

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-524027

(P2008-524027A)

(43) 公表日 平成20年7月10日(2008.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/382 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/26 1 O 1	2 H 1 1 1
<b>B 4 1 M 5/395 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/26 A	
<b>B 4 1 M 5/392 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/26 1 O 1 L	
	B 4 1 M 5/26 L	
	B 4 1 M 5/26 1 O 1 J	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-546745 (P2007-546745)	(71) 出願人	590000846
(86) (22) 出願日	平成17年12月6日 (2005.12.6)		イーストマン コダック カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成19年8月17日 (2007.8.17)		アメリカ合衆国, ニューヨーク14650
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/044139		, ロチェスター, ステイト ストリート3
(87) 国際公開番号	W02006/068824		43
(87) 国際公開日	平成18年6月29日 (2006.6.29)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	11/017, 487		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成16年12月20日 (2004.12.20)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高速印刷のための感熱供与体

## (57) 【要約】

色素供与体要素、前記色素供与体要素を使用する印刷方法および前記色素供与体要素を含む印刷アセンブリーが記載されているが、前記色素供与体要素の色素供与体層はエチルセルロースをバインダーとして含む。前記色素供与体要素は、少なくとも2.0の印刷濃度を維持しながら、2.0ミリ秒/ライン以下のライン速度で受理体要素上に欠陥のない画像を印刷できる。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

支持体および色素層を含んでなる供与体を得る工程であって、前記色素層がバインダーおよび色素を含んでなり、前記バインダーがエチルセルロースを含んでなる工程；  
支持体および当該支持体上に色素受理層を有する受理体を得る工程；  
供与体の色素層を受理体の色素受理層に隣接して設置する工程；および  
供与体に像様に熱を印加して受理体上に色素画像を形成する工程；  
を含み、前記画像が 2 ミリ秒以下のライン速度で形成される、印刷方法。

**【請求項 2】**

前記画像が 1 . 5 ミリ秒以下のライン速度で形成される、請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

前記画像が 1 . 2 ミリ秒以下のライン速度で形成される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記画像が少なくとも 2 の  $D_{max}$  を有する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

受理体を得る工程が支持体上に色素受理層を押出すことを含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記エチルセルロースが、エトキシル含量が 50 . 5 % 以上の第 1 のエチルセルロースおよびエトキシル含量が 50 . 5 % 未満の第 2 のエチルセルロースを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 7】**

第 1 のエチルセルロースが、全バインダー質量に対して 2 ~ 98 質量 % の量で存在する、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

第 2 エチルセルロースが、全バインダー質量に対して 2 ~ 98 質量 % の量で存在する、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記色素層が可塑剤を含まない、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記色素層が可塑剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 11】**

前記可塑剤が、脂肪族ポリエステル、エポキシ化油、塩素化炭化水素、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、ポリ（ビニルエチルエーテル）またはこれらの組み合わせである、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記可塑剤が、ポリエステルアジペート、ポリエステルセバケート、ポリ（プロピレングリコール）またはポリエステルグルタレートである、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記可塑剤が、バインダーの質量の 1 質量 % ~ 35 質量 % の量で存在する、請求項 10 に記載の方法。

40

**【請求項 14】**

前記バインダーが、40 質量 % を超えるエチルセルロースを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記バインダーが、60 質量 % を超えるエチルセルロースを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記バインダーが、80 質量 % を超えるエチルセルロースを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

50

## 【請求項 17】

支持体および色素層を含んでなる染料供与体要素であって、前記色素層が色素およびバインダーを含んでなり、前記バインダーが、エトキシル含量が50.5%以上の第1のエチルセルロースおよびエトキシル含量が50.5%未満の第2のエチルセルロースから実質的になる染料供与体要素。

## 【請求項 18】

第1のエチルセルロースが、全バインダー質量に対して2～98質量%の量で存在する、請求項17に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 19】

第2のエチルセルロースが、全バインダー質量に対して2～98質量%の量で存在する、請求項17に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 20】

前記色素層が可塑剤を含まない、請求項17に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 21】

前記色素層が可塑剤を含む、請求項17に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 22】

前記可塑剤が、脂肪族ポリエステル、エポキシ化油、塩素化炭化水素、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(ビニルエチルエーテル)またはこれらの組み合わせである、請求項21に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 23】

前記可塑剤が、ポリエステルアジペート、ポリエステルセバケート、ポリ(プロピレングリコール)またはポリエステルグルタレートである、請求項21に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 24】

前記可塑剤が、バインダーの質量の1質量%～35質量%の量で存在する、請求項21に記載の染料供与体要素。

## 【請求項 25】

供与体および受理体を含んでなる印刷アセンブリーであって、前記供与体が支持体および色素層を含んでなり、前記色素層がバインダーおよび色素を含んでなり、前記バインダーがエチルセルロースを含んでなり、前記受理体が支持体および支持体上に押出された色素受理層を含んでなる、印刷アセンブリー。

## 【請求項 26】

前記エチルセルロースが、エトキシル含量が50.5%以上の第1のエチルセルロースおよびエトキシル含量が50.5%未満の第2のエチルセルロースを含んでなる、請求項25に記載の印刷アセンブリー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

エチルセルロースのバインダーを有する色素供与体層(dye donor layer)を含む色素供与体要素(dye donor element)を利用する速い印刷速度での感熱印刷方法が開示される。

## 【背景技術】

## 【0002】

熱転写システムは、例えば、カラービデオカメラまたはデジタルカメラから電子的に生成された写真からプリントを得るために開発されてきた。電子写真は、カラーフィルターにより色分解される。色分解されたそれぞれの画像は、電気信号に変換できる。これらの信号を操作して、シアン、マゼンタおよびイエロー電気信号を生み出すことができる。これらの信号は、サーマルプリンタに送ることができる。プリントを得るために、例えば、ブラック、シアン、マゼンタまたはイエローの色素供与体層を、受理体要素(receiver element)の色素画像受理層(dye image receiving

10

20

30

40

50

layer)と対向して配置し印刷アセンブリー(print assembly)を形成でき、それをサーマルプリントヘッドとプラテンローラーの間に挿入できる。サーマルプリントヘッドを使用して、色素供与体シートの裏面から熱を印加することができる。ブラック、シアン、マゼンタまたはイエロー信号に応答してサーマルプリントヘッドを連続的に加熱することができる。この過程を必要に応じて繰り返し、全色および、望まれる場合ラミネートまたは保護層を印刷することができる。元の写真に対応するカラーのハードコピーが得られる。この過程のさらなる詳細および実施するための装置は、Brownsteinに付与された米国特許第4,621,271号に含まれている。

#### 【0003】

熱転写は、裏面から色素供与体層への供与体を通じた熱の伝達により起こる。色素供与体層中の色素が十分に加熱されると、それらは昇華または拡散し、受理体要素の隣接する色素受理層に移動する。受理体上の画像を形成する色素の密度は、移動した色素の量により影響されるが、それは同様に色素層中の色素の量、色素層が得る熱、供与体層上のある部分に熱が維持される時間の長さに影響される。

#### 【0004】

2.0ミリ秒/ライン以下と考えられる高い印刷速度では、プリントヘッドは熱の入/切サイクルを非常に迅速に経験する。この発生した熱は、非常に迅速に色素供与体支持体集合体(dye-donor support assemblage)を通して、供与体から受理体への色素の移動をもたらさなければならない。供与体中の各層は絶縁体として働くことができ、供与体の層を通る受理体への熱の移動を減速させる。熱の印加時間が短いので、熱移動効率の低下があると印刷中の供与体層の有効温度が下がり、移動した色素の密度の低下につながる。プリントヘッド電圧の上昇、色素供与体層中の色素密度の増加またはそれらの組み合わせにより、短いラインタイムに関連する低い印刷濃度を克服することが知られている。より高いプリントヘッド電圧を印加すると、サーマルプリントヘッドの寿命を短くすることがあり、より高い電力を必要とするので、そのどちらもコストを上昇させる。色素供与体層の色素密度を増加させるとコストを上昇させると同時に、色素供与体要素の貯蔵中など望まれない色素の移動の可能性を高める。

#### 【0005】

色素熱転写システムに使用される色素供与体要素および受理体要素の多くに他の問題が存在する。色素熱転写に利用される高温では、これらの要素に使用される多くのポリマーが軟化し互いに付着して、印刷後に互いに分離する際供与体と受理体要素の粘着および裂けが生じる。転写した色素を除く色素供与体層の領域は色素画像受理層に付着し、微細なスポットから受理体上の色素供与体層全体の付着にわたる印刷欠陥を引き起こす。高温を生じる高印刷電圧が高速印刷に利用される場合にこれは一層ひどくなる。高速印刷に付随する他の問題は、供与体/受理体アセンブリー(donor/receiver assembly)のより速い物理的運動が、印刷後に供与体要素と受理体要素が分離する際にそれらの間の剥離速度を高くし、供与体と受理体の粘着を一層ひどくする。

#### 【0006】

米国特許第5,256,622号は、色素供与体層中のバインダーとして数種の高粘度ポリマーの使用を記載している。米国特許第5,256,622号は、エチルセルロースエーテルと酢酪酸セルロース(CAP)の両方が、固有粘度(intrinsic viscosity)が少なくとも1.6である限り、色素供与体層バインダーとして同程度に適当であると教示している。例示されている印刷速度は、2ミリ秒/ライン以下である現在望まれている印刷速度よりもはるかに遅い。より遅い印刷速度(典型的には、4ミリ秒/ライン以上)では、エチルセルロースエーテルとCAPの両方が色素供与体層バインダーとして良好に機能する。

#### 【0007】

印刷エネルギーの関数として受理体上に形成される画像の濃度に影響する、画像の特性曲線の形状を制御する必要が当分野にある。これは、受理体組成物の変更または供与体を使用される化学成分の陳腐化により現存の供与体の処方を変える必要がある場合に重要で

