지가 적합하게 사용된다.

- <192> 염료층(43)은 상기 염료를 1.5~15중량%, 바람직하기는 4~10중량%의 범위로 함유할 수 있고, 또한, 염료와 바인더 외에, 필요에 따라서 공지의 여러가지의 첨가제를 함유할 수가 있다.
- <193> 염료층(43)의 형성은, 예를 들면, 적당한 용매 중에 상기 염료, 바인더, 기타 첨가제를 용해 또는 분산시켜서 조제한 잉크를 그라비아 코팅법 등의 공지의 수단에 의해 도포, 건조함으로써 행할 수 있다. 이와 같은 염료층(43)의 두께는 0.1~3.0 μm 정도, 바람직하기는 0.3~1.5 μm 정도로 할 수가 있다.
- <194> 열전사시트(41)를 구성하는 내열활성층(44)은, 서멀 헤드 등의 가열장치와 기재시트(42)와의 열응차을 방지하여, 주행을 미끄럽게 행함과 동시에, 서멀 헤드의 부착물을 제거할 목적으로 형성된다. 이 내열활성층(44)에 사용되는 수지로서는, 예를 들면, 에틸셀룰로스, 히드록시셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스, 메틸셀룰로스, 아세트산셀룰로스, 아세트산부티르산셀룰로스, 니트로셀룰로스 등의 셀룰로스계 수지, 폴리비닐알콜, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐피롤리돈 등의 비닐계 수지, 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크릴산에틸, 폴리아크릴아미드, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 등의 아크릴계 수지, 폴리아미드수지, 폴리아미드수지, 폴리아미드이미드수지, 폴리비닐톨루엔수지, 쿠마론인덴수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄수지, 실리콘 변성 또는 불소 변성 우레탄 등의 천연 또는 합성수지의 단체 또는 혼합물이 사용된다. 내열활성층(44)의 내열성을 더욱 높이기 위하여 상기 수지 중, 수산기계의 반응성기를 갖고 있는 수지를 사용하고, 가교제로서 폴리이소시아네이트 등을 병용해서, 가교수지층으로 하는 것이 바람직하다.
- <195> 또한, 서멀 헤드와의 슬라이드성을 부여하기 위하여, 내열활성층(44)에 고형 또는 액상의 이형제 또는 활제(滑劑)를 첨가해서 내열활성을 가지게 해도 좋다. 이형제 또는 활제로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌왁스, 파라핀왁스 등의 각종 왁스류, 고급 지방족 알콜, 오르가노폴리실록산, 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 금속비누, 유기 카본산 및 그의 유도체, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 탈크, 실리카 등의 무기 화합물의 미립자 등을 사용할 수 있다. 내열활성층(44)에 함유되는 활제의 양은 5~50중량%, 바람직하기는 10~30중량% 정도이다.
- <196> 이와 같은 내열활성층(44)의 두께는 0.1~10 μm 정도, 바람직하기는 0.3~5 μm 정도로 할 수가 있다.
- <197> 열전사수상시트(51)를 구성하는 기재(52)로서는, 합성지(폴리올레핀계, 폴리스티렌계), 상질지, 아트지, 코트지, 캐스트코트지, 벽지, 배접용지, 합성수지용액 또는 에멀젼합침지, 합성고무라텍스합침지, 합성수지내침지, 판지, 기타 셀룰로스섬유지 등의 천연섬유지; 폴리올레핀, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트 등의 각종 플라스틱의 필름, 시트가 사용될 수 있고, 이들의 임의의 복합체도 사용할 수 있다. 상기한 것들 중, 합성지는 그의 표면에 열전도율이 낮은(단열성이 높은) 미크로보이드 층(microvoid layer)을 갖는 것이 바람직하다.
- <198> 열전사수상시트(51)를 구성하는 수용층(53)은, 셀룰로스디아세테이트(2아세트산셀룰로스), 셀룰로스트리아세테이트(3아세트산셀룰로스), 셀룰로스아세테이토프로파이오네이트(CAP(아세트산프로파온산셀룰로스)), 셀룰로스아세테이트부티레이트(CAB(아세트산부티르산셀룰로스)) 등의 셀룰로스에스테르수지의 1종 또는 2종 이상으로부터 이루어지는 것이다.
- <199> 또한, 수용층(53)은, 상기 셀룰로스 에스테르수지와의 상용성을 갖는 열가소성 수지를 셀룰로스 에스테르수지 100중량부에 대해서 40중량부 이하의 범위로 함유할 수 있다. 이와 같은 열가소성 수지로서는, 이하와 같은 것을 들 수가 있다.
- <200> (가) 에스테르결합을 갖는 것: 폴리에스테르수지, 폴리아크릴산에스테르수지, 폴리카보네이트수지, 폴리아세트산비닐수지, 스티렌아크릴레이트수지, 비닐톨루엔아크릴레이트수지 등.
- <201> (나) 우레탄 결합을 갖는 것: 폴리우레탄수지 등.
- <202> (다) 아미드 결합을 갖는 것: 폴리아미드수지 등.
- <203> (라) 요소결합을 갖는 것: 요소수지 등.
- <204> (마) 기타: 스티렌-무수 말레인산수지, 폴리염화비닐수지, 폴리아크릴로니트릴수지, 스티렌수지, 스티렌공중합체수지, 폴리비닐알콜계 수지, 셀룰로스에테르수지, 고무계 수지, 폴리비닐부티랄수지, 아이오노머수지, 올레핀계 수지 등.
- <205> 또한, 수용층(53)은, 프탈산계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리카프로락톤 및 폴리에스테르계 가소제의 적어도 1종을 15중량% 이하의 범위로 함유할 수가 있다.

- <206> 또한, 열전사수상시트(51)는, 기재(52)와 수용층(53)과의 사이에 중간층을 갖는 것이어도 좋다. 이 경우의 중간층은, 기재(52)와 수용층(53)과의 사이에 존재하는 모든 층을 가리키며, 다층구성이어도 좋다. 중간층의 기능으로서는, 내용제 성능, 배리어성능, 접착성능, 백색부여능, 은폐성능, 대전방지기능 등을 들 수가 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니고, 종래 공지의 중간층 모두를 사용할 수 있다.
- <207> 중간층에 내용제성능, 배리어성능을 가지게 하기 위하여는, 수용성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 수지로서는, 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스계 수지, 전분 등의 다당류계 수지, 카제인 등의 단백질, 젤라틴, 한천, 또한, 폴리비닐알콜, 에틸렌아세트산비닐공중합체, 폴리아세트산비닐, 염화비닐, 아세트산비닐공중합체(예를 들면, 재판에폭시레진(주)제 베오바(Veova)), 아세트산비닐(메타)아크릴공중합체, (메타)아크릴수지, 스티렌(메타)아크릴공중합체, 스티렌수지 등의 비닐계 수지, 또한, 멜라민수지, 요소수지, 벤조구아나민수지 등의 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등을 들 수가 있다. 여기서 말하는 수용성 수지라 함은, 물을 주체로하는 용매에, 완전용해(입경 $0.01\mu\text{m}$ 이하), 또는 콜로이드성분산액($0.01\sim0.1\mu\text{m}$), 또는 에멀젼($0.1\sim1\mu\text{m}$), 또는 슬러리($1\mu\text{m}$ 이상)의 상태로 되는 수지이다. 이들 수용성 수지 중에서, 특히 바람직한 것은, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 헥산, 시클로헥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 키실렌, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 톨루엔 등의 범용성 용매에 의해, 용해는 말할 것도 없이 팽윤하지 않는 수지이다. 이 의미에서, 물을 주체로 하는 용매에 완전히 용해하는 수지가 가장 바람직하다. 특히, 폴리비닐알콜수지, 셀룰로스수지를 들 수가 있다.
- <208> 중간층이 접착성능을 갖도록 하기 위하여는, 기재(52)의 종류나 그의 표면처리에 의해 다르지만, 우레탄계 수지, 폴리올레핀계 수지가 일반적이다. 또한, 활성수소를 갖는 열가소성 수지와 이소시아네이트 화합물과 같은 경화제를 함께 사용하면 양호한 접착성이 얻어진다.
- <209> 중간층에 백색부여능을 가지게 하기 위하여는, 형광증백제를 사용할 수 있다. 사용하는 형광증백제는, 종래 공지의 어느 화합물이라도 사용할 수 있고, 스틸벤계, 디스틸벤계, 벤조옥사졸계, 스티릴-옥사졸계, 피렌-옥사졸계, 쿠마린계, 아미노쿠마린계, 이미다졸계, 벤조이미다졸계, 피라졸린계, 디스티릴-비페닐계의 형광증백제 등을 들 수가 있다. 백색도는, 이들 형광증백제의 종류와 첨가량으로 조정할 수 있다. 형광증백제의 첨가방법으로서는, 모든 방법을 사용할 수 있다. 즉, 물에 용해시켜서 첨가하는 방법, 불밀, 콜로이드밀에 의해서 분쇄분산해서 첨가하는 방법, 고비첨용매에 용해해서 친수성 콜로이드용액과 혼합하여 수중유적형 분산물로서 첨가하는 방법, 고분자 라텍스 중에 함침시켜서 첨가하는 방법 등이 있다.
- <210> 또한, 기재(52)의 번쩍이는 느낌이나, 얼룩을 은폐하기 위하여, 중간층에 산화티탄을 첨가하면, 기재(52)의 선택의 자유도가 더욱 더 넓으므로 바람직하다. 산화티탄에는, 루틸형 산화티탄과 아나타제형 산화티탄의 2종류가 있지만, 백색도 및 형광증백제의 효과를 고려하면, 루틸형 보다도 자외부의 흡수가 더욱 단파장측인 아나타제형 산화티탄이 바람직하다. 중간층 바인더수지가 수용성계로, 산화티탄이 분산하기 어려운 경우에는, 표면에 친수성처리를 실시한 산화티탄을 사용하든가, 또는, 계면활성제, 에틸렌글리콜 등 기지의 분산제에 의해 분산할 수 있다. 산화티탄의 첨가량은, 수지고형분 100중량부에 대해서 산화티탄 고형분 10~400중량부가 바람직하다.
- <211> 중간층이 대전방지기능을 갖도록 하기 위하여는, 도전성 무기 충전제나 폴리아닐린술폰산과 같은 유기 도전제 등, 종래 공지의 도전재료를 중간층 바인더 수지에 합해서 적당히 선택해서 사용할 수 있다.
- <212> 이와 같은 중간층의 두께는, $0.1\sim10\mu\text{m}$ 정도의 범위로 설정하는 것이 바람직하다.
- <213> 도 5는, 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트의 다른 예를 나타내는 개략단면도이다. 도 2에 있어서, 열전사시트(21)는, 기재시트(22)의 한쪽의 면에 엘로우, 마젠타, 시안의 각 색상으로부터 이루어지는 승화성 염료를 함유하는 염료층 23(23Y, 23M, 23C)가 면순차적으로 형성되고, 기재시트(22)의 다른 면에는 내열활성층(24)이 형성된 열전사시트이다.
- <214> 이 열전사시트(21)를 구성하는 기재시트(22) 및 내열활성층(24)은 상기 열전사시트(1)를 구성하는 기재시트(2), 내열활성층(4)과 동일한 것으로 할 수가 있고, 여기서 설명은 생략한다.
- <215> 또한, 열전사시트(21)를 구성하는 각 염료층(23Y, 23M, 23C)은, 상기 열전사시트(1)를 구성하는 염료층(3)과 동일하게, 적어도 염료와 바인더수지를 함유하는 열승화성 색재층이고, 사용하는 염료로서는 동일한 기본골격을 갖는 2종 이상의 염료를 적어도 함유하고, 또한, 동일한 기본골격을 갖는 염료 중에 융점의 차이가 10°C 이상, 바람직하기는 $10\sim90^\circ\text{C}$ 의 범위, 더욱 바람직하기는 $10\sim70^\circ\text{C}$ 의 범위인 염료의 조합이 적어도 1개 존재하는 것이다. 그리고, 염료층(23Y)에는, 상기 일반식(1)으로 나타내는 퀴노프탈론계 염료 및 일반식(2)로 나타내는 디시아노스티릴계 염료의 어느 것에 의해 선택된 기본골격을 갖는 엘로우 염료를 사용하는 것이 바람직하고, 염

