

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

| | | |
|--|--------------------------|----------------------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ B41M 5/035 | (45) 공고일자 1997년05월08일 | (11) 공고번호 특1997-0007419 |
| (21) 출원번호 특1993-0031257 | (24) 등록일자 1997년05월08일 | (65) 공개번호 특1995-0017231 |
| (22) 출원일자 1993년12월30일 | (43) 공개일자 1995년07월20일 | |

| | |
|-----------|--|
| (73) 특허권자 | 한솔제지주식회사 구형우 서울특별시 중구 태평로 1가 64-8 |
| (72) 발명자 | 이기택 경기도 수원시 팔달구 매탄 2동 207-17 손영섭 서울특별시 송파구 잠실본동 297-1 한우석 경기도 수원시 팔달구 매탄 3동 임광아파트 7동 902호 |
| (74) 대리인 | 김원호, 최현석 |

심사관 : 이희명 (책자공보 제5001호)

(54) 승화형 열전사 기록용 색소

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

승화형 열전사 기록용 색소

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 승화형 열전사 기록용 색소에 관한 것이다.

열전사 기록방식은 팩시밀리, 복사기와 같은 기기에 널리 사용될 뿐만 아니라 최근에는 칼라 비디오 카메라로부터 전기적으로 표현된 화상 또는 컴퓨터로부터 얻은 칼라 화상을 칼라 프린터를 통해 인쇄해내는 방식으로 발전해 왔으며 그러한 화상을 재현해내는 한 방식으로 승화형 열전사 방식이 제안되었다.

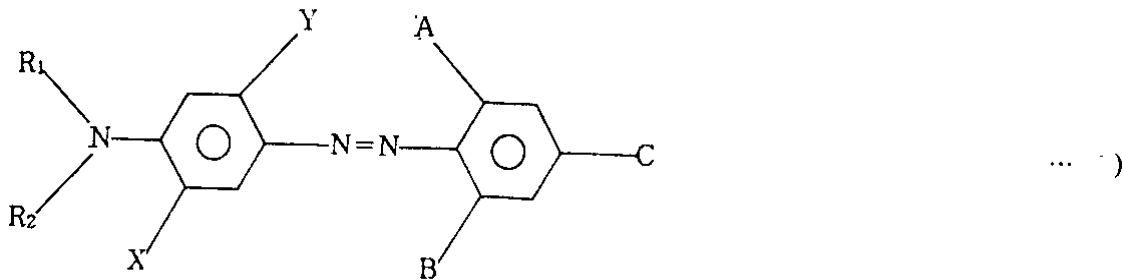
그 원리는 칼라 화상을 필터에 의해 각각 Y(예로우 : Yellow), M(마젠타 : Magenta), C(시안 : Cyan)으로 분리하고 이것을 전기적으로 신호의 형태로 열소자(TPH)로 전달하면 열소자에서 인가 에너지가 조절됨으로써 염료의 승화 전사량을 조절하면 염료를 피기록재의 수용층으로 전사하게 된다. 이와 같은 과정이 세가지의 염료(Y,M,C)에 대해 순차적으로 반복됨으로써 이들 세가지 염료의 조합에 의해 원하는 천연색 화상을 기록하게 되는 것이다.

이와 같은 승화형 열전사 기록방식에 사용되는 염료는 전반적으로 1) 감열기록헤드의 작동 조건에서 쉽게 승화가 되고, 열분해가 되지 않아야 하며 2) 색 재현시 좋은 색상을 가지고 있어야 하며 3) 물 흡광 계수가 크고 4) 빛, 습기, 열, 약품 등에 대하여 안전하여야 하며 5) 합성이 용이하여야 한다는, 특성이 요구되고 있다.