10

20

30

40

50

あり、現存数の設置済みプリンタのために製造される現存の供与体の処方を変えざるを得なくする。業界内のサーマルプリンタの現存する設置済みベース (base) を較正する方法が常にあるわけではなく、供与体または受理体の組成の変化は、プリントの色または密度に許容できないほどのシフトを生じることがある。これらの曲線形状のシフトは、淡色領域で色のシフトが起こるとき最も顕著である。曲線の最も敏感な部分は、0.15 から 0.50 ステータス付近の低スケールの濃度であり、足部領域 (toe-region) と呼ばれる反射濃度である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

当分野では、印刷速度を高めるとともに、1) 色素転写効率の向上などにより、印刷濃度を維持または増加させ、2) プリントヘッドに供給する電力 (power) を維持または減少させ、3) 供与体受理体の粘着を低減またはなくし、4) 特性曲線形状を制御することが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

支持体および色素層を含んでなる供与体を得る工程であって、前記色素層がバインダーおよび色素パッチを含んでなり、前記バインダーがエチルセルロースを含んでなる工程；支持体および当該支持体上に色素受理層を有する受理体を得る工程；供与体の色素層を受理体の色素受理層に隣接して設置する工程；および供与体に像様に熱を印加して受理体に色素画像を形成する工程を含み、前記画像が2ミリ秒以下のライン速度で形成される印刷方法が開示される。

【発明の効果】

【0010】

色素供与体要素およびそれを使用する印刷方法が提供され、この印刷方法では、前記色素供与体要素が、印刷濃度を維持または増加させ、プリントヘッドへの電力を維持または低下させ、供与体受理体の粘着を低減またはなくし、特性曲線形状を制御しながら、高速印刷を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

エチルセルロースを含むバインダーを有する色素供与体要素、色素供与体要素および受理体要素を含む印刷アセンブリーおよび前記色素供与体要素を利用する印刷方法が提示される。

【0012】

本願で使用する場合に、「粘着」とは、色素供与体要素の受理体要素への付着を意味する。粘着は、色素供与体要素または受理体要素中の欠陥により検出可能である。例えば、粘着は色素供与体要素からの色素の除去を起こすことがあり、色素供与体要素上の透明なスポットとして表れ、受理体要素上の色素の過多として表れる。粘着は、色素供与体要素上の不均一または斑な外観を起こすこともある。「グロス粘着 (gross sticking)」とは、色素供与体要素の色素供与体層が支持体層から剥がされ、受理体要素に粘着する場合である。これは、色素供与体要素および受理体要素の全域において不均一でランダムなスポットとして表れることがある。「ミクロ粘着 (micro sticking)」は、色素供与体要素と受理体要素の小さい面積が互いに粘着する場合に望ましくない画像を生み出す。ミクロ粘着は、拡大鏡または顕微鏡により観察できる。

【0013】

本願で使用する場合に、「欠陥のない (defect-free)」または「欠陥のない画像」とは、本願で定義する供与体受理体の粘着のしるしが全くなく、画像中に色素脱落の領域が全くない印刷画像を意味する。前記色素脱落は、ピクセルバイピクセルで、受理体要素への色素の移動の欠如または受理体要素への色素の不十分な移動として定義される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

本願で使用する場合に、「粘着を有するステップ数」とは、供与体受理体粘着により上記で定義の欠陥を有する濃度ステップタブレットの印刷画像中のマス数を意味する。 $D_{max}$ から $D_{min}$ へ画像濃度が減少する長方形の画像領域を有する濃度ステップタブレット画像は、本願に記載の印刷アセンブリで印刷できる。本願で使用する場合に、「プリント」とは、色素供与体要素上の少なくとも1つの色素パッチを使用する受理体要素上への画像の形成を意味する。本願で使用する場合に、 $D_{max}$ は、指定された印刷条件下で印刷アセンブリを使用して得られる最高のステータスA反射濃度を意味し、 $D_{min}$ は、色素が受理体に全く移動しない場合に得られる濃度を意味する。

## 【 0 0 1 5 】

色素供与体要素は、色素供与体層を含んでよい。色素供与体層は、感熱印刷に好適な色素を含む、1または2以上の着色領域（パッチ）を含んでよい。本願で使用する場合に、「色素」は、1種または2種以上の染料、顔料、着色剤またはそれらの組み合わせでよく、任意に、当業者に公知のバインダーまたはキャリア中であってもよい。感熱印刷の間、1または2以上の着色領域の少なくとも一部分は像様または受理体要素に転写したパッチでよく、受理体要素に着色画像を形成する。色素供与体層は、色素の全くないラミネート領域（パッチ）を含んでよい。ラミネート領域は、1または2以上の着色領域の次に来てもよい。感熱印刷の間、ラミネート領域全体を受理体要素に転写してよい。色素供与体層は、1または2以上の着色領域および1または2以上複数のラミネート領域を含んでよい。例えば、色素供与体層は、受理体要素上に保護ラミネート層を持つフルカラー画像を形成するために、例えば、イエロー、マゼンタおよびシアンの3つのカラーパッチおよび透明なラミネートパッチを含んでよい。

## 【 0 0 1 6 】

熱により転写可能などのような色素も色素供与体要素の色素供与体層に使用できる。色素は、色相、耐光性および色素供与体層バインダーおよび色素画像受理層バインダーに対する色素の溶解度を考慮に入れて選択できる。好適な色素の例としては、ジアリールメタン色素；トリアリールメタン色素；チアゾール色素、例えば、5 - アリールイソチアゾールアゾ色素；メロシアニン色素などのメチン色素、例えば、アミノピラゾロンメロシアニン色素；インドアニリン色素、アセトフェノンアゾメチン色素、ピラゾロアゾメチン色素、イミダゾールアゾメチン色素、イミダゾアゾメチン色素、ピリドンアゾメチン色素およびトリシアノプロペンアゾメチン色素などのアゾメチン色素；キサンテン色素；オキサジン色素；ジシアノスチレン色素およびトリシアノスチレン色素などのシアノメチレン色素；チアジン色素；アジン色素；アクリジン色素；ベンゼンアゾ色素、ピリドンアゾ色素、チオフェンアゾ色素、イソチアゾールアゾ色素、ピロールアゾ色素、ピラールアゾ色素、イミダゾールアゾ色素、チアジアゾールアゾ色素、トリアゾールアゾ色素およびジスアゾ色素などのアゾ色素； - シアノアリーリデンピラゾロン色素およびアミノピラゾロンアリーリデン色素などのアリーリデン色素；スピロピラン色素；インドリノスピロピラン色素；フルオラン色素；ローダミンラクタム色素；2 - カルバモイル - 4 - [ N - ( p - 置換アミノアリール ) イミノ ] - 1 , 4 - ナフトキノンのナフトキノ色素；アントラキノ色素；およびキノフタロン色素が挙げられるが、これらに限定されない。本発明に

使用できる色素の具体例には、以下のものがある：

C . I . ( カラーインデックス ) D i s p e r s e   Y e l l o w   5 1 、 3 、 5 4 、 7 9 、 6 0 、 2 3 、 7 および 1 4 1 ；

C . I . D i s p e r s e   B l u e   2 4 、 5 6 、 1 4 、 3 0 1 、 3 3 4 、 1 6 5 、 1 9 、 7 2 、 8 7 、 2 8 7 、 1 5 4 、 2 6 および 3 5 4 ；

C . I . D i s p e r s e   R e d   1 3 5 、 1 4 6 、 5 9 、 1 、 7 3 、 6 0 および 1 6 7 ；

C . I . D i s p e r s e   O r a n g e   1 4 9 ；

C . I . D i s p e r s e   V i o l e t   4 、 1 3 、 2 6 、 3 6 、 5 6 および 3 1 ；

C . I . D i s p e r s e   Y e l l o w   5 6 、 1 4 、 1 6 、 2 9 、 2 0 1 および 2 3

1 ;

C . I . Solvent Blue 70、35、63、36、50、49、111、105、97および11 ;

C . I . Solvent Red 135、81、18、25、19、23、24、143、146および182 ;

C . I . Solvent Violet 13 ;

C . I . Solvent Black 3 ;

C . I . Solvent Yellow 93 ; および

C . I . Solvent Green 3。

## 【0017】

10

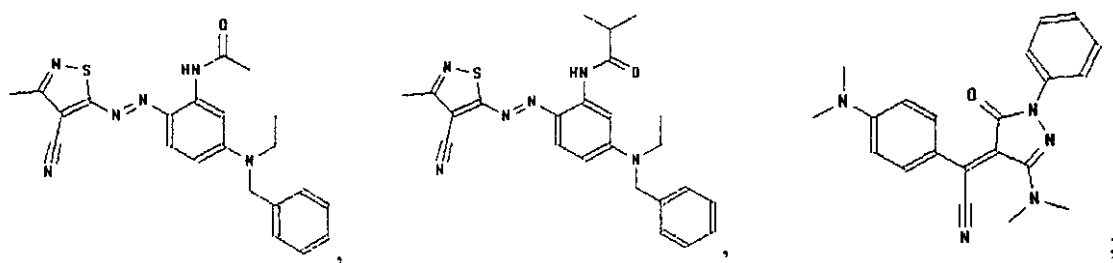
使用可能な昇華性または拡散性色素のさらなる例には、アントラキノン染料、例えば、Sumikalon Violet RS (登録商標) (住友化学 (株) 製)、Dianix Fast Violet 3R-FS (登録商標) (三菱化学 (株) 製) および Kayalon Polyol Brilliant Blue N-BGM (登録商標) および KST Black 146 (登録商標) (日本化薬 (株) 製) ; アゾ染料、例えば、Kayalon Polyol Brilliant Blue BM (登録商標)、Kayalon Polyol Dark Blue 2BM (登録商標) および KST Black KR (登録商標) (日本化薬 (株) 製)、Sumickaron Diazo Black 5G (登録商標) (住友化学 (株) 製) および Miktaazol Black 5GH (登録商標) (三井東圧化学 (株) 製) ; 直接染料、例えば、Direct Dark Green B (登録商標) (三菱化学 (株) 製) および Direct Brown M (登録商標) および Direct Fast Black D (登録商標) (日本化薬 (株) 製) ; 酸性染料、例えば、Kayanol Milling Cyanine 5R (登録商標) (日本化薬 (株) 製) ならびに ; 塩基性染料、例えば、Sumicacryl Blue 6G (登録商標) (住友化学 (株) 製) および Aizen Malachite Green (登録商標) (保土谷化学 (株) 製) ; 以下の構造のマゼンタ染料

