



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021471
(43) 공개일자 2020년02월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 3/14 (2006.01) B41M 3/00 (2006.01)
B41M 5/323 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B41M 3/142 (2013.01)
B41M 3/001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7037484
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년12월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/065531
- (87) 국제공개번호 WO 2018/234106
국제공개일자 2018년12월27일
- (30) 우선권주장
17177495.3 2017년06월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
62/526,424 2017년06월29일 미국(US)

- (71) 출원인
움야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라세 42
- (72) 발명자
볼스트림 로저
스위스 4800 조핑겐 액커슈트라세 11
보티 길버트
네덜란드 6226 마스트리히트 게브뢰더스 움멜스트라트 10
훈지커 필립
미국 45140 오하이오주 러브랜드 하버 코브 1337
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

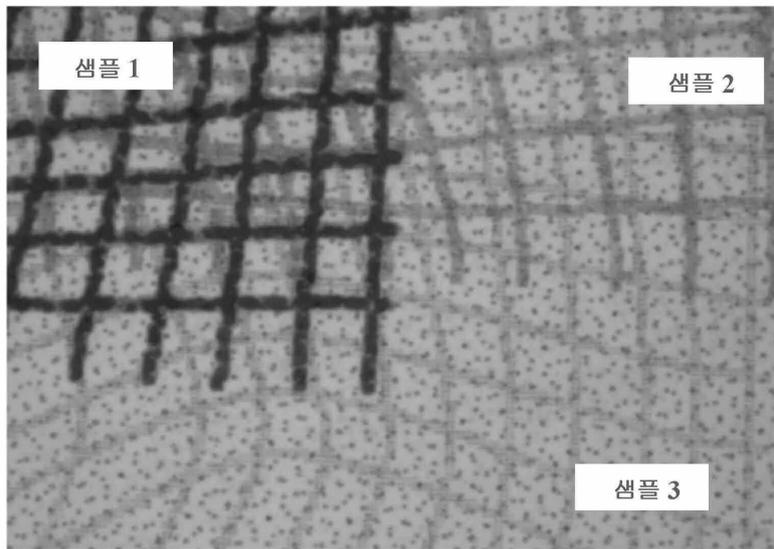
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 감열식 인쇄용 변조 방지 매체

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 포함하는 기재 상에 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물은 침착시키는, 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B41M 5/323 (2013.01)

B41M 2205/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 제조 방법으로서,

- a) 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 하나 이상의 면 위에 포함하는 기재를 제공하는 단계,
- b) 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계, 및
- c) 액체 처리 조성물을, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 기재는 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판 또는 니트로셀룰로오스, 바람직하게는 종이, 판지, 용기용 판지 또는 플라스틱을 포함하는 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 무색인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 아릴메탄 프탈라이드 염료, 퀴논 염료, 트리아릴메탄 염료, 트리페닐메탄 염료, 플루오란 염료, 페노티아진 염료, 로다민 락탐 염료, 스피로피란 염료 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 열변색성 코팅층은, 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1~60 중량%, 바람직하게는 5~55 중량%, 더욱 바람직하게는 10~50 중량%, 더더욱 바람직하게는 15~45 중량%, 가장 바람직하게는 20~40 중량%의 양으로, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 열변색성 코팅층은, 바람직하게는 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1~80 중량%, 바람직하게는 10~75 중량%, 더욱 바람직하게는 20~70 중량%, 더더욱 바람직하게는 30~65 중량%, 가장 바람직하게는 40~60 중량%의 양으로, 발색제를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 시트르산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 술폰산, 타르타르산, 피트산, 붕산, 숙신산, 수베르산, 벤조산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세바신산, 이소시트르산, 아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카르복실산, 트리메스산, 글리콜산, 락트산, 만델산, 산성 유기 황 화합물, 산성 유기 인 화합물, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} 에서 선택되는 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 HSO_4^- , H_2PO_4^- 또는 HPO_4^{2-} , 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 1종 이상의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 옥살산, 붕산, 수베르산, 숙신산, 술폰산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 더욱 바람직하게는 1종 이상의 산은 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 술폰산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 가장 바람직하게는 1종 이상의 산은 인산인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 처리 조성물은 염료, 안료, 형광 염료, 인광 염료, 자외선 흡수 염료, 근적외선 흡수 염료, 열변색성 염료, 할로크로믹 염료, 금속 이온, 전이 금속 이온, 란타나이드, 악티나이드, 자성 입자, 양자점 또는 이들의 혼합물을 더 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은 염료, 가장 바람직하게는 용매 가용성 염료를 포함하는 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1~100 중량%의 양으로, 바람직하게는 1~80 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 3~60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 10~50 중량%의 양으로, 1종 이상의 산을 포함하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 사전선택된 패턴은 연속층, 패턴, 반복 요소의 패턴 및/또는 요소의 반복 조합(들)이며, 바람직하게는 사전선택된 패턴은 길로셰(guilloche), 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, QR 코드, 도트 매트릭스 코드, 보안 마크, 숫자, 문자, 알파벳숫자 기호, 로고, 이미지, 형상, 서명, 디자인 또는 이들의 조합인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 처리 조성물은 분무 코팅, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 스크린 인쇄, 플로팅(plotting), 집축 스탬핑, 로토그라비아(rotogravure) 인쇄, 스핀 코팅, 슬롯 코팅, 커튼 코팅, 슬라이드 베드(slide bed) 코팅, 필름 프레스, 계량 필름 프레스, 블레이드 코팅, 브러시 코팅, 스탬핑 및/또는 연필에 의해, 바람직하게는 잉크젯 인쇄에 의해 도포하는 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 감열식 인쇄용 변조 방지 매체.

청구항 13

제12항에 있어서, 변조 방지 매체는 브랜드 제품, 보안 문서, 비보안 문서 또는 장식용 제품이고, 바람직하게는 상기 제품은 포장, 용기, 콤팩트 디스크(CD), 디지털 비디오 디스크(DVD), 블루레이 디스크, 스티커, 라벨, 썸, 태그, 포스터, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 채권, 티켓, 우표, 납세필 인지, 지폐, 증명서, 브랜드 인증 태그, 명함, 인사장, 바우처, 세금 밴더롤(tax banderol), 매장 영수증(point-of-sale receipt), 플롯(plot), 팩스, 연속 기록 시트 또는 릴, 또는 벽지인 변조 방지 매체.

청구항 14

보안 분야, 오버트(overt) 보안 요소, 코버트(covert) 보안 요소, 브랜드 보호, 편차 방지(deviation protection), 미세문자, 미세영상, 장식 분야, 예술 분야, 시각 분야, 포장 분야, 인쇄 분야, 모니터링 분야, 또는 트랙(track) 및 트레이스(trace) 분야에서의, 제12항 또는 제13항에 따른 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 제조 방법, 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 변조 방지 매체 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 데스크탑 출판 및 컬러 복사기의 개선으로, 문서 사기의 기회가 크게 증가했다. 또한, 위조품의 품질은 지속적으로 향상되고 있으며, 다양한 산업에 걸쳐 있다.

[0003] 예컨대 여행 및 엔터테인먼트 부문에서, 주차 티켓, 대중 교통 티켓, 항공권 또는 축구, 콘서트 또는 박물관 티켓과 같은 이벤트 티켓과 관련하여, 점점 더 많은 사기가 등록된다. 이러한 티켓은 종종 감열식 인쇄, 즉, 종이

가 감열식 프린트 헤드를 통과할 때, 소위 열변색지 또는 감열지를 선택적으로 가열하여 인쇄된 이미지를 생성하는 디지털 인쇄 공정으로 제조된다. 감열지는 류코 염료 및 발색제, 예컨대 산을 포함하는 열변색성 코팅층으로 코팅된 특수한 고급지이다. 코팅이 가열되면, 염료는 산과 반응하여 이의 착색된 형태로 이동하여 이미지를 생성한다. 감열식 프린터에는 하나 또는 두개의 움직이는 구성요소만 있기 때문에, 작동하기에 신뢰성이 크고, 매우 경제적이며, 유지가 용이하다. 또한 감열식 프린트 헤드는 일반적으로 다른 인쇄 기술에서 사용하는 인쇄 요소보다 훨씬 작고 가벼워서, 휴대용 영수증 또는 티켓 인쇄와 같은 휴대용 응용에 이상적이다.

[0004] 그러나, 감열식 인쇄 장치 및 감열지는 널리 이용가능하기 때문에, 진품과 구별하기 어려운 가짜 감열식 인쇄 물품을 제조하는 것이 비교적 용이하다. 또한, 감열식 인쇄 티켓은 종종 간단히 복사된다.

[0005] 위조된 티켓을 제조하기 위해 일반적으로 사용되는 또 다른 방법은 정품 티켓 상의 감열식 인쇄를 조작하거나 소거하는 것이다. 예컨대, 열변색성 코팅층에 포함된 류코 염료가 pH 민감성인 경우, 이는 산 또는 염기를 첨가함으로써 무색 형태로 재전환될 수 있다. 그 다음, 상기 소거된 티켓에 위조된 정보를 새로 인쇄할 수 있다.

[0006] 미국 특허 제6,060,426호는 보안 피처로서 근적외선 형광 화합물을 포함하는 감열 기록에 관한 것이다. 물품의 일면 또는 양면에 광투과성/반사성 진홍색 안료를 포함하는, 물품의 진품 여부를 확인할 수 있는 열화상형성성 (thermally-imageable) 물품이 WO 99/19150 A1에 기재되어 있다.

[0007] WO 2015/181056 A9는 표면 개질된 물질을 제조하는 방법에 관한 것으로, 여기서는 염화가능한(salifiable) 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 함유하는 코팅층을 포함하는 기재가 산을 포함하는 액체 조성물로 처리되어 코팅층 상에 표면 개질된 영역을 형성한다.

[0008] EP 3 067 214 A1은 숨겨진 패턴을 생성하는 방법을 개시하며, 여기서는 산을 포함하는 액체 처리 조성물이 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 포함하는 외부 표면을 포함하는 기재에 도포된다. EP 3 173 522 A1은 분광학적으로 검출가능한 코버트 보안 피처를 기재에 태깅하는 방법에 관한 것으로, 여기서는 산을 포함하는 액체 처리 조성물이 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 포함하는 외부 표면을 포함하는 기재 상에 침착된다. 산을 포함하는 액체 처리 조성물이 하나 이상의 형광 증백제 및 임의로 충전제를 포함하는 기재 상에 침착되는, 내장된 UV 가시성 패턴을 갖는 기재의 제조 방법이 EP 3 173 247 A1에 기재되어 있다.

[0009] 완전성을 위해, 본 출원인은 천연 제품의 패턴화에 관한, 본 출원인의 출원 번호 16 188 656.9의 미공개 유럽 특허 출원, 및 기재의 슬립 저항을 개선하는 방법에 관한, 본 출원인의 출원 번호 16 188 665.0의 미공개 유럽 특허 출원에 대해 언급하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 결과적으로, 매장 영수증, 항공사 탑승권, 엔터테인먼트 티켓, 운송 티켓 또는 레이블과 같이 감열식 문서의 진위를 검증하는 데에 사용할 수 있는 보안 요소에 대한 수요가 증가하고 있다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은, 위조하기 어렵고 간단하고 즉각적인 인증을 가능하게 하는, 감열식 인쇄 매체 내 신뢰가능한 보안 요소를 생성하는 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 기존 인쇄 시설에서 구현하기 용이한 것이 또한 바람직하다. 이 방법은 소량 및 대량 생산량 모두에 적절한 것이 또한 바람직하다. 또한, 이 방법은 매우 다양한 기재에 사용될 수 있으며 부정적인 방식으로 기재의 특성에 영향을 미치지 않는 것이 바람직하다.

[0012] 또한 본 발명의 목적은, 주위 조건 하에서 육안으로 관찰될 수 있는 보안 요소를 제공하는 것이므로, 어떠한 검증 도구도 사용할 필요가 없다. 보안 요소에는 기계를 판독가능하게 하고 종래 기술의 보안 요소와 결합될 수 있는 추가 기능이 구비될 수 있는 것이 또한 바람직하다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적 및 다른 목적은, 독립항에 정의된 바와 같은 주제에 의해 해결된다.