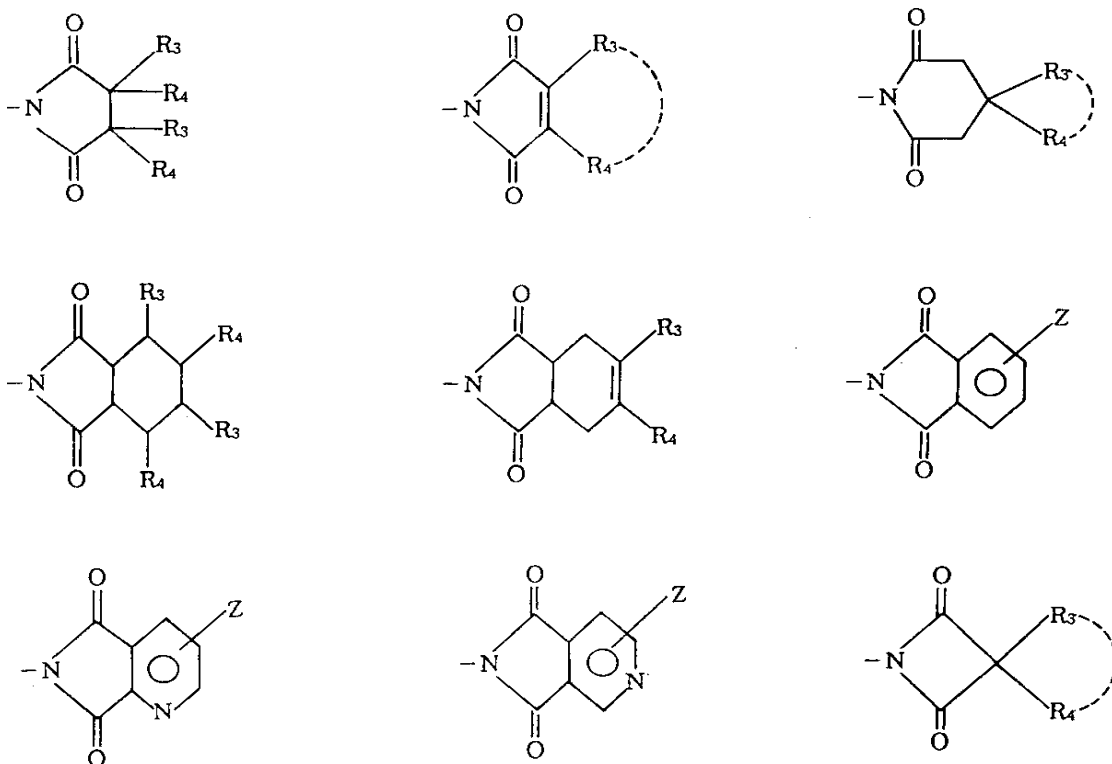
승화형 열전사 방식에 사용된 염료의 보기로서는 미합중국 특허 제4695287, 동 제4757046호, 동 제4698651호, 동 제4701439호, 동 제4764178호 및 일본국특허 소 제59-78894호, 동 제59-227948호, 동 제60-229789호, 동 제61-268494호, 동 제61-268495호 등에 개시되어 있다.

그러나 이러한 일반적인 승화형 염료들은 내구성과 동시에 발색 감도에 있어서의 개선이 요구되는 문제점이 있었다.

본 발명은 상기한 종래 기술상의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 특히 발색감도와 내구성이 뛰어난 신규의 승화형 열전사 기록용 색소를 제공한다.

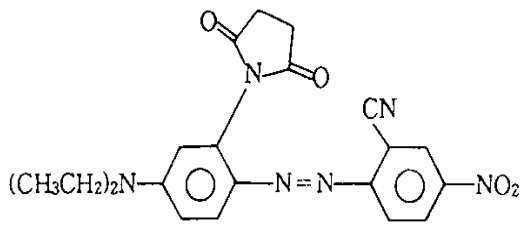
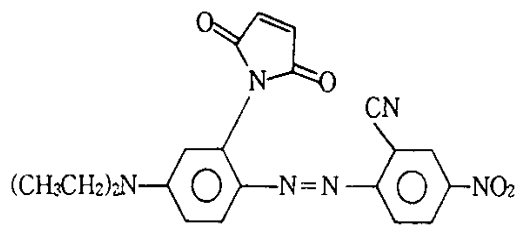
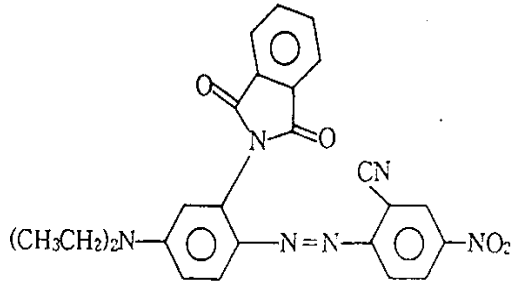
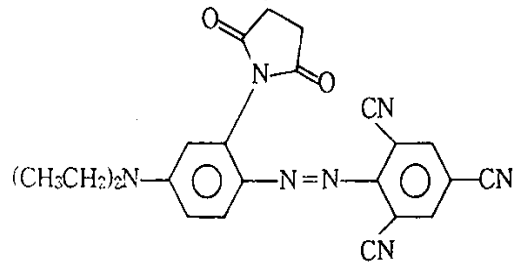
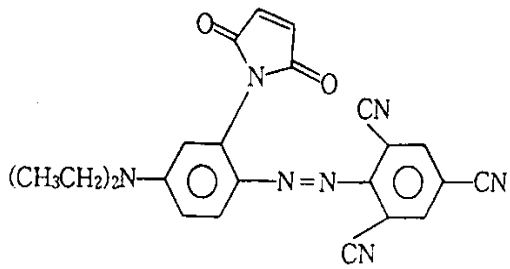
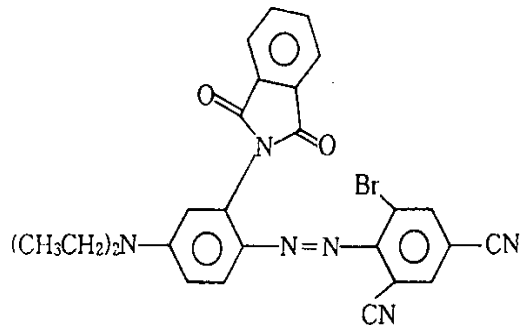