20

## 【0018】

## 【化1】

30



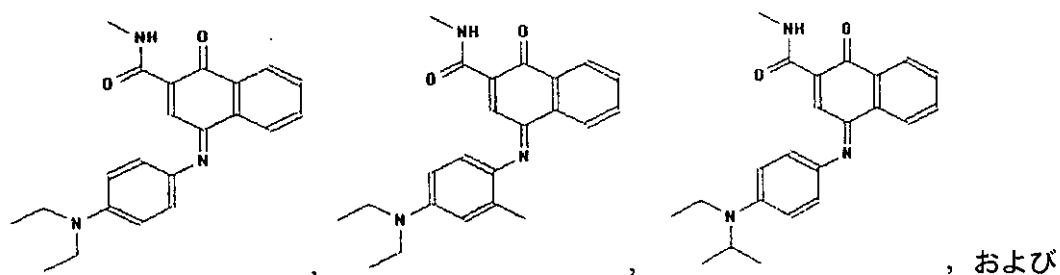
40

## 【0019】

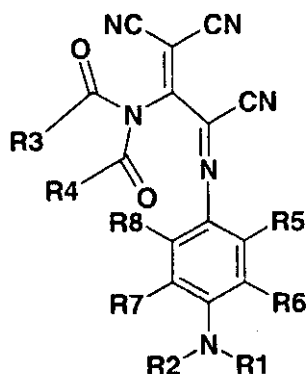
および以下の構造のシアン染料

## 【0020】

## 【化 2】



10



20

## 【0021】

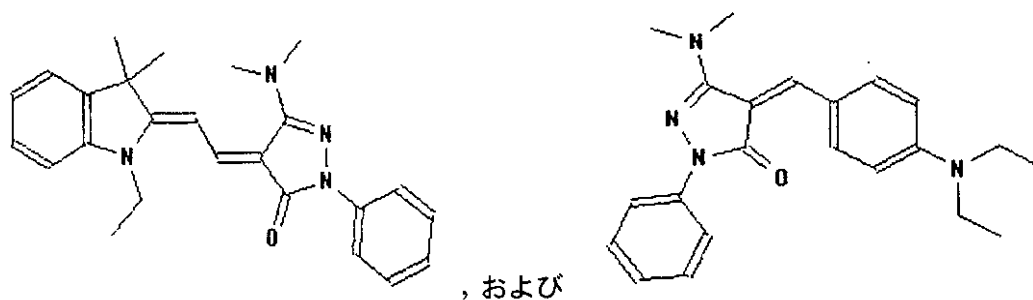
(上式において、R1およびR2は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基を表し、あるいはR1とR2は、複素環基を閉じるに必要な原子を共に表し、あるいはR1および/またはR2はR6および/またはR7と共に、ベンゼン環に縮合した複素環基を閉じるに必要な原子を表し；R3およびR4は、それぞれ独立に、アルキル基またはアルコキシ基を表し；R5、R6、R7およびR8は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボンアミド基、スルファミド基、ヒドロキシ、ハロゲン、 $\text{NH}\text{SO}_2\text{R}_9$ 、 $\text{NH}\text{COR}_9$ 、 $\text{OSO}_2\text{R}_9$ または $\text{OCOR}_9$ を表し、あるいは、R5およびR6および/またはR7およびR8と共に、ベンゼン環に縮合している1つまたは複数の複素環基を閉じるに必要な原子を表し、あるいは、R6および/またはR7がR1および/またはR2とともに、ベンゼン環に縮合している複素環を閉じるに必要な原子を表し；R9は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基および複素環基を表す)；および以下の構造のイエロー染料がある。

30

## 【0022】



## 【化 3】



10

## 【0023】

有用な色素のさらなる例は、米国特許第4,541,830号；同第5,026,677号；同第5,101,035号；同第5,142,089号；同第5,804,531号；および同第6,265,345号および米国特許出願公開番号US20030181331に見いだすことができる。好適なシアン染料には、Kayaset Blue 714 (Solvent Blue 63、日本化薬(株)製)、Phorone Brilliant Blue S-R (Disperse Blue 354、Sandoz K.K.製) および Waxoline AP-FW (Solvent Blue 36、ICI製) がある。好適なマゼンタ染料には、MS Red G (Disperse Red 60、三井東圧化学(株)製) および Macrolex Violet R (Disperse Violet 26、Bayer製) がある。好適なイエロー染料には、Phorone Brilliant Yellow S-6 GL (Disperse Yellow 231、Sandoz K.K.製) および Macrolex Yellow 6G (Disperse Yellow 201、Bayer製) がある。色素を、単独または組み合わせて使用し、単色色素供与体層または黒色色素供与体層を得ることができる。色素を、 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$  の被覆量で使用できる。種々の実施形態によれば、色素は疎水性でよい。

20

30

## 【0024】

各色素供与体層パッチでは、層中の全成分の総乾燥質量に対して、色素が20質量%～90質量%の量で存在し得る。効率向上のために多量の色素が望ましいが、色素が多量になると供与体/受理体粘着の発生が多くなることがある。色素供与体層の効率によっては、少量の色素を利用して、異なる色素供与体層と同じ効率を達成することができる。色素の百分率は、特定の供与体と受理体の組み合わせを考慮して選択するのが理想的である。供与体中の色素の量を変えると、例えば、シアン、マゼンタおよびイエローパッチなどの異なる色素パッチの間の効率を合わせる手助けになる。例えば、イエローおよび/またはマゼンタパッチ色素の量は、層中の全成分の総乾燥質量に対して、20質量%～75質量%、例えば30質量%～50質量%であることができる。シアンパッチ色素の量は、層中の全成分の総乾燥質量に対して、40質量%～90質量%、例えば55質量%～75質量%であることができる。

40

## 【0025】

色素供与体層を形成するため、1種または2種以上の色素を、エチルセルロースを含むポリマーバインダー中に分散させることができる。エチルセルロースは様々な商品名で販売されており、例えば Ethocel (商標) (ミシガン州、ミッドランド、Dow Chemical Company) および Aqualon (商標) (デラウェア州、ウィルミントン、Hercules Incorporated) があるが、これらに限定さ

50

れない。エチルセルロースポリマーは、エトキシル含量および溶液粘度に応じて、製造者により分けられている様々なグレードで市販されている。高速印刷に有用なエチルセルロースポリマーは、45～53%の、好ましくは48～52%のエトキシ含量を有し、25でトルエンとエタノールの80/20質量%の混合物中の5質量%溶液により測定した場合に、2～200センチポアズ、例えば10～150センチポアズの溶液粘度を有する。

#### 【0026】

種々のエチルセルロースグレードの混合物を使用することができる。例えば、混合物は、高エトキシル含量(50.5%エトキシル含量以上)のエチルセルロースと、低エトキシル含量(50.5%エトキシル含量未満)のエチルセルロースを含んでよい。異なるエトキシル含量のエチルセルロースの混合物を調整することにより、特性曲線の形状が調整できる。2種以上のエチルセルロースを混合してよい。バインダーの総量は、0.05 g/m<sup>2</sup>～5 g/m<sup>2</sup>の量でよい。高エトキシル含量エチルセルロース対低エトキシル含量エチルセルロースの比は、2:98～98:2でよく、例えば、5:95～95:5、15:85～85:15、25:75～75:25である。

10

#### 【0027】

バインダー中のエチルセルロースの総量は、40質量%を超えてよく、例えば、50%を超え、60%を超え、70%を超え、80%を超え、90%を超え、または95質量%を超える。例えば、エチルセルロースの総量が少なくとも85質量%であるように、例えば、90%、95%または98質量%を超えるように、バインダーが主にエチルセルロースを含んでよい。

20

#### 【0028】

色素供与体要素の色素供与体層は、支持体上に形成またはコーティングされていてよい。色素供与体層組成物は、塗布目的で溶媒に溶解することができる。色素供与体層は、限定はされないが、グラビアプロセス、スピンコーティング、溶媒コーティング、押出コーティングまたは当業者に公知の他の方法などの技術により支持体上に形成またはコーティングしてよい。

#### 【0029】

支持体は、感熱印刷の熱に耐えられるどのような材料で形成されていてよい。種々の実施形態によると、支持体は印刷中に寸法安定性がある。好適な材料には、ポリエステル、例えば、ポリ(エチレンテレフタレート)およびポリ(エチレンナフタレート)；ポリアミド；ポリカーボネート；グラシンペーパー；コンデンサー紙；セルロースエステル、例えば、セルロールアセテート；フッ素ポリマー、例えば、ポリ(ビニリデンフルオリド)およびポリ(テトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)；ポリエーテル、例えば、ポリオキシメチレン；ポリアセタール；ポリスチレン；ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびメチルペンタンポリマー；ポリイミド、例えば、ポリイミド-アミドおよびポリエーテル-イミドおよびこれらの組み合わせがある。支持体の厚さは、1 μm～30 μm、例えば、3 μm～7 μmでよい。