[0014] 본 발명의 일양태에 따르면, 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은

[0015] a) 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 하나 이상의 면 위에 포함하는 기재를 제공하는 단계,

[0016] b) 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계, 및

- [0017] c) 액체 처리 조성물을, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포하는 단계
- [0018] 를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 감열식 인쇄용 변조 방지 매체가 제공된다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 보안 분야, 오버트 보안 요소, 코버트 보안 요소, 브랜드 보호, 편차 방지, 미세문자, 미세영상, 장식 분야, 예술 분야, 시각 분야, 포장 분야, 인쇄 분야, 모니터링 분야, 또는 트랙 및 트레이스 분야에서의, 본 발명에 따른 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 용도가 제공된다.
- [0021] 본 발명의 유리한 구체예는 대응하는 종속항에 정의되어 있다.
- [0022] 일구체예에 따르면, 기재는 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판 또는 니트로셀룰로오스, 바람직하게는 종이, 판지, 용기용 판지 또는 플라스틱을 포함하는 군에서 선택된다. 다른 구체예에 따르면, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 무색이다. 또 다른 구체예에 따르면, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 아릴메탄 프탈라이드 염료, 퀴논 염료, 트리아릴메탄 염료, 트리페닐메탄 염료, 플루오란 염료, 페노티아진 염료, 로다민 락탐 염료, 스피로피란 염료 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0023] 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은, 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1~60 중량%, 바람직하게는 5~55 중량%, 더욱 바람직하게는 10~50 중량%, 더더욱 바람직하게는 15~45 중량%, 가장 바람직하게는 20~40 중량%의 양으로, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함한다. 다른 구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은, 바람직하게는 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1~80 중량%, 바람직하게는 10~75 중량%, 더욱 바람직하게는 20~70 중량%, 더더욱 바람직하게는 30~65 중량%, 가장 바람직하게는 40~60 중량%의 양으로, 발색제를 더 포함한다.
- [0024] 일구체예에 따르면, 1종 이상의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 시트르산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 술폰산, 타르타르산, 피트산, 붕산, 숙신산, 수베르산, 벤조산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세바신산, 이소시트르산, 아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카르복실산, 트리메스산, 글리콜산, 락트산, 만델산, 산성 유기 황 화합물, 산성 유기 인 화합물, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} 에서 선택되는 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-} , 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 1종 이상의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 옥살산, 붕산, 수베르산, 숙신산, 술폰산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 더욱 바람직하게는 1종 이상의 산은 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 술폰산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 가장 바람직하게는 1종 이상의 산은 인산이다.
- [0025] 일구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 염료, 안료, 형광 염료, 인광 염료, 자외선 흡수 염료, 근적외선 흡수 염료, 열변색성 염료, 할로크로믹 염료, 금속 이온, 전이 금속 이온, 란타나이드, 악티나이드, 자성 입자, 양자 점 또는 이들의 혼합물을 더 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은 염료, 가장 바람직하게는 용매 가용성 염료를 포함한다. 다른 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1~100 중량%의 양으로, 바람직하게는 1~80 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 3~60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 10~50 중량%의 양으로, 1종 이상의 산을 포함한다.
- [0026] 일구체예에 따르면, 사전선택된 패턴은 연속층, 패턴, 반복 요소의 패턴 및/또는 요소의 반복 조합(들)이며, 바람직하게는 사전선택된 패턴은 길로쉐, 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, QR 코드, 도트 매트릭스 코드, 보안 마크, 숫자, 문자, 알파벳숫자 기호, 로고, 이미지, 형상, 서명, 디자인 또는 이들의 조합이다. 다른 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 분무 코팅, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 스크린 인쇄, 플로팅, 접촉 스탬핑, 로토그라비아 인쇄, 스핀 코팅, 슬롯 코팅, 커튼 코팅, 슬라이드 베드 코팅, 필름 프레스, 계량 필름 프레스, 블레이드 코팅, 브러시 코팅, 스탬핑 및/또는 연필에 의해, 바람직하게는 잉크젯 인쇄에 의해 도포한다.
- [0027] 일구체예에 따르면, 변조 방지 매체는 브랜드 제품, 보안 문서, 비보안 문서 또는 장식용 제품이고, 바람직하게는 상기 제품은 포장, 용기, 콤팩트 디스크(CD), 디지털 비디오 디스크(DVD), 블루레이 디스크, 스티커, 라벨, 스티, 태그, 포스터, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 채권, 티켓, 우표, 납세필 인지, 지폐, 증명서, 브랜드 인증 태그, 명함, 인사장, 바우처, 세금 밴더롤, 매장 영수증, 플롯, 팩스, 연속 기록 시트 또는 릴, 또는 벽지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명의 목적을 위해, 하기 용어는 하기 의미를 갖는다는 것을 이해해야 한다.
- [0029] 본 발명의 목적을 위해, "산"은 브뢴스테드-로우리 산으로 정의되며, 즉, 이는 H_3O^+ 이온 제공자이다. "산성 염"은 H_3O^+ 이온 제공자, 예컨대 수소 함유 염으로 정의되며, 이는 전기 양성 요소에 의해 부분적으로 중화된다. "염"은 음이온 및 양이온으로 형성된 전기적으로 중성인 이온성 화합물로 정의된다. "부분 결정질 염"은 XRD 분석에서 본질적으로 별개의 회절 패턴을 나타내는 염으로 정의된다. 본 발명에 따르면, pK_a 는 주어진 산에서 주어진 이온화가능한 수소와 관련된 산 해리 상수를 나타내는 기호이며, 주어진 온도에서 수중에서 평형 상태에서 이 산으로부터의 이 수소의 자연적 해리도를 나타낸다. 이러한 pK_a 값은 문헌[Harris, D. C. "Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition", 1991, W.H. Freeman & Co. (USA), ISBN 0-7167-2170-8]과 같은 참조 문헌에서 찾을 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 사용되는 용어 "평량"은 DIN EN ISO 536: 1996에 따라 결정되며, g/m^2 의 중량으로 정의된다.
- [0031] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "코팅층"은 주로 기재의 일면에 잔류하는 코팅 제형으로부터 형성, 생성, 제조 등 된 층, 커버링, 필름, 스킨 등을 지칭한다. 코팅층은 기재의 표면과 직접 접촉할 수 있거나, 또는 기재가 하나 이상의 예비코팅층 및/또는 배리어층을 포함하는 경우, 각각 상부 예비코팅층 또는 배리어층과 직접 접촉할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 의미에서, 용어 "할로크로믹"은 pH의 변화로 인해 색이 변하는 물질 또는 재료의 특성을 지칭한다.
- [0033] 본 발명의 목적을 위해, "라미네이트"는 기재 위에 도포되고 기재에 결합되어 적층 기재를 형성할 수 있는 재료의 시트를 지칭한다.
- [0034] 본 발명의 의미에서 "류코 염료"는 그 중 하나는 무색일 수 있는 두 가지 화학 형태 사이에서 전환될 수 있는 염료를 지칭한다. 가역적 변형은 열, 빛 및/또는 pH에 의해 야기될 수 있으며, 즉, 류코 염료는 각각 열변색성, 광변색성 또는 할로크로믹일 수 있다.
- [0035] 본원에 사용된 용어 "액체 처리 조성물"은 1종 이상의 산을 포함하고 본 발명의 기재의 열변색성 코팅층에 도포될 수 있는 액체 중의 조성물을 지칭한다.
- [0036] 본 발명의 의미에서 "중질 탄산칼슘"(GCC)은 석회석, 대리석 또는 백악과 같은 천연 공급원으로부터 얻어지고 예컨대 사이클론 또는 분류기에 의해 분쇄, 스크리닝 및/또는 분류와 같은 습식 및/또는 건식 처리를 통해 가공된 탄산칼슘이다.
- [0037] 본 발명의 의미에서 "개질된 탄산칼슘"(MCC)은 내부 구조 변형 또는 표면 반응 생성물, 즉, "표면 반응된 탄산칼슘"을 갖는 천연 중질 또는 경질 탄산칼슘을 특징으로 할 수 있다. "표면 반응된 탄산칼슘"은 탄산칼슘 및 표면에 산의 음이온의 수불용성, 바람직하게는 적어도 부분적으로 결정성인 칼슘 염을 포함하는 물질이다. 바람직하게는, 불용성 칼슘 염은 탄산칼슘의 적어도 일부의 표면으로부터 연장된다. 상기 음이온의 상기 적어도 부분적으로 결정성인 칼슘 염을 형성하는 칼슘 이온은 주로 출발 탄산칼슘 물질로부터 유래된다. MCC는 예컨대 US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, WO 00/39222 A1 또는 EP 2 264 108 A1에 기재되어 있다.
- [0038] 본 발명의 의미에서 "경질 탄산칼슘"(PCC)은 수성, 반건조 또는 습식 환경에서 이산화탄소와 석회의 반응 후의 침전에 의해 또는 칼슘과 탄산염 이온 공급원의 수중에서의 침전에 의해 얻어지는 합성 물질이다. PCC는 바테라이트, 방해석 또는 아라고나이트 결정형일 수 있다. PCC는 예컨대 EP 2 447 213 A1, EP 2 524 898 A1, EP 2 371 766 A1, EP 1 712 597 A1, EP 1 712 523 A1 또는 WO 2013/142473 A1에 기재되어 있다.
- [0039] 본 문서 전체에서, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물의 "입자 크기"는 입자 크기의 분포에 의해 기재된다. d_x 값은 입자의 x 중량%가 d_x 미만의 직경을 갖는 것에 대한 직경을 나타낸다. 이는, d_{20} 값은 모든 입자의 20 중량%가 더 작은 입자 크기이고, d_{75} 값은 모든 입자의 75 중량%가 더 작은 입자 크기임을 의미한다. 따라서 d_{50} 값은 중량 중앙 입자 크기, 즉, 모든 입자의 50 중량%가 이 입자 크기보다 더 크고 나머지 50 중량%는 이 입자 크기보다 작다. 본 발명의 목적을 위해, 입자 크기는 달리 지시되지 않는 한, 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 으로

특정된다. 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 값을 결정하기 위해, Sedigraph가 사용될 수 있다. 상기 방법 및 기구는 당업자에게 공지되어 있으며, 충전제 및 안료의 입자 크기를 결정하기 위해 일반적으로 사용된다. 샘플은 고속 교반기 및 초음파를 사용하여 분산된다.

- [0040] 본 발명의 의미에서 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물의 "비표면적(SSA)"은 화합물의 표면적을 질량으로 나눈 것으로 정의된다. 본원에 사용된 바와 같이, 비표면적은 BET 등온선(ISO 9277: 2010)을 사용하여 질소 기체 흡착에 의해 측정되고, m^2/g 로 특정된다.
- [0041] 본 발명의 목적을 위해, "레올로지 개질제"는 사용된 코팅 방법에 필요한 사양에 맞추기 위해 슬러리 또는 액체 코팅 조성물의 유동학적 거동을 변화시키는 첨가제이다.
- [0042] 본 발명의 의미에서 "염화가능한" 화합물은 산과 반응하여 염을 형성할 수 있는 화합물로서 정의된다. 염화가능한 화합물의 예는 알칼리 또는 알칼리토 산화물, 수산화물, 알콕시드, 메틸카르보네이트, 히드록시카르보네이트, 중탄산염 또는 탄산염이다.
- [0043] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "표면 개질된 영역"은 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물의 적용의 결과, 외부 표면의 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물이 적어도 부분적으로 산 염으로 전환된 별개의 공간적 영역을 지칭한다. 따라서, 본 발명의 의미에서 "표면 개질된 영역"은 외부 표면의 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물의 1종 이상의 산 염 및 액체 처리 조성물에 포함된 1종 이상의 산을 포함한다. 표면 개질된 영역은 원래 물질과 다른 화학 조성 및 결정 구조를 가질 것이다.
- [0044] 본 발명의 의미에서, "표면 처리된 탄산칼슘"은 처리 또는 코팅 층, 예컨대 지방산, 계면 활성제, 실록산 또는 중합체의 층을 포함하는 중질, 경질 또는 개질된 탄산칼슘이다.
- [0045] 본원의 문맥에서, 용어 "기재"는 예컨대 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판 또는 니트로셀룰로오스 위에 인쇄, 코팅 또는 페인팅하기에 적절한 표면을 갖는 임의의 재료로 이해되어야 한다. 그러나, 언급된 예는 제한적인 특성이 아니다.
- [0046] 본 발명의 의미에서, 용어 "열변색성"은 온도 변화로 인해 색이 변하는 물질 또는 재료의 특성을 지칭한다.
- [0047] 본 발명의 목적을 위해, 층의 "두께" 및 "층 중량"은 각각 도포된 코팅 조성물이 건조된 후의 층의 두께 및 층 중량을 지칭한다.
- [0048] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "점도" 또는 "브룩필드 점도"는 브룩필드 점도를 지칭한다. 이러한 목적을 위해 브룩필드 점도는, Brookfield RV-스핀들 세트의 적절한 스핀들을 사용하여 100 rpm에서 $25^\circ C \pm 1^\circ C$ 에서 Brookfield DV-II + Pro 점도계로 측정되며, $mPa \cdot s$ 로 특정된다. 당업자는 그의 기술적 지식에 기초하여, 측정될 점도 범위에 적절한 Brookfield RV-스핀들 세트로부터 스핀들을 선택할 것이다. 예컨대, 200 내지 800 $mPa \cdot s$ 의 점도 범위에 대해 스핀들 번호 3을 사용할 수 있고, 400 내지 1,600 $mPa \cdot s$ 의 점도 범위에 대해 스핀들 번호 4를 사용할 수 있으며, 800 내지 3,200 $mPa \cdot s$ 의 점도 범위에 대해 스핀들 번호 5를 사용할 수 있으며, 1,000 내지 2,000,000 $mPa \cdot s$ 의 점도 범위에 대해 스핀들 번호 6을 사용할 수 있고, 4,00 $mPa \cdot s$ 내지 8,000,000 $mPa \cdot s$ 의 점도 범위에 대해서는 스핀들 번호 7을 사용할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 의미에서 "현탁액" 또는 "슬러리"는 불용성 고체 및 물, 및 임의로 추가의 첨가제를 포함하고, 일반적으로 다량의 고체를 함유하므로, 더욱 점성이 있고, 형성되는 액체보다 밀도가 더 높을 수 있다.
- [0050] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 용어 "포함하는(comprising)"이 사용되는 경우, 이것은 다른 요소를 배제하지 않는다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "로 이루어진(consisting of)"은 용어 "로 구성된(comprising of)"의 바람직한 구체예로 간주된다. 이후 군이 적어도 특정 수의 구체예를 포함하는 것으로 정의되는 경우, 이는 또한 바람직하게는 이들 구체예만으로 이루어진 군을 개시하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0051] "포함하는" 또는 "갖는"이라는 용어가 사용될 때마다, 이들 용어는 상기 정의된 "포함하는"과 동등한 의미로 사용된다.
- [0052] 단수 명사를 언급할 때 부정 관사 또는 정관사, 예컨대 "a", "an" 또는 "the"가 사용되는 경우, 이는 다른 언급이 없는 한, 복수의 명사를 포함한다.
- [0053] "얻을 수 있는(obtainable)" 또는 "정의할 수 있는(definable)" 및 "얻어진(obtained)" 또는 "정의된(defined)"과 같은 용어는 상호교환적으로 사용된다. 이것은 예컨대, 문맥상 명확히 달리 지시하지 않는다면, 바람직한 구체예로서 용어 "얻어진" 또는 "정의된"에 의하여 이러한 한정된 이해가 항상 포함될지라도 용어 "얻

어진"은 예컨대 한 구체예가 용어 "어어진"에 이어지는 단계들의 순서에 의하여 얻어져야 한다는 것을 나타내고 자 하는 것은 아님을 의미한다.

