

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 <sup>3</sup> B41M 5/26	A1	(11) 国際公開番号 WO 83/03079 (43) 国際公開日 1983年9月15日 (15. 09. 83)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP83/00063</p> <p>(22) 国際出願日 1983年3月1日 (01. 03. 83)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願昭57-32611</p> <p>(32) 優先日 1982年3月2日 (02. 03. 82)</p> <p>(33) 優先権主張国 JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP] 〒141 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 小林尚武 (KOBAYASHI, Naotake) [JP/JP] 阿部哲也 (ABE, Tetsuya) [JP/JP] 藤原良夫 (FUJIWARA, Yoshio) [JP/JP] 〒322 栃木県鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社 鹿沼工場内 Tochigi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 伊藤 貞 (ITO, Tei) 〒160 東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE, FR (欧州特許); GB, NL, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>		
<p>(54) Title: COPYING PAPER FOR SUBLIMATION TRANSFER PROCESS COLOR HARD COPY</p>		
<p>(54) 発明の名称 昇華転写式カラーハードコピー用印画紙</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A copying paper for sublimation transfer process color hard copy capable of providing optimal color in color hard copying by a subtractive color process, which is constituted to have a resin layer containing a compound of a metal selected from among Al, Mg, Ca, and Sn at least on its surface. This resin layer receives and fixes a sublimation-transferred dye to form color.</p>		
<p>(57) 要約</p> <p>本発明は昇華転写式のカラーハードコピー用印画紙に係り、特に減色混法によるカラーハードコピーを行う際に最適な発色が得られることを目的とする。このため、本発明に係る昇華転写式カラーハードコピー用印画紙は、Al, Mg, Ca, Snより選ばれた金属の化合物を含有する樹脂層を少くとも表面に有し、この樹脂層に昇華性染料が転着され発色するように構成したものである。</p>		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	LI	リヒテンシュタイン
AU	オーストラリア	LK	スリランカ
BE	ベルギー	LU	ルクセンブルグ
BR	ブラジル	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴ	MR	モーリタニア
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウエー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国
KP	朝鮮民主主義人民共和国		

## 明 細 書

発明の名称 昇華転写式カラーハードコピー用印画紙  
技術分野

本発明は、昇華染料の昇華転写によりカラーのコピー  
5 ーを行うに適した処理がほどこされて成る昇華転写式  
カラーハードコピー用印画紙に関する。

## 背景技術

昇華転写捺染に適した比較的発色性の良い染料は分散染料、塩基性染料、溶剤染料中に多く見られるが、  
10 転写紙として使用する場合にはそのほとんどが分散染料に限られ、一部化学構造が分散染料と類似した溶剤染料にも適する物があるとはいえ全部で数十種類に限定されてしまう。この様に限定された染料の中からカラーハードコピー用に適した転写紙を得るべく減色混  
15 法の三原色シアン、マゼンダ、イエローに適した色分類にわけた場合、さらにその種類は限定されてしまう。一方これらの限定された染料を使つて出来た転写紙を加熱して染料を昇華させ、印画紙側に染料を効果的に染着させるために印画紙となる紙面上に染着効果の高い樹脂液を処理する必要がある。前述の如く、目的に  
20 あう染料のほとんどが分散染料である事から処理液に使用する樹脂はポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アセテート樹脂、ナイロン樹脂などに代表されるような、分散染料と効果的に染着し得る樹脂が好ましく、これ

に必要に応じて紙面の繊維むら等をなくし均一性を増したり、白色度を高めたり、染料染着面積を高めるなどの目的のために一定量の無機質粒子を分散させた処理液を紙面上に薄く塗布する事が知られている。染料の昇華染色性は染料の分子量、分子の大きさ、化学構造、置換基、極性、昇華圧、処理樹脂層中における拡散速度、飽和染着量、置換基などの種々の因子によつてすこしずつ変化するので実際には限られた染料の種類も若干選択範囲が広げられる。しかし従来、これらの染料を処理印画紙に転写染着したものの色相をみた場合、特にマゼンダ色が赤色側にずれる事が多く、したがつて減色混法の3原色の混色である赤、緑、青のうち特に赤が黄味側すなわちオレンジ色に近い発色を示しがちであつた。このため、赤味染料の発色を任意に青味側にコントロールし混合発色に最適なマゼンダ発色を選択出来る事が望ましかつた。赤味染料と青味染料を適当な配合で混合した配合染料の方法が考えられるが、この様な方法の欠点としては2種の染料の昇華速度、発色濃度を完全に一致させる事が困難なため、均一な発色を示さないとか、発色濃度の変化で色相が大きくずれてしまうなどの問題があつた。