30

#### 【0030】

種々の実施形態によると、下塗り層(subbing layer)、例えば、接着または結合層、色素バリア層またはこれらの組み合わせを、支持体と色素供与体層の間にコーティングしてもよい。下塗り層は、1層でも、2層以上でもよい。接着または結合層は、色素供与体層を支持体に接着させる。好適な接着剤は当業者に公知であり、例えば、E.I. DuPont de Nemours and Companyから市販のTyzor TBT(登録商標)がある。色素バリア層は親水性ポリマーを含んでよい。色素バリア層は、染料転写密度の向上をもたらす。

40

#### 【0031】

プリントヘッドの色素供与体要素への粘着を低減または防止するために、色素供与体層はスリップ層(slip layer)を含むことができる。スリップ層は、色素供与体層とは反対の支持体の面にコーティングしてよい。スリップ層は、潤滑性物質、例えば、

50

界面活性剤、液体潤滑剤、固体潤滑剤またはこれらの混合物を、ポリマーバインダーと一緒に、ポリマーバインダーなしでも含んでよい。好適な潤滑性物質には、100未満で融解する油または半結晶性有機固体、例えば、ポリ(ビニルステアレート)、蜜蝋、過フッ化アルキルエステルポリエーテル、ポリ(カプロラクトン)、カーボワックス、ポリエチレンホモポリマーまたはポリ(エチレングリコール)がある。潤滑性物質は、シリコンまたはシロキサン含有ポリマーでもよい。好適なポリマーには、グラフトコポリマー、ブロックポリマー、コポリマーおよびポリマーブレンドまたは混合物がある。スリップ層に好適なポリマーバインダーには、ポリ(ビニルアルコール-コ-ビニルブチラール)、ポリ(ビニルアルコール-コ-ビニルアセタール)、ポリ(スチレン)、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースアセテートブチラート、セルロースアセテート、エチルセルロースおよび当業者に公知の他のバインダーがある。スリップ層に使用される潤滑性物質の量は、少なくとも部分的に潤滑性物質の種類に依存するが、 $0.001 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲でよいものの、より少量または多量の潤滑性物質を必要に応じて使用できる。ポリマーバインダーが使用される場合、潤滑性物質は、ポリマーバインダーの0.1~50質量%の範囲で、好ましくは0.5~40質量%の範囲で存在できる。

#### 【0032】

色素供与体要素は、印刷の間の色素供与体要素と受理体要素の間の粘着を低減または除去する粘着防止剤(stick preventive agent)を含んでよい。粘着防止剤は、色素供与体要素の層を通して色素供与体層へ拡散できるか、スリップ層から色素供与体層へ移動できる限り、色素供与体要素のどの層に存在してもよい。例えば、粘着防止剤は、色素供与体層の1または2以上のパッチ中でも、支持体中でも、接着層中でも、色素バリア層中でも、スリップ層中でも、これらの組み合わせの中でも存在できる。種々の実施形態によると、粘着防止剤は、スリップ層にでも、色素供与体層にでも、その両方にあってもよい。種々の実施形態によると、粘着防止剤は色素供与体層にあってもよい。粘着防止剤は、色素供与体層の1または2以上の着色パッチまたはその組み合わせにあってもよい。2つ以上の色素パッチが色素供与体層に存在する場合、粘着防止剤は、印刷すべき色素供与体層の最後のパッチ、典型的にはシアン層に存在してよい。しかし、色素パッチはどのような順序でもよい。例えば、シアン、マゼンタおよびイエローの繰り返しパッチが、そのそれぞれの順序で色素供与体要素に使用される場合、それぞれのシリーズ中で最後に印刷されるパッチとしてのイエローパッチが粘着防止剤を含んでよい。粘着防止剤はシリコンまたはシロキサン含有ポリマーでもよい。好適なポリマーには、グラフトコポリマー、ブロックポリマー、コポリマーおよびポリマーブレンドまたは混合物がある。好適な粘着防止剤は、例えば、本発明の譲受人に譲渡されたDavid G. Fosterらの米国特許出願番号10/667,065およびTeh-Ming Kungらの10/729,567に記載されている。

#### 【0033】

任意に、当業者に公知の剥離剤を、色素供与体要素、例えば、色素供与体層、スリップ層またはその両方に加えてよい。好適な剥離剤には、例えば、米国特許第4,740,496号および同第5,763,358号に記載のものがある。

#### 【0034】

種々の実施形態によると、色素供与体層は可塑剤を含まないことが可能である。色素供与体層に可塑剤を含むと、色素供与体効率を高めることができる。色素供与体層は、米国特許第5,830,824号および同第5,750,465号ならびに前記特許に開示されている参考文献に記載のものなど、当分野に公知の可塑剤を含んでよい。好適な可塑剤は、25未満のガラス転移温度( $T_g$ )、25未満の融点( $T_m$ )またはその両方を有する化合物として定義できる。本発明に有用な可塑剤には、低分子量可塑剤およびオリゴマー可塑剤またはポリマー可塑剤などの高分子量可塑剤がある。好適な可塑剤の例には、脂肪族ポリエステル、エポキシ化油、塩素化炭化水素、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)およびポリ(ビニルエチルエーテル)(PVEE)がある。可塑剤の分子量は、印刷の間の色素受理層への可塑剤の移動を最小限にするため450以

10

20

30

40

50

上でよい。色素受理層へ可塑剤が移動すると、画像維持および安定性の問題を起こすことがある。可塑剤は、バインダーの質量の1～50%、例えば5%～35%の量で存在してよい。

#### 【0035】

可塑剤として好適な脂肪族ポリエステルは、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸から誘導できる。好適な脂肪族ポリエステルは、1つまたは2つ以上の官能性末端基、例えば、カルボキシル、ヒドロキシルまたはアルコキシル基を有することができ、各アルコキシル基の炭素原子数は1～18であることができる。好適な脂肪族ポリエステルの例としては、Drapex 429などのDrapex可塑剤（アメリカ合衆国、コネチカット州、ミドルベリー、Crompton/Witco Corporation）、Admex 429などのAdmex可塑剤（アメリカ合衆国、イリノイ州、ローズモント、Velsicol Chemical Corporation）ならびに全てアメリカ合衆国、イリノイ州、シカゴのCP Hall CompanyのParaplex G25、Plasthall HA7A、Plasthall P650、Plasthall P-7092が挙げられる。

10

#### 【0036】

可塑剤として好適なエポキシ化油としては、部分的または完全にエポキシ化された天然油または部分的または完全にエポキシ化された天然誘導体、例えばParaplex G-60、Paraplex G-62およびPlasthall ESOとして販売されているエポキシ化大豆油；Plasthall ELOとして販売されているエポキシ化亜麻仁油；またはPlasthall S-73として販売されているエポキシ化オクチルタレートが挙げられる。これらは全てC.P. Hall Companyから市販されている。

20

#### 【0037】

可塑剤としての使用に好適な塩素化炭化水素としては、メチレン、メチル、メタンまたはアルケン基からなる長鎖炭化水素またはパラフィンが挙げられ、これらのどれも塩素置換基を有してよい。長鎖炭化水素の長さは、炭素原子数8～30、例えば炭素原子数12～24でよい。鎖は分岐していてもよい。パラフィン中の塩素の量は、25～75質量%、例えば40～70質量%であることができる。塩素化パラフィンの混合物を利用してもよい。ある実施形態によると、塩素化パラフィンは式 $C_xH_yCl_z$ （式中、 $x$ は11～24、 $y$ は14～43、 $z$ は3～10である）で表される。好適な塩素化炭化水素の例としては、アメリカ合衆国、テキサス州、ダラスのOccidental Chemical Corp.により販売されているChlorowaxリキッドならびにChlorowax 40およびParoil 170HVなどのアメリカ合衆国、オハイオ州、ドーバー、Dover Chemical Corp.から販売されているParoilパラフィンが挙げられる。

30

#### 【0038】

可塑剤としての使用に好適なポリ（エチレングリコール）およびポリ（プロピレングリコール）は非置換末端基（OH）を有してもよいが、アルコキシル基または脂肪酸などの1つまたは複数の置換基により置換されていてもよく、各アルコキシル基または脂肪酸の炭素原子数は1～18である。好適なポリ（エチレングリコール）およびポリ（プロピレングリコール）の例としては、C.P. Hall Co.から市販のTegMer 809ポリ（エチレングリコール）およびアメリカ合衆国、ニューヨーク州、オンタリオのScientific Polymer Productsから市販のPPG#483ポリ（プロピレングリコール）がある。

40

#### 【0039】

色素供与体層はビーズを含んでもよい。ビーズの粒径は、0.5～20ミクロン、好ましくは2.0～15ミクロンであることができる。ビーズは、巻かれた色素供与体ロールの圧縮力下でスパーサービーズとして作用し、色素供与体ロールの原料保管（raw stock keeping）を向上させるが、これは、促進老化条件下でのセンシトメ

50

リーの変化により測定されるとおり色素供与体層からスリッピング層へ移動する物質の低減あるいはラミネート層中または色素供与体要素の裏面、例えばスリッピング層から色素供与体層への望まれない色素の出現の低減による。ビーズを使用すると、斑の低減および画像品質の向上につながる。ビーズは、意図する目的に有効などのような量でも使用できる。一般的に、 $0.003 \sim 0.20 \text{ g/m}^2$ の被覆量で良好な結果が得られた。色素供与体層に好適なビーズはスリップ層にも使用できる。