- [0054] 본 발명에 따르면, 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 기재를 제공하는 단계로서, 상기 기재는 적어도 하나의 면에 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 포함하는 단계, (b) 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계, 및 (c) 액체 처리 조성물을, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포하는 단계를 포함한다.
- [0055] 하기에, 본 발명의 방법의 상세 및 바람직한 구체예가 보다 상세하게 설명될 것이다. 이들 기술적 상세 및 구체예에는 또한 본 발명의 감열식 인쇄용 변조 방지 매체 및 본 발명의 이의 용도에 적용된다는 것을 이해해야 한다.
- [0056] 방법 단계 a): 기재
- [0057] 본 발명의 방법의 단계 a)에 따르면, 기재가 제공된다.
- [0058] 기재는 열변색성 코팅층에 대한 지지체로서 작용하며, 불투명하거나 반투명하거나 투명할 수 있다.
- [0059] 일구체예에 따르면, 기재는 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판 또는 니트로셀룰로오스를 포함하는 군에서 선택된다. 바람직한 구체예에 따르면, 기재는 종이, 판지, 용기용 판지 또는 플라스틱을 포함하는 군에서 선택된다. 예시적인 구체예에 따르면, 기재는 종이, 판지 또는 용기용 판지이다.
- [0060] 다른 구체예에 따르면, 기재는 종이, 플라스틱 및/또는 금속의 라미네이트이고, 바람직하게는 플라스틱 및/또는 금속은 예컨대 Tetra Pak에서 사용되는 것과 같은 얇은 포일의 형태이다. 그러나, 인쇄, 코팅 또는 페인팅에 적절한 표면을 갖는 임의의 다른 재료도 기재로서 사용될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일구체예에 따르면, 기재는 종이, 판지 또는 용기용 판지이다. 판지는 카톤 보드 또는 박스보드, 골 판지 또는 크로모보드(chromoboard)와 같은 비포장 판지, 또는 제도판을 포함할 수 있다. 용기용 판지는 라이너 보드 및/또는 파형 매체(corrugating medium)를 포함할 수 있다. 라이너보드 및 파형 매체는 모두 골판지를 생산하는 데에 사용된다. 종이, 판지 또는 용기용 판지 기재는 10 내지 1,000 g/m², 20 내지 800 g/m², 30 내지 700 g/m², 또는 50 내지 600 g/m²의 평량을 가질 수 있다. 일구체예에 따르면, 기재는 바람직하게는 10 내지 400 g/m², 20 내지 300 g/m², 30 내지 200 g/m², 40 내지 100 g/m², 50 내지 90 g/m², 60 내지 80 g/m², 또는 약 70 g/m²의 평량을 갖는 종이이다.
- [0062] 다른 구체예에 따르면, 기재는 플라스틱 기재이다. 적절한 플라스틱 재료는 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 수지 또는 불소 함유 수지, 바람직하게는 폴리프로필렌이다. 적절한 폴리에스테르의 예는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 또는 폴리(에스테르 디아세테이트)이다. 불소 함유 수지의 예는 폴리(테트라플루오로 에틸렌)이다. 플라스틱 기재는 광물 충전제, 유기 안료, 무기 안료 또는 이들의 혼합물로 충전될 수 있다.
- [0063] 기재는 상기 언급된 물질의 하나의 층으로만 이루어질 수 있거나, 또는 동일한 물질 또는 상이한 물질의 여러 하위층을 갖는 층 구조를 포함할 수 있다. 일구체예에 따르면, 기재는 하나의 층으로 구성된다. 다른 구체예에 따르면, 기재는 2개 이상의 하위층, 바람직하게는 3개, 5개 또는 7개의 하위층으로 구성되며, 여기서 하위층은 평평한 또는 평평하지 않은 구조, 예컨대 파형 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 기재의 하위층은 종이, 판지, 용기용 판지 및/또는 플라스틱으로 제조된다.
- [0064] 기재는 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 대해 투과성 또는 불투과성일 수 있다. 일구체예에 따르면, 기재는 물, 용매 또는 이들의 혼합물에 대해 불투과성이다. 용매의 예는 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알콜, 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕시화 글리콜, 글리콜 에테르, 알콕시화 방향족 알콜, 방향족 알콜, 이들의 혼합물 또는 물과 이들의 혼합물이다.
- [0065] 방법 단계 a): 열변색성 코팅층
- [0066] 본 발명에 따르면, 기재는 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 하나 이상의 면 위에 포함한다.
- [0067] 본 발명의 의미에서 "열변색성 코팅층"은 예컨대 감열식 헤드, 핫 스탬프, 핫 펜 또는 레이저광을 사용하여 가열될 때, 즉각적 반응을 통해 발색할 수 있는 열민감성 또는 열반응성 코팅층을 지칭한다. 열변색성 코팅층은

당업계에 잘 알려져 있으며, 착색제, 발색제, 및 일부 계에서는 증감제를 포함할 수 있다. 열변색성 코팅층에 전형적으로 사용되는 착색제는 류코 염료이며, 이는 실온에서 무색이거나 또는 열계 착색되고, 열 및 양성자 공여체, 즉, 발색제 존재 하에서 양성자화될 때 구조적 변화를 겪는다. 열을 가하면 성분이 녹아서, 현상제로부터의 류코 염료로의 양성자의 이동을 유발하여, 류코 염료 분자의 구조를 변화시켜 가시적인 색을 형성한다. 열변색성 코팅층은 예컨대 EP 0 968 837 A1 또는 EP 1 448 397 A1에 기재되어 있다.

- [0068] 본 발명의 열변색성 코팅층은 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함한다. 이는 상기 1종 이상의 류코 염료가 pH 변화에 민감하고 pH 변화로 인해 색이 변할 수 있음을 의미한다.
- [0069] 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 무색일 수 있다. 일구체예에 따르면, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 3 내지 14, 바람직하게는 4 내지 14, 더욱 바람직하게는 5 내지 14, 가장 바람직하게는 6 내지 14의 pH에서 무색이다.
- [0070] 열변색성 코팅층은 단 1종의 할로크로믹 류코 염료, 또는 2종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함할 수 있다. 본 발명의 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 제1 할로크로믹 류코 및 제2 할로크로믹 류코 염료를 포함할 수 있다. 이는 예컨대, 제1 할로크로믹 류코 염료를 본 발명의 방법의 단계 b)에서 제공된 액체 처리 조성물의 조성물에 채택하고, 제2 할로크로믹 류코 염료를 열변색성 코팅층에 포함될 수 있는 발색제에 채택할 수 있는 가능성을 제공할 수 있다.
- [0071] 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료 및 발색제를 포함한다. 다른 구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 제1 할로크로믹 류코 염료, 제2 할로크로믹 류코 염료 및 발색제를 포함한다.
- [0072] 당업계에 잘 알려져 있고 할로크로믹인 모든 류코 염료가 본 발명의 열변색성 코팅층에 사용될 수 있다. 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 아릴메탄 프탈라이드 염료, 퀴논 염료, 트리아릴메탄 염료, 트리페닐메탄 염료, 플루오란 염료, 페노티아진 염료, 로다민 락탐 염료, 스피로피란 염료 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 류코 염료를 포함한다. 바람직한 구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 아릴메탄 프탈라이드 염료, 트리아릴메탄 염료, 트리페닐메탄 염료, 플루오란 염료, 스피로피란 염료 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 류코 염료를 포함한다.
- [0073] 적절한 아릴메탄 프탈라이드 염료의 예는 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈라이드(결정 바이올렛 락톤으로도 공지됨), 3,3-비스(p-디메틸 아미노페닐) 프탈라이드(말라카이트 그린 락톤으로도 공지됨), 3,3-비스-[2-(p-디메틸아미노페닐)-2-(p-메톡시페닐) 에테닐]-4,5,6,7-테트라브로모프탈라이드, 3,3-비스-[1,1-비스(4-피롤리디노페닐) 에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라브로모프탈라이드, 또는 이들의 유도체이다.
- [0074] 적절한 플루오란 염료의 예는 3-디에틸아미노-6-메틸플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o,p-디메틸아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-클로로플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o-플루오로아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(m-메틸아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-n-옥틸아닐리노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-n-옥틸아미노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-벤질아미노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-디벤질아미노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-메틸플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-아닐리노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-p-메틸아닐리노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-에톡시에틸-7-아닐리노 플루오란, 3-디에틸아미노-7-메틸 플루오란, 3-디에틸아미노-7-클로로 플루오란, 3-디에틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-7-(o-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-7-(p-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-7-(o-플루오로아닐리노) 플루오란, 3-디에틸아미노-벤즈[a] 플루오란, 3-디에틸아미노-벤즈[c] 플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o,p-디메틸아닐리노) 플루오란, 3-디부틸아미노-7-(o-클로로아닐리노) 플루오란, 3-부틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o-플루오로아닐리노) 플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(m-플루오로아닐리노) 플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-클로로 플루오란, 3-디부틸아미노-6-에톡시에틸-7-아닐리노 플루오란, 3-디부틸아미노-6-클로로-7-아닐리노 플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-p-메틸아닐리노 플루오란, 3-디부틸아미노-7-(o-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디부틸아미노-7-(o-플루오로아닐리노) 플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노) 플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노) 플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-6-클로로-7-아닐리노 플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-7-(p-클로로아닐리노) 플루오란, 3-피롤리디노-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-메틸-N-프로필아미노)-6-메틸-7-아닐리노

플루오란, 3-(N-메틸-N-시클로헥실아미노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-시클로헥실아미노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-크실릴아미노)-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노) 플루오란, 3-(N-에틸-p-톨루이디노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-클로로-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-테트라히드로-푸르푸릴아미노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-이소부틸아미노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-(N-에틸-N-에톡시프로필아미노)-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 3-시클로헥실아미노-6-클로로 플루오란, 2-(4-옥사헥실)-3-디메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 2-(4-옥사헥실)-3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 2-(4-옥사헥실)-3-디프로필아미노-6-메틸-7-아닐리노 플루오란, 2-메틸-6-o-(p-디메틸-아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-메톡시-6-p-(p-디메틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-클로로-3-메틸-6-p-(p-페닐아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-클로로-6-p-(p-디메틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-니트로-6-p-(p-디에틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-디에틸아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-페닐-6-메틸-6-p-(p-페닐아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-벤질-6-p-(p-페닐아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2-히드록시-6-p-(p-페닐아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 3-메틸-6-p-(p-디메틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 3-디에틸아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 3-디부틸아미노-6-p-(p-디부틸아미노페닐) 아미노아닐리노 플루오란, 2,4-디메틸-6-[(4-디메틸아미노)아닐리노] 플루오란, 또는 이들의 혼합물이다.

[0075] 적절한 트리알릴메탄 염료, 바람직하게는 트리페닐메탄 염료의 예는 메틸 바이올렛 염료, 예컨대 메틸 바이올렛 2B, 메틸 바이올렛 6B 또는 메틸 바이올렛 10B; 폭신(fuchsine) 염료, 예컨대 파라로사닐린 또는 폭신; 페놀 염료, 예컨대 페놀 레드, 클로로페놀 레드, 크레졸 레드, 브로모크레졸 퍼플, 또는 브로모크레졸 그린; 말라카이트 그린 염료, 예컨대 말라카이트 그린, 브릴리언트 그린, 또는 브릴리언트 블루 FCF; 또는 빅토리아 블루 염료, 예컨대 빅토리아 블루 B, 빅토리아 블루 FBR, 빅토리아 블루 B0, 빅토리아 블루 FGA, 빅토리아 블루 4R 또는 빅토리아 블루 R이다.

[0076] 적절한 스피로피란 염료의 예는 3,6,6'-트리스(디메틸아미노) 스피로[플루오란-9,3'-프탈라이드], 3,6,6'-트리스(디에틸아미노) 스피로[플루오란-9,3'-프탈라이드], 또는 이들의 유도체이다.

[0077] 추가의 적절한 류코 염료의 예는 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드, 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-옥틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드, 3-(4-시클로헥실 1 에틸아미노-2-메톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드, 3,3-비스(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)프탈라이드, 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-γ-(3'-니트로아닐리노)락탐, 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-γ-(4'-니트로)아닐리노)락탐, 1,1-비스-[2',2',2",2"-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2,2-디니트릴에탄, 1,1-비스-[2',2',2",2"-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2,6-나프토일에탄, 1,1-비스-[2',2',2",2"-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2,2-디아세틸에탄, 또는 비스-[2,2,2',2'-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-메틸말론산 디메틸 에스테르이다.