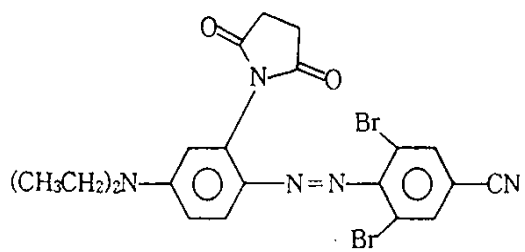
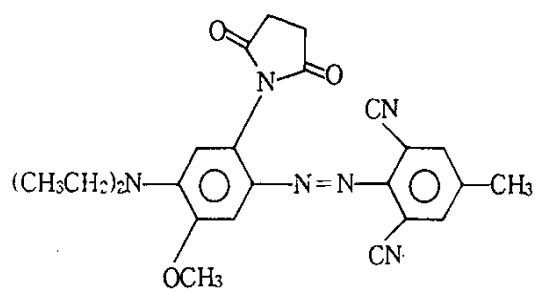
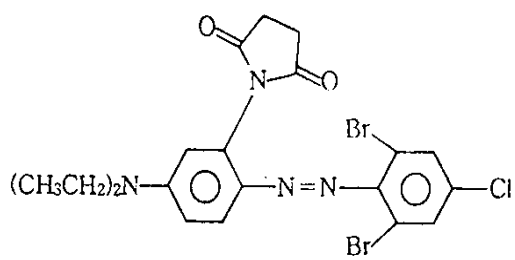
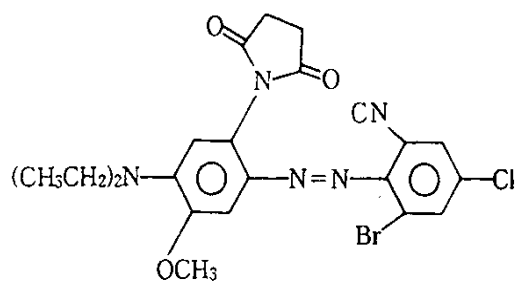
상기 식(1)에서, R_1 , R_2 는 각각 수소원자, (비)치환된 탄소수 1~8의 알킬, 고리화알킬, 아릴, 2-시아노알킬, 2-히드록시알킬, 2-알콕시알킬, 2-아세톡시알킬을 나타내며, X 는 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬, 탄소수 1~4의 알콕시 또는 할로겐을 나타낸다. 또한 Y 는 아래에 보여지는 구조의 치환기를 나타낸다.

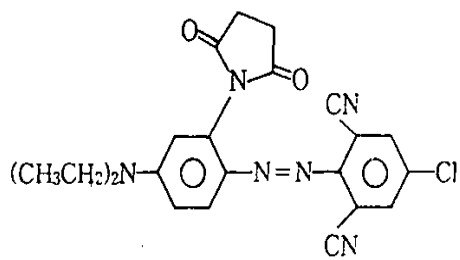
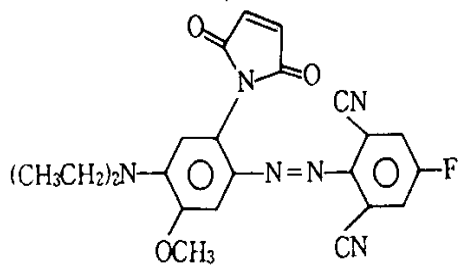
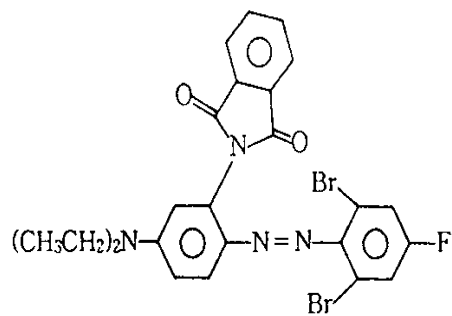
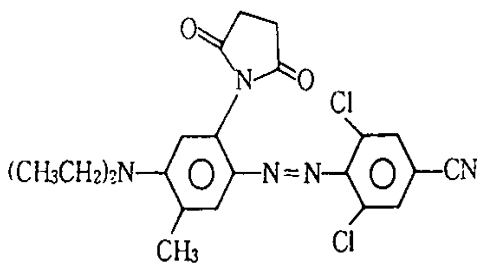
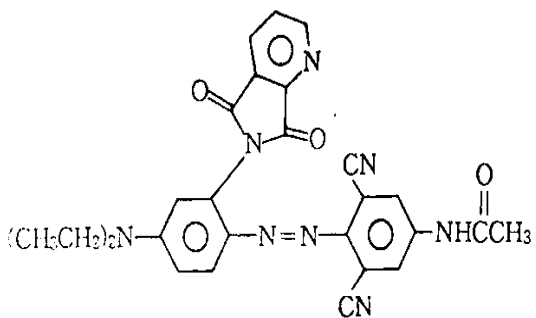
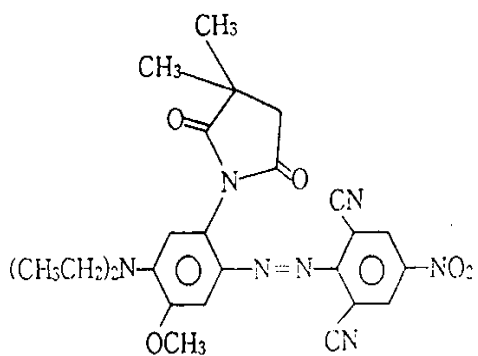