#### 【0040】

色素供与体層中のビーズは架橋したエラストマービーズでよい。ビーズのガラス転移点 (Tg) は、45 未満、例えば 10 未満であることができる。エラストマービーズは、アクリルポリマーまたはコポリマー、例えば、ブチル - 、エチル - 、プロピル - 、ヘキシル - 、2 - エチルヘキシル - 、2 - クロロエチル - 、4 - クロロブチル - 、2 - エトキシエチル - アクリレートまたはメタクリレート；アクリル酸；メタクリル酸；ヒドロキシエチルアクリレート；スチレンコポリマー、例えば、スチレン - ブタジエン、スチレン - アクリロニトリル - ブタジエン、スチレン - イソプレンまたは水素化スチレン - ブタジエン；またはこれらの混合物から調製することができる。エラストマービーズは、エラストマーコポリマーの一部でもよい種々の架橋剤により架橋でき、ジビニルベンゼン；エチレングリコールジアクリレート；1, 4 - シクロヘキシレン - ビス (オキシエチル) ジメタクリレート；1, 4 - シクロヘキシレン - ビス (オキシプロピル) ジアクリレート；1, 4 - シクロヘキシレン - ビス (オキシプロピル) ジメタクリレート；およびエチレングリコールジメタクリレートがあるが、これらに限定されない。エラストマービーズは、1 ~ 40 質量%の、例えば、5 ~ 40 質量%の架橋剤を有することができる。

10

20

#### 【0041】

色素供与体層中のビーズは硬質ポリマービーズであることができる。好適なビーズとしては、ジビニルベンゼンビーズ、少なくとも 20 質量%のジビニルベンゼンで架橋したポリスチレンのビーズおよび少なくとも 20 質量%のジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4 - シクロヘキシレン - ビス (オキシエチル) ジメタクリレート、1, 4 - シクロヘキシレン - ビス (オキシプロピル) ジメタクリレートまたは当業者に公知の他の架橋モノマーで架橋したポリ (メチルメタクリレート) のビーズが挙げられる。

30

#### 【0042】

色素供与体要素は、1 または 2 以上のパッチまたはラミネートのシートでも、連続ロールまたはリボンでもよい。連続ロールまたはリボンは、単色の 1 パッチまたはラミネートを含んでもよいが、異なるパッチ、例えば、シアン、マゼンタ、イエローまたはブラックの 1 または 2 以上の色素パッチ、1 または 2 以上のラミネートパッチまたはこれらの組み合わせなどの交互の領域を有してもよい。

#### 【0043】

本明細書に記載の色素供与体要素とともに使用するのに好適な受理体要素は、当業者に公知のどのような受理体要素でもよい。例えば、受理体要素は、その上に色素画像受理層を有する支持体を含んでよい。支持体は透明なフィルムでよい。透明な支持体としては、セルロース誘導体、例えば、セルロースエステル、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酪酸セルロース；ポリエステル、例えば、ポリ (エチレンテレフタレート)、ポリ (エチレンナフタレート)、ポリ (1, 4 - シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリ (ブチレンテレフタレート) およびこれらのコポリマー；ポリイミド；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリスチレン；ポリ (ビニルアルコール - co - ビニルアセタール)；ポリオレフィン、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン；ポリスルホン；ポリアクリレート；ポリエーテルイミド；およびこれらの混合物が挙げられる。不透明な支持体としては、普通紙、コート紙、合成紙、写真紙支持体、溶融押出コート紙、ラミネート紙、例えば二軸延伸支持体ラミネートなどが挙げられる。受理体としての使用に好適な二軸延伸支持体ラミネートとしては、米国特許第 5, 853, 965 号；同第 5, 866, 282 号；同第 5, 874, 205 号；同第 5, 888, 6

40

50

43号；同第5, 888, 681号；同第5, 888, 683号および同第5, 888, 714号に記載のものが挙げられる。二軸延伸支持体は、紙の基材および紙の基材の片面または両面に積層された二軸延伸ポリオレフィンシート、例えばポリプロピレンを含んでよい。支持体は、反射紙、例えば、パリタコート紙、白色ポリエステル（白色顔料が混合してあるポリエステル）、アイボリーペーパー、コンデンサーペーパーまたは合成紙、例えば、デラウェア州、ウィルミントン、E. I. Du Pont de Nemours and CompanyのDu Pont Tyvek（登録商標）でよい。支持体はどのような所望の厚さでも使用でき、例えば、 $10\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ である。色素画像受理層用の代表的な支持体は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第5, 244, 861号および同第5, 928, 990号ならびに欧州特許EP-A-0671281に開示されている。当業者に公知の他の好適な支持体も使用できる。種々の実施形態によると、支持体は、基材層および1または2以上の追加層を含んでなる複合体またはラミネート構造でもよい。基材層は、2種以上の材料、例えば、ミクロボイド層、非ボイド層、合成紙、天然紙およびポリマーのうちの1または2つ以上の組み合わせを含んでよい。

10

#### 【0044】

受理体要素の色素画像受理層は、例えば、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリビニルクロライド、ポリ（スチレン-co-アクリロニトリル）、ポリ（カプロラクトン）、ポリビニルアセタール、例えば、ポリ（ビニルブチラール）およびポリビニルヘプタール、ポリ（ビニルクロライド-co-ビニルアセテート）、ポリ（エチレン-co-ビニルアセテート）、米国特許第6, 362, 131号に記載のものを含むメタクリレートまたはこれらの組み合わせでよい。色素画像受理層は、色素供与体要素の色素供与体層から色素を受理する目的に有効などのような量で、受理体要素支持体にコーティングしてもよい。例えば、色素画像受理層は、 $1\text{g}/\text{m}^2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ の量でコーティングしてよい。

20

#### 【0045】

追加ポリマー層は、支持体と色素画像受理層の間に存在してよい。追加層は、着色、接着、静電防止性を与え、色素バリアとして作用し、色素媒染層として作用し、またはこれらの組み合わせである。例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのポリオレフィンが存在してよい。二酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料をポリマー層に加えて、反射性を与えることができる。色素画像受理層への接着を向上させるために、任意に下塗り層をポリマー層上に使用できる。これは接着層または結合層と呼ばれる。代表的な下塗り層は、米国特許第4, 748, 150号、同第4, 965, 238号、同第4, 965, 239号および同第4, 965, 241号に開示されている。当業者に公知である帯電防止層も受理体要素に使用できる。受理体要素は裏塗り層（backing layer）を含んでよい。裏塗り層の好適な例には、米国特許第5, 011, 814号および同第5, 096, 875号に開示されているものがある。

30

#### 【0046】

色素画像受理層またはその上の上塗り層は、当分野において慣例であるとおり、剥離剤、例えばシリコンまたはフッ素系化合物を含んでよい。種々の代表的な剥離剤が、米国特許第4, 820, 687号および同第4, 695, 286号に開示されている。

40

#### 【0047】

受理体要素は、供与体要素に関して記載したとおり、粘着防止剤を含んでよい。種々の実施形態によると、受理体要素および色素供与体要素は同じ粘着防止剤を含んでよい。

#### 【0048】

色素画像受理層は、限定はされないが、印刷、溶液コーティング、浸漬コーティングおよび押出コーティングなどの当業者に公知のどのような方法によっても支持体上に形成してよい。色素画像受理層が押し出される場合、そのプロセスは、（a）熱可塑性物質を含んでなる溶融物を形成する工程；（b）前記溶融物を、単層フィルムまたは複合（多層またはラミネート）フィルムの層として押出または共押出する工程；および（c）押し出されたフィルムを、受理体要素用の支持体に施す工程を含む。

50

## 【 0 0 4 9 】

色素供与体要素の色素供与体層が受理体要素の色素画像受理層と隣接するように色素供与体要素と受理体要素が重なった関係に配置されている場合、色素供与体要素と受理体要素は印刷アセンブリーを形成できる。画像は、印刷アセンブリーをプリントヘッドに通すことにより形成できるが、プリントヘッドは、受理体要素とは反対の色素供与体要素の面に位置する。プリントヘッドは、色素供与体要素に像様またはパッチ様に熱を印加し、色素供与体層中の染料またはラミネートを受理体要素の色素画像受理層に移動させる。

## 【 0 0 5 0 】

印刷アセンブリーとともに使用可能なサーマルプリントヘッドは市販されており、当業者に公知である。代表的なサーマルプリントヘッドには、富士通サーマルヘッド ( F T P - 0 4 0 M C S O O 1 )、T D Kサーマルヘッド F 4 1 5 H H 7 - 1 0 8 9、ロームサーマルヘッド K E 2 0 0 8 - F 3 および S h i n k o ヘッド ( T H 3 0 0 U 1 6 2 P - 0 0 1 ) および東芝ヘッド ( T P H 1 6 2 R 1 および T P H 2 0 7 R 1 A ) があるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 5 1 】

本願に記載のエチルセルロースバインダーを含む色素供与体要素を使用すると、印刷アセンブリーの高速印刷が可能であるが、高速印刷とは 2 . 0 ミリ秒 / ライン以下のライン速度、例えば、1 . 5 ミリ秒 / ライン以下、1 . 2 ミリ秒 / ライン以下、1 . 0 ミリ秒 / ライン以下または 0 . 5 ミリ秒 / ライン以下のライン速度での印刷を意味する。バインダーとしてエチルセルロースを使用すると、得られる印刷濃度が 2 . 0 以上で、欠陥がない画像を作り出すことが可能である。

## 【 0 0 5 2 】

本願に記載および例示するとおり、全てのセルロースポリマーが速い印刷速度で同等に機能するわけでないが、それは、それらが高画像濃度を達成するに十分な量の色素を供与体から受理体要素に移さないからである。供与体から受理体への色素移動効率は、エチルセルロースが色素供与体層バインダーである場合はるかに向上する。エチルセルロースをバインダーとして使用すると、印刷濃度を維持または増加させ、プリントヘッドへの電力を維持または低下させ、供与体受理体の粘着を低減または除去し、特性曲線形状を制御しながら、高速印刷が可能である。本願に実施例を与えて本発明をさらに説明する。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 3 】