#### 発明の開示

本発明は上述の問題を解決し、赤味染料の発色を任意に青味側にコントロール出来、彩度の高いマゼンダ

色を発色しうる昇華転写式カラーハードコピー用印画紙を提供するものである。

本発明による印画紙は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、酢酸セルロース樹脂、ナイロン樹脂などに代表される昇華性染料が染着、拡散し易い樹脂を主体とした樹脂液中に金属のうち Al, Mg, Ca, Sn の金属化合物のいずれかを分散または溶解させ必要に応じて紙面の均一性、白色度、染着面積などを高めるため無機質粒子を加えて出来た樹脂処理液を薄く均一に紙面上に塗布して得られるマゼンダ色を任意にコントロール出来る昇華転写式カラーハードコピー用印画紙である。

本発明に使用される金属化合物としては Al, Mg, Ca, Sn の金属化合物が用いられる。この金属化合物は、有機酸、たとえばオレイン酸、ナフテン酸、ステアリン酸、2エチルヘキシル酸等と、上記金属の化合物、あるいはアルミニウムオキシドステアレート等のアルミニウムオキシドアシレート化合物などの有機酸の金属塩類、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等のアルコールと Al の反応生成物であるアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート等の金属アルコラート類、アセチルアセトネートと金属のキレート化合物たとえばアルミニウムアセトネート等、あるいは活性価（ヨード吸着量）が 100 以上の

高活性酸化マグネシウム等を意味する。酸化物においてはその活性価が100未満の安定性の高い化合物はマゼンダ発色を青色側へシフトさせる効果には寄与しない。

- 5 本発明による昇華性赤味染料の発色が青味色相にコントロール出来る原因については、はつきりした理由はわかつていないが、昇華染着性の高い赤味染料のほとんどがアントラキノン系分散染料である事からアントラキノン系染料中の極性基であるアミノ基、水酸基
- 10 などと本発明中の活性化された金属原子が例えばキレート化合物などを瞬時に起す結果、分子状の青味発色体が均一に増すためと思われる。

- 本発明の昇華転写式カラーハードコピー用印画紙によれば、減色混法による3原色であるシアン、マゼン
- 15 ダ、イエロー中の特にマゼンダ色の彩度を落すことなく自由に色相をコントロールできる。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明の実施例について述べる。

#### 比較例(1)

- 20 内部可塑化した飽和ポリエステル樹脂(バイロン#200、東洋紡社製)24重量部、超微粒子シリカ(NIPSIL E220A、日本シリカ工業社製)6重量部、メチルエチルケトン溶剤70重量部、より成る処理液を坪量170g/M<sup>2</sup>の上質紙の片面に乾燥後の塗布重量

が約  $5 \text{ g/M}^2$  となる様に塗布して昇華転写カラーハードコピー用印画紙を得る。次に昇華性を持つ赤味のアントラキノン系分散染料（PTR 63、三菱化成社製）6重量部、エチルセルロース6重量部、イソプロピルアルコール溶剤88重量部より成るインクを坪量  $40 \text{ g/M}^2$  紙にグラビアコーターを用いて乾燥塗布重量  $5 \text{ g/M}^2$  となる様塗布して転写紙をつくる。こうして得た転写紙と印画紙を接触させて転写紙の裏側より  $200^\circ\text{C}$  に設定された感熱ヘッドにより3秒間加圧加熱し上記印画紙の処理面に染料を転写発色させた。

#### 比較例(2)

固形エポキシ樹脂（エピコート 1009、シエル化学社製）24重量部、超微粒子シリカ（NIPSIL E 220 A）6重量部、メチルエチルケトン溶剤70重量部より成る処理液を比較例(1)と同様に塗布し、印画紙を得た。次にこの印画紙を用いて比較例(1)と同様の条件で染料と転写発色させた。

#### 実施例(1)

比較例(1)で作成した処理液中にエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート（ALCH、川研フラインケミカル社製）2.5gを添加した処理液をつくつて比較例(1)と同様な方法で印画紙を作成し、比較例(1)に用いた転写紙をつかつて同じ条件で染料を印画紙処理面に転写発色させた。

## 実施例(2)

比較例(1)で作成した処理液中に活性価(ヨード吸着量) 130 ~ 170 の高活性酸化マグネシウム(キョーワ  
マグ 150、協和化学工業社製) 2g を添加分散した処  
5 理液をつくつた。この液をつかつて比較例(1)と同様に  
して印画紙をつくり転写紙より染料を転写発色させた。

## 実施例(3)

比較例(2)の処理液中に2-エチルヘキシリツクカル  
シウム(Octope "Ca"、ホープ製薬社製) 3g を添加  
10 した処理液をつくつた。この液をつかつて比較例(1)と  
同様にして印画紙をつくり転写紙より染料を転写発色  
させた。

## 実施例(4)

比較例(1)で作成した処理液中にアルミニウムオキサ  
15 イドステアレート(オリーブAOS、ホープ製薬社製)  
2.5g を添加して処理液を作り比較例(1)に準じて印画紙  
を作成し、比較例(1)に用いた転写紙を使つて同じ条件  
で染料を印画紙処理面に転写発色させた。

