

211543

申請日期	80. 9. 26.
案 號	80107602
類 別	B32B 27/08, 27/10, B41M 5/8

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

公告本

81.12.31 11/11/11

發明
新型 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 創作名稱	中 文	熱轉移列印接收片
	英 文	THERMAL TRANSFER PRINTING RECEIVER SHEET
二、發明人 創作人	姓 名	1. 飯山・清高 2. 坂田・一彦
	籍 貫 (國籍)	均日本
	住、居所	均 日本茨城縣筑波市和台 47 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商卜內門洋鹼公司
	籍 貫 (國籍)	
	住、居所 (事務所)	英國倫敦市西南一區米爾本卜內門大廈
	代表人 姓 名	葛瑞漢・唐諾・阿諾

經濟部中央標準局印製

五、發明說明（1）

本發明關於熱轉移接收片，其與含熱轉移染料且使用加熱裝置（如熱頭）以將染料由染料片轉移至接收片上的染料接收層的熱轉移染料片一起使用，此乃根據加於加熱裝置的影像訊號而定。本發明特別關於一種改良的染料接收組合物。

近年來發展熱轉移列印系統用對熱刺激有反應而造成熱轉移染料轉移至一接收片的方式來產生影像。使用一含有承擔了染料塗層的薄基材，此染料塗層含有一種或多種均勻分布在染料片的整個列印面積的這種染料，列印可以在當染料塗層壓在一接收片的染料接收面上時以加熱染料片選出的各分開的面積的方式來進行，由此造成染料轉移至接收片的對應面積。這樣形成在接收片上的影像型式乃由受熱的分離區域的個數與位置而定。

高解析度照像式列印品可以用熱轉移列印製造，使用適當的以由電視、電腦、電子靜止像機或類似的訊號產生裝置而來的電子影像訊號控制的列印設備，例如可程式的熱頭或雷射印表機。如此例如一種熱印刷頭具有一排單獨操作的小加熱器，安排得可以每毫米一般可以印出6個或者更多的影像。這些加熱器的選擇與操作乃依據送入列印機的電子影像訊號而定。

全色列印品可以用不同顏色的染料塗層以類似的方式依次印製而得，而且不同顏色的染料塗層通常沿著相同的染料片以重複序列的方式提供為分離的均勻的印製大小區域。

接收片包含一支持染料接收層的基材片，此染料接收層

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

五、發明說明(2)

具有一對熱轉移染料分子的親和性，且當染料片的相鄰面積在列印過程中加熱時，它們可以輕易地擴散入其中。這種材料主要用不同的芳香族或脂肪族聚酯構成，例如在 JA-A-57-107,885, JA-A-61-258,790, JA-A-1-269,589 與 US 4,474,859 中所述者。

當早先已知的芳香族與脂肪族聚酯用為接收片的染料接收層時，通常會遭受一個或多個問題。如此，對某些聚酯而言，在正常列印條件下，將得到的最大光學密度不足，此乃由於所用的聚酯的較差的染料接收性。其他經常遇到的問題包括影像的不良穩定性，在儲存過程中對影像產生破壞，此缺點可以測得在曝露此列印片至高溫與高溫度條件時會被加速。列印的影像的光固著性，與對指紋的發展的抵抗性也是受到選擇用於染料接收表面的材料的影響的想要的性質。我們現在發明一種新的具有這些性質的改良的平衡性的接收片。

根據本發明，一熱轉移列印接收片包含一在其表面支撐一染料接收層的基材，其特徵為染料接收層的主成份為共聚酯，其中酸成份物包含至少一種脂肪環二羧酸，且醇成份包含至少一種脂肪環二醇。

適合用來作為接收片的基材的材料可以包括各種不同的例如熱塑性膜、合成紙與纖維素纖維紙。實例包括聚酯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺膜或片，特別是雙軸方向性的聚乙烯對酞酸酯膜。合成紙的實例包括那些製造的與壓製成型的聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

烯烴、聚苯乙烯與聚酯等作為聚合物成份物。纖維素纖維紙、無木紙、塗覆紙、藝術紙、含有合成橡膠乳膠的紙、鑄鍍紙等也可以使用。上述的紙可以單獨使用，雖然用上述兩種或多種紙組合的多層基材，對某些應用可能較好。

基材支撐染料轉移層，此在其表面上供應為一塗層，用以接收由染料片的選擇區轉移而來的染料，由此乃形成一個影像。本發明的染料接收層的主要成份為一種使用一含有至少一種脂肪環二羧酸的酸成份物所形成的其聚合物。

可用於此目的的脂肪環二羧酸的實例包括環丙烷二羧酸、環丁烷二羧酸、環己烷-1,2-二羧酸、環己烷-1,3-二羧酸、環己烷-1,4-二羧酸、甲基六氫酞酸與諾伯尼 (norbornene) 二羧酸。在本發明的進一步中，共聚酯的脂肪環^酸成份物可以依適當的情形以酸或以對應的酸酐形式注入。這種酸酐的實例乃例如包括六氫酞酸酐與甲基六氫酞酸酐。

此共聚酯的酸成份物也可以包括其他的多鹼羧酸，例如那些先前單獨使用而不含現在的脂肪環酸者。這種其他的二羧酸可以包括例如芳香族二羧酸，諸如對酞酸、間酞酸、鄰酞酸、2,6-萘二羧酸等，脂肪環族二羧酸，諸如琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等。三與四羧酸，例如三苯六羧酸、苯均三酸、焦苯六羧酸等，也可以加入此脂肪環二羧酸。