実施例で使用した物質には以下のものがある：

表 1 に示すポリマーは以下の供給元から得た。E C - 4 6 1 は、アメリカ合衆国、ニューヨーク州、オンタリオにある S c i e n t i f i c P o l y m e r P r o d u c t s から購入したエトキシル含量が 4 9 % であるエチルセルロースである。E t h o c e l 4 5 および E t h o c e l 1 0 0 は、ミシガン州、ミッドランド、D o w C h e m i c a l C o m p a n y から得たエトキシル含量が 4 8 . 0 - 4 9 . 5 % の標準工業グレードのエチルセルロースである。H e r c u l e s A q u a l o n エチルセルロースポリマーは全てデラウェア州、ウィルミントン、H e r c u l e s C h e m i c a l から得て、以下のエトキシル含量を有していた：

A q u a l o n K 5 0 - 4 5 . 0 - 4 7 . 2 % エトキシル含量

A q u a l o n N 5 0 および A q u a l o n N 2 2 - 4 8 . 0 - 4 9 . 5 % エトキシル含量

A q u a l o n T 5 0 - 4 9 . 6 - 5 1 . 5 % エトキシル含量および

A q u a l o n X 2 2 - 5 0 . 5 - 5 2 . 5 % エトキシル含量。

## 【 0 0 5 4 】

以下のセルロースエステルポリマーは、テネシー州、キングスポート、E a s t m a n C h e m i c a l C o m p a n y から得た：2 . 5 % アセチル、4 6 . 0 % プロピオンルおよび 1 . 8 % ヒドロキシルを有する C A P - 4 8 2 - 2 0 セルロースアセテートプロピオネート；4 % アセチル、5 1 % ブチリルおよび 1 . 0 % ヒドロキシルを有する C A

B - 500 - 5 セルロースアセートブチラート；および 13.5% アセチル、37% ブチリルおよび 1.8% ヒドロキシルを有する CAB - 381 - 20 セルロースアセートブチラート。Butvar B76 は、ミズーリ州、セントルイス、Solutia Incorporated により製造されるポリビニルブチラールであり、88% ブチラール、1% アセチルおよび 11% ヒドロキシルを有する。

#### 【0055】

表 5 に示す可塑剤は以下の供給元から得た。Chlorowax 40、塩素 39 質量% の長鎖塩素化パラフィン ( $T_g$  - 50) は、Occidental Chemical Corp. から得た；Paroil 170LV、塩素 67 質量% の長鎖塩素化パラフィン ( $T_g$  - 4) は、ICC Industries Inc. の子会社である Dover Chemical Corp. から得た；Drapex 429 ポリマーポリエステルアジペート可塑剤 ( $T_g$  - 52、 $M_w$  3500) は Witco - Crompton から得たが、現在は Velsicol Chemical Corporation から Admex 429 の商標で販売されている；Paraplex G25 ポリエステルセバケート ( $T_m$  - 20、 $M_w$  8000)、Paraplex G62 エポキシ化大豆油 ( $T_m$  - 15、 $M_w$  1000)、Plasthall HA7A ( $T_m$  - 10、 $M_w$  3000) および Plasthall P650 ( $T_m$  - 10、 $M_w$  1500) ポリエステルアジペート、Plasthall P-7092 ( $T_m$  - 20、 $M_w$  5000) ポリエステルグルタレートおよび TegMer 809 ポリエチレングリコール 400 ジ - 2 - エチルヘキソエート ( $T_m$  - 48、 $M_w$  652) はすべて CP Hall Company から得た；PVEE 154 ポリ (ビニルエチルエーテル) ( $T_g$  - 60、 $M_w$  3800、カタログ番号 154) および PPG - 483 ポリ (プロピレングリコール) ( $T_g$  - 69、 $M_w$  4000、カタログ番号 483) は、ニューヨーク州、オンタリオ、Scientific Polymer Products から得た。他の物質は各実施例に示す。

#### 【0056】

実施例 1：シアン色素供与体要素

#### 色素供与体要素 I - 1

以下の層を、記載された順に、4.5 ミクロンポリ (エチレンテレフタレート) 支持体の第 1 面にコーティングして色素供与体要素を調製した。

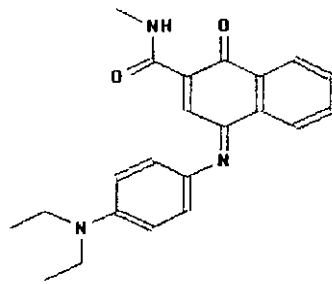
(1) n - プロピルアセートおよび n - ブチルアルコール溶媒混合物からチタンアルコキシド (E. I. DuPont de Nemours and Company の Tyzor TBT (登録商標)) ( $0.16 \text{ g/m}^2$ ) の下塗り層および

(2) 75 質量% のトルエン、20 質量% のメタノールおよび 5 質量% のシクロペンタノンの溶媒混合物からコーティングされた、以下の量の以下に示すシアン色素： $0.093 \text{ g/m}^2$  のシアン色素 # 1、 $0.084 \text{ g/m}^2$  のシアン色素 # 2、 $0.21 \text{ g/m}^2$  のシアン色素 # 3； $0.22 \text{ g/m}^2$  のエチルセルロース (EC - 461、Scientific Polymer Products, Inc.) バインダー；および  $0.0084 \text{ g/m}^2$  のジビニルベンゼンビーズを含む色素供与体層。

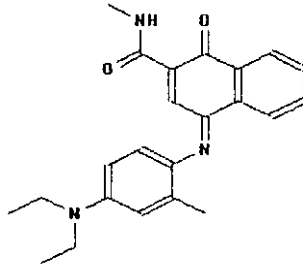
#### 【0057】



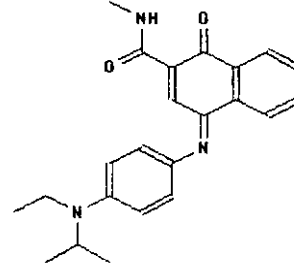
## 【化 4】



シアン色素#1



シアン色素#2



シアン色素#3

10

## 【0058】

支持体の第2面に、以下の層を記載の順にコーティングして、スリッピング層を調製した：

- (1) n - プロピルアセテートおよび n - ブチルアルコール溶媒混合物からチタンアルコキシド (Tyzor TBT (登録商標)) ( $0.16 \text{ g/m}^2$ ) の下塗り層および
- (2) 75 質量% のトルエン、20 質量% のメタノールおよび 5 質量% のシクロペンタノンの溶媒混合物からコーティングされた、エテンポリマー Polywax 400 (登録商標) ( $0.02 \text{ g/m}^2$ )、ポリ - オレフィン Vybar 103 (登録商標) ( $0.02 \text{ g/m}^2$ ) およびマレイン酸無水物コポリマー Ceremer 1608 ( $0.02 \text{ g/m}^2$ )、ここまで全てテキサス州、シュガーランド、Baker - Petroleum Polymers 製であり、ならびにポリ (ビニルアセタール) バインダー ( $0.41 \text{ g/m}^2$ ) (Sekisui KS - 1) を含むスリッピング層。

20

## 【0059】

受理体 R - 1 ~ R - 3

全体の厚さが約  $220 \mu\text{m}$  で感熱色素受理体層の厚さが約  $3 \mu\text{m}$  である、以下に示す組成を有する受理体 R - 1 および R - 2 を調製した。R - 1 は、調製された紙支持体上に下塗り層および色素受理層を溶媒コーティングして調製した。R - 2 は、調製された紙支持体上に、結合層および色素受理層を溶融押出して調製した。

30

## 【0060】

【表 1】

R-1

4～8 $\mu\text{m}$ ジビニルベンゼンビーズおよび溶媒コーティングされた架橋ポリオール色素受理層
下塗り層
マイクロボイド複合材料フィルムOPPalyte 350 K18 (ExxonMobil)
着色ポリエチレン
セルロース紙
ポリエチレン
ポリプロピレンフィルム

10

【0061】

【表 2】

R-2

共押出ポリエステル-ポリカーボネート-シリコン色素受理層
Pelestat 300 (三洋化成工業) 結合層
マイクロボイド複合フィルムOPPalyte 350 K18 (ExxonMobil)
着色ポリエチレン
セルロース紙
ポリエチレン
ポリプロピレンフィルム

20

30

【0062】

受理体 R-3 は、三菱 CP-9000DW A6 デジタルカラーフォトプリンタで使用するために販売されている、市販の三菱 CK9046 受理体であった。

【0063】

色素供与体要素 I-2 から I-8 および比較要素 C-1 から C-4

色素供与体要素 I-2 から I-8 および色素供与体比較要素 C-1 から C-4 は、色素供与体要素 I-1 と同様に調製したが、色素供与体層中のエチルセルロース (EC-461) を表 1 に列記するポリマーに替えた。

【0064】

手順

光学濃度 (OD) が、 $D_{\min}$  ( $OD < 0.2$ ) から  $D_{\max}$  ( $OD > 2.0$ ) の範囲の 11 ステップパッチ画像を印刷し、色素受理体センシトメトリーおよび粘着性能評価を行った。0.52 ミリ秒/ラインおよび抵抗ヘッド電圧 (resistive head voltage) 25.4 V を利用して印刷したとき、印刷エネルギー 0 ジュール/ $\text{cm}^2$  から印刷エネルギー 0.653 ジュール/ $\text{cm}^2$  への等しいエネルギー増分に等価である。0.52 ミリ秒/ラインおよび抵抗ヘッド電圧 32 V を利用して印刷したとき、印刷エネルギー 0 ジュール/ $\text{cm}^2$  から印刷エネルギー 1.037 ジュール/ $\text{cm}^2$  への等しいエネルギー増分に等価である。印刷は、以下に記載のとおり手作業で行った。