[0078] 당업계에 잘 알려진 모든 발색제가 본 발명의 열변색성 코팅층에 사용될 수 있다. 당업자는 1종 이상의 류코 염료에 따라 발색제를 선택할 것이다. 적절한 발색제의 예는 황산화 점토, 아타폴자이트, 콜로이드성 실리카, 무기 산성 물질, 예컨대 규산알루미늄, 4,4'-이소프로필리덴 디페놀(비스페놀 A), 1,1-비스(4-히드록시페닐) 시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 히드로퀴논 모노벤질 에테르, 벤질 4-히드록시-벤조에이트, 4,4'-디히드록시 디페닐 술폰, 2,4'-디히드록시 디페닐 술폰, 4-히드록시-4'-이소프로폭시 디페닐 술폰, 4-히드록시-4'-n-프로폭시 디페닐 술폰, 비스(3-알릴-4-히드록시페닐) 술폰, 4-히드록시-4'-메틸디페닐 술폰, 4-히드록시페닐-4'-벤질옥시페닐 술폰, 3,4-디히드록시-페닐-4'-메틸 페닐 술폰, 1-[4-(4-히드록시페닐-술폰) 페녹시]-4-[4-(4-이소프로폭시페닐 술폰) 페녹시] 부탄, 비스(4-히드록시페닐 티오에톡시) 메탄, 1,5-디(4-히드록시페닐 티오)-3-옥사펜탄, 부틸 비스(p-히드록시페닐) 아세테이트, 메틸비스(p-히드록시페닐) 아세테이트, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄, 1,4-비스[α-메틸-α-(4'-히드록시페닐)에틸] 벤젠, 1,3-비스[α-메틸-α-(4'-히드록시페닐)-에틸] 벤젠, 디(4-히드록시-3-메틸페닐) 술폰, 2,2'-티오-비스(3-tert-옥틸페놀), 2,2'-티오비스(4-tert-옥틸페놀), 티오우레아 화합물, 예컨대 N,N'-디-m-클로로페닐, p-클로로벤조산, 스테아릴 갈레이트, 비스[아연 4-옥틸옥시카르보닐아미노] 살리실레이트 이수화물, 4-[2-(p-메톡시페녹시) 에틸옥시] 살리실산, 4-[3-(p-트리술폰) 프로필옥시] 살리실산, 방향족 카르복실산, 예컨대 5-[p-(2-p-메톡시페녹시에톡시) 쿠밀] 살리실산 및 이들 방향족 카르복실산 및 다가 금속, 예컨대 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 티타늄, 망간, 주석, 니켈의 염이다. 이들 발색제는 개별로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직한 발색제는 페놀 화합물 및 유기산이며, 이는 50 내지 250℃의 온도에서 용융된다.

[0079]

일구체에 따르면, 발색제는 비스페놀 A, 4-히드록시프탈산 에스테르, 4-히드록시-프탈산 디에스테르, 프탈산 모노에스테르, 비스-(히드록시페닐)술퍼드, 4-히드록시-페닐아릴술폰, 4-히드록시페닐아릴술폰네이트, 1,3-디[2-(히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 4-히드록시벤조일옥시벤조산 에스테르, 비스-페놀술폰 및 이들의 유도체 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는, 발색제는 4,4'-이소프로필리덴디페놀(비스페놀 A), 4,4'-시클로헥실리덴디페놀, p,p'-(1-메틸-n-헥실리덴)디페놀, 1,7-디-(히드록시페닐티오)-3,5-디옥사헵탄, 4-히드록시벤질 벤조에이트, 4-히드록시-에틸 벤조에이트, 4-히드록시프로필 벤조에이트, 4-히드록시이소프로필 벤조에이트, 4-히드록시-부틸 벤조에이트, 4-히드록시이소부틸 벤조에이트, 4-히드록시메틸벤질 벤조에이트, 4-히드록시디메틸 프탈레이트, 4-히드록시디이소프로필 프탈레이트, 4-히드록시디벤질 프탈레이트, 4-히드록시디헥실 프탈레이트, 모노벤질 프탈레이트, 모노시클로헥실 프탈레이트, 모노페닐 프탈레이트, 모노메틸페닐 프탈레이트, 모노에틸페닐 프탈레이트, 모노프로필벤질 프탈레이트, 모노할로젠벤질 프탈레이트, 모노에톡시-벤질 프탈레이트, 비스-(4-히드록시-3-tert-부틸-6-메틸페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2-메틸-5-에틸페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2-메틸-5-이소프로필페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2,3-디메틸-페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2,5-디이소-프로필페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2,3,6-트리메틸페닐)술퍼드, 비스-(2,4,5-트리-히드록시페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2-시클로헥실-5-메틸페닐)술퍼드, 비스-(2,3,4-트리히드록시페닐)술퍼드, 비스-(4,5-디히드록시-2-tert-부틸페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2,5-디페닐페닐)술퍼드, 비스-(4-히드록시-2-tert-옥틸-5-메틸-페닐)술퍼드, 4-히드록시-4'-이소프로폭시-디페닐술폰, 4-히드록시-4'-n-부틸옥시-디페닐술폰, 4-히드록시-4'-n-프로폭시디페닐술폰, 4-히드록시페닐-벤젠술폰네이트, 4-히드록시페닐-p-톨일술폰네이트, 4-히드록시페닐메틸렌-술폰네이트, 4-히드록시페닐-p-클로로벤젠술폰네이트, 4-히드록시페닐-p-tert-부틸벤젠술폰네이트, 4-히드록시페닐-p-이소프로폭시벤젠술폰네이트, 4-히드록시-페닐-1'-나프탈렌술폰네이트, 4-히드록시페닐-2'-나프탈렌술폰네이트, 1,3-디[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-디[2-(4-히드록시-3-알킬페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-디[2-(2,4-디히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-디[2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-디히드록시-6(α, α-디메틸벤질)-벤젠, 4-히드록시벤조일옥시벤질 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시메틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시에틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시프로필 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시부틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시이소프로필 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시tert-부틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시헥실 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시옥틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시노닐 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시시클로헥실 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시 β-페네틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시페닐 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시 α-나프틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시 β-나프틸 벤조에이트, 4-히드록시벤조일옥시sec-부틸 벤조에이트, 비스-(3-1-부틸-4-히드록시-6-메틸페닐)술폰, 비스-(3-에틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(3-프로필-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(2-이소프로필-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(2-에틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(2,3-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스-(3-메톡시-4-히드록시페닐)술폰, 4-히드록시페닐-2'-에틸-4'-히드록시페닐-술폰, 4-히드록시페닐-2'-이소프로필-4'-히드록시페닐술폰, 4-히드록시페닐-3'-이소프로필-4'-히드록시페닐술폰, 4-히드록시페닐-3'-sec-부틸-4'-히드록시-페닐술폰, 3-클로로-4-히드록시페닐-3'-이소프로필-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-부틸페닐-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-아미노페닐-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-이소프로필페닐-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-옥틸페닐-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-부틸페닐-3'-클로로-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-부틸페닐-3'-메틸-4'-히드록시-페닐술폰, 2-히드록시-5-t-부틸페닐-3'-이소프로필-4'-히드록시페닐술폰, 2-히드록시-5-t-부틸페닐-2'-메틸-4'-히드록시페닐술폰, 4,4'-술폰닐-디페놀, 2,4'-술폰닐디페놀, 3,3'-디클로로-4,4'-술폰닐디페놀, 3,3'-디브로모-4,4'-술폰닐디페놀, 3,3',5,5'-테트라브로모-4,4'-술폰닐디페놀, 3,3'-디아미노-4,4'-술폰닐디페놀, p-tert-부틸페놀, 2,4-디히드록시벤조페논, 노볼락형 페놀 수지, 4-히드록시아세트페논, p-페닐페놀, 벤질-4-히드록시페닐-아세테이트, p-벤질페놀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0080]

당업자는 요구되는 성능 및 인쇄성에 따라 류코 염료 및 발색제의 유형 및 양을 선택할 것이다.

[0081]

본 발명의 일구체에 따르면, 열변색성 코팅층은, 열변색성 코팅층 및/또는 발색제의 총 중량을 기준으로, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 55 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 더더욱 바람직하게는 15 내지 45 중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 양의 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료, 및/또는 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 75 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 70 중량%, 더더욱 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 양의 발색제를 포함한다.

- [0082] 방법 단계 a): 추가의 구체예
- [0083] 열변색성 코팅층은 충전제, 결합제 또는 증감제와 같은 추가의 추가 성분을 포함할 수 있다.
- [0084] 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 충전제를 포함한다. 열변색성 코팅층은, 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1 내지 50 중량%의 양으로, 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 더 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 20 중량%의 양으로, 충전제를 포함할 수 있다.
- [0085] 적절한 충전제의 예는 카올린, 소성 카올린, 실리카, 활석, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 산화티타늄, 산화아연, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 규산칼슘, 규조토, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물, 폴리스티렌 수지, 우레아-포름 알데히드 수지, 중공 플라스틱 안료 또는 이들의 혼합물이다.
- [0086] 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 포함한다. 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은, 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1 내지 50 중량%의 양으로, 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 더더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 20 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0087] 일구체예에 따르면, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은 알칼리 또는 알칼리토 산화물, 알칼리 또는 알칼리토 수산화물, 알칼리 또는 알칼리토 알콕시드, 알칼리 또는 알칼리토 메틸카르보네이트, 알칼리 또는 알칼리토 히드록시카르보네이트, 알칼리 또는 알칼리토 중탄산염, 알칼리 또는 알칼리토 탄산염, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은 알칼리 또는 알칼리토 탄산염이다.
- [0088] 알칼리 또는 알칼리토 탄산염은 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산마그네슘, 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다. 일구체예에 따르면, 알칼리 또는 알칼리토 탄산염은 탄산칼슘이고, 더욱 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리토 탄산염은 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘 및/또는 표면 처리된 탄산칼슘이며, 가장 바람직하게는 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 및/또는 표면 처리된 탄산칼슘이다. 바람직한 구체예에 따르면, 탄산칼슘은 중질 탄산칼슘이다.
- [0089] 중질(또는 천연) 탄산칼슘(GCC)은 석회석 또는 백악과 같은 퇴적암 또는 대리석 변성암(metamorphic marble rock), 달걀 껍질 또는 조개 껍질에서 채굴된 탄산칼슘의 자연 발생 형태로 제조되는 것으로 이해된다. 탄산칼슘은 방해석, 아라고나이트 및 바테라이트의 세 가지 유형의 결정 다형체로 알려져 있다. 가장 일반적인 결정 다형체인 방해석은 탄산칼슘의 가장 안정적인 결정형으로 간주된다. 불연속 또는 군침(clustered needle) 사방정계 결정 구조를 갖는 아라고나이트는 덜 일반적이다. 바테라이트는 가장 드문 탄산칼슘 다형체이며, 일반적으로 불안정하다. 중질 탄산칼슘은 거의 독점적으로 석회질 다형체이며, 이는 삼각-능면체라고 불리며, 탄산칼슘 다형체 중 가장 안정하다. 본원의 의미에서 탄산칼슘의 "공급원"라는 용어는, 탄산칼슘이 얻어지는 자연 발생 광물 재료를 지칭한다. 탄산칼슘의 공급원은 탄산마그네슘, 알루미늄 실리케이트 등과 같은 추가의 자연 발생 성분을 포함할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일구체예에 따르면, GCC는 건식 분쇄에 의해 얻어진다. 본 발명의 다른 구체예에 따르면, GCC는 습식 분쇄 및 임의로 후속 건조에 의해 얻어진다.
- [0091] 일반적으로, 분쇄 단계는 임의의 통상적인 분쇄 장치로, 예컨대 분쇄가 주로 2차 분쇄와의 충돌로부터 생기는 조건 하에서, 즉, 볼 밀, 로드 밀, 진동 밀, 롤 크러셔, 원심 충격 밀, 수직 비드 밀, 마모 밀, 핀 밀, 해머 밀, 분쇄기, 파쇄기, 디클럼퍼(de-clumper), 나이프 커터 또는 숙련자에게 공지된 다른 이러한 기구에서 수행될 수 있다. 광물 물질을 포함하는 탄산칼슘이 광물 물질을 포함하는 습식 중질 탄산칼슘을 포함하는 경우, 분쇄 단계는, 자생적 분쇄가 발생하는 조건 하에서 및/또는 수평 볼 밀링 및/또는 당업자에게 공지된 다른 이러한 공정에 의해 수행될 수 있다. 이와 같이 얻어진 광물 물질을 포함하는 습식 가공된 중질 탄산칼슘은 건조 전에, 잘 알려진 공정에 의해, 예컨대 응집, 원심 분리, 여과 또는 강제 증발에 의해 세척 및 탈수될 수 있다. 후속 건조 단계는 분무 건조와 같은 단일 단계로 또는 적어도 두 단계로 수행될 수 있다. 이러한 광물 물질을 불순물을 제거하기 위해 선광 단계(예컨대, 부유, 표백 또는 자기 분리 단계)를 거치는 것이 또한 일반적이다.
- [0092] 본 발명의 일구체예에 따르면, 중질 탄산칼슘은 대리석, 백악, 백운석, 석회석 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0093] 본 발명의 일구체예에 따르면, 탄산칼슘은 1종의 중질 탄산칼슘을 포함한다. 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 탄산칼슘은 상이한 공급원에서 선택되는 2종 이상의 중질 탄산칼슘의 혼합물을 포함한다.