효율(23M)에는 상기 일반식(3)으로 나타내는 이미다졸아조계 염료 및 일반식(4)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에 의해 선택된 기본골격을 갖는 마젠타염료를 사용하는 것이 바람직하고, 또한, 염료총(23C)에는, 상기 일반식(5)으로 나타내는 인도아닐린계 염료 및 일반식(6)으로 나타내는 안트라키논계 염료의 어느 것에 의해 선택된 기본골격을 갖는 시안염료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 용점의 차이가 90°C를 넘으면, 열에너지로 열이동하는 염료로서 사용하기 어려운(전사성이 저하하는)문제점이 생긴다.

<216> 또한, 염료총(23Y, 23M, 23C)에 사용하는 바인더수지로서는, 종래 공지의 감열승화전사방식의 열전사시트에 사용되는 바인더 수지를 사용할 수 있고, 특히 폴리비닐아세탈수지, 폴리비닐부티랄수지가 적합하게 사용된다.

<217> 염료총(23Y, 23M, 23C)은, 상기 염료를 1.5~15중량%, 바람직하기는 4~10중량%의 범위로 함유할 수 있고, 또한, 염료와 바인더 외에, 필요에 따라서 공지의 여러가지의 첨가제를 함유할 수 있다.

<218> 도 6은, 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트의 다른 예를 나타내는 개략단면도이다. 도 6에 있어서, 열전사시트(31)는, 기재시트(32)의 한쪽의 면에 엘로우, 마젠타, 시안의 각 색상으로부터 이루어지는 승화성 염료를 함유하는 염료총 33(33Y, 33M, 33C)과, 전사성 보호총(35)이 면순차적으로 형성되고, 이 염료총 기재시트(32)의 다른 면에는 내열활성총(34)이 형성된 복합타입의 열전사시트이다.

<219> 이 열전사시트(31)를 구성하는 기재시트(32) 및 내열활성총(34)은, 상기 열전사시트(41)를 구성하는 기재시트(42), 내열활성총(44)과 동일한 것으로 할 수가 있고, 또한, 열전사시트(31)를 구성하는 염료총(33)은, 상기 열전사시트(21)를 구성하는 염료총(23)과 동일한 것으로 할 수가 있고, 여기서 설명은 생략한다.

<220> 열전사시트(31)를 구성하는 전사성 보호총(35)은, 인화면상에 전사되고, 그의 목적은, 인화면에 내찰성, 내스크러치성 등의 각종 내성, 또한, 내약품성, 내용제성을 부여하는 것을 목적으로 한다. 이와 같은 전사성 보호총(35)은, 단층구성이어서 좋고, 또한, 기재시트(32)에 이형층을 개재해서 형성한 단층구성의 보호층이어도 좋고, 또한, 기재시트(32)로부터 박리층, 기능층, 접착층이 이 순서로 적층된 다층 구성의 보호층, 또는, 기재시트(32)에 이형층을 개재해서 형성한 박리층, 기능층, 접착층으로부터 이루어지는 다층구성의 보호층 등으로 할 수가 있다. 다층구성의 보호층을 구성하는 박리층, 기능층, 접착층은, 각각이 복수층이어도 좋고, 기능층, 또는 접착층, 박리층이 겸용으로 보호층, 홀로그램층, 배리어층 등의 기능층이어도 좋고, 종래 공지의 각종 구성을 사용할 수 있다.

<221> 이와 같은 열전사성 보호총(35)은, 종래 공지의 보호층형성용 수지를 사용해서 형성할 수 있다. 보호층형성용 수지로서는, 예를 들면, 열가소성 수지로서, 폴리에스테르수지, 폴리카보네이트수지, 폴리아크릴에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴스티렌, 폴리아크릴로니트릴스티렌, 폴리비닐아세토아세탈, 폴리비닐부티랄, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐아세트산비닐 등의 폴리비닐계 호모폴리머 및 공중합수지, 폴리우레탄수지, 아크릴우레탄수지, 에폭시계 수지, 폐녹시수지, 이들의 각 수지를 실리콘 변성시킨 수지, 지환족함유 폴리올레핀수지, 셀룰로스에스테르, 셀룰로스에테르 등의 셀룰로스유도체수지 등을 들 수가 있다. 이들 각종 수지의 혼합물이나 가교형 수지로서는, 전리방사선 가교성 수지, 자외선차단성 수지, 상기 열가소성 수지의 이소시아네이트화합물이나 퀼레이트화합물 등의 가교제에 의한 열가교수지 등을 들 수가 있고, 또한, 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다.

<222> 전리방사선가교성 수지, 열가교성수지 등의 가교형 수지를 갖는 보호층은, 내가소제성이나 내찰성이 특히 우수하다. 전리방사선가교성 수지로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 라디칼 중합성의 폴리머, 또는 올리고머를 전리방사선조사에 의해 가교, 경화시키고, 필요에 따라서 광중합개시제를 첨가하고, 전자선이나 자외선에 의해서 중합가교시킨 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 전리방사선가교성 수지는, 전사성 보호총(35)을 구성하는 기능층에 사용하는 것이 일반적이지만, 박리층이나 접착층에 사용해도 좋다.

<223> 또한, 다층구성의 전사성 보호총(35)에 대전방지제를 함유시키는 경우, 보호층을 구성하는 박리층, 기능층, 접착층의 적어도 1층에 함유시킬 수 있다. 사용하는 대전방지제로서는, 종래 공지의 대전방지제를 사용할 수 있고, 특별한 제한은 없다. 보호층에 있어서 대전방지제의 함유량은, 사용하는 대전방지제의 종류, 보호층의 두께 등을 고려해서 적당히 설정할 수 있고, 예를 들면, 1~50중량%의 범위로 설정할 수 있다. 대전방지제의 함유량이 너무 적으면, 보호층에 충분한 대전방지작용이 발현되지 않고, 또한, 대전방지제의 함유량이 너무 많으면, 보호층의 투명성의 저하나 내구성의 저하를 일으키는 것으로 되어 바람직하지 않다.

<224> 또한, 전사성 보호총(35)에는, 실질적으로 투명한 무기 또는 유기의 미립자를 함유시킬 수 있다. 이와 같은 미립자를 함유시킴으로써, 전사시의 막끊어짐이 항상하고, 또한, 보호층의 내찰성 등을 향상시킬 수 있음과 동시에, 보호층의 표면광택을 억제해서 매트표면(matte surface)을 얻을 수 있고, 또한, 펄기성을 부여할 수도 있다. 상기 미립자로서는, 실리카, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 나일론 분말, 분말상 실리카, 콜로이달 실

리카 등의 비교적 투명성이 높은 것을 들 수가 있다. 미립자의 사용량은 합성수지에 대해서 0.1~10중량%가 바람직하고, 사용량이 10중량%를 초과하면, 보호층의 투명성 및 내구성이 저하해버린다.

<225> 또한, 전사성 보호층(35)에 자외선차단수지, 자외선흡수제, 산화방지제, 형광증백제 등의 첨가제를 함유시킴으로써, 전사된 후의 보호층으로 덮혀지는 화상 등의 광택, 내광성, 내후성, 백색도 등을 향상시킬 수 있다.

<226> 기재 시트(32) 상에 전사성 보호층(35)을 형성하는 방법으로는, 합성수지에 필요에 따라서 대전방지제, 왁스 등의 첨가제를 첨가한 잉크를 제조하고, 이 잉크를 기재시트 위에, 또는 이미 형성되어 있는 이형층 위에 그라비아 코팅, 그라비아 리버스코팅, 로울 코팅 등의 공지의 수단을 사용해서 도포, 건조하는 방법을 들 수가 있다. 형성하는 보호층의 두께는, 보호층을 구성하는 층의 조합에도 의존하지만, 예를 들면, 0.5~10 μm 정도, 바람직하기는 1~4 μm 정도로 한다.

<227> 상기한 바와 같이, 기재 시트(32)와 전사성 보호층(35)과의 접착성을 조정하고, 보호층의 박리를 양호하게 행하기 위하여 이형층을 형성할 수 있다. 이와 같은 이형층은 종래 공지의 이형층을 사용할 수 있고, 왁스류, 실리콘 왁스, 실리콘 수지, 불소수지, 스티렌 수지, 아크릴로니트릴스티렌 수지, 에폭시기 함유 아크릴 수지, 아크릴 수지, 수용성 수지, 셀룰로스유도체 수지, 우레탄계 수지, 염화비닐아세트산비닐공중합체, 아이오노머수지, 무수 말레이산수지, 및 이들의 수지군의 공중합체(예를 들면, 실리콘 변성 에폭시기 함유 아크릴수지, 아크릴스티렌 수지 등의 공중합수지)를 적어도 1종 함유하는 도포액을, 종래 공지의 도포 방법으로 도포 건조하여 형성할 수 있고, 두께는 0.1~2 μm 정도이다.