40

【0065】

50

色素供与体要素の色素面を、同じ幅の受理体要素 R - 1 の色素画像受理層に接触させて配置し、印刷アセンブリーを形成した。印刷アセンブリーを、ステッパモーター駆動引取装置に固定した。画像化電子機器を作動し、引取装置が印刷アセンブリーを約 163 mm / 秒の速度でプリントヘッドとローラーの間を引くようにした。印刷ライン時間は 0.52 ミリ秒 / ラインであった。抵抗プリントヘッド (resistive print head) に供給した電圧は、あるプリントに対して一定であった。2 種のプリントを、それぞれ最大印刷エネルギー 0.653 および 1.037 ジュール / cm<sup>2</sup> に対応する 25.4 ボルトおよび 32 ボルトで作成した。プリントヘッドを損傷せずに印加できる最大プリントヘッド電圧は 32 V であった。各印刷の後、色素供与体要素と受理体要素を手作業で分離し、受理体上の 11 ステップパッチ画像の印刷された各ステップのステータス A 赤反射濃度を、X - Rite 透過 / 反射濃度計 (X - Rite Incorporated、820 型) を利用して測定した。各色素供与体要素を受理体 R - 1 に印刷した際に得た 2 つの異なる印刷エネルギー 0.653 および 1.037 ジュール / cm<sup>2</sup> での赤濃度 (red density) の値を表 1 に報告する。

【0066】

【表 3】

表 1 赤濃度

要素	ポリマー	0.653 J / cm <sup>2</sup> での濃度	1.037 J / cm <sup>2</sup> での濃度
I - 1	EC - 461	1.11	2.17
I - 2	Ethocel 100	1.03	2.10
I - 3	Ethocel 45	1.04	2.12
I - 4	Aqualon K50	0.92	2.06
I - 5	Aqualon N50	1.0	2.13
I - 6	Aqualon N22	0.97	2.13
I - 7	Aqualon T50	0.99	2.18
I - 8	Aqualon X22	1.14	2.11
C - 1	CAP 482-20	0.82	1.94
C - 2	酢酪酸セルロース (CAB381-20)	0.88	1.96
C - 3	酢酪酸セルロース (CAB500-5)	1.01	1.99
C - 4	ポリビニルブチラル (Butvar B76)	0.90	1.89

【0067】

上記の結果は、シアン色素供与体層中のバインダーとしてエチルセルロースが使用される場合、色素供与体層中のバインダーとして他のポリマーが使用される場合に得られるよりも、特に高い印刷エネルギーにおいて、同じ入力エネルギーでより高い光学印刷濃度が得られることを示している。例外は C - 3 であり、低エネルギーで本発明の実施例のいくつかと同じように良好に作用したが、より速い印刷時間で高い印刷濃度を得るために必要な高エネルギーで本発明の実施例ほど高い濃度をうみださなかった。I 1 から I 8 で得られた向上した濃度は、高速で印刷する際重要な利点となることがある。

【0068】

実施例 2 : マゼンタ色素供与体要素

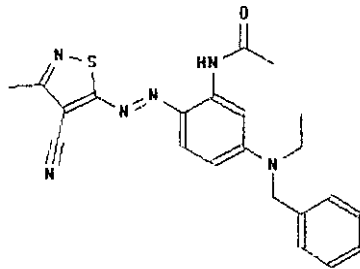
色素供与体要素 1 - 9

色素供与体要素を色素供与体要素 I - 1 と同様に調製した。ただし、色素供与体層が以下に示すマゼンタ色素を含んでいた点が異なっていた：75質量%のトルエン、20質量%のメタノールおよび5質量%のシクロペンタノンの溶媒混合物からコーティングされた、 $0.0700 \text{ g/m}^2$ のマゼンタ色素#1、 $0.0642 \text{ g/m}^2$ のマゼンタ色素#2および $0.1462 \text{ g/m}^2$ のマゼンタ色素#3、 $0.2967 \text{ g/m}^2$ のエチルセルロース (Ethocel 45、Dow Chemical Company) バインダー、 $0.0054 \text{ g/m}^2$ の2ミクロンジビニルベンゼンビーズ。

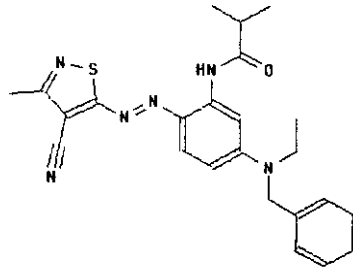
【0069】

【化5】

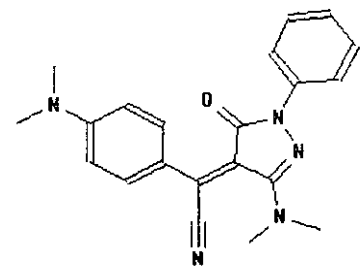
10



マゼンタ色素#1



マゼンタ色素#2



マゼンタ色素#3

20

【0070】

色素供与体要素 I - 10 ~ I - 13 および比較要素 C - 5

色素供与体要素 I - 10 から I - 13 および比較要素 C - 5 を色素供与体要素 I - 9 と同様に調製した。ただし、色素供与体層中のエチルセルロース (Ethocel 45) を表 2 に列記したポリマーに替えた。

【0071】

手順

30

色素供与体要素 I - 9 から I - 13 および対照要素 C - 5 を、色素供与体要素 I - 1 と同様に受理体 R - 1 に印刷した。印刷濃度を色素供与体要素 1 と同様に測定した。ただし、11ステップパッチ画像の印刷された各ステップのステータス A 緑反射濃度を、X-Rite 透過 / 反射濃度計 (X-Rite Incorporated、820 型) を利用して測定した。各色素供与体要素を受理体 R - 1 に印刷した際に得た 2 つの異なる印刷エネルギー  $0.653$  および  $1.037 \text{ J/cm}^2$  での緑濃度 (green density) の値を表 2 に報告する。

【0072】

【表 4】

表 2 緑濃度

要素	染料供与体層中に 使用したポリマー	0.653 J/cm <sup>2</sup> での濃度	1.037 J/cm <sup>2</sup> での濃度
I-9	Ethocel 45	0.98	2.37
I-10	Aqualon K50	0.95	2.25
I-11	Aqualon N22	1.02	2.36
I-12	Aqualon T50	1.04	2.42
I-13	Aqualon X22	1.12	2.40
C-5	CAP 482-20	0.77	2.07

10

## 【0073】

上記の結果は、マゼンタ色素供与体層中のバインダーとしてエチルセルロースが使用される場合、色素供与体層中のバインダーとしてCAP 482-20など他のポリマーが使用される場合に得られるよりも、同じ入力エネルギーでより高い光学印刷濃度が得られることを示している。この利点は、高速で印刷する際重要である。

20

## 【0074】

実施例3：色素供与体バインダー性能の速度比較

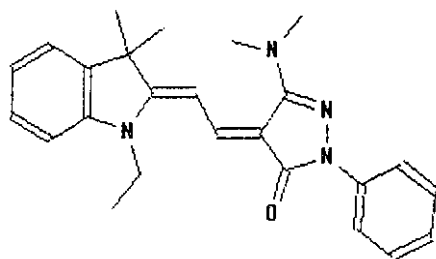
## 色素供与体要素I-14

色素供与体要素を色素供与体要素I-1と同様に調製した。ただし、色素供与体層が以下に示すイエロー色素を含んでいた点が異なっていた：75質量%のトルエン、20質量%のメタノールおよび5質量%のシクロペンタノンの溶媒混合物からコーティングされた、0.0785 g/m<sup>2</sup>のイエロー色素#1、0.0978 g/m<sup>2</sup>のイエロー色素#2、0.2283 g/m<sup>2</sup>のエチルセルロース(Ethocel 45)バインダー、0.0037 g/m<sup>2</sup>の2ミクロンジビニルベンゼンビーズ。

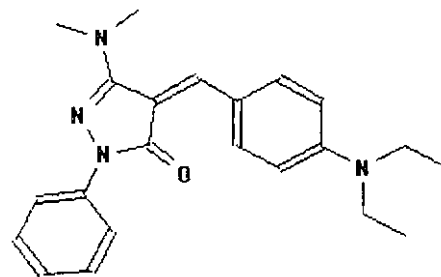
30

## 【0075】

## 【化6】



イエロー色素#1



イエロー色素#2

40

## 【0076】

## 色素供与体比較要素C-6

色素供与体比較要素C-6を色素供与体要素I-14と同様に調製した。ただし、色素供与体層中のエチルセルロース(Ethocel 45)をCAP-482-20に替え

50

た。

【 0 0 7 7 】

#### 手順

色素供与体要素 I - 1 4 および対照要素 C - 6 を、色素供与体要素 I - 1 と同様に受理体 R - 1 に印刷した。印刷濃度を色素供与体要素 I - 1 と同様に測定した。ただし、11 ステップパッチ画像の印刷された各ステップのステータス A 青反射濃度を、X - R i t e 透過 / 反射濃度計 ( X - R i t e I n c o r p o r a t e d 、 8 2 0 型 ) を利用して測定した。

【 0 0 7 8 】

要素 I - 1 および C - 1 ならびに I - 9 および C - 5 のそれぞれステータス A 赤および緑反射濃度をすでに記載のとおり測定した。高速印刷条件 ( 0 . 5 2 ミリ秒 / ライン ) および低速印刷条件 ( 5 . 0 ミリ秒 / ライン ) で 2 . 1 以上のシアン、マゼンタおよびイエローの単色濃度を生み出すのに要する最低プリントヘッド電圧を表 3 に報告する。