- [0094] 본 발명의 의미에서 "경질 탄산칼슘"(PCC)은 일반적으로 수성 환경에서의 이산화탄소와 석회의 반응 후의 침전에 의해 또는 수중에서의 칼슘 및 탄산염 이온 공급원의 침전에 의해 또는 용액으로부터의 칼슘 및 탄산염 이온, 예컨대 CaCl_2 및 Na_2CO_3 의 침전에 의해 얻어지는 합성 물질이다. PCC를 생산하는 다른 가능한 방법은 석회 소다 공정, 또는 PCC가 암모니아 생산의 부산물인 슬베이 공정이다. 경질 탄산칼슘은 방해석, 아라고나이트 및 바테라이트의 3가지 주요 결정형으로 존재하며, 이들 결정형 각각에 대해 많은 상이한 다형체(결정 습관)가 존재한다. 방해석은 비늘면체(S-PCC), 능면체(R-PCC), 육각형 각기동형, 정현과형, 콜로이드형(C-PCC), 입방형 및 각기동형(P-PCC)과 같은 전형적인 결정 습관을 갖는 삼각 구조를 갖고 있다. 아라고나이트는 쌍정 육각형 각기동 결정의 전형적인 결정 습관 뿐만 아니라 얇은 세장형 각기동, 곡선 블레이드, 가파른 피라미드, 끝 형상의 결정, 분지 나무 및 산호 또는 벌레 같은 형태의 다양한 분류를 가진 사방정계 구조이다. 바테라이트는 육방정계 결정계에 속한다. 얻어진 PCC 슬러리는 기계적으로 탈수 및 건조될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일구체에 따르면, 탄산칼슘은 1종의 경질 탄산칼슘을 포함한다. 본 발명의 다른 구체에 따르면, 탄산칼슘은 상이한 결정형 및 경질 탄산칼슘의 상이한 다형체에서 선택되는 2종 이상의 경질 탄산칼슘의 혼합물을 포함한다. 예컨대, 1종 이상의 경질 탄산칼슘은 S-PCC에서 선택되는 1종의 PCC 및 R-PCC에서 선택되는 1종의 PCC를 포함할 수 있다.
- [0096] 다른 구체에 따르면, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은 표면 처리된 물질, 예컨대 표면 처리된 탄산칼슘일 수 있다.
- [0097] 표면 처리된 탄산칼슘은 중질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 또는 이의 표면에 처리 또는 코팅 층을 포함하는 경질 탄산칼슘을 특징으로 할 수 있다. 예컨대, 탄산칼슘은 소수화제, 예컨대 지방족 카르복실산, 이의 염 또는 에스테르, 또는 실록산으로 처리 또는 코팅될 수 있다. 적절한 지방족 산은 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 미리스트산, 라우르산 또는 이들의 혼합물과 같은 C_5 내지 C_{28} 지방산이다. 탄산칼슘은 또한 예컨대 폴리아크릴레이트 또는 폴리디알릴디메틸-암모늄 클로라이드(폴리DADMAC)로 양이온성 또는 음이온성이 되도록 처리 또는 코팅될 수 있다. 표면 처리된 탄산칼슘은 예컨대 EP 2 159 258 A1 또는 WO 2005/121257 A1에 기재되어 있다. 추가로 또는 대안적으로, 소수화제는 1종 이상의 일치환 숙신산 및/또는 염 반응 생성물(들) 및/또는 1종 이상의 인산 모노 에스테르 및/또는 반응 생성물 및 1종 이상의 인산 디에스테르 및/또는 이의 반응 생성물의 1종 이상의 인산 에스테르 블렌드일 수 있다. 이들 소수화제로 탄산칼슘 포함 물질을 처리하는 방법은 예컨대 EP 2 722 368 A1 및 EP 2 770 017 A1에 기재되어 있다.
- [0098] 일구체에 따르면, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 이 15 nm 내지 200 μm , 바람직하게는 20 nm 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 50 μm , 가장 바람직하게는 100 nm 내지 2 μm 인 입자의 형태이다.
- [0099] 일구체에 따르면, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은 ISO 9277에 따라, BET 방법으로 질소 흡착을 사용하여 측정시, 4 내지 120 m^2/g , 바람직하게는 8 내지 50 m^2/g 의 비표면적(BET)을 갖는다.
- [0100] 일구체에 따르면, 열변색성 코팅층은, 바람직하게는 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1 내지 50 중량%의 양으로, 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 양으로, 결합제를 더 포함한다.
- [0101] 열변색성 코팅층에 적절한 임의의 결합제가 사용될 수 있다. 예컨대, 결합제는 예컨대 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈, 젤라틴, 셀룰로오스 에테르, 폴리옥사졸린, 폴리비닐아세트아미드, 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트/비닐 알콜, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리알킬렌 옥사이드, 술폰화 또는 인산화 폴리에스테르 및 폴리스티렌, 카제인, 제인, 알부민, 키틴, 키토산, 텍스트란, 펙틴, 콜라겐 유도체, 콜로이드, 한천, 애로루트, 구아, 카라기난, 전분, 트라가칸트, 잔탄 또는 람산 및 이들의 혼합물과 같은 친수성 중합체일 수 있다. 소수성 물질, 예컨대 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리우레탄 라텍스, 폴리에스테르 라텍스, 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트), n-부틸아크릴레이트 및 에틸아크릴레이트의 공중합체, 비닐아세테이트 및 n-부틸 아크릴레이트의 공중합체 등 및 이들의 혼합물과 같은 다른 결합제를 사용하는 것도 가능하다. 적절한 결합제의 추가의 예는 아크릴 및/또는 메타크릴산, 이타콘산 및 산 에스테르의 단독 중합체 또는 공중합체, 예컨대 에틸아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 스티렌, 비치환 또는 치환된 염화비닐, 비닐 아세테이트, 에틸렌, 부타디엔, 아크릴아미드 및 아크릴로니트릴, 실리콘 수지, 수회석성 알키드 수지, 아크릴/알키드 수지 조합, 아마인유와 같은 천연 오일, 및 이들의 혼합물이다.

- [0102] 열변색성 코팅층은 또한, 바람직하게는 열변색성 코팅층의 총 중량을 기준으로, 1 내지 30 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 3 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 양으로, 증감제를 포함할 수 있다. 증감제는 일반적으로 용점을 가지며, 이는 류코 염료 및 발색제보다 낮다. 전형적으로 증감제의 용점은 45 내지 65°C이다. 따라서, 증감제는 용매로서 작용하여 발색제와 류코 염료의 상호작용을 촉진시킬 수 있다.
- [0103] 당업계에 잘 알려진 모든 증감제가 본 발명의 열변색성 코팅층에 사용될 수 있다. 적절한 증감제의 예는 지방족 산 아마이드, 예컨대 에틸렌 비스-아마이드, 몬탄산 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 1,4-디에톡시-나프탈렌, 1-히드록시-2-나프토산 페닐 에스테르, *o*-크실렌-비스-(페닐 에테르), 4-(*m*-메틸 페녹시메틸) 비페닐, 4,4'-에틸렌 디옥시-비스-벤조산 디벤질 에스테르, 디벤조일옥시 메탄, 1,2-디(3-메틸페녹시) 에틸렌, 비스[2-(4-메톡시-페녹시) 에틸] 에테르, 메틸 *p*-니트로벤조에이트, 페닐 *p*-톨루엔 술포네이트, 스테아르산 아마이드, 팔미트산 아마이드, 메톡시카르보닐-*N*-벤즈아미드스테아레이트, *N*-벤조일스테아르산 아마이드, *N*-에이코센산 아마이드, 에틸렌-비스-스테아르산 아마이드, 베헨산 아마이드, 메틸렌-비스-스테아르산 아마이드, 메틸올아מיד, *N*-메틸올-스테아르산 아마이드, 디벤질 테레프탈레이트, 디메틸 테레프탈레이트, 디옥틸 테레프탈레이트, *p*-벤질옥시벤질-벤조에이트, 1-히드록시-2-페닐나프토에이트, 디벤질옥살레이트 디-*p*-메틸벤질옥살레이트, 디-*p*-클로로벤질옥살레이트, 2-나프틸-벤질에테르, *m*-티페닐, *p*-벤질비페닐, 4-비페닐-*p*-톨일에테르, 디(*p*-메톡시-페녹시에틸)에테르, 1,2-디(3-메틸페녹시)-에탄, 1,2-디(4-메틸페녹시)-에탄, 1,2-디(4-메톡시페녹시)에탄, 1,2-디(4-클로로페녹시)에탄, 1,2-디-페녹시에탄, 1-(4-메톡시페녹시)-2-(2-메틸-페녹시)에탄, *p*-메틸-티오페닐벤질에테르, 1,4-디(페닐티오)부탄, *p*-아세토-톨루이디드, *p*-아세토-페네티디드, *N*-아세토아세틸-*p*-톨루이딘, 디-(β-비페닐에톡시)-벤젠, *p*-디-(비닐 옥시에톡시)벤젠, 1-이소프로필페닐-2-페닐에탄, 1,2-비스-(페녹시-메틸)벤젠, *p*-톨루엔술포아מיד, *o*-톨루엔술포아מיד, 디-*p*-톨일-카르보네이트, 페닐-α-나프틸카르보네이트, 4-(4-톨일옥시)비페닐, 1,1'-술포닐 비스-벤젠, 및 이들의 혼합물이다.
- [0104] 열변색성 코팅층에 존재할 수 있는 다른 임의의 첨가제는 예컨대 분산제, 밀링 보조제, 계면 활성제, 레올로지 개질제, 윤활제, 소포제, 형광 증백제, 염료, 보존제 또는 pH 조절제이다.
- [0105] 일구체에 따르면, 열변색성 코팅층은 레올로지 개질제를 더 포함한다. 바람직하게는, 레올로지 개질제는, 충전제의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 양으로 존재한다.
- [0106] 일구체에 따르면, 열변색성 코팅층은 0.5 내지 100 g/m², 바람직하게는 1 내지 75 g/m², 더욱 바람직하게는 2 내지 50 g/m², 가장 바람직하게는 4 내지 25 g/m²의 코트 중량을 갖는다.
- [0107] 열변색성 코팅층은 적어도 1 μm, 예컨대 적어도 5 μm, 10 μm, 15 μm 또는 20 μm의 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 열변색성 코팅층은 1 μm 내지 150 μm까지의 범위의 두께를 가질 수 있다.
- [0108] 열변색성 코팅층은 기재의 표면과 직접 접촉할 수 있다. 기재가 하나 이상의 예비코팅층 및/또는 배리어층을 이미 포함하는 경우, 코팅층은 각각 상부 예비코팅층 또는 배리어층과 직접 접촉할 수 있다.
- [0109] 일구체에 따르면, 열변색성 코팅층은 기재의 표면과 직접 접촉시킨다.
- [0110] 다른 구체에 따르면, 기재는, 기재와, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층 사이에, 하나 이상의 추가의 예비코팅층을 포함한다. 이러한 추가의 예비코팅층은 카울린, 실리카, 활석, 플라스틱, 경질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 열변색성 코팅층은 예비코팅층과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 초과 예비코팅층이 존재하는 경우, 열변색성 코팅층은 상부 예비코팅층과 직접 접촉할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 다른 구체에 따르면, 기재는, 기재와, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층 사이에, 하나 이상의 배리어층을 포함한다. 이 경우, 열변색성 코팅층은 배리어층과 직접 접촉할 수 있거나, 또는 하나 초과 배리어층이 존재하는 경우, 열변색성 코팅층은 상부 배리어층과 직접 접촉할 수 있다. 배리어층은 예컨대 폴리머, 예컨대, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈, 젤라틴, 셀룰로오스 에테르, 폴리옥사졸린, 폴리비닐아세트아מיד, 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트/비닐 알콜, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아מיד, 폴리알킬렌 옥사이드, 술포화 또는 인산화 폴리에스테르 및 폴리스티렌, 카제인, 제인, 알부민, 키틴, 키토산, 텍스트란, 펙틴, 콜라겐 유도체, 콜로이드, 한천, 애로루트, 구아, 카라기난, 전분, 트라가칸트, 잔탄, 람산, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리우레탄 라텍스, 폴리에스테르 라텍스, 폴리(*n*-부틸아크릴레이트), 폴리(*n*-부틸 메타크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트), *n*-부틸아크릴레이트 및 에틸아크릴레이트의 공중합체, 비닐아세테이트 및 *n*-부틸아크릴레이트의 공중합체 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 배리어층의 추가의 예는 아크릴 및/또는 메타크릴산, 이타콘산 및 산 에스테르의 단독 중합체 또는 공중합체, 예컨대 에틸아크릴레이트,