<228> 또한, 이형층에는 대전방지제를 함유시켜도 좋고, 이 경우, 함유량은 사용하는 대전방지제의 종류, 이형층의 두께 등을 고려해서 적당히 설정할 수 있고, 예를 들면, 1~50중량%의 범위로 설정할 수 있다.

<229> 단, 이형층을 갖추는 경우, 전사성 보호층(35)은 전사에 의해 이형층으로부터 박리되고, 이형층 자체는 기재 시트(32) 측에 남도록 형성한다. 즉, 이형층과 기재 시트(32)와의 접착력을, 이형층과 보호층과의 접착력보다 높게 하는 것이 중요하고, 이것이 역전되면, 이형층과 함께 전사성 보호층(35)이 전사되는 등의 이상전사의 원인으로 된다.

<230> (열전사수상시트의 형태)

<231> 디지털 사진으로서, 사진과 같은 느낌이 바람직하므로, 열전사수상시트의 기재에 다공질 PET의 접합기재 등을 사용한, 고광택이고 고강성인 감열전사용 수상지가 바람직하게 사용되고 있다.

<232> 그러나, 이 수상지(受像紙)는, 고강성이기 때문에, 수상지의 각 각(角)의 에지가 예리한 직각형상인 경우, 그의 제작시나 프린터로의 장착 등의 취급시에, 다른 수상지의 표면을 긁혔을 때에, 수상지의 수상층 표면에 손상이 생기기 쉽다고 하는 문제가 있다. 또한, 이와 같은 수상지는 고광택이기 때문에, 일단 접촉한 표면의 상처는 눈에 띠기 쉬운 문제가 있다. 또한, 상기와 같은 고강성의 수상지는, 취급시에 손에 상처를 내기 쉬운 안정성에 있어서 문제도 있다.

<233> 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여는, 사각형의 4개의 각의 형상에 R를 형성하는 것이 고려된다. 그렇지만, 본 발명자의 발견에 의하면, 각의 R의 지름이 일정한 정도 이상으로 되면 역으로 수상지의 반송성이 현저하게 저하하여, 이것이 프린터에서의 종이 공급시 또는 반송시에 있어서 기계적인 제약이 되어버린다. 이 것은, 프린터 내에 장전된 수상지가 공급 로울러에 의해서 파지하여 반송 내지 이송할 때에 수상지의 선두의 일변을 구성하는 양단부의 R가 크면, 이 양단부에서의 공급 로울러에 의한 파지가 비가역적으로 불충분하게 되어, 안정한 반송이 저해되는 것에 의한다.

<234> 상기와 같은 문제를 해소하기 위하여는, 수상시트의 4개의 각의 R를 $R_1\sim R_5$, 바람직하기는 $R_1\sim R_3$, 더욱 바람직하기는 $R_1\sim R_2$ 의 범위의 비교적 미소한 라운드 형상으로 성형하는 것이 바람직하며, 이 형태를 채용함으로써 고광택 · 고강성이고, 또한 종래 문제로 되어 있던 손상문제도 해소하고, 또한 양호한 반송성을 구비하는 수상시트가 제공된다.

<235> 따라서, 본 발명에 있어서는, 상기와 같은 R형상을 갖는 열전사수상시트를 포함한다. 통상, 수상시트는 접합공정, 도포공정과 함께 로울상의 형태로 가공이 행해지기 때문에, 효율적인 가공을 행하기 위하여는, 수상지형상의 블레이드형에 의해 편침가공에 의해서 상기 형상으로 성형하는 것이 바람직하다.

<236> 따라서, 본 발명은, 기재상에 분산염료를 염착가능한 열가소성 수지로 이루어지는 수용층이 형성되어 이루어지는 수상시트에 있어서, 수상시트의 수용면의 광택도가 50% 이상이고, 또한, 수상시트의 각 각(角)이 $R_1\sim R_5$, 바람

직하기는 $R_1 \sim R_3$, 더욱 바람직하기는 $R_1 \sim R_2$ 의 범위의 라운드형상으로 성형되어서 이루어지는 태양을 포함한다.

<237> 또한, 상기 태양에 있어서, 수상시트의 가장 바깥에 있는 층이 다공질 PET필름으로부터 되는 층두께 $150\mu\text{m}$ 이상의 접합기재를 사용한 수상시트를 포함한다.

<238> 다음에, 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 기재 내용 중 "부" 또는 "%"는 다르게 지정하지 않는 한, 중량기준이다.

<239> 실시예 A

<240> 실시예 A0

<241> 기재시트로서, 합성지(Yupo FPG-150, 두께 $150\mu\text{m}$, 王子油化(株)제)를 사용하고, 이 것의 한쪽의 면에 하기 조성의 중간층용 도포액 및 수용층용 도포액을 각각 와이어 바(wire bar)에 의해, 건조시 $1.0\text{g}/\text{m}^2$, $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 도포 및 건조시켜서 본 발명의 실시예 A0의 열전사수상시트를 얻었다.

<242> (중간층용 도포액 조성)

<243> 폴리에스테르수지(Vylon 200, 東洋紡績(株)제) 10부

<244> 산화티탄(TCA-888, Tohchem Products Corporation제) 20부

<245> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 120부

<246> (수용층용 도포액 조성)

<247> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 60부

<248> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co.제) 40부

<249> 폴리카프로락톤(Placcel H-5, Daicell Chemical Industries, Ltd.제) 10부

<250> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부

<251> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부

<252> 실시예 A1

<253> 기재시트로서, 합성지(Yupo FPG-150, 두께 $150\mu\text{m}$, 王子油化(株)제)를 사용하고, 이 것의 한쪽의 면에 하기 조성의 중간층용 도포액 및 수용층용 도포액을 각각 와이어 바에 의해, 건조시 $1.0\text{g}/\text{m}^2$, $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 도포 및 건조시켜서 본 발명의 실시예 A1의 열전사수상시트를 얻었다.

<254> (중간층용 도포액 조성)

<255> 폴리에스테르수지(Vylon 200, 東洋紡績(株)제) 10부

<256> 산화티탄(TCA-888, Tohchem Products Corporation 제) 20부

<257> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 120부

<258> (수용층용 도포액 조성)

<259> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 35부

<260> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 381-0.1, Eastman Chemical Co.제) 65부

<261> 폴리카프로락톤(Placcel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부

<262> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부

<263> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부

<264> 실시예 A2

<265> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 본 발명의 실시예 A2의 열전사수상시트를 얻었다.

<266> (수용층용 도포액 조성)

- <267> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 50부
- <268> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co.제) 50부
- <269> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <270> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <271> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <272> 실시예 A3
- <273> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 본 발명의 실시예 A3의 열전사수상시트를 얻었다.
- <274> (수용층용 도포액 조성)
- <275> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 20부
- <276> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 381-0.1, Eastman Chemical Co.제) 80부
- <277> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <278> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <279> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <280> 실시예 A4
- <281> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 본 발명의 실시예 A4의 열전사수상시트를 얻었다.
- <282> (수용층용 도포액 조성)
- <283> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 35부
- <284> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co.제) 65부
- <285> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <286> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <287> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <288> 실시예 A5
- <289> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 본 발명의 실시예 A5의 열전사수상시트를 얻었다.
- <290> (수용층용 도포액 조성)
- <291> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 25부
- <292> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co.제) 75부
- <293> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <294> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <295> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <296> 비교예 A1
- <297> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A1의 열전사수상시트를 얻었다.
- <298> (수용층용 도포액 조성)
- <299> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 100부

- <300> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <301> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 400부
- <302> 비교예 A2
- <303> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A2의 열전사수상시트를 얻었다.
- <304> (수용층용 도포액 조성)
- <305> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 381-0.2, Eastman Chemical Co. 제) 100부
- <306> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <307> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 400부
- <308> 비교예 A3
- <309> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A3의 열전사수상시트를 얻었다.
- <310> (수용층용 도포액 조성)
- <311> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.2, Eastman Chemical Co. 제) 100부
- <312> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <313> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 400부
- <314> 비교예 A4
- <315> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A4의 열전사수상시트를 얻었다.
- <316> (수용층용 도포액 조성)
- <317> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 381-0.1, Eastman Chemical Co. 제) 100부
- <318> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제) 10부
- <319> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <320> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 460부
- <321> 비교예 A5
- <322> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A5의 열전사수상시트를 얻었다.
- <323> (수용층용 도포액 조성)
- <324> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co. 제) 100부
- <325> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제) 20부
- <326> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <327> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 460부
- <328> 비교예 A6
- <329> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A6의 열전사수상시트를 얻었다.
- <330> (수용층용 도포액 조성)
- <331> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co. 제) 70부

- <332> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co.제) 30부
- <333> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <334> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <335> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <336> 비교예 A7
- <337> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A7의 열전사수상시트를 얻었다.
- <338> (수용층용 도포액 조성)
- <339> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 50부
- <340> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 381-0.1, Eastman Chemical Co.제) 50부
- <341> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <342> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <343> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <344> 비교예 A8
- <345> 실시예 A1에 있어서 수용층을 하기 도포액으로 형성한 것을 제외하고, 실시예 A1과 동일하게 해서, 비교예 A8의 열전사수상시트를 얻었다.
- <346> (수용층용 도포액 조성)
- <347> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 551-0.2, Eastman Chemical Co.제) 10부
- <348> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB 321-0.1, Eastman Chemical Co.제) 90부
- <349> 폴리카프로락톤(Placel H-5, Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 10부
- <350> 폴리에테르 변성 실리콘(KF-6012, 信越化學(株)제) 0.5부
- <351> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440부
- <352> 다음에, 하기와 같이 해서, 실시예 및 비교예의 열전사수상시트의 평가를 행했다.
- <353> <평가방법>
- <354> (열전사기록)
- <355> 열전사필름으로서, 소니(주)제 승화전사프린터 UP-D 70A용 전사필름 UPC-740을 사용하고, 상기 실시예 및 비교예의 피열전사시트를 사용하고, 염료층과 염료수용면을 대향시켜서 서로 포개고, Y, M, C의 순번으로 열전사필름의 이면으로부터 하기 조건에서 서멀헤드를 사용하여 열전사기록을 행하고(프린트조건 A), 프린트조건 B에서 는 또한 보호층을 프린트조건 A에 의한 기록화상의 위에 전사했다.
- <356> (프린트인자 A)
- <357> 하기의 조건으로, 열전사기록에 의해 흑색 화상을 형성했다.
- <358> 서멀 헤드: KYT-86-12MFW11(쿄세라(京セラ)(주)제)
- <359> 발열체 평균 저항치: 4412 (Ω)
- <360> 주 주사방향 인자밀도: 300 dpi
- <361> 부 주사방향 인자밀도: 300 dpi
- <362> 인가전력: 0.136 (w/dot)
- <363> 1라인 주기: 6 (msec.)