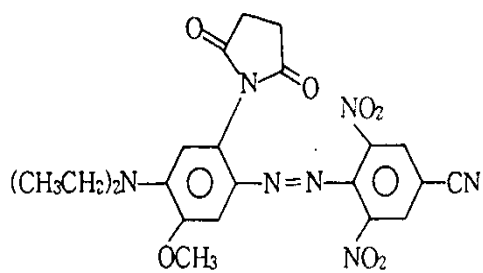
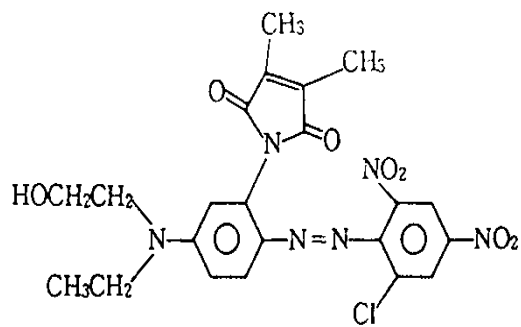
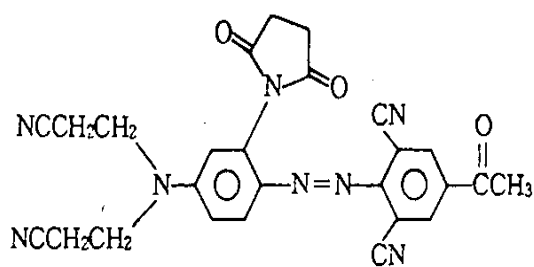
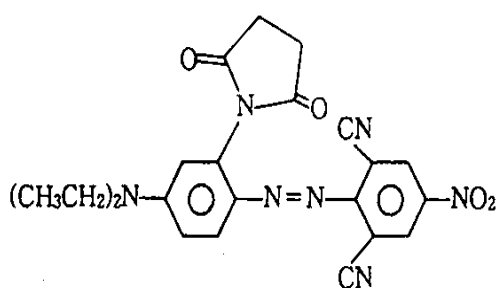
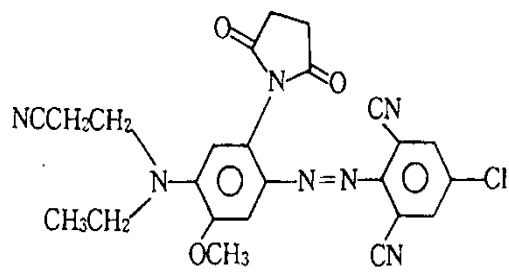
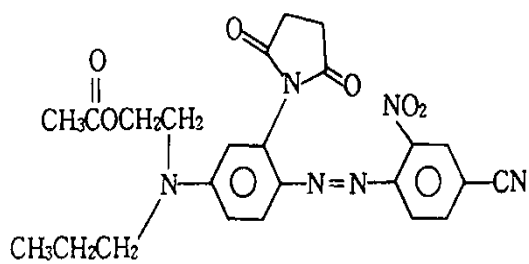
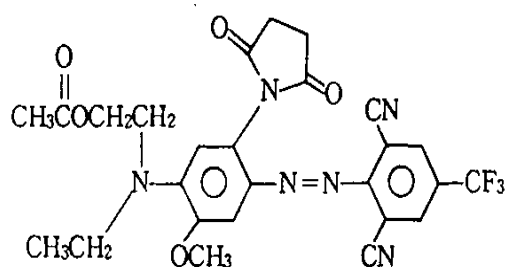
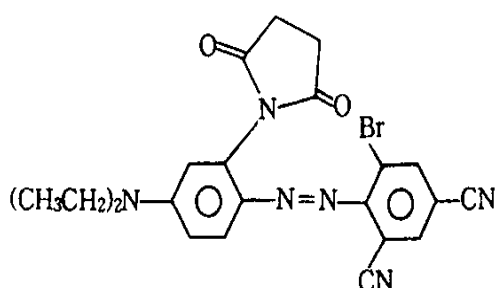
(여기에서, R_3 , R_4 는 각각 수소원자, (비)치환된 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, R_3R_4 는 탄소수 3~6의 포화 및 불포화 고리화알킬을 나타낸다. 또한 Z 는 니트로, 할로겐, 탄소수 1~4의 알킬, 알콕시, 술포닐, 카르보닐, 카르복시아미드, 술포아미노, 시아노, 히드록시 또는 수소원자를 나타낸다. A , B , C 는 각각 수소원자, 할로겐, 시아노, 니트로, 카르복시아미노, 트리플루오로메틸, 아세톡시, 벤즈옥시, 탄소수 1~4의 알콕시, 탄소수 1~6의 알킬, 알킬 또는 아릴술포아미노, 알킬 또는 아릴술포닐, 알킬 또는 아릴 카르보닐, 탄소수 1~6의 히드록시알킬, 탄소수 1~6의 알콕시알킬을 독립적으로 나타낸다.)