부틸 아크릴레이트, 스티렌, 비치환 또는 치환된 염화비닐, 비닐 아세테이트, 에틸렌, 부타디엔, 아크릴아미드 및 아크릴로니트릴, 실리콘 수지, 수회석성 알키드 수지, 아크릴/알키드 수지 조합, 아마인유와 같은 천연 오일, 및 이들의 혼합물이다. 일구체예에 따르면, 배리어층은 라텍스, 폴리올레핀, 폴리비닐알콜, 카올린, 활석, 구불구불한 구조(적층 구조)를 생성하기 위한 운모 및 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0112] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 기재는, 기재와, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층 사이에, 하나 이상의 예비코팅 및 배리어층을 포함한다. 이 경우, 열변색성 코팅층은 각각 상부 예비코팅층 또는 배리어층과 직접 접촉할 수 있다.
- [0113] 일구체예에 따르면, 기재는 제1 면 및 이면을 포함하고, 기재는 제1 면 및 이면 상에 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 포함한다.
- [0114] 본 발명의 일구체예에 따르면, 단계 a)의 기재는
- [0115] i) 기재를 제공하는 단계,
- [0116] ii) 기재의 하나 이상의 면에 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅 조성물을 도포하여 열변색성 코팅층을 형성하는 단계, 및
- [0117] iii) 임의로, 열변색성 코팅층을 건조시키는 단계
- [0118] 에 의해 제조된다.
- [0119] 열변색성 코팅 조성물은 액체 또는 건조 형태일 수 있다. 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물은 건조 코팅 조성물이다. 다른 구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물은 액체 코팅 조성물이다. 이 경우, 열변색성 코팅층은 건조될 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물은 수성 조성물, 즉, 물을 유일한 용매로서 함유하는 조성물이다. 다른 구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물은 비수성 조성물이다. 적절한 용매는 당업자에게 공지되어 있으며, 예컨대 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알콜, 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕시화 글리콜, 글리콜 에테르, 알콕시화 방향족 알콜, 방향족 알콜, 이들의 혼합물 또는 물과 이들의 혼합물이다.
- [0121] 본 발명의 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물의 고형분 함량은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 20 내지 67 중량%, 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 62 중량%의 범위이다. 바람직한 구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 20 내지 67 중량%, 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 62 중량%의 고형분 함량을 갖는 수성 조성물이다.
- [0122] 본 발명의 일구체예에 따르면, 열변색성 코팅 조성물은 20°C에서 10 내지 4,000 mPa·s, 바람직하게는 20°C에서 100 내지 3,500 mPa·s, 더욱 바람직하게는 20°C에서 200 내지 3,000 mPa, 가장 바람직하게는 20°C에서 250 내지 2,000 mPa·s의 브룩필드 점도를 갖는다.
- [0123] 일구체예에 따르면, 방법 단계 ii) 및 iii)은 또한 기재의 이면에서 수행되어 제1 및 이면에 코팅되는 기재를 제조한다. 이들 단계는 각각의 면에 대해 개별적으로 수행될 수 있거나, 제1 면과 이면에 대해 동시에 수행될 수 있다.
- [0124] 본 발명의 일구체예에 따르면, 방법 단계 ii) 및 iii)은 상이한 또는 동일한 열변색성 코팅 조성물을 사용하여 2 회 이상 수행된다.
- [0125] 본 발명의 일구체예에 따르면, 방법 단계 ii) 전에, 1종 이상의 추가의 코팅 조성물이 기재의 하나 이상의 면에 도포된다. 추가의 코팅 조성물은 예비코팅 조성물 및/또는 배리어층 조성물일 수 있다.
- [0126] 코팅 조성물은 당업계에서 일반적으로 사용되는 통상적인 코팅 수단에 의해 기재에 도포될 수 있다. 적절한 코팅 방법은 예컨대 에어 나이프 코팅, 정전기 코팅, 계량 크기 프레스, 필름 코팅, 분무 코팅, 권취 선재(wound wire rod) 코팅, 슬롯 코팅, 슬라이드 호퍼 코팅, 그라비아, 커튼 코팅, 고속 코팅 등이다. 이들 방법 중 일부는 2개 이상의 층의 동시 코팅을 가능하게 하며, 이는 제조의 경제적 관점에서 바람직하다. 그러나, 기재 상에 코팅층을 형성하기에 적절한 임의의 다른 코팅 방법도 사용될 수 있다. 예시적인 구체예에 따르면, 코팅 조성물은 고속 코팅, 계량 크기 프레스, 커튼 코팅, 분무 코팅, 플렉소 및 그라비아, 또는 블레이드 코팅, 바람직하게는 커튼 코팅에 의해 도포된다.

- [0127] 단계 iii)에 따르면, 기재 상에 형성된 열변색성 코팅층은 건조된다. 건조는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 당업자는 그의 공정 장비 및 열변색성 코팅층 성분, 예컨대 할로크로믹 류코 염료, 발색제, 또는 존재하는 경우, 증감제에 따른 온도와 같은 건조 조건을 채택할 것이다.
- [0128] 방법 단계 b)
- [0129] 본 발명의 방법의 단계 b)에 따르면, 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물이 제공된다.
- [0130] 액체 처리 조성물은 임의의 적절한 무기 또는 유기 산을 포함할 수 있다. 일구체에 따르면, 1종 이상의 산은 유기산, 바람직하게는 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 트리카르복실산이다.
- [0131] 일구체에 따르면, 1종 이상의 산은 20°C에서 pK_a 가 0 이하이다. 다른 구체에 따르면, 1종 이상의 산은 20°C에서 pK_a 값이 0 내지 2.5인 중강산이다. 20°C에서 pK_a 가 0 이하인 경우, 산은 바람직하게는 황산, 염산 또는 이들의 혼합물에서 선택된다. 20°C에서 pK_a 가 0 내지 2.5인 경우, 산은 바람직하게는 H_2SO_3 , H_3PO_4 , 옥살산 또는 이들의 혼합물에서 선택된다. 그러나, pK_a 가 2.5를 초과하는 산, 예컨대 수베르산, 숙신산, 아세트산, 시트르산, 포름산, 술폰산, 타르타르산, 벤조산 또는 피트산도 사용될 수 있다.
- [0132] 1종 이상의 산은 또한 산성 염, 예컨대 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} 와 같은 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-} 일 수 있다. 1종 이상의 산은 또한 1종 이상의 산과 1종 이상의 산성 염의 혼합물일 수 있다.
- [0133] 본 발명의 일구체에 따르면, 1종 이상의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 시트르산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 술폰산, 타르타르산, 피트산, 붕산, 숙신산, 수베르산, 벤조산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세바신산, 이소시트르산, 이코니트산, 프로판-1,2,3-트리카르복실산, 트리메산, 글리콜산, 락트산, 만델산, 산성 유기 황 화합물, 산성 유기 인 화합물, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} 에서 선택되는 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-} , 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직한 구체에 따르면, 1종 이상의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 옥살산, 붕산, 수베르산, 숙신산, 술폰산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 더욱 바람직하게는 1종 이상의 산은 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 술폰산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 가장 바람직하게는 1종 이상의 산은 인산 및/또는 황산이다.
- [0134] 산성 유기 황 화합물은 술폰산, 예컨대 나피온, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 티오카르복실산, 술폰산 및/또는 술폰산에서 선택될 수 있다. 산성 유기 인 화합물의 예는 아미노메틸포스폰산, 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(HEDP), 아미노 트리스(메틸렌포스폰산)(ATMP), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)(EDTMP), 테트라메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)(TDTMP), 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)(HDTMP), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)(DTPMP), 포스포노부탄-트리카르복실산(PBTC), n-(포스포노메틸)-이미노디아세트산(PMIDA), 2-카르복시에틸 포스폰산(CEPA), 2-히드록시-포스포노카르복실산(HPAA), 아미노-트리스-(메틸렌-포스폰산) 또는 디-(2-에틸헥실)인산에서 선택될 수 있다.
- [0135] 1종 이상의 산은 단 1종의 산으로 이루어질 수 있다. 대안적으로, 1종 이상의 산은 2종 이상의 산으로 이루어질 수 있다.
- [0136] 1종 이상의 산은 농축된 형태 또는 희석된 형태로 도포될 수 있다. 본 발명의 일구체에 따르면, 액체 처리 조성물은 1종 이상의 산 및 물을 포함한다. 본 발명의 다른 구체에 따르면, 액체 처리 조성물은 1종 이상의 산 및 용매를 포함한다. 본 발명의 다른 구체에 따르면, 액체 처리 조성물은 1종 이상의 산, 물 및 용매를 포함한다. 적절한 용매는 당업계에 공지되어 있으며, 예컨대 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알콜, 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕시화 글리콜, 글리콜 에테르, 알콕시화 방향족 알콜, 방향족 알콜, 이들의 혼합물 또는 이들과 물의 혼합물이다.
- [0137] 하나의 예시적인 구체에 따르면, 액체 처리 조성물은 인산, 에탄올 및 물을 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로, 30 내지 50 중량%의 인산, 10 내지 30 중량%의 에탄올 및 20 내지 40 중량%의 물을 포함한다. 다른 예시적인 구체에 따르면, 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 부피를 기준으로, 20 내지 40 부피%의 인산, 20 내지 40 부피%의 에탄올 및 20 내지 40 부피%의 물을 포

함한다.

- [0138] 하나의 예시적인 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 황산, 에탄올 및 물을 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 10 중량%의 황산, 10 내지 30 중량%의 에탄올 및 70 내지 90 중량%의 물을 포함한다. 다른 예시적인 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 부피를 기준으로, 10 내지 30 부피%의 황산, 10 내지 30 부피%의 에탄올 및 50 내지 80 부피%의 물을 포함한다.
- [0139] 일구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은, 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 100 중량%의 양으로, 바람직하게는 1 내지 80 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 3 내지 60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 양으로, 1종 이상의 산을 포함한다.
- [0140] 1종 이상의 산 이외에, 액체 처리 조성물은 염료, 안료, 형광 염료, 인광 염료, 자외선 흡수 염료, 근적외선 흡수 염료, 열변색성 염료, 할로크로믹 염료, 금속 이온, 전이 금속 이온, 란타나이드, 악티나이드, 자성 입자, 양자점 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 이러한 추가 화합물은 특이적 광흡수 특성, 전자기 방사선 반사 특성, 형광 특성, 인광 특성, 자기 특성 또는 전기 전도성과 같은 추가의 특징을 기체에 구비시킬 수 있다.
- [0141] 일구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 염료를 더 포함한다. 다른 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 염료 및 자외선 흡수 염료 및/또는 근적외선 흡수 염료를 더 포함한다.
- [0142] 바람직한 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 염료, 가장 바람직하게는 용매 가용성 염료를 포함한다. 액체 처리 조성물이 용매 가용성 염료를 포함하는 경우, 용매 가용성 염료를 용해시키기 위해 액체 처리 조성물에 용매를 첨가해야 한다는 것이 당업자에게 이해될 것이다. 예컨대, 에탄올과 같은 지방족 알콜이 포함될 수 있다. 다른 적절한 용매의 예는 상기에 언급되어 있다.
- [0143] 방법 단계 c)
- [0144] 방법 단계 c)에 따르면, 액체 처리 조성물은, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포된다. 이에 의해, 변조 방지 패턴이 열변색성 코팅층 상에 및/또는 내에 형성된다.
- [0145] 액체 처리 조성물은 당업계에 공지된 임의의 적절한 방법에 의해 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포될 수 있다.
- [0146] 일구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 분무 코팅, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 스크린 인쇄, 플로팅, 접촉 스탬핑, 로토그래비아 인쇄, 스핀 코팅, 슬롯 코팅, 커튼 코팅, 슬라이드 베드 코팅, 필름 프레스, 계량 필름 프레스, 블레이드 코팅, 브러시 코팅, 스탬핑 및/또는 연필에 의해 도포된다. 바람직한 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 잉크젯 인쇄, 예컨대 연속 잉크젯 인쇄, 간헐적 잉크젯 인쇄 또는 주문형 잉크젯 인쇄에 의해 도포된다.
- [0147] 잉크젯 인쇄 기술은 열변색성 코팅층 상에 및/또는 내에 고해상도 패턴을 형성할 수 있게 하는 매우 작은 액적을 열변색성 코팅층 상에 배치할 수 있는 가능성을 제공할 수 있다. 일구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 액적 형태로 열변색성 코팅층에 도포된다. 잉크젯 프린터에 따라, 액적은 10 μ l 내지 0.5 pL 범위의 부피를 가질 수 있으며, 여기서 "pL"은 "피코리터"를 의미한다. 일구체예에 따르면, 액적은 10 μ l 이하, 바람직하게는 100 nL 이하, 더욱 바람직하게는 1 nL 이하, 더더욱 바람직하게는 10 pL 이하, 가장 바람직하게는 0.5 pL 이하의 부피를 갖는다. 예컨대, 액적은 10 μ l 내지 1 μ l, 1 μ l 내지 100 nL, 100 nL 내지 10 nL, 10 nL 내지 1 nL, 1 nL 내지 100 pL, 100 pL 내지 10 pL, 10 pL 내지 1 pL, 또는 약 0.5 pL의 부피를 가질 수 있다.
- [0148] 다른 구체예에 따르면, 액체 처리 조성물은 열변색성 코팅층 상에 및/또는 내에 표면 개질된 픽셀을 형성하기 위해 액적 형태로 열변색성 코팅층에 도포된다. 픽셀은 5 mm 미만, 바람직하게는 1,000 μ m 미만, 더욱 바람직하게는 200 μ m 미만, 가장 바람직하게는 100 μ m 미만, 또는 심지어 10 μ m 미만의 직경을 가질 수 있다.
- [0149] 액체 처리 조성물을 열변색성 코팅층에 도포하는 것은, 실온인 기체의 표면 온도에서, 즉, 20 \pm 2 $^{\circ}$ C의 온도에서 또는 열변색성 코팅층에서 발색되는 온도 아래의 승온에서, 예컨대 약 40 $^{\circ}$ C에서 수행될 수 있다. 방법 단계 b)를 승온에서 수행하는 것은, 액체 처리 조성물의 건조를 향상시킬 수 있고, 따라서 생산 시간을 감소시킬 수 있다.
- [0150] 본 발명의 방법에 따르면, 액체 처리 조성물은, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포된다. 사전선택된 패턴은 연속층, 패턴, 반복 요소의 패턴 및/또는 요소의 반복 조합(들)일 수 있다.