<364> 인자개시온도: 30 (°C)

<365> 흑색 화상의 프린트: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256으로 등분할한 펠스길이를 갖는 분할펠스의 수를 0부터 255개까지 가변할 수 있는 멀티펠스방식의 테스트 프린터를 사용하고, 각 분할펠스의 Duty비를 70%고정, 라인주기당의 펠스수를 255개 고정으로 하고, Y, M, C의 블로트한 화상을 순차적으로 프린트했다.

<366> (프린트인자 B)

<367> 상기와 같은 조건에서, 단, 하기와 같이 계조제어해서 열전사기록에 의해, 그라데이션 화상(gradation image)을 형성한 후, 보호층을 전사했다.

<368> 계조 프린트(gradation printing): 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256으로 등분할한 펠스길이를 갖는 분할펠스의 수를 0부터 255개까지 가변할 수 있는 멀티펠스방식의 테스트 프린터를 사용하고, 각 분할펠스의 Duty비를 40% 고정하고, 계조에 의해서, 라인 주기당의 펠스수를 1스텝에서는 0개, 2스텝에서는 17개, 3스텝에서는 34개 와 0부터 255개까지 17개마다 순차적으로 증가시킴으로써, 1스텝으로부터 16스텝까지의 16계조를 제어했다.

<369> 보호층의 전사: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256으로 등분할한 펠스길이를 갖는 분할펠스의 수를 0부터 255 개까지 가변할 수 있는 멀티펠스방식의 테스트 프린터를 사용하고, 각 분할펠스의 Duty비를 50% 고정, 라인 주기당의 펠스수를 210개 고정하고, 블로트한 화상을 프린트하고, 프린트면 전면에 보호층을 전사했다.

<370> (박리성)

<371> 상기 프린트조건 A의 프린트물을 육안으로 관찰하여, 하기 기준으로 판단했다.

<372> 평가: 0 … 이상전사 없음

X … 수용층이 열전사시트에 옮겨지는 이상전사가 발생했다.

<374> 또는 열전사필름의 염료바인더가 수상면에 옮겨지는 이상전사가 발생했다.

<375> (열룩)

<376> 상기 프린트조건 A의 프린트물을 육안으로 관찰해서, 하기 기준으로 판단했다.

<377> 평가: 0 … 열룩 없음

X … 열룩 있음

<379> (프린트 농도)

<380> 상기 프린트조건 B의 프린트물을 광학반사농도계(Macbeth 제, Macbeth RD-918)를 사용해서, 비쥬얼 필터(visual filter)로, 최대반사농도를 측정했다.

<381> 평가: 0 … 최대반사농도 2.0 이상.

X … 최대반사농도 2.0 미만.

<383> (흐림(blurring))

<384> 상기 프린트조건 B의 프린트물을 60°C/200시간 암소에 보존하고, 각 샘플을 관찰했다.

<385> 평가: 0 … 흐림없음.

△ … 육안으로는 흐림이 확인되지 않지만, 루우프(loupe)로 보아서

흐림 있음.

X … 육안으로 흐림 있음.

<389> (보호층 접착성)

<390> 상기 프린트조건 B에서 보호층을 전사했을 때에, 보호층전사면에 셀로판 테이프를 붙이고, 이 테이프를 벗겼을 때에 프린트물의 보호층이 접착해 있는가 아닌가를 육안으로 확인했다.

<391> 평가: 0 … 테이프측에 보호층이 전사한 것 없이, 보호층은 접착해 있다.

X … 테이프측에 보호층이 전사하고, 보호층은 접착해 있지 않다.

<393> (내광성)

<394> 실시예 및 비교예에서 얻어진 열전사수상시트를 프린트조건 B에서 프린트하고, 보호층전사를 마친 프린트물에 대해서, 하기 조건의 크세논 페이도미터(xenon fadeometer)에 의해 내광성시험을 행했다.

<395> 조사시험기: Ci 35(Atlas제)

<396> 광원: 크세논 램프

<397> 필터: 내측=IR필터, 외측=소다석회 유리

<398> 블랙 패널온도: 45°C

<399> 조사강도: 1.2(w/m²)…420(nm)에서의 측정치

<400> 조사에너지: 400(kJ/m²)…420(nm)에서의 적산치

<401> 광학농도계(Macbeth RD-918, Macbeth제)를 사용하고, 비쥬얼 필터(visual filter)로 광학반사농도를 측정하여, 조사전의 광학반사농도가 1.0근방의 스텝에 대해서, 조사 전후에 있어서 광학반사농도의 변화를 측정하고, 하기 식에 의해 잔존율을 산출해서, 각 열전사수상시트의 내광성을 평가했다.

<402> 잔존율(%)=(조사 후의 광학반사농도/조사 전의 광학반사농도)X100

<403> 평가: 0 … 잔존율이 50% 이상이다.

<404> X … 잔존율이 50% 미만이다.

<405> 상기의 평가 결과는 하기 표 A1과 같다.

<406>

표 A1

	아세틸화도	박리성	프린트농도	열룩	번짐	내광성	총합평가
실시예 A 0	8.2%	○	2.15	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	85%
실시예 A 1	9.5%	○	2.10	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	85%
실시예 A 2	9.8%	○	2.10	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	84%
실시예 A 3	11.2%	○	2.07	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	85%
실시예 A 4	12.1%	○	2.06	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	85%
실시예 A 5	13.5%	○	2.10	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	86%
비교예 A 1	2.0%	×	1.86	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	65%
비교예 A 2	13.5%	○	1.71	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	39%
비교예 A 3	17.5%	○	1.66	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	42%
비교예 A 4	13.5%	○	1.96	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	40%
비교예 A 5	17.5%	○	2.08	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	40%
비교예 A 6	6.7%	○	2.14	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	83%
비교예 A 7	7.8%	○	2.12	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	86%
비교예 A 8	16.0%	○	1.90	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	41%

<407>

<408>

상기 표의 평가결과와 같이, 아세틸화도가 같은 실시예 A5와 비교예 A4에서는, 같은 양의 가소제가 수용층에 첨가되어 있지만, 비교예 A4는 실시예 A5와 다르고, 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스 에스테르수지(A)와, 아세틸화도가 6% 미만의 셀룰로스 에스테르수지(B)를 조합해서 사용하지 않기 때문에, 프린트농도가 낮고, 또한 수용층면에 보호층도 접착해 있지 않기 때문에, 보호층이 전사할 수 없고, 내광성이 나쁘다.

<409>

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 기재시트의 적어도 한쪽의 면에 수용층을 형성해서 되는 열전사수상시트에 있어서, 수용층이 적어도 아세틸화도가 10~30%의 셀룰로스 에스테르수지(A)와, 아세틸화도가 6% 미만의 셀룰로스 에스테르수지(B)를 조합해서 사용하여, 이 셀룰로스 에스테르수지(A) 및 (B)의 합계의 아세틸화도가 8~14% 이고, 이 셀룰로스 에스테르수지 (A) 및 (B)의 수산기가 함께 6중량% 이하이고, 기타 수산기가 아세트산을 제외한 유기산으로 에스테르화되어 있음으로써, 고속 프린트에서 염료염착성이 높은 화상이 형성되어, 열전사시트와의 우수한 박리성능을 갖고, 가소제에 의한 번짐, 열룩이 없고, 수용층상에 보호층이 접착하는 열전사수상시트를 제공할 수 있다.

<410>

또한, 상기 열전사수상시트의 수상면에 화상형성 후, 화상형성 면에 보호층을 전사시킴으로써, 내광성이 높고, 내구성이 있는 프린트물을 제공할 수 있다.

<411>

실시예 B

<412>

이하의 실시예에 사용하는 실리콘은 다음과 같다.

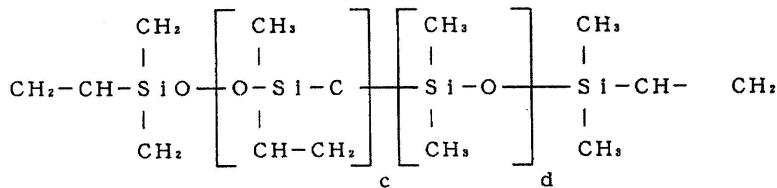
<413>

Si 1: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=20/80중량%, HLB치=5

<414>

Si 2: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=35/65중량%, HLB치=7

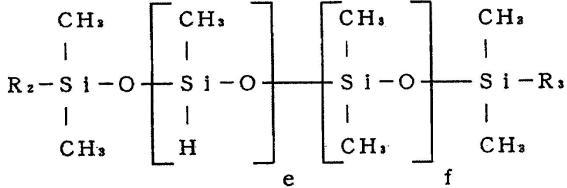
- <415> Si 3: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=50/50중량%, HLB치=9
- <416> Si 4: 단말변성형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=50/50중량%, HLB치=7
- <417> Si 5: 주쇄중합형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=50/50중량%, HLB치=7
- <418> Si 6: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=65/35중량%, HLB치=7
- <419> Si 7: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=80/20중량%, HLB치=7
- <420> Si 8: 그라프트형: 실록산 함유량 60중량%, EO/PO=50/50중량%, HLB치=7
- <421> Si 9: 주쇄중합형: 실록산 함유량 60중량%, EO/PO=75/15중량%, HLB치=7
- <422> Si10: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=100/0중량%, HLB치=1
- <423> Si11: 그라프트형: 실록산 함유량 30중량%, EO/PO=0/100중량%, HLB치=1
- <424> Si12: 그라프트형: 실록산 함유량 20중량%, EO/PO=50/50중량%, HLB치=7
- <425> Si13: 그라프트형: 실록산 함유량 70중량%, EO/PO=50/50중량%, HLB치=1
- <426> Si14: 부가중합형 실리콘(하기 식(B4)으로 나타내는 비닐 변성 실리콘과 식(B5)으로 나타내는 하이드로전 변성 실리콘, 메틸기의 폐널기치환율: 각 30몰%, 분자량: 각 약 7000, 비닐기 변성 실리콘의 반응기량: 약 15몰%, 하이드로전 변성 실리콘의 R_2 , R_3 는 양말단이 $-CH_3$, 축쇄가 $-H$, 반응기량: 약 30몰%, 비닐 변성 실리콘 1중량부에 대해서, 하이드로전 변성 실리콘 2중량부의 혼합비의 것을 합쳐서 Si14로 한다).