【 0 0 7 9 】

【表 5】

表 3 2 . 1 の単色印刷濃度

要素	色	5 . 0 ミリ秒 / ラインでの電圧	0 . 5 2 ミリ秒 / ラインでの電圧
I - 1	シアン	1 4 . 5 0	3 2 . 0 0
I - 9	マゼンタ	1 4 . 2 0	3 1 . 0 0
I - 1 4	イエロー	1 4 . 2 0	3 1 . 0 0
C - 1	シアン	1 5 . 0 0	2 . 1 以上の D に達せず
C - 5	マゼンタ	1 4 . 8 5	2 . 1 以上の D に達せず
C - 6	イエロー	1 4 . 6 5	3 2 . 0 0

【 0 0 8 0 】

上記の結果は、5 ミリ秒 / ラインなどの遅い印刷時間では、必要なプリントヘッド電圧が低いため、色素供与体層中のバインダーとしてエチルセルローズ ( E C ) は C A P と比べて利点があることを示している。速い印刷時間では、イエロー色素の他は、色素供与体層バインダーとして C A P を使用する場合、プリントヘッドを損傷するであろう電圧を超えずに許容できる印刷濃度は得られないが、E C を色素供与体層バインダーとして使用する場合それらが得られる。

【 0 0 8 1 】

実施例 4 : 供与体 / 受理体粘着

色素供与体比較要素 C - 7

色素供与体比較要素 C - 7 を色素供与体比較要素 C - 1 と同様に調製した。ただし、追加の 0 . 0 1 6 9 g / m<sup>2</sup> の可塑剤である C . P . H a l l C o m p a n y 製の P a r a p l e x G 2 5 を色素供与体層に加えた。

【 0 0 8 2 】

#### 手順

色素供与体要素 I - 1 から I - 7 および色素供与体比較要素 C - 1 から C - 3 および C - 7 を、実施例 1 と同様に受理体 R - 2 に印刷し、印刷した画像および使用した色素供与体要素を、供与体受理体粘着に関して調べた。検査は、受理体の目視検査により行った。供与体受理体粘着は、受理体上の欠陥の存在、例えば、受理体要素へ移動した望まれない染料の存在、受理体に粘着した色素層の存在および受理体要素全体にわたる不均一でラン

ダムなスポットにより確認した。受理体 R - 2 への粘着を示す 1 1 ステップパッチ画像中のステップの数を各試料に対して記録し、表 4 に示す。

【 0 0 8 3 】

【 表 6 】

表 4 シアンプリントにおいて粘着したステップ

要素	バインダー	粘着したステップ数
I - 1	EC 461	1
I - 2	Ethocel 100	1
I - 3	Ethocel 45	1
I - 4	Aqualon K50	2
I - 5	Aqualon N50	0
I - 6	Aqualon N22	1
I - 7	Aqualon T50	0
C - 1	CAP 482-20	6
C - 2	CAB 381-20	6
C - 3	CAB 500-5	7
C - 7	CAP 482-20 (G25付き)	6

10

20

【 0 0 8 4 】

上記の結果は、EC が、色素供与体層バインダーとして使用されるとき、CAP および CAB セルロースエステルポリマーなどの他のバインダーよりもはるかに向上した性能を有することを示す。

【 0 0 8 5 】

I - 3、C - 1 および C - 7 は、受理体 R - 3 上に粘着したステップに関しても試験した。I - 3 は R - 3 に粘着しなかった（粘着したステップ 0）。C - 1 および C - 7 は、R - 3 に著しい粘着を示し、C - 1 / R - 3 は 5 ステップが粘着し、C - 7 / R - 3 は 6

30

【 0 0 8 6 】

実施例 5：種々の可塑剤の影響

この実施例に使用した可塑剤は上に記載されている。色素供与体要素 I - 15 から I - 25 および比較要素 C - 8 を調製し、色素供与体要素 I - 9 と同様に印刷した。ただし、色素供与体層中のエチルセルロース (Ethocel 45) を、表 5 に列記するバインダーポリマーと可塑剤の組み合わせに替えた。バインダーは  $0.25 \text{ g/m}^2$  の量で加え、可塑剤は  $0.05 \text{ g/m}^2$  の量で色素供与体層に加えた。これは、バインダーの量に対して 20 質量%の可塑剤に等しい。

【 0 0 8 7 】

表 5 の色素供与体要素を、25.4 ボルトおよび 0.52 ミリ秒 / ラインのライン速度で R - 1 に印刷し、実施例 2 と同様に濃度に関して調べた。次いで、同じ色素供与体要素を R - 2 に印刷し、実施例 4 に記載したのと同様に粘着したステップ数を調べた。粘着が起こると濃度が測定できないので濃度は R - 1 上で評価したが、表 5 に列記した色素供与体層と R - 1 の間に粘着は起こらない。

40

【 0 0 8 8 】

【表 7】

表5 緑濃度

要素	バインダー	可塑剤	バインダー に対する 可塑剤の%	R-1上で 0.653 J /cm <sup>2</sup>	R-2に 粘着した ステップ数
I-9	Ethocel45	なし	0%	1.02	0
I-15	Ethocel45	Chlorowax 40	20%	1.12	0
I-16	Ethocel45	Drapex 429	20%	1.17	0
I-17	Ethocel45	Paroil 170HV	20%	1.08	0
I-18	Ethocel45	PVEE 154	20%	1.16	7
I-19	Ethocel45	Paraplex G25	20%	1.08	0
I-20	Ethocel45	Paraplex G62	20%	1.15	1
I-21	Ethocel45	TegMer 809	20%	1.17	0
I-22	Ethocel45	PPG-483	20%	1.16	0
I-23	Ethocel45	Plasthall HA7A	20%	1.16	0
I-24	Ethocel45	Plasthall 7092	20%	1.12	0
I-25	Ethocel45	Plasthall P-650	20%	1.12	0
C-5	CAP 482-20	なし	0%	0.84	6
C-8	CAP 482-20	Paraplex G25	20%	1.01	6

## 【0089】

上記の結果は、エチルセルローズに可塑剤を加えることにより、同量の可塑剤をCAPバインダーに加えた場合に得られるよりも、濃度の増加を達成できることを示している。可塑剤の選択が濃度の増加量に影響することが観察される。

## 【0090】

## 実施例6：特性曲線形状の制御

色素供与体要素I-26からI-28を実施例I-1と同様に調製した。ただし、Ethocel 45を様々な比率でAqualon X22と混合した。要素I-26からI-28のブレンドの合わせた合計のレイダウン(lay down)は、0.22g/m<sup>2</sup>で一定に保った。表6に列記した試料を、実施例1の印刷手順を利用してR-1上に0.52ミリ秒/32Vで印刷した。各ステップの光学濃度を、Y軸上のステータスA赤反射濃度対X軸上のJ/m<sup>2</sup>のエネルギーとしてプロットし、各試料の特性曲線を形成した。このプロットを利用し、1.0の反射濃度に達するのに要するエネルギー(J/m<sup>2</sup>)を各グラフから読んだ。1.0の反射濃度を得るのに要するエネルギーよりも0.20J/m<sup>2</sup>低いエネルギーでの赤反射濃度を読むことにより、より低いエネルギーの読みを各曲線に関して写し取った。この低いエネルギーに対応する印刷濃度を、「足部での濃度(the density at Toe)」と定義し、表6に報告する。

## 【0091】



## 【表 8】

表 6

	Ethocel 45 (g/m <sup>2</sup> )	Aqualon X22 (g/m <sup>2</sup> )	足部での赤濃度
I-8	0	0.22	0.17
I-26	0.055	0.165	0.19
I-27	0.11	0.11	0.24
I-28	0.165	0.055	0.35
I-3	0.22	0	0.47

10

## 【0092】

表 6 から分かるように、足部領域での特性曲線形状は、低エトキシル含量の Ethocel 45 と高エトキシル含量の Aqualon X22 を異なる比率で混合して制御できる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2005/044139

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B41M5/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/113518 A1 (POLAROID CORPORATION) 19 June 2003 (2003-06-19) claim 17 paragraph [0123] paragraph [0180] paragraph [0182]	1-16
Y	US 2004/219313 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 4 November 2004 (2004-11-04) claim 1 paragraph [0052] sentence 2, paragraph 49	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  5 April 2006		Date of mailing of the international search report  11.08.2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Dardel, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2005/044139

**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-16

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2005/ 044139

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. claims: 1-16

Methods for printing at a line speed of 2 msec or less  
---

## 2. claims: 17-24

Dye-donor elements comprising a binder consisting of a first ethyl cellulose with an ethoxyl content of 50.5 % or greater, and a second ethyl cellulose with an ethoxyl content of less than 50.5 %.  
---

## 3. claims: 25-26

Print assemblies comprising an extruded dye-receiving layer on a support.  
---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2005/044139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003113518 A1	19-06-2003	CA 2448401 A1	05-12-2002
US 2004219313 A1	04-11-2004	JP 2004284113 A	14-10-2004

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
B 4 1 M 5/26 J

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ランドリー - コルトレイン, クリスティーン ジョアンヌ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 4 5 0, フェアポート, バインヤード ヒル 2 7  
(72)発明者 フランクリン, リンダ マエ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 5, ロチェスター, サマー ポンド ウェイ 1 3  
(72)発明者 イサーク, ウォルター ハロルド  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 2 6, ペンフィールド, ヒラリー レーン 2 3 5  
(72)発明者 マッサ, デニス ジョン  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 3 5 3 4, ピッツフォード, キャンブリック サークル 3 5  
(72)発明者 ティーガーデン, デイビッド モリソン  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 3 4, ピッツフォード, イースト ストリート 2 8 4  
F ターム(参考) 2H111 AA26 AA27 AA33 BA03 BA53 BA55 BB01 CA03