- [0151] 일구체에 따르면, 액체 처리 조성물은, 바람직하게는 원형, 점, 삼각형, 사각형, 사각형 또는 선으로 이루어진 군에서 선택되는 반복 요소의 패턴 또는 요소의 반복 조합(들)의 형태로, 기재에 도포된다.
- [0152] 바람직한 구체예에 따르면, 사전선택된 패턴은 길로셰, 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, QR 코드, 도트 매트릭스 코드, 보안 마크, 숫자, 문자, 알파벳숫자 기호, 로고, 이미지, 형상, 서명, 디자인 또는 이들의 조합이다. 패턴은 10 dpi 초과, 바람직하게는 50 dpi 초과, 더욱 바람직하게는 100 dpi 초과, 더더욱 바람직하게는 1,000 dpi 초과, 가장 바람직하게는 10,000 dpi 초과,의 해상도를 가질 수 있으며, 여기서 dpi는 인치당 도트를 의미한다.
- [0153] 임의의 이론에 구속시키지 않고, 액체 처리 조성물을 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포함으로써, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료가 처리 조성물에 포함된 산과 반응하는 것으로 여겨진다. 본 발명자들은 놀랍게도, 액체 처리 조성물로 처리된 열변색성 코팅층의 영역에서, 할로크로믹 류코 염료가 그의 착색된 형태로 전환되었음을 발견하였다. 즉, 본 발명의 액체 처리 조성물을 도포함으로써, 감열식 인쇄용 매체에 착색 패턴을 직접 생성시킬 수 있는 것이 밝혀졌다.
- [0154] 또한, 본 발명의 방법은 기존의 감열식 인쇄 매체 제조 설비에서 구현될 수 있고 비용이 많이 들고 시간 소모적인 변형이 필요하지 않다는 이점을 갖는다. 예컨대, 본 발명의 방법은 본 발명의 액체 처리 조성물이 잉크로서 사용되는 종래의 잉크젯 프린터를 사용하여 감열지에 사전선택된 패턴을 도포함으로써 기존의 감열지 제조 설비에서 구현될 수 있다.
- [0155] 열변색성 코팅층이 충전제로서 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 포함하는 경우, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물은 적어도 부분적으로, 원래 재료에 비해 상이한 화학 조성 및 결정 구조를 갖는 상응하는 산 염으로 전환된다. 예컨대, 알칼리 또는 알칼리토 화합물이 알칼리 또는 알칼리토 탄산염인 경우, 화합물은 산 처리에 의해, 도포된 산의 비탄산염 알칼리 또는 알칼리토 염으로 전환될 것이다. 본 발명의 일구체에 따르면, 열변색성 코팅층은 탄산칼슘을 포함하고, 액체 처리 조성물은 인산을 포함하고, 얻어진 패턴은 수불용성 인산칼슘 염, 예컨대 히드록시아파타이트, 인산수소칼슘 수화물, 인산칼슘, 브루사이트 및 이들의 조합, 바람직하게는 인산칼슘 및/또는 브루사이트를 포함한다. 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 열변색성 코팅층은 탄산칼슘을 포함하고, 액체 처리 조성물은 황산을 포함하고, 얻어진 패턴은 석고를 포함한다.
- [0156] 일구체에 따르면, 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0157] a) 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을, 하나 이상의 면 위에 포함하는 기재를 제공하는 단계로서,
- [0158] 기재는 종이, 판지, 용기용 판지 및 플라스틱으로 이루어진 군에서 선택되고, 종이, 판지 및 용기용 판지로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0159] 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 아릴메탄 프탈라이드 염료, 퀴논 염료, 트리아릴메탄 염료, 트리페닐메탄 염료, 플루오란 염료, 페노티아진 염료, 로다민 락탐 염료, 스피로피란 염료 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0160] 열변색성 코팅층은 발색제를 더 포함하는 단계,
- [0161] b) 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계로서,
- [0162] 1종 이상의 산은 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 술팜산, 타르타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 1종 이상의 산은 인산인 단계, 및
- [0163] c) 액체 처리 조성물을, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포하는 단계. 또한, 기재는 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 포함할 수 있고 및/또는 액체 처리 조성물은 염료를 더 포함할 수 있다.
- [0164] 추가 공정 단계
- [0165] 본 발명의 일구체에 따르면, 상기 방법은 열변색성 코팅층 위에 보호층을 도포하는 단계 d)를 더 포함한다.
- [0166] 보호층은 하지 패턴을 원하지 않는 환경 영향 또는 기계적 마모로부터 보호하기에 적절한 임의의 재료로 제조될 수 있다. 적절한 재료의 예는 탑 코트, 수지, 바니시, 실리콘, 중합체, 금속 포일 또는 셀룰로오스계 물질이다.
- [0167] 보호층은 당업계에 공지되어 있고 보호층의 재료에 적절한 임의의 방법에 의해 열변색성 코팅층 위에 도포될 수

있다. 적절한 방법은 예컨대 에어 나이프 코팅, 정전기 코팅, 계량 크기 프레스, 필름 코팅, 분무 코팅, 압출 코팅, 권취 선재 코팅, 슬롯 코팅, 슬라이드 호퍼 코팅, 그라비아, 커튼 코팅, 고속 코팅, 적층, 인쇄, 접착제 결합 등이다.

- [0168] 일구체에 따르면, 보호층은 제거가능한 보호층이다.
- [0169] 본 발명의 추가의 구체에 따르면, 단계 a)에서 제공되는 기재는, 기재의 제1 면 및 이면 상에 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 포함하고, 단계 c)에서 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물은 사전선택된 패턴의 형태로 제1 면 및 이면 상에 도포된다. 단계 c)는 각각의 면에 대해 개별적으로 수행될 수 있거나, 또는 제1 면과 이면에 대해 동시에 수행될 수 있다.
- [0170] 본 발명의 일구체에 따르면, 방법 단계 c)는 상이하거나 동일한 액체 처리 조성물을 사용하여 2 회 이상 수행된다. 이에 의해, 상이한 특성을 갖는 상이한 패턴이 생성될 수 있다.
- [0171] 감열식 인쇄용 변조 방지 매체
- [0172] 본 발명의 일양태에 따르면, 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 감열식 인쇄용 변조 방지 매체가 제공된다:
- [0173] a) 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료를 포함하는 열변색성 코팅층을 하나 이상의 면 위에 포함하는 기재를 제공하는 단계,
- [0174] b) 1종 이상의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계, 및
- [0175] c) 액체 처리 조성물을, 사전선택된 패턴의 형태로, 열변색성 코팅층의 하나 이상의 영역에 도포하는 단계.
- [0176] 본 발명자들은 놀랍게도, 본 발명의 방법에 의해 감열식 인쇄용 매체 상에 착색 패턴이 직접 생성될 수 있음을 발견하였다. 이는 예컨대 감열식 인쇄 매체의 열변색성 코팅층 상에 및/또는 내에 복잡한 패턴의 형태로 보안 마크를 생성할 수 있는 가능성을 제공한다. 그러나, 매체의 감열식 인쇄성은 손상되지 않는다. 따라서, 본 발명의 변조 방지 감열식 인쇄 매체는 여전히 종래의 감열식 프린터로 인쇄될 수 있다. 사기꾼이 이러한 열변색성 코팅층 상에 만들어진 감열식 인쇄물을 예컨대 알칼리성 용액으로 소거하여 조작하려고 하면, 복잡한 패턴도 제거된다. 그러나, 길로셰와 같은 복잡한 패턴을 재인쇄하는 것은, 불가능하지는 않더라도 매우 어려울 것이다.
- [0177] 또한, 1종 이상의 할로크로믹 류코 염료는 상이한 액체 처리 조성물을 도포하거나 상이한 적용 설정을 사용함으로써, 상이한 컨트라스트로 트리거될 수 있는 것이 밝혀졌다. 이러한 패턴은 복원 또는 위조하기가 훨씬 더 어려울 것이다.
- [0178] 또한, 본 발명은 액체 처리 조성물에 추가의 성분을 첨가함으로써, 감열식 인쇄 매체에 추가적인 기능을 구비시킬 수 있는 가능성을 제공한다. 예컨대, 액체 처리 조성물은 할로크로믹이 아닌 추가의 착색제를 포함할 수 있으며, 따라서 진짜 감열식 인쇄물을 제거한 후에 남아 있다. 액체 처리 조성물에 UV 또는 IR 흡수 염료를 첨가함으로써 패턴을 UV 검출가능하게 하거나 또는 자성 또는 전기전도성 입자를 첨가함으로써 기계 판독가능하게 할 수도 있다. 추가적인 착색제를 UV 또는 IR 흡수 염료와 조합할 수도 있다.
- [0179] 열변색성 코팅층이 충전제로서 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물을 포함하는 경우, 열변색성 코팅층 상에 및/또는 내에 원래 재료와 비교시 상이한 화학 조성 및 결정 구조를 갖는 표면 개질된 구조가 생성될 수 있음도 밝혀졌다. 형성된 패턴은 촉감, 표면 거칠기, 광택, 광흡수, 전자기 방사선 반사, 형광, 인광, 백색도 및/또는 밝기의 면에서, 미처리된 열변색성 코팅층과 상이할 수 있다. 이러한 추가적인 구별가능한 특성은, 패턴을 시각적으로, 촉각적으로, 또는 대안적인 조건에서, 예컨대, 적절한 검출기를 사용하여 UV 광, 근적외선 또는 X 선 회절 하에서 패턴을 검출하는 데에 사용될 수 있다.
- [0180] 추가의 이점은, 본 발명의 방법이 단지 하나의 생산 단계에서 여러 보안 피처를 조합함으로써, 위조에 대한 다층 보호를 감열식 인쇄용 매체에 구비시킬 수 있는 가능성을 제공한다는 것이다. 예컨대, 인쇄된 길로셰와 같이 시각적으로 검출가능한 인쇄된 피처가 인쇄된 특징, 기재 및/또는 열변색성 코팅층의 일부일 수 있으며 UV 및/또는 적외선 감지 피처와 같은 특수 장비를 통해서만 검출될 수 있는 숨겨진 피처와 조합될 수 있다. 숨겨진 피처는 또한 열변색성 코팅층 상의 또는 내의 특정 표면 개질물과 같은 범의학적으로 검출가능한 피처일 수 있다. 본 발명의 감열식 인쇄용 변조 방지 매체에 광학적으로 변화하는 피처, 엠보싱, 워터 마크, 실 또는 홀로그램과 같은 다른 보안 피처를 구비시킬 수도 있다.
- [0181] 본 발명에 따른 감열식 인쇄용 변조 방지 매체는 광범위한 분야에 적절하다. 당업자는 원하는 적용을 위해 기재

의 유형을 적절히 선택할 것이다.

- [0182] 일구체에 따르면, 본 발명에 따른 감열식 인쇄용 변조 방지 매체는 보안 분야, 오버트 보안 요소, 코버트 보안 요소, 브랜드 보호, 편차 방지, 미세문자, 미세영상, 장식 분야, 예술적 분야, 시각 분야, 포장 분야, 인쇄 분야, 모니터링 분야, 또는 트랙 및 트레이스 분야에 사용된다.
- [0183] 일구체에 따르면, 변조 방지 매체는 브랜드 제품, 보안 문서, 비보안 문서 또는 장식용 제품이고, 바람직하게는 제품은 포장, 용기, 콤팩트 디스크(CD), 디지털 비디오 디스크(DVD), 블루레이 디스크, 스티커, 라벨, 썸, 태그, 포스터, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 채권, 티켓, 우표, 세금 밴더롤, 지폐, 증명서, 브랜드 인증 태그, 명함, 인사장, 마우처, 세금 밴더롤, 매장 영수증, 플롯, 팩스, 연속 기록 시트 또는 릴, 또는 벽지이다.
- [0184] 본 발명의 범위 및 관심은, 본 발명의 특정 구체예를 예시하고자 하는 비제한적인 하기 도면 및 실시예에 기초하여 더 잘 이해될 것이다.
- [0185] 도면의 설명:
- [0186] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 기재의 확대를 나타낸다.
- [0187] 도 2는 실시예 2에 따라 제조된 감열식 인쇄용 변조 방지 매체를 도시하며, 여기서 원본 인쇄물의 일부는 소거 액체에 의해 제거되었다.
- [0188] 도 3은 액체 처리 조성물의 도포 전의, 도 2에서 강조된 단면의 확대를 도시한다.
- [0189] 도 4는 액체 처리 조성물의 도포 후의, 도 2에서 강조된 단면의 확대를 도시한다.
- [0190] 도 5는 소거액의 도포 후의, 도 2에서 강조된 단면의 확대를 도시한다.
- [0191] 도 6은 소거액의 도포 후의, 도 2에서 강조된 단면의 확대된 적외선 이미지를 도시한다.
- [0192] 도 7은 실시예 3에 따라 제조된 감열식 인쇄용 변조 방지 매체의 확대된 적외선 이미지를 도시하며, 여기서 원본 인쇄물은 소거 액체에 의해 제거되었다.
- [0193] 도 8은 실시예 4에 따라 제조된 감열식 인쇄용의 2개의 변조 방지 매체를 도시하고, 여기서 왼쪽 로고는 적색 염료를 포함하는 액체 처리 조성물로 인쇄되었다.
- [0194] 도 9는 실시예 4에 따라 제조된 감열식 인쇄용의 2개의 변조 방지 매체를 도시하고, 여기서 왼쪽 로고는 적색 염료를 포함하는 액체 처리 조성물로 인쇄되었고, 로고는 소거 액체에 의해 부분적으로 제거되었다.
- [0195] **실시예**
- [0196] 하기에서, 실시예에서 구현된 측정 방법을 설명한다.
- [0197] **1. 방법 및 재료**
- [0198] 사진
- [0199] 제조된 샘플의 이미지를 문서 검출기 PF-3000(Ribao Technology, 중국)으로 기록하였다.
- [0200] 기재
- [0201] S1: 독일 뮌헨의 매표기에서 구매한 Munchner Verkehrs-and Tarifverbund(MVV)의 티켓.
- [0202] S2: 독일 슈투트가르트의 매표기에서 구매한 Deutsche Bahn AG(DB)의 티켓.
- [0203] S3: 스위스 오프트링겐의 매표기에서 구매한 Schweizerische Bundesbahnen(SBB)의 티켓. 매표지의 열변색성 코팅층은 충전제로서 탄산칼슘을 포함한다.
- [0204] 액체 처리 조성물
- [0205] L1: 41 중량%의 인산, 24 중량%의 에탄올 및 35 중량%의 물(중량%는 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 함).
- [0206] L2: 41 중량%의 인산, 24 중량%의 에탄올, 34 중량%의 물 및 1 중량%의 아마란스 레드(중량%는 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 함).