次に転写発色した印画紙を切りとり測色色差計ND  
20 -101DC型(日本電色工業社製)にて色相を測定し赤  
色変化をCIE(Commission International de  
I'Eclairage)表色法の色度座標 $x$ 値によつて表-1  
に表示した。

表 - 1

実験番号	CIE表色法の $x$ 値
比較例(1)	0.456
" (2)	0.440
実施例(1)	0.362
" (2)	0.355
" (3)	0.395
" (4)	0.360

- 5
- 10 CIE表色法の $x$ 値はその値が大きいほど赤味を増し、小さいほど青味を増す事を意味している。表-1の結果より明らかのように本発明の印画紙を用いた場合は比較例に比して $x$ 値が小さくなり青味を増している。すなわちマゼンダの赤味の発色がおさえられていることがわかる。よつてこの印画紙を用いて減色混法
- 15 によるカラーハードコピーを行う際に最適な発色を得ることが出来る。

## 請 求 の 範 囲

1. Al, Mg, Ca, Sn より選ばれた金属の化合物を含有する樹脂層を少くとも表面に有し、該樹脂層に昇華性染料が転着されて発色する様になされた昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。  
5
2. Al, Mg, Ca, Sn より選ばれた金属の化合物を含有する樹脂層を少くとも表面に有し、該樹脂層に3原色の昇華性染料が昇華転着されて減色混法により発色するようになされた昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。  
10
3. 請求の範囲第1項又は第2項において、上記樹脂層は染料の染着性にすぐれたポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アセテート樹脂、ナイロン樹脂から選ばれて成る昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。
- 15 4. 請求の範囲第1項又は第2項において、上記金属の化合物は有機酸の金属塩類、金属アルコラート類、アセチルアセトネートと金属のキレート化合物から選ばれて成る昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。
- 20 5. 請求の範囲第1項又は第2項において、上記金属の化合物は活性価が100以上の酸化マグネシウムである昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。

8/1

## 補正された請求の範囲

(国際事務局により1983年7月11日(11.07.83)受理)

1. Al, Mg, Ca, Sn より選ばれた金属の化合物を含有する樹脂層を少くとも表面に有し、該樹脂層に昇華性染料が転着されて発色する様になされた昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。  
5
2. Al, Mg, Ca, Sn より選ばれた金属の化合物を含有する樹脂層を少くとも表面に有し、該樹脂層に3原色の昇華性染料が昇華転着されて減色混法により発色するようになされた昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。  
10
3. (追加) 印画紙と、昇華性染料を含有するインクリボンを重ね合わせた状態で選択的にインクリボンを加熱することにより、インクリボンの昇華性染料を昇華させて対向する印画紙に転着させることにより像を表示する様にした昇華転写式ハードコピーに用いる印画紙において上記印画紙は Al, Mg, Ca, Sn より選ばれた金属の化合物を有する樹脂層を表面に有することを特徴とする昇華転写式ハードコピー用印画紙。  
15
4. (元の請求の範囲の番号(3))(補正後)請求の範囲第1項、第2項又は第3項において、上記樹脂層は染料の染着性にすぐれたポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アセテート樹脂、ナイロン樹脂から選ばれて成る昇華転写式カラーハードコピー用画紙。  
20



8/2

5. (元の請求の範囲の番号(4))(補正後)請求の範囲第1項、第2項又は第3項において、上記金属の化合物は有機酸の金属塩類、金属アルコラート類、アセチルアセトネートと金属のキレート化合物から  
5 選ばれて成る昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。
6. (元の請求の範囲の番号(5))(補正後)請求の範囲第1項、第2項又は第3項において、上記金属の化合物は活性価が100以上の酸化マグネシウムである  
10 昇華転写式カラーハードコピー用印画紙。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP83/00063

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>3</sup> B41M 5/26		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
I P C	B41M 5/26, G03G 7/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1983
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>		
Category <sup>7</sup>	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
X	JP,A, 51-72518 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23. June. 1976 (23.06.76)	1 - 5
X	JP,A, 48-68233 (Ricoh Company, Ltd.), 18. September. 1973 (18.09.73)	1 - 5
<p>* Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>	
May 9, 1983 (09.05.83)	May 16, 1983 (16.05.83)	
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. B41M 5/26		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P C	B41M 5/26, G03G 7/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国公開実用新案公報 1971-1983年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 51-72518 (大日本印刷株式会社), 23. 6月. 1976 (23. 06. 76)	1~5
X	JP, A, 48-68233 (株式会社 リコー), 18. 9月. 1973 (18. 09. 73)	1~5
<p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	09. 05. 83	国際調査報告の発送日 16.05.83
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 25 6906 特許庁審査官 石 井 勝 徳