(식 B 4)

<427>

(단, 식 중, m 및 n는 각각 2000 이하의 정수이다.)



(식 B 5)

<429>

(단, 식 중, e 및 f는 각각, 2000 이하의 정수이다.)

<430>

Si15: 에폭시 변성 실리콘

<431>

실시예 B1

<432>

기재시트로서, 두께 15μ 의 합성지 YUPOFPG#150(王子油化(株)제)를 사용하고, 그의 한쪽 면에 와이어 바로 하기 조성의 도포액(중간층용 도포액)을 건조시 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 이 되도록 도포 및 건조($110^\circ\text{C}/30\text{초}$)시킨 후에, 하기 조성의 도포액(수용층용 도포액) $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 도포 및 건조($110^\circ\text{C}/60\text{초}$)시켜서 본 발명의 열전사수상시트(1)를 얻었다.

<433>

(중간층용 도포액)

<434>

폴리에스테르(MD1200, 東洋紡績(株)제)

10부

<435>

산화티탄(TCA-888, Tohchem Products Corporation제)

20부

<437>	물/IPA (2:1)	120부
<438>	(수용충용 도포액)	
<439>	셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제)	20중량부
<440>	폴리에테르 변성 실리콘(Si1)	1중량부
<441>	메틸 에틸 케톤/톨루엔=1/1	80중량부
<442>	<u>실시예 B2~B9</u>	
<443>	실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)의 폴리에테르 변성 실리콘(Si1)을 Si2~9로 각각 치환한 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 2~9를 얻었다.	
<444>	<u>실시예 B10</u>	
<445>	실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 10을 얻었다.	
<446>	셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제)	20중량부
<447>	폴리에테르 변성 실리콘(Si3)	0.1중량부
<448>	메틸 에틸 케톤/톨루엔=1/1	80중량부
<449>	<u>실시예 B11</u>	
<450>	실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 11을 얻었다.	
<451>	셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제)	20중량부
<452>	폴리에테르 변성 실리콘(Si3)	2중량부
<453>	메틸 에틸 케톤/톨루엔=1/1	80중량부
<454>	<u>실시예 B12</u>	
<455>	실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 12를 얻었다.	
<456>	셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제)	20중량부
<457>	폴리에테르 변성 실리콘(Si3)	2.4중량부
<458>	메틸 에틸 케톤/톨루엔=1/1	80중량부
<459>	<u>실시예 B13</u>	
<460>	실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 13을 얻었다.	
<461>	셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제)	20중량부
<462>	폴리에테르변성 실리콘(Si3)	1중량부
<463>	에폭시변성 실리콘(에폭시변성을 50%, 메틸스티렌변성을 50%)	10중량부
<464>	메틸 에틸 케톤/톨루엔=1/1	80중량부
<465>	<u>실시예 B14</u>	
<466>	실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 14를 얻었다.	
<467>	셀룰로스 에스테르(CAB 381-0.1:Eastman Kodak제)	17중량부

- <468> 폴리카프로락톤(Placel H5:Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 3중량부
- <469> 폴리에테르 변성 실리콘(Si3) 1중량부
- <470> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(1/1) 80중량부
- <471> 실시예 B15
- <472> 실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 15를 얻었다.
- <473> 셀룰로스 에스테르(CAB 321-0.1:Eastman Kodak제) 17중량부
- <474> 폴리카프로락톤(Placel H5:Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 3중량부
- <475> 폴리에테르 변성 실리콘(Si3) 1중량부
- <476> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(1/1) 80중량부
- <477> 실시예 B16
- <478> 실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 16를 얻었다.
- <479> 셀룰로스 에스테르(CAB 321-0.1:Eastman Kodak제) 12중량부
- <480> 셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제) 6중량부
- <481> 폴리카프로락톤(Placel H5:Daicel Chemical Industries, Ltd.제) 2중량부
- <482> 폴리에테르 변성 실리콘(Si3) 1중량부
- <483> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(1/1) 80중량부
- <484> 실시예 B17
- <485> 실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 17를 얻었다.
- <486> 폴리카보네이트(비스페놀A/비스페놀A=50/50의 공중합체) 20중량부
- <487> 폴리에테르 변성 실리콘(Si3) 0.4중량부
- <488> 메틸 에틸 케톤/톨루엔=(1/1) 80중량부
- <489> 실시예 B18
- <490> 실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 본 발명의 수상시트 18을 얻었다.
- <491> 아크릴스티렌(벤질 메타크릴레이트/스티렌=70/30의 공중합체) 20중량부
- <492> 폴리에테르 변성 실리콘(Si3) 0.4중량부
- <493> 메틸 에틸 케톤/톨루엔=(1/1) 80중량부
- <494> 비교예 B1
- <495> 실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)을 아래와 같이 바꾼 것을 제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 비교예의 수상시트 1을 얻었다.
- <496> 셀룰로스 에스테르(CAB 551-0.2:Eastman Kodak제) 20중량부
- <497> 메틸 에틸 케톤/톨루엔=(1/1) 80중량부
- <498> 비교예 B2~B7
- <499> 실시예 B1에 있어서 (수용충용 도포액)의 폴리에테르 변성 실리콘(Si1)을 Si10~15로 각각 치환한 것을

제외하고, 실시예 B1과 동일하게 해서 비교예의 수상시트 2~7을 얻었다.

<500> <평가방법>

<501> <열전사기록> 열전사기록으로서 미쓰비시덴끼(三菱電機)(株)제 비데오 프린터 CP-700용 전사필름 PK700L을 사용하고, 상기 실시예 및 비교예의 퍼열전사시트를 사용하고, 염료층과 염료수용면을 대향시켜서 서로 포개고, Y,M,C의 순번으로 열전사필름의 이면으로부터 하기 조건으로 서멀 헤드를 사용하여 열전사기록을 행하고, 프린트조건 B에서는 또한 보호층을 전사했다.

<502> 프린트조건 A

<503> 하기 조건으로, 열전사기록에 의해 흑색화상을 형성했다.

<504> 서멀 헤드: KYT-86-12MFW11(교세라(주)제)

<505> 발열체평균저항치: 4412 (Ω)

<506> 주 주사방향 인자밀도: 300 dpi

<507> 부 주사방향 인자밀도: 300 dpi

<508> 인가전력: 0.136 (w/dot)

<509> 1라인 주기: 6 (msec.)

<510> 인자개시온도: 30 (°C)

<511> 흑색프린트: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256으로 균등 분할한 펄스길이를 갖는 분할펄스의 수를 0부터 255개까지 가변시킬 수 있는 멀티펄스방식의 테스트 프린터를 사용하고, 각 분할펄스의 Duty비를 70% 고정, 라인 주기당의 펄스수를 255개 고정하고, Y, M, C 각 색을 순차적으로 프린트했다.

<512> 프린트조건 B

<513> 상기와 동일한 조건으로, 단 하기와 같이 계조제어해서 열전사기록에 의해 그라테이션 화상을 형성한 후, 보호층을 전사했다.

<514> 계조 프린트: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256으로 등분할한 펄스길이를 갖는 분할펄스의 수를 0부터 255개까지 가변시킬 수 있는 멀티펄스방식의 테스트 프린터를 사용하고, 각 분할펄스의 Duty비를 40% 고정하고, 계조에 따라서, 라인 주기당의 펄스를 1스텝에서는 0개, 2스텝에서는 17개, 3스텝에서는 34개와 0부터 255개까지 17개마다 순차 증가시킴으로써, 1스텝으로부터 16스텝까지의 16계조를 제어했다.

<515> 보호층전사: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256으로 등분할한 펄스길이를 갖는 분할펄스의 수를 0부터 255개까지 가변시킬 수 있는 멀티펄스방식의 테스트 프린터를 사용하고, 각 분할펄스의 Duty비를 40% 고정, 라인주기당의 펄스수를 210개 고정하고, 블로트시킨 화상을 프린트하고, 프린트면 전체면에 보호층을 전사했다.

<516> (1) 박리성: 프린트조건 A의 프린트물을 육안으로 판단했다.

<517> 평가: 0 … 이상전사 없음.

<518> △… 전사시에 박리음이 있을지라도 이상전사 없음.

<519> X … 수용층이 열전사시트에 옮겨지는 이상전사.

<520> 염료바인더가 수상면에 옮겨지는 이상전사.

<521> (2) 보호층 접착성: 프린트조건 B에서 보호층을 전사했을 때에, 보호층 전사면에 셀로판 테이프를 붙이고, 다시 떼었을 때에 보호층이 전사되어 있는가 아닌가를 확인했다.

<522> 평가: 0 … 접착해 있음.

<523> X … 전면에 걸쳐서 충분히 접착하지 않음.

<524> (3) 거품 잊: 각 도포액을 10초간 심하게 손으로 흔들고, 그 후의 소포(消泡)에 필요한 시간을 측정했다.

<525> 평가: 0 … 30분 이내에 소포한다.

<526> $\triangle \cdots$ 1시간 이내에 소포한다.

X \cdots 1시간 이상 경과해도 소포하지 않는다.

<528> <결과>

	<u>박리설</u>	<u>보호충절착성</u>	<u>거품임</u>	<u>종합평가</u>
실시예 B 1	△	○	△	○
실시예 B 2	○	○	△	◎
실시예 B 3	○	○	○	◎
실시예 B 4	○	○	△	◎
실시예 B 5	○	○	△	◎
실시예 B 6	○	○	△	◎
실시예 B 7	△	○	△	○
실시예 B 8	○	○	○	◎
실시예 B 9	△	○	△	○
실시예 B 10	○	○	○	◎
실시예 B 11	○	○	○	◎
실시예 B 12	○	○	○	◎
실시예 B 13	○	○	△	○
실시예 B 14	○	○	○	◎
실시예 B 15	○	○	○	◎
실시예 B 16	○	○	○	◎
실시예 B 17	○	○	○	◎
실시예 B 18	○	○	○	◎
비교예 B 1	×	-	○	×
비교예 B 2	×	○	×	×
비교예 B 3	×	○	×	×
비교예 B 4	×	○	△	×
비교예 B 5	×	○	△	×
비교예 B 6	△	×	○	×
비교예 B 7	×	-	○	×

<529>

<530> 상기 실시예, 비교예에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의하면, 염화비닐계 수지를 사용하지 않고, 화상형성시에 있어서 열전사시트에 대한 충분한 이형성과 보호층 전사시의 양호한 접착성의 쌍방을 만족하는 열전사수상시트를 제공하는 것이 가능하게 된다. 또한, 상기 열전사수상시트의 수상면에 화상형성 후, 화상형성 면에 보호층을 전사시킴으로써 내광성, 내피지성을 갖는 내구성의 향상이 도모된 화상형성물품을 제공할 수 있다.