[0207] 액체 소거
 [0208] 수산화칼륨 용액(1.0 M).

[0209] **2. 실시예**

[0210] 10 내지 40 μm 의 다양한 액적 간격으로 1 내지 10 pL(피코리터)의 다양한 액적 크기로, 잉크젯 프린터(Dimatix DMP 2800, 미국 소재 Fujifilm Dimatix Inc.)를 사용하여, 상기 언급된 기재 상에 사전선택된 패턴(길로체 또는 로고 "mosaic")의 형태로 액체 처리 조성물을 도포함으로써 변조 방지 티켓을 제조하였다.

[0211] 실시예 1 - 색상 강도가 상이한 길로체 패턴

[0212] 상이한 양의 액체 처리 조성물 L1로 기재 S1 상에 길로체 패턴을 인쇄하였고, 여기서 양은 액적 크기 및 액적 간격을 변화시킴으로써 제어하였다:

표 1

인쇄 조건 및 인쇄된 길로체 패턴의 색

샘플	액적 크기 [pL]	액적 간격 [μm]	패턴의 색
1	10	30	검정색
2	1	30	회색
3	1	40	연회색

[0213]
 [0214] 상이한 인쇄된 길로체 패턴의 확대를 도 1에 도시한다. 본 발명의 방법에 의해, 기재의 열변색성 코팅층 상에 착색된 패턴이 형성될 수 있음을, 상기 도면으로부터 명백히 알 수 있다. 또한, 액적 크기 및 액적 간격을 조정하여, 색상 강도를 제어할 수 있다.

[0215] 실시예 2 - 길로체 패턴 소거

[0216] 액체 처리 조성물 L1을 사용하여, 1 pL의 액적 크기 및 30 μm 의 액적 간격으로, 기재 S2 상에 길로체 패턴을 인쇄하였다. 인쇄된 기재의 이미지를 도 2에 도시하며, 여기서 길로체 패턴은 우측 하단에 명확하게 보인다.

[0217] 이어서, 길로체 패턴 내의 원래의 감열식 인쇄물의 일부를 소거액에 적신 천으로 부드럽게 닦았다. 상기 처리된 영역은 도 2에서 점선으로 강조되어 있다. 상기 처리로 인해 감열식 인쇄물 및 나중에 추가된 길로체 패턴이 거의 완전히 소거되었다는 것을, 도 2로부터 알 수 있다.

[0218] 도 3은 도 2에서 점선 정사각형으로 강조된 단면에서의 기재(S2)의 원래의 감열식 인쇄물의 확대를 도시한다.

[0219] 도 4는 액체 처리 조성물의 도포 후의 동일한 단면을 도시한다. 길로체 패턴이 명확하게 보인다. 도 5는 소거액으로 처리한 후의 동일한 지점을 보여준다. 본 발명의 방법에 의해 형성된 감열식 인쇄물 및 길로체 패턴은 거의 완전히 소거되었다. 동일한 영역의 적외선 이미지가 도 6에 도시되어 있다.

[0220] 따라서, 실시예 2는, 본 발명의 방법에 의해 변조 방지 매체가 제조될 수 있음을 확인해준다.

[0221] 실시예 3 - 탄산칼슘 함유 기재 상에서의 감열식 인쇄물 및 길로체 패턴의 소거

[0222] 액체 처리 조성물 L1을 사용하여, 1 pL의 액적 크기 및 30 μm 의 액적 간격으로, 기재 S3 상에 길로체 패턴을 인쇄하였다.

[0223] 이어서, 길로체 패턴 내의 원래의 감열식 인쇄물의 일부를 소거액에 적신 천으로 부드럽게 닦았다. 처리된 영역의 확대된 적외선 이미지를 도 7에 도시한다. 상기 처리로 인해 감열식 인쇄물 및 나중에 추가된 길로체 패턴이 완전히 소거되었다는 것을, 상기 도면으로부터 알 수 있다. 또한, 액체 처리 조성물의 도포로 인해 수불용성 인산칼슘 염이 축적되어 제거할 수 없었다.

[0224] 따라서, 염화가능한 알칼리 또는 알칼리토 화합물 충전제를 감열지에 포함시킴으로써 추가적인 보안 피처가 생

성될 수 있다.

[0225] 실시예 4 - 염료를 함유하는 액체 처리 조성물에 의해 생성된 감열식 인쇄물 및 로고의 소거

[0226] 액적 처리 조성물 L1을 사용하여, 10 p1의 액적 크기 및 30 μm의 액적 간격으로, 기재 S1에 로고를 인쇄하였다. 또한, 적색 염료를 함유하는 액체 처리 조성물 L2를 사용하여, 동일한 조건 하에서 기재 S1에 로고를 인쇄하였다.

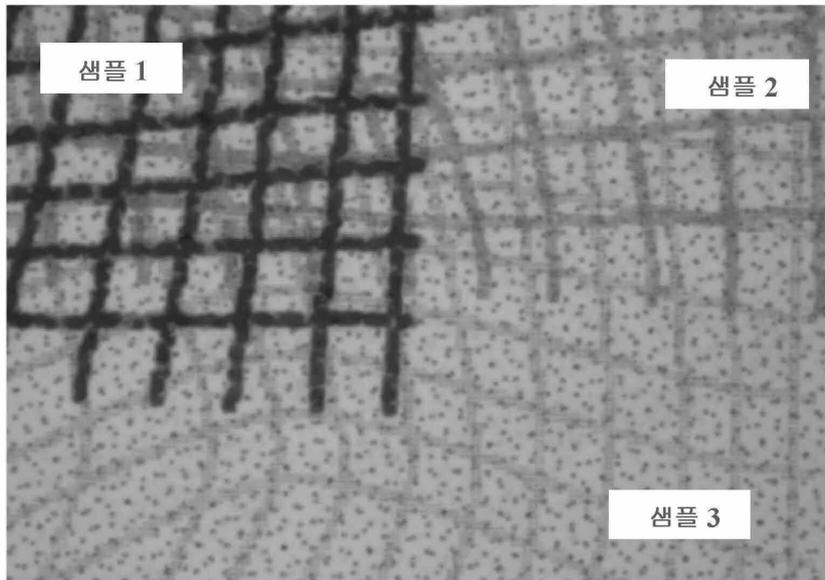
[0227] 인쇄된 기재의 이미지를 도 8에 도시하며, 여기서 우측의 로고는 액체 처리 조성물 L1로 인쇄되었고, 좌측의 로고는 액체 처리 조성물 L2로 인쇄되었다.

[0228] 이어서, 소거액에 적신 천으로 인쇄 영역의 일부를 부드럽게 닦았다. 상기 처리된 영역은 도 9에서 점선 정사각형으로 강조되어 있다. 액체 처리 조성물 L1로 인쇄된 로고는 거의 완전히 소거된 반면(도 9, 우측), 액체 처리 조성물 L2로 인쇄된 로고는 여전히 적색 인쇄물로 유지되어서 여전히 보임(도 9 참조, 좌측)을 알 수 있다.

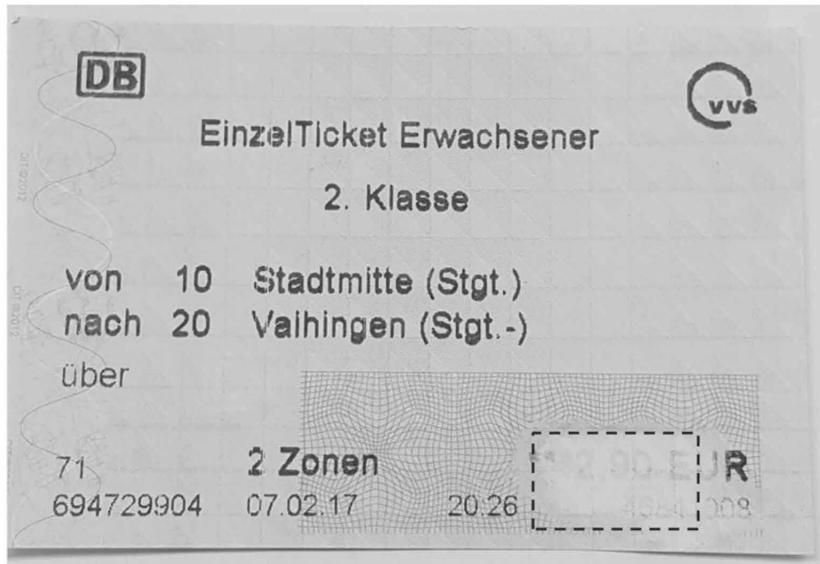
[0229] 따라서, 감열지에 염료를 포함시킴으로써, 추가적인 보안 피처를 생성시킬 수 있다.

도면

도면1



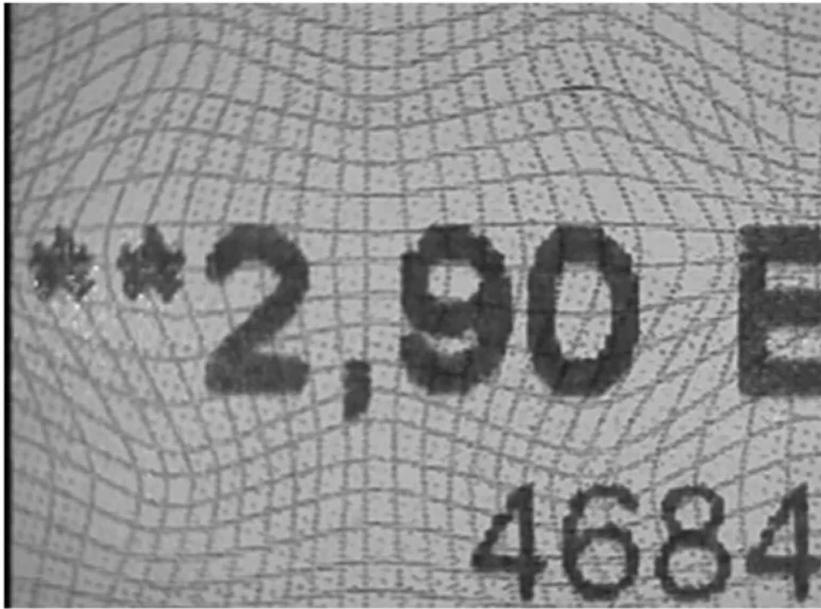
도면2



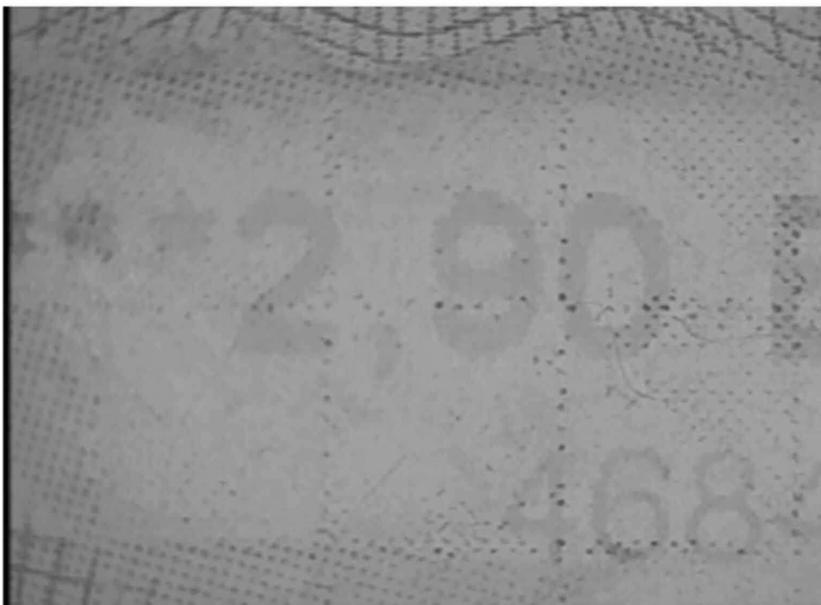
도면3



도면4



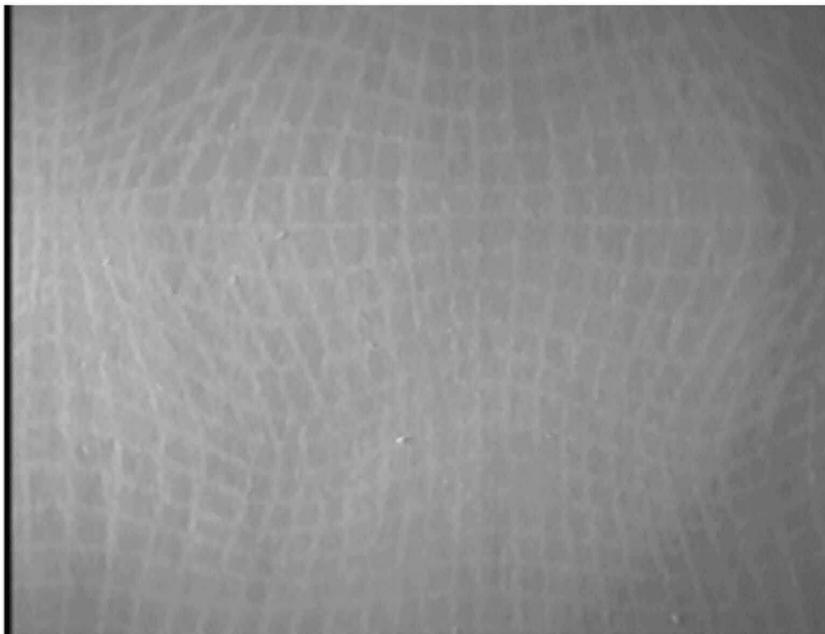
도면5



도면6



도면7



도면8



도면9