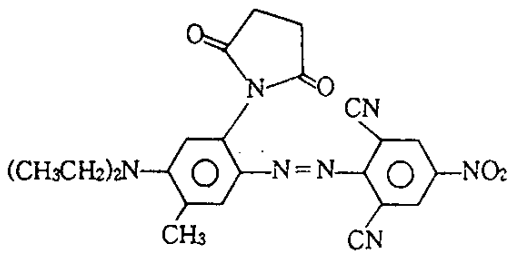
본 발명에 따른 화합물들의 일례를 나타내면 다음과 같다.

M₁M₂M₃M₄M₅M₆

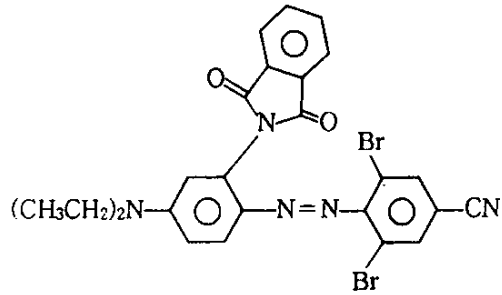
M₇M₈M₉M₁₀

M₁₁M₁₂M₁₃M₁₄

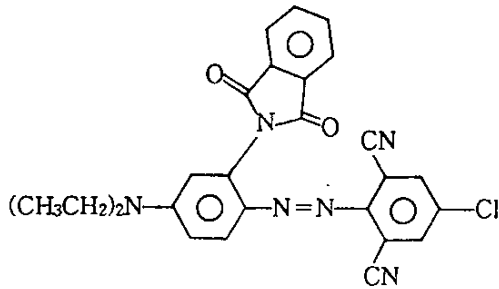
M₁₅M₁₇M₁₉M₂₁M₂₃M₁₆M₁₈M₂₀M₂₂M₂₄



M25



M26



M27

본 발명의 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물중, 상기 일반식(1)에서 R₁, R₂가 탄소수 2~4의 알킬인 경우와 X와 수소원자, Y가 숙신이미드인 경우 또한 A, B가 사이노인 경우 혹은 C가 니트로인 화합물인 다른 화합물에 비하여 특히 발색강도가 좋다.

본 발명의 색소를 사용하여 감열 전사용 잉크액을 조제하는 방법으로서 색소를 바인더와 함께 유기용제에 분산 및 용해함으로써 잉크액을 만들 수 있으며 이와 같이 얻어진 잉크액을 기재위에 도포하여 얻은 전사 시트를 피기록재의 수용층과 포개고, 이어서 전사 시트의 뒷면으로부터 감열소자로 가열 및 가압하는 것에 의해 원하는 화상을 창출할 수 있다. 이때 사용되는 유기용제로는 메탄올, 에탈올, 톨루엔, 메틸 에틸케톤, 시클로헥산, N,N-디메틸포름아미드 등이 있다.

본 발명의 화합물을 포함하는 열전사용 잉크 조성물은 일반식(1)로 표시되는 승화형 열전사 색소 2~8중량부, 바인더 2~8중량부 및 유기용제 84~96중량부로 구성된다.

상기 열전사용 잉크 조성물에 있어서, 염료의 양이 2중량부 이하이면 열전사되는 색소의 농도가 낮아 발색강도가 떨어지고 8중량부보다 크면 잉크중 색소의 양이 과대해져 경제성과 용해성에서 문제점이 있다. 바인더의 양은 2~8중량부가 적당하며 그 양이 2중량부 이하이면 잉크 조성물의 점도가 낮아지고 결착성이 저하되어 잉크 조성물을 기재상에 도포할 때나 도포후에 염료가 탈락할 우려가 있고 8중량부보다 크게 되면 잉크 조성물의 점도가 지나치게 높아 기재상에 도포하기 어려워질 뿐만 아니라 도포층도 불균일하고 수용층으로 전사가 잘 되지 않을 수도 있다. 잉크를 기재상에 도포할 때 잉크층의 두께는 0.4~0.2 μ m가 좋으며 사용되는 바인더로는 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 뷰티레이트 등의 셀룰로오스 유도체와 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드 등의 비닐수지 유도체, 폴리아크릴산, 폴리메타아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.