<531>

실시예 C

<532>

다음에, 더욱 구체적인 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 더 상세하게 설명한다.

<533>

옐로우염료의 준비

<534>

옐로우염료로서, 상기 일반식(1)으로 나타내는 키노프탈론계 염료에 있어서, $R_1 \sim R_7$ 을 하기 표의 C와 같이 설정해서, 3종(Y-1, Y-2, Y-3)의 옐로우염료를 준비했다.

<535>

표 C1

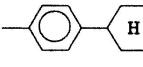
옐로우염료	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Y-1	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇
Y-2	B r	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃
Y-3	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	C ₆ H ₁₄

<536>

<537> 또한, 옐로우염료로서, 상기 일반식(2)으로 나타내는 디시아노스티릴계 염료에 있어서, R₁~R₃ 및 A를 하기 표 C2와 같이 설정해서, 2종(Y-4, Y-5)의 옐로우염료를 준비했다.

<538>

표 C2

옐로우 염료	R ₁	R ₂	R ₃	A
Y-4	C ₄ H ₈		CH ₃	-C ₂ H ₄ -
Y-5	C ₂ H ₈		CH ₃	-C ₂ H ₄ O-

<539>

<540> 마젠타염료의 준비

<541> 마젠타염료로서, 상기 일반식(3)으로 나타내는 이미다졸아조계 염료에 있어서, R, R₁, R₂, Y, X를 하기 표 C3와 같이 설정해서, 2종(M-1, M-2)의 마젠타염료를 준비했다.

<542>

표 C3

마젠타 염료	R	R ₁	R ₂	Y	X
M-1	CH ₂ CH=CH ₂	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	NHCOC ₂ H ₅	H
M-2	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	NHCOC ₂ H ₅	H

<543>

<544> 또한, 마젠타염료로서, 상기 일반식(4)으로 나타내는 안트라키논계 염료에 있어서, R₁, X, Y, n을 하기 표 C4와 같이 설정해서, 2종(M-3, M-4)의 마젠타염료를 준비했다.

<545>

표 C4

마젠타 염료	R	X	Y	n
M-3	H	NH ₂	NH ₂	2
M-4	H	NH ₂	OH	1

<546>

<547> 시안염료의 준비

<548> 시안염료로서, 상기 일반식(5)으로 나타내는 인도아닐린계 염료에 있어서, R, R₁~R₆을 하기 표 C5와 같이 설정해서, 5종(C-1, C-2, C-3, C-4, C-5)의 시안염료를 준비했다.

<549>

표 C5

시안 염료	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
C-1	CH ₂	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C-2	CH ₂	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C-3	CH ₂	CH ₃	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C-4	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C-5		CH ₃	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

<550>

<551> 또한, 시안염료로서, 상기 일반식(6)으로 나타내는 안트라키논계 염료에 있어서, R₁, R₂를 하기 표 C6와 같이 설정해서, 1종(C-6)의 시안염료를 준비했다.

<552>

표 C6

시안 염료	R ₁	R ₂
C-6	CH ₃	

<553>

<554> (염료의 용점 측정)

<555> 상기한 바와 같이 준비한 각 염료에 대해서, JIS-K0064(1992)에 따라 용점을 측정하고, 그 결과를 하기 표 C7에 나타냈다.

<556>

표 C7

염료	용점 (°C)
Y-1	157
Y-2	156
Y-3	144
Y-4	89
Y-5	115
M-1	187
M-2	134
M-3	191
M-4	182
C-1	141
C-2	128
C-3	162
C-4	116
C-5	132
C-6	149

<557>

<558> 열전사시트의 제작

<559> 두께 6μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름(도레(東レ)(주)제 Lumirror)의 한 쪽의 면에 하기 조성의 내열활성층 용 잉크를 그라비아코트법으로 도포, 건조시켜서, 건조상태에서 도포두께 1μm의 내열활성층을 형성하고, 또한

60°C에서 5일간 오븐 중에서 가열해서 경화처리했다.

<560> (내열활성층용 잉크의 조성)

<561> 폴리비닐부티랄(積水化學工業(株)제 S-lec BX-1) 15중량부

<562> 폴리이소시아네이트(대일본잉크화학공업(주)제 Burnock D450) 35중량부

<563> 인산에스테르 계면활성제(第一工業製藥(株)제 Plysurf A 208 S) 10중량부

<564> 탈크(일본탈크(주)제 Microace P-3) 3중량부

<565> 다음에, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 내열활성층을 형성한 면과 반대 면에, 와이어 바 코팅(wire bar coating)법에 의해 하기 조성의 염료충형성용 도포액을 도포(도포량 0.8g/m²(건조시))으로 하고, 80°C에서 1분간 건조해서 염료층을 형성하여, 8종의 열전사시트(시료 1~8)을 제작했다. 또한, 염료충형성용 도포액에 사용한 8종의 염료조성(D-1~D-8)은, 하기 표 C8에 나타낸 것으로 했다.

<566> (염료충형성용 도포액의 조성)

<567> 폴리비닐아세탈수지(積水化學工業(株)제 KS-5) 3중량부

<568> 염료 D1~D8 중 1종

<569> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 90중량부

표 C8

염료 조성물	함유염료	함유량 (중량부)	동일 기본골격의 융점의 차이
D-1	Y-1	4.0	Y-4 와 Y-5 의 융점의 차이=26°C
	Y-4	0.5	
	Y-5	1.5	
D-2	M-1	2.5	M-1 과 M-2 의 융점의 차이=53°C
	M-2	2.5	
	M-4	1.0	
D-3	C-1	2.5	C-1 과 C-2 의 융점의 차이=13°C
	C-2	1.5	
	C-6	2.0	
D-4	Y-3	2.5	Y-2 와 Y-3 의 융점의 차이=12°C
	Y-2	1.5	
	Y-5	2.0	
D-5	C-1	2.5	C-1 과 C-3 과 C-4 의 융점의 차이=21~46°C
	C-3	1.5	
	C-4	0.5	
	C-6	1.5	
D-6	Y-3	5.0	동일 기본골격을 함유하지 않음
	Y-2	1.0	
D-7	M-1	3.0	M-3 과 M-4 의 융점의 차이=9°C
	M-3	1.5	
	M-4	1.5	
D-8	C-2	3.0	C-2 와 C-5 의 융점의 차이=5°C
	C-5	1.0	
	C-6	2.0	

<571>

<572> 열전사시트(전사성 보호층을 갖는 열전사시트)의 제작

<573> 상기의 내열활성층을 형성한 폴리에틸렌테레프탈레이트필름의 내열활성층을 형성한 면과 반대 면에, 그라비아코트법에 의해 하기 조성의 이형충형성용 도포액을 도포(도포량 0.5g/m²(건조시)), 건조해서 이형층을 형성하고, 이 이형층상에 하기 조성의 보호층형성용 도포액을 그라비아코트법에 의해 도포(도포량 2g/m²(건조시)) 건조해서 보호층을 형성했다. 이것에 의해 전사성 보호층을 갖는 열전사시트를 제작했다.

- <574> (이형충형성용 도포액의 조성)
- <575> 아이오노머수지(三井化學(株)제 Kemipearl S659) 10중량부
- <576> 물/에탄올(중량비 2/3) 100중량부
- <577> (보호충형성용 도포액의 조성)
- <578> 염화비닐-아세트산비닐공중합체(電氣化學工業(株)제 10중량부
- <579> Denka Vinyl #1000ALK)
- <580> 아크릴수지(미쓰비시레이온(주)제 Dianal BR-87) 10중량부
- <581> 벤조트리아졸계 자외선흡수제(CIBA-GEIGY LTD.제, TINUVIN 900) 5중량부
- <582> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 80중량부
- <583> 열전사수상시트의 제작
- <584> 다음에, 기재로서 합성지(王子油化(株)제, YUPO FRG-150(두께 150 μm))를 준비하고, 이 기재의 한쪽의 면에, 하기 조성의 중간충형성용 도포액을 와이어 바 코팅방식에 의해 도포(도포량 1.0g/m²(건조시))·건조해서 중간층을 형성했다.
- <585> (중간충형성용 도포액의 조성)
- <586> 폴리에스테르수지(東洋紡績(株)제 Vylon 200) 10중량부
- <587> 산화티탄(Tohchem Products Corporation제 TCA-888) 20중량부
- <588> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 120중량부
- <589> 이어서, 하기 조성의 6종(R-1~R-6)의 수용충형성용 도포액을 사용하여, 상기 중간층 위에 와이어 바 코팅방식에 의해 도포(도포량 2.5g/m²(건조시))·건조해서 수용층을 형성했다. 이 것에 의해 6종의 열전사수상시트(시료 A~시료 F)를 제작했다.
- <590> (수용충형성용 도포액 R-1의 조성)
- <591> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(Eastman Chemical Co.제 30중량부
- <592> CAB 551-0.2)
- <593> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(Eastman Chemical Co.제 60중량부
- <594> CAB 321-0.1)
- <595> 폴리카프로락톤(Daicel Chemical Industries, Ltd.제 Placel H-5) 10중량부
- <596> 폴리에테르 변성 실리콘(信越化學工業(株)제 KF-6012) 0.5중량부
- <597> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440중량부
- <598> (수용충형성용 도포액 R-2의 조성)
- <599> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(Eastman Chemical Co.제 30중량부
- <600> CAB 551-0.2)
- <601> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(Eastman Chemical Co.제 50중량부
- <602> CAB 381-0.1)
- <603> 아크릴로니트릴스티렌수지(Daicel Chemical Industries, Ltd.제 30중량부
- <604> Cevian JD)
- <605> 폴리에테르 변성 실리콘(信越化學工業(株)제 KF-6012) 0.5중량부
- <606> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440중량부