기재로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 셀룰로오스 에스테르, 불소계수지, 폴리아세탈, 폴리아미드 등이 사용될 수 있으나, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 좋으며 그 두께는 2~15 μ m가 적당하다.

상기 기재 필름의 두께가 2 μ m 이하이면 기재가 400 $^{\circ}$ C 고온의 열소자와 접촉할 때 기재필름이 일그러지기 쉽고 15 μ m보다 크면 열전달이 불량해져 열전사강도가 감소되는 문제점이 있다.

또한 기재의 뒷면에는 400 $^{\circ}$ C의 열소자와 접촉할 때 기재필름의 일그러짐을 방지하고 열소자와 기재필름간의 이형성을 설계할 필요가 있으며, 이러한 효과를 주는 물질로는 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이 트, 알리파틱아민염, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 실리콘 오일, 합성오일 등이 있다.

필요에 따라서는 열전사 방지층을 형성해 줄 수도 있으며 이러한 경우에는 친수성 고분자를 이용하여 기재와 염료층 사이에 하나의 층을 설계하여 염료가 기재층으로 열전사하는 현상을 방지할 수 있다. 이때 사용되는 친수성 고분자로는 폴리아크릴아미드, 뷰틸메타아크릴레이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세테이트 등이 사용될 수 있다.

피기록재의 기재로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르설폰, 폴리아미드, 셀룰로오스에스테르, 백색안료로 도포된 폴리에스테르, 합성지 등을 사용한다. 또한 전사되는 염료를 잘 흡착하고 보다 쉽게 확산시키기 위해서는 피기록재 위에 염료 수용층을 도포해주며, 이에는 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리염화비닐, 스티렌-아크릴노니트릴의 공중합체, 폴리카프로락탐 등의 물질을

사용할 수 있다.

경우에 따라서는 전사층과 수용층의 접촉 전사후에 분리를 원활히 하기 위해 염료 수용층에 왁스류나 실리콘 오일등의 이형성 물질을 첨가할 수도 있다.

다음에 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 효과를 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 다음의 실시예들은 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위한 것일뿐 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

가) 화합물 M₁의 합성

무수 숙신산(succinic anhydride, 1mmol)을 디에틸에테르 3ml에 녹인 후, N,N-디에틸-1,4-페닐렌디아민(1mmol)을 첨가, 교반하면서 2시간 동안 리플렉스(reflux)시킨다. 반응이 완결됨에 따라 디에틸에테르를 제거하고 무수아세트산(acetic anhydride, 1ml)와 무수 아세트산나트륨(0.4mmol)을 더하여 연속적으로 2시간 동안 리플렉스를 시킨다. 반응이 완결된 후 에틸아세테이트로 추출, 물로 여러번 씻어낸 후, 건조하면 N,N-디에틸 3-숙신이미드 아닐린이 90% 수율로 얻어진다. 상기 화합물을 물 5g과 진한 염산 0.3g에 녹인 후, 0℃로 온도를 내린다. 아질산 나트륨(sodium nitrite, 1mmol)이 녹아 있는 진한 황산 0.5ml용액으로 진한 황산 1ml와 빙초산 0.5ml에 녹아 있는 5-앤트라닐로니트릴(5-anthranilonitrile, 1mmol)의 용액을 천천히 5℃ 이하의 온도에서 적가하고 30분간 교반시킨 후, 이 용액을 천천히 상기에서 만들어진 용액으로 적가한 후, 2시간동안 상온에서 반응물로 중화시킨 후, 여과하여 물로 여러번 씻어준 후, 진공 건조시키면 M₁(0.9mmol, 90%)을 순수하게 얻어진다.

나) 잉크액의 제조

하기의 성분들을 사용하여 메칠에칠케톤 용제에 염료 및 바인더를 50℃에서 분산 용해시킨 다음 냉각시킴으로서 잉크액을 제조하였다.

| | |
|--------------------------|----------|
| 염료(화합물 M ₁) | 4부 |
| 바인더(세끼유이제, BX-5 폴리뷰티랄수지) | 4부 |
| 용제(메칠에칠케톤) | 92부(중량%) |

다) 전사필름의 제조

뒷면에 내열처리가 된 두께 7 μ m의 PET필름(일본 대진필름, FB-1)에 상기에 제조한 잉크액을 건조 도포량이 1g/m²이 되도록 바아 코오터를 사용하여 도포한 후에 건조시켰다.

[실시예 2~실시예 12]

염료로서 화합물 M₁ 대신에 다음의 (표 1)에 따른 화합물들을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 처리하였다.

[비교예 1]

염료로서 1,4-디아미노-2-(2-클로로페녹시) 안트라퀴논을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일하다.

[비교예 2]

염료로서 1,4-디아미노-2-(2-페칠페녹시)안트라퀴논을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일하다.