- <607> (수용충형성용 도포액 R-3의 조성)
- <608> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(Eastman Chemical Co.제 30중량부
- <609> CAB 551-0.2)
- <610> 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(Eastman Chemical Co.제 30중량부
- <611> CAB 381-0.1)
- <612> 아크릴로니트릴스티렌수지(Daicel Chemical Industries, Ltd.제 30중량부
- <613> Cevian JD)
- <614> 폴리카프로락톤(Daicel Chemical Industries, Ltd.제 Placel H-5) 10중량부
- <615> 폴리에테르 변성 실리콘(信越化學工業(株)제 KF-6012) 0.5중량부
- <616> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 440중량부
- <617> (수용충형성용 도포액 R-4의 조성)
- <618> 염화비닐-아세트산비닐 공중합체 70중량부
- <619> (電氣化學工業(株)제 Denka Vinyl#1000A)
- <620> 에폭시 변성 실리콘(信越化學工業(株)제 X-22-3000T) 10중량부
- <621> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 400중량부
- <622> (수용충형성용 도포액 R-5의 조성)
- <623> 방향족 포화 폴리에스테르수지(東洋紡績(株)제 Vylon 200) 70중량부
- <624> 에폭시 변성 실리콘(信越化學工業(株)제 X-22-3000T) 10중량부
- <625> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 400중량부
- <626> (수용충형성용 도포액 R-6의 조성)
- <627> 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(Daicel Chemical Industries, Ltd.제 80중량부
- <628> Cevian JD)
- <629> 폴리카프로락톤(Daicel Chemical Industries, Ltd.제 20중량부
- <630> Placel H-7)
- <631> 에폭시 변성 실리콘(信越化學工業(株)제 X-22-3000T) 5중량부
- <632> 메틸 에틸 케톤/톨루엔(중량비 1/1) 400중량부
- <633> 화상형성
- <634> 상기한 바와 같이 제작한 8종의 열전사시트(시료 1~8) 및 6종의 열전사수상시트(시료 A~시료 F)를 하기 표 C8~표 C10에 나타낸 조합으로 사용하고, 열전사수상시트의 수용충면과 열전사시트의 염료충면을 대향해서 포개고, 열전사시트의 내열활성층측으로부터 하기 조건에서 열전사기록을 행하여, 그라데이션화상(실시예 C1~C15, 비교 예 C1~C33)을 형성했다.
- <635> (열전사 조건)
- <636> 서밀 헤드: 쿄세라(주)제 KGT-217-12MPL20
- <637> 발열체평균저항치: 3195 (Ω)
- <638> 주 주사방향 인화밀도: 300 dpi
- <639> 부 주사방향 인화밀도: 300 dpi

<640> 인화전력: 0.15 (w/dot)

<641> 1라인 주기: 6 (msec.)

<642> 인화개시온도: 40 (°C)

<643> 계조제어방법: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256등분할한 펄스길이를 갖는 분할펄스의 수를 0~255개까지 가변시킬 수 있는 멀티펄스방식의 테스트 프린터를 사용하여, 각 분할펄스의 Duty비를 35%로 고정하고, 계조에 따라서 라인 주기당의 펄스수를 0스텝에서는 0개, 1스텝에서는 17개, 2스텝에서는 34개와, 0부터 255까지 17개마다 순차적으로 증가시킴으로써, 0스텝으로부터 15스텝까지의 16계조를 제어.

<644> 보호층의 전사

<645> 이어서, 상기와 같이 형성한 인화면을 덮도록, 상기의 전사성 보호층을 갖는 열전사시트의 보호층면을 포개어서, 인화면 전면에 보호층을 전사했다. 이 열전사 조건은, 계조제어방법만을 하기 방법으로 한 것 외는, 상기 화상형성의 열전사 조건과 동일하게 했다.

<646> (열전사 조건)

<647> 계조제어방법: 1라인 주기 중에, 1라인 주기를 256등분할한 펄스길이를 갖는 분할펄스의 수를 0~255개까지 가변시킬 수 있는 멀티펄스방식의 테스트 프린터를 사용하여, 각 분할펄스의 Duty비를 35%로 고정하고, 라인 주기당의 펄스수를 210개로 고정하고, 블로티드 화상을 프린트하여, 인화면에 보호층을 전사했다.

<648> 평가

<649> 상기 열전사시트, 및 인화물(실시예 C1~C15, 비교예 C1~C33)에 대해서, 인화농도, 내광성, 내킥백성(anti-kickback property), 및 열전사시트 보존 후의 농도변화의 평가를 하기의 방법으로 행하고, 그 결과를 하기 표 C9~표 C11에 나타냈다.

<650> (인화농도의 평가방법)

<651> 상기와 같이 작성한 인화물에 대해서, 막베드반사농도계(GnetagMachbeth사제)로 광학반사농도(OD)를 측정하고, 하기 기준으로 평가했다.

<652> 평가기준

<653> 엘로우 염료층을 갖는 열전사시트(시료 1,4,6)를 사용해서 제작한 인화물(실시예 1~3, 10~12, 비교예 1~3, 10~12, 16~18, 20, 21)을 비교예 19를 기준으로 한다.

<654> 마젠타염료층을 갖는 열전사시트(시료 2,7)를 사용해서 제작한 인화물(실시예 C4~C6, 비교예 C4~C6, C22~C24, C26, C27)은 비교예 25를 기준으로 한다.

<655> 시안염료층을 갖는 열전사시트(시료 3,5,8)를 사용해서 제작한 인화물(실시예 C7~C9, C13~C15, 비교예 C7~C9, C13~C15, C28~C30, C32, C33)은 비교예 31을 기준으로 한다.

<656> ◎ 기준으로 하는 비교예의 OD=1.0의 스텝과 같은 스텝에 있어서 OD가 110% 이상이다.

<657> 0 : 기준으로 하는 비교예의 OD=1.0의 스텝과 같은 스텝에 있어서 OD가 100% 이상 110% 미만이다.

<658> △: 기준으로 하는 비교예의 OD=1.0의 스텝과 같은 스텝에 있어서 OD가 90% 이상 110% 미만이다.

<659> X : 기준으로 하는 비교예의 OD=1.0의 스텝과 같은 스텝에 있어서 OD가 90% 미만이다.

<660> (내광성의 평가방법)

<661> 상기와 같이 제작한 인화물에 대해서 하기 조건으로 조사를 행했다.

<662> 조사시험기: Atlas제 Ci135

<663> 광원: 크세논 램프

<664> 필터: 내측은 IR필터, 외측은 소다석회 유리

<665> 블랙 패널온도: 45°C

<666> 조사강도: 12(W/m²)…420nm에서의 측정치

<667> 조사에너지: 200(kJ/m²)…420nm에서의 측정치

<668> 그 후, OD=1.0의 스텝에 있어서, 조사 전후에 있어서 OD의 변화를 측정하고, 하기 식에 의해 잔존율을 산출하여, 하기 기준으로 평가했다.

<669> 잔존율(%)=[(조사 후의 OD)/(조사 전의 OD)]X100

<670> 평가기준

<671> ◎: 잔존율이 90% 이상

<672> 0: 잔존율이 80% 이상 90% 미만

<673> △: 잔존율이 70% 이상 80% 미만

<674> X: 잔존율이 70% 미만

<675> (내각백성의 평가방법)

<676> 상기와 같이 제작한 열전사시트에 있어서, 염료층과 내열활성층을 서로 포개고, 하중을 2kgf/cm², 온도를 50℃로 해서 100시간 동안 보존하고, 내열활성층에 염료를 이행(킥)시켰다. 이어서, 상기 염료를 이행시킨 내열활성층과 전사성 보호층을 갖는 열전사시트의 보호층을 서로 포개고, 하중을 2kgf/cm², 온도를 60℃로 해서 4시간 동안 보존하고, 보호층에 염료를 이행(킥)시켰다.

<677> 다음에, 상기한 바와 같이 해서 염료를 이행(backed)시킨 보호층과, 염료를 이행(backed)시키지 않은 보호층을, 화상이 인화되지 않은 기재(Olympus Optical Co., Ltd.제 CAMEDIA P-330 전용지)에 각각 전사하여 양자의 OD를 측정하고, 하기 식으로 내각백성($\triangle OD_{KB}$)을 구하여, 하기 기준으로 평가했다. 또한, OD의 측정은, 염료 이행시키는 염료색에 대응한 필터를 사용해서 행했다.

<678> $\triangle OD_{KB} = (\text{백시킨 경우의 OD치}) - (\text{백시키지 않은 경우의 OD치})$

<679> 평가기준

<680> ◎: $\triangle OD_{KB}$ 가 0.03 미만이고, 내각백성이 극히 양호

<681> 0: $\triangle OD_{KB}$ 가 0.03 이상, 0.06 미만이고, 내각백성이 양호

<682> △: $\triangle OD_{KB}$ 가 0.06 이상, 0.10 미만이고, 내각백성이 약간 나쁨

<683> X: $\triangle OD_{KB}$ 가 0.10 이상이고, 내각백성이 나쁨

<684> (열전사시트 보존 후의 농도변화)

<685> 상기와 같이 제작한 열전사시트를 온도 60℃에서 48시간 동안 보존하고, 이 보존 후의 열전사시트와, 상기 보존을 행하지 않은 열전사시트를 사용하여, 상기 열전사수상시트(R-1)에 Olympus Optical Co., Ltd.제 CAMEDIA P-330으로 그라데이션 화상을 인화했다. 그리고, 상기 보존을 행하지 않은 열전사시트에서의 인화물의 OD=0.3의 스텝과 같은 스텝에 있어서 각각 OD를 측정하고, 하기 식으로 열전사시트 보존 후의 농도변화($\triangle OD_{보존}$)를 구하고, 하기 기준으로 평가했다.

<686> $\triangle OD_{보존} = (\text{보존한 열전사시트에서의 OD}) - (\text{보존하지 않은 열전사시트에서의 OD})$

<687> 평가기준

<688> 0: $\triangle OD_{보존}$ 이 0.08 미만이고, 농도변화가 작다.

<689> △: $\triangle OD_{보존}$ 이 0.08 이상, 0.15 미만이고, 농도변화가 약간 인정된다.

<690> X: $\triangle OD_{보존}$ 이 0.15 이상이고, 농도변화가 크다.