상기 실시예 1~12 및 비교예 1~2에서 제조된 열전사 기록재의 발색감도 및 내구성을 다음의 평가방법으로 평가하여 그 결과를 (표)에 나타내었다.

[평가방법]

가) 발색감도

감열기록장치(일본 대창전기, TH-FMR)의 열소자(TPH)의 인가전압 22V, 파워 1.5watts/dot가 되도록 조건을 설정한 다음 상기에서 제조한 전사필름과 수용지(소니제, UPC 3010)를 사용하면 발색농도를 측정하였다.

발색농도의 측정은 맥베드사제 덴시토미터 TR 1224를 사용하였다.

나) 내구성 시험

감열기록장치에서 화상을 형성시킨 수용지를 크세논 웨도미터(Atlas, ES-25)를 사용하여 35 2℃, 60 2% RH조건에서 48시간 방치하여 평가전 및 경과시간 후의 화상농도의 감소분을 측정하였다.

(표) 열전사 잉크 영료에 따른 발색농도, 내구성 및 클로로포름에서의 흡수파장

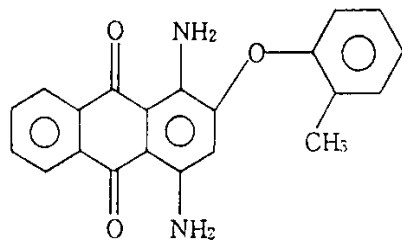
| 구분 | 구조식 | 흡수파장 | 발색농도 | 발색농도감소 |
|----------|-----|---------|------|--------|
| 실시예 1 | | 536.0nm | 2.05 | 10% |
| 실시예 2 | | 503.0nm | 1.95 | 11% |
| 실시예 3 | | 445.0nm | 1.84 | 9% |

| | | | | |
|----------|--|---------|------|-------|
| 실시예 4 | | 577.8nm | 2.15 | 8% |
| 실시예 5 | | 585.1nm | 1.98 | 13.5% |
| 실시예 6 | | 425.8nm | 1.81 | 10% |
| 실시예 7 | | 537.2nm | 2.11 | 8% |
| 실시예 8 | | 549.3nm | 1.99 | 12.3% |

| | | | | |
|-----------|--|---------|------|-------|
| 실시예 9 | | 515.0nm | 1.83 | 13.0% |
| 실시예 10 | | 591.0nm | 1.79 | 8.0% |
| 실시예 11 | | 445.6nm | 1.86 | 11.6% |
| 실시예 12 | | 527.7nm | 2.03 | 10.0% |
| 비교예 1 | | — | 0.78 | 22% |

비교예

2



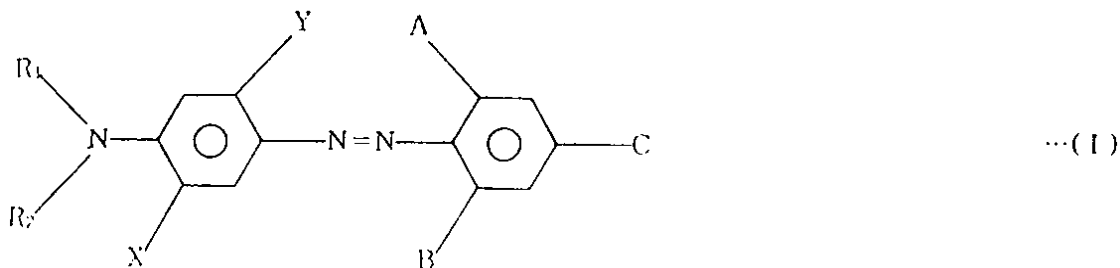
- 0.65 16%

상기의 표에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 상기 일반식(1)로 나타내는 화합물의 염료를 열전사 잉크로 사용할 때 종래의 열전사용 잉크에 비해 발색농도와 내구성에 있어 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.

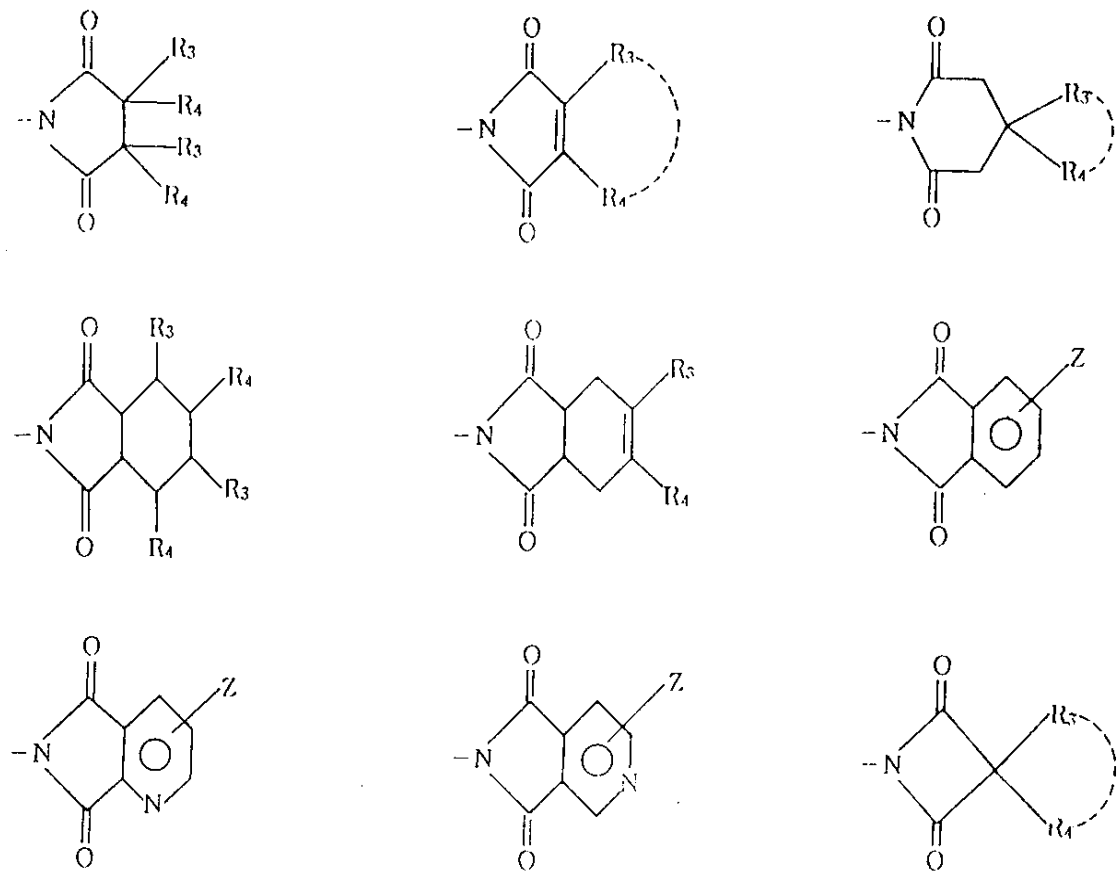
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 승화형 열전사 기록용 색소.



상기 식(1)에서, R₁, R₂는 각각 수소원자, (비)치환된 탄소수 1~8의 알킬, 고리와알킬, 아릴, 2-시아노알킬, 2-히드록시알킬, 2-알콕시알킬, 2-아세톡시알킬을 나타내며, X는 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬, 탄소수 1~4의 알콕시 또는 할로겐을 나타낸다. 또한 Y는 아래에 보여지는 구조의 치환기를 나타낸다.



(여기에서, R₃, R₄는 각각 수소원자, (비)치환된 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, R₃R₄는 탄소수 3~6의 포화 및 불포화 고리화알킬을 나타낸다. 또한 Z는 니트로, 할로겐, 탄소수 1~4개의 알킬, 알콕시, 술폰닐, 카르보닐, 카르복시아미드, 술폰아미노, 시아노, 히드록시 또는 수소원자를 나타낸다. A, B, C는 각각 수소원자, 할로겐, 시아노, 니트로, 카르복시아미노, 트리플루오로메틸, 아세톡시, 벤즈옥시, 탄소수 1~4의

알콕시, 탄소수 1~6의 알킬, 알킬 또는 아릴술폰아미노, 알킬 또는 아릴술폰닐, 알킬 또는 아릴 카르보닐, 탄소수 1~6의 히드록시알킬, 탄소수 1~6의 알콕시알킬을 독립적으로 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서, R_1 , R_2 가 각각 탄소수 2~3의 알킬기와 2-시아노에틸, 2-에톡시 에틸기인 경우의 승화형 열전사 기록용 색소.

청구항 3

제 1 항에 있어서, X가 수소원자, 메톡시 및 메틸기인 경우의 승화형 열전사 기록용 색소.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 특히 A와 B가 독립적으로 시아노, 브로모, 클로로 또는 니트로이며, C가 클로로, 시아노, 니트로, 플루오로, 트리플루오로메틸, 탄소수 1~2의 알콕시 및 브로모인 경우의 승화형 열전사 기록용 색소.

청구항 5

제 1 항에 있어서, Y가 숙신아미드, 말레이미드, 프탈아미드 및 각각의 경우 치환체가 붙어 있는 이미드 기인 승화형 열전사 기록용 색소.

청구항 6

제 1 항 및 제 5 항에 있어서, R_3R_4 가 독립적으로 탄소수 1~2의 알킬기인 경우 및 R_3R_4 인 경우 탄소수가 4~5개인 포화 또는 불포화 고리를 갖는 승화형 열전사 기록용 색소.

청구항 7

제 1 항에 있어서, B는 수소원자이며, A,C는 각각 시아노, 니트로, 할로겐인 승화형 열전사 기록용 색소.

청구항 8

제 1 항 및 제 6 항에 있어서, Z가 아세트아미노, 니트로, 할로겐, 수소원자인 승화형 열전사 기록용 색소.