<691>

표 C9

인화물	열전사 시트 (염료조성)	열전사수상 시트 (사용도포액)	인화 농도	내광성	ΔOD_{KB}	$\Delta OD_{보존}$
실시예 C 1	시료 1 (D-1) (엘로우)	시료 A (R-1)	○	◎	○	○
실시예 C 2		시료 B (R-2)	○	◎		
실시예 C 3		시료 C (R-3)	○	◎		
실시예 C 4	시료 2 (D-2) (마젠타)	시료 A (R-1)	◎	◎	○	○
실시예 C 5		시료 B (R-2)	◎	◎		
실시예 C 6		시료 C (R-3)	◎	◎		
실시예 C 7	시료 3 (D-3) (시안)	시료 A (R-1)	○	○	○	○
실시예 C 8		시료 B (R-2)	○	○		
실시예 C 9		시료 C (R-3)	○	○		
실시예 C 10	시료 4 (D-4) (엘로우)	시료 A (R-1)	○	○	◎	○
실시예 C 11		시료 B (R-2)	○	○		
실시예 C 12		시료 C (R-3)	○	○		
실시예 C 13	시료 5 (D-5) (시안)	시료 A (R-1)	○	○	○	○
실시예 C 14		시료 B (R-2)	○	○		
실시예 C 15		시료 C (R-3)	○	○		

<692>

<693>

표 C10

인화물	열전사 시트 (염료조성)	열전사수상 시트 (사용도포액)	인화 농도	내광성	ΔOD_{KB}	$\Delta OD_{보존}$
비교예 C 1	시료 1 (D-1) (엘로우)	시료 D (R-4)	○	△	○	○
비교예 C 2		시료 E (R-5)	△	◎		
비교예 C 3		시료 F (R-6)	○	△		
비교예 C 4	시료 2 (D-2) (마젠타)	시료 D (R-4)	○	△	○	○
비교예 C 5		시료 E (R-5)	△	○		
비교예 C 6		시료 F (R-6)	△	×		
비교예 C 7	시료 3 (D-3) (시안)	시료 D (R-4)	○	△	○	○
비교예 C 8		시료 E (R-5)	△	○		
비교예 C 9		시료 F (R-6)	○	×		
비교예 C 10	시료 4 (D-4) (엘로우)	시료 D (R-4)	◎	×	◎	○
비교예 C 11		시료 E (R-5)	△	△		
비교예 C 12		시료 F (R-6)	○	×		
비교예 C 13	시료 5 (D-5) (시안)	시료 D (R-4)	○	△	○	○
비교예 C 14		시료 E (R-5)	△	○		
비교예 C 15		시료 F (R-6)	○	×		

<694>

<695>

표 C11

인화물	열전사 시트 (염료조성)	열전사수상 시트 (사용도포액)	인화 농도	내광성	ΔOD_{KB}	ΔOD 보존
비교예 C16	시료 6 (D-6) (웰로우)	시료 A (R-1)	△	◎	◎	X
비교예 C17		시료 B (R-2)	△	◎		
비교예 C18		시료 C (R-3)	△	◎		
비교예 C19		시료 D (R-4)	기준	○		
비교예 C20		시료 E (R-5)	△	◎		
비교예 C21		시료 F (R-6)	○	○		
비교예 C22	시료 7 (D-7) (마젠타)	시료 A (R-1)	△	◎	△	X
비교예 C23		시료 B (R-2)	△	◎		
비교예 C24		시료 C (R-3)	△	◎		
비교예 C25		시료 D (R-4)	기준	◎		
비교예 C26		시료 E (R-5)	△	◎		
비교예 C27		시료 F (R-6)	○	○		
비교예 C28	시료 8 (D-8) (시안)	시료 A (R-1)	△	△	X	△
비교예 C29		시료 B (R-2)	△	△		
비교예 C30		시료 C (R-3)	△	△		
비교예 C31		시료 D (R-4)	기준	×		
비교예 C32		시료 E (R-5)	△	×		
비교예 C33		시료 F (R-6)	△	×		

<696>

<697> 표 9에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 열전사기록재료를 사용해서 제작한 인화물은, 충분한 인화농도를 가짐과 동시에, 우수한 내광성을 갖고, 또한, 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트는, 킥백에 의한 오염이 생기는 것이 없고, 장기 보존해도 인화농도의 변화가 생기지 않는 것이 확인되었다.

<698>

이것에 대해서, 표 10 및 표 11에 나타낸 바와 같이, 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트와 열전사수상시트의 적어도 한 쪽이 본 발명으로부터 벗어나면, 인화농도의 저하, 내광성의 저하, 킥백의 발생, 장기보존에 의한 인화농도변화 중 어느 것이 확인되었다.

<699>

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 기본골격과 용접에 소정의 관계를 갖는 염료를 염료층에 함유하고, 또한, 수용층이 셀룰로스 에스테르수지이고, 이와 같이 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트와 열전사수상시트의 쌍방을 최적조건으로 설정하고 있으므로, 열전사의 인화속도의 고속화, 메디아에 대한 요구특성의 고도화에 대응해서, 충분한 인화농도가 얻어지고, 킥백에 의한 오염이 생기는 것이 없고, 장기간 보존해도 인화농도의 변화가 생기는 것이 없고, 충분히 만족할 수 있는 품질의 인화물을 얻을 수가 있다.

<700>

실시예 D

<701>

(기재의 제조)

<702>

표 D1에 나타낸 구성재료를 폴리우레탄계 수지를 접착제로서 드라이 라미네이션법으로 접착·적층해서 기재 1~3을 제작했다.

<703>

표 D1

	표층	중심층	이층
기재 1	다공질 PET 두께 : 75 μm	코트지 평량 : 72.3g/m ²	다공질 PET 두께 : 75 μm
기재 2	다공질 PET 두께 : 75 μm	없음	다공질 PET 두께 : 75 μm
기재 3	다공질 PP 두께 : 60 μm	코트지 평량 : 72.3g/m ²	다공질 PP 두께 : 60 μm

<704>

(색재수용층의 형성)

<706>

상기 기재의 한 쪽의 면에 대해서, 다음에 열거하는 조성의 도포액을 그라비아 리버스법에 의해 도포해서 중간층을, 이어서 색재수용층을 각각 건조중량으로 2.0g/m², 4.0g/m² 형성하여, 목적으로 하는 열전사수상시트를 얻었다.

<707>

(중간층용 도포액)

<708>

폴리우레탄수지(일본폴리우레탄공업(주)제 Nippollan 2301) 5중량부

<709>

산화티탄(평균입경 2 μm) 15중량부

<710>

용매(톨루엔:메틸에틸케톤=1:1) 80중량부

<711>

(색재수용층용 도포액)

<712>

염화비닐-아세트산비닐 공중합체수지(電氣化學工業(株)제, #1000A) 20중량부

<713>

실리콘수지(信越化學工業(株)제, X · 22 · 3000E) 1중량부

<714>

실리콘수지(信越化學工業(株)제, X · 22 · 3050E) 1중량부

<715>

용매(톨루엔:메틸에티케톤=1:1) 80중량부

<716>

(편침가공)

<717>

수상지의 네 모퉁이를 특정의 형상으로 되도록 도형(刀型)을 제작하고, 편침가공에 의해 세로 140mm X 가로 100mm의 표 D2에 나타낸 폭의 수상시트를 제작했다.

<718>

(강성도 측정)

<719>

개라지형 강성시험기(garage-type rigidity tester) 장측방향의 강성도를 측정했다.

<720>

(진동시험)

<721>

세로 150mm X 가로 110mm X 깊이 50mm의 상자에 수상지 50매를 포개어 넣고, 되받아침(turn-back)의 가속도 2G의 왕복순동을 100회 반복했다.

<722>

(인화시험)

<723>

프린터로 반사농도 0.5의 검은 화상을 인화했다. 50매 연속인자를 행하고, 이하의 기준으로 평가했다.

<724>

종이공급적성: 50매 연속 프린트 아웃 가능한 것을 평가 「0」로 하고, 50매 이하에서 종이공급 에러가 발생하는 것을 평가 「X」로 했다.

<725>

인자면 외관: 인자면을 육안으로 관찰하여, 얼룩이 없는 것을 평가 「0」로 하고, 수상면의 손상에 의해 농도가 고르지 못함이 있는 것을 평가 「X」로 했다.

실시예 D 2	기재 1	3	950	○	○
실시예 D 3	기재 1	5	950	○	○
실시예 D 4	기재 2	1	1530	○	○
실시예 D 5	기재 2	3	1530	○	○
실시예 D 6	기재 2	5	1530	○	○
비교예 D 1	기재 1	0	950	○	×
비교예 D 2	기재 2	0	1530	○	×
비교예 D 3	기재 1	10	950	×	○
비교예 D 4	기재 2	7	1530	×	○
비교예 D 5	기재 3	0	660	○	○

<726>

도면의 간단한 설명

<727>

도 1 ~ 도 3은, 각각, 보호층전사시트의 구성예를 나타낸 단면도이다.

<728>

도 4a는 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트의 실시예를 나타내는 개략 단면도이고,

<729>

도 4b는 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사수상시트의 한 실시예를 나타내는 개략단면도이다.

<730>

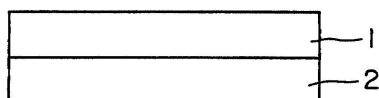
도 5는, 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트의 다른 실시예를 나타내는 개략단면도이다.

<731>

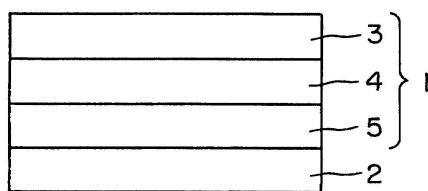
도 6은, 본 발명의 열전사기록재료를 구성하는 열전사시트의 또 다른 실시예를 나타내는 개략단면도이다.

도면

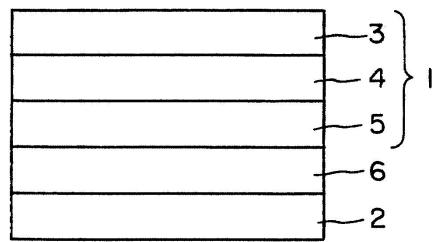
도면1



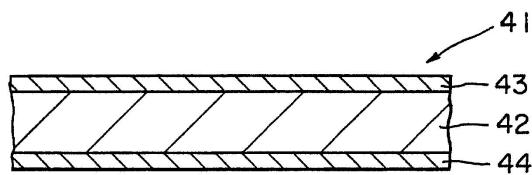
도면2



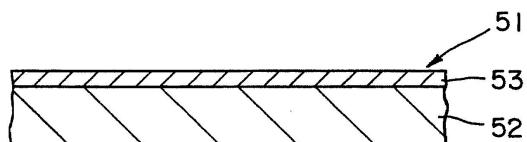
도면3



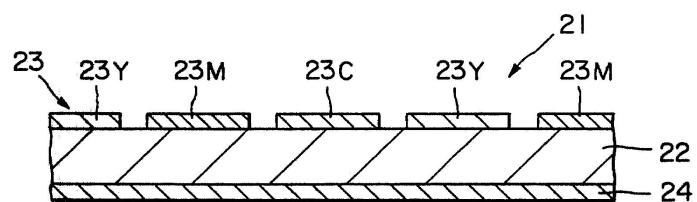
도면4a



도면4b



도면5



도면6