當共聚酯的酸成份物包含脂肪環二羧酸與其他多鹼羧酸的混合物時，我們偏好混合物中的脂肪環二羧酸對其他羧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

酸的莫耳比在 5/95 - 95/5 的範圍內，特別是在 10/90 - 50/50 的範圍內，對於一些酸組合物而言 10/90 - 30/70 的範圍特別較佳。

本發明的共聚酯的醇成份物包含至少一種脂肪環二醇。可用以此目的的二醇的實例包括 1,4 - 環己烷二甲醇、環己烷 - 1,2 - 二醇、環己烷 - 1,3 - 二醇、環己烷 - 1,4 - 二醇、環戊烷 - 1,2 - 二醇、環戊烷 - 1,3 - 二醇、三環十烷二甲基醇，與氫化 2,2 - 二對一酚甲烷的乙烯氧化物加合物。

共聚酯的醇成份物也包括了其他的多元醇，諸如例如那些先前單獨使用而不含現今的脂肪環二醇者。這種另外的其他的多元醇可以包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,6 - 己烷二醇、2,2 - 二乙基 - 1,3 - 丙烷二醇、2 - n - 丁基 - 2 - 乙基 - 1,3 - 丙烷二醇與 2,2 - 二對一酚甲烷的乙烯氧化物及 / 或丙烯氧化物^{加合物}，以及諸如三甲基醇丙烷、丙三醇、戊丁四醇、多丙三醇等之多元醇。

當共聚酯的醇成份物包含脂肪環二醇與其他多元醇的混合物時，我們偏好混合物中的脂肪環二醇對其他醇的莫耳比率在 5/95 - 95/5 的範圍內，特別是在 10/90 - 50/50 的範圍內，對於某些多元醇的組合物而言 10/90 - 30/70 的範圍內特別較佳。

本發明的染料接收層可以在一基材上塗覆一層含此共聚酯的組合物的方式來製作，使用任何一種一般的塗覆技術

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

，如滾輪塗裝法或凹版塗裝法。塗裝組合物的黏度可以用改變存有的溶劑的量來調整，且這些往後會用乾燥來自施加的塗層中除去。根據本發明製作的接收片可顯出優於那些用早先已知的聚酯得到的接收片的性質，但這種改良僅在當脂肪環二羧酸與脂肪環二醇原子團都存在時才顯示出來；亦即非僅當一種或其他種存在時。

列印後，為了改良由熱轉移染料片的釋放，此熱列印接收片可以在染料接收層或在其表面上提供一釋放劑。釋放劑的實例包括固體蠟，諸如聚乙烯蠟、醯胺蠟、聚四氟乙烯粉、氟或磷酸塩型界面活性劑，與特別地是矽酮油。

油狀與固體型矽酮油都可以使用，但是可硬化的矽酮材料較佳。當這種釋放系統用於接收片的表面上時，此未硬化的矽酮材料首先以一未硬化的塗層組合物的型式施加在染料接收層上，適當地乾燥，且之後在其中硬化。當此釋放系統將含在此染料接收層時，此可硬化材料乃與共聚酯在塗層組合物中混合，其接著施加在基材上且乾燥，接著在其中進行釋放系統之硬化。在染料接收層內產生的這種交聯基材幫助穩定此層。它們可以是例如反應硬化型、光硬化型或催化硬化型，但反應硬化型較佳。

反應硬化釋放系統的實例包括氨基改質的矽酮油，諸如 KF-393、KF-857、KF-858、X-22-3680、X-22-3810（這些是Shin-Etsu化學公司的產品），與一環氧一改質的矽酮，諸如 KF-100T、KF101、KF103（這些也為Shin-Etsu化學公司的產品）反應，或與一種不含矽酮的有機寡環氧化物，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

終

五、發明說明 (6)

諸如二環氧化物 126，二環氧化物 183（都為迪固沙的產品）與 Araldite GR 1558 GB（汽巴蓋基 Giba Geigy）反應的反應產物。在染料接收層中的這種釋放系統較佳的量為共聚酯的 0.05 - 20 %。

此共聚酯的交聯也可用下列方法來促進，在塗層組合物中含有效量的交聯劑，將此在基材上形成一層狀物，且在其上進行交聯反應，亦即基本上與上述用於釋放系統的方式。交聯劑的實例包括具有異氰酸根原子團的化合物、具有活性甲基醇或烷氧基甲基原子團的化合物、羧基、或環氧基。一般將相聯劑限制在共聚酯的 0.5 - 20 重量 % 較佳。

除了本發明的共聚酯以及可能使用的任何聚合性釋放劑之外，染料接收層也可包含少量的其他與共聚酯精細混合的聚合性材料。這種其他的聚合性材料的實例包括聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、氯乙烯 / 醋酸乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、丙烯與甲丙烯聚合物、纖維素聚合物、聚乙、聚乙烯與聚丙烯；而且甚至如環氧、美耐皿、尿素甲、尿素型樹脂之熱固性樹脂可以少量存在。對於所謂的次要劑量，我們乃指重量百分比低於 50 %，且較佳為低於其他聚合物的 20 %。對於大部份的目的而言，我們特別偏好沒有這些其他的聚合物包括在染料接收層中，染料接收層中的任何聚合材料限制為共聚酯與任何聚合性釋放劑。

此染料接收層也可以包含抵抗老化的穩定劑及 / 或 UV 吸收劑。適當劑量為共聚酯的 0.5 - 20 重量 %。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

五、發明說明(7)

特別是當使用一堅硬的基材時，可以在基材與染料接收層之間提供一中間輔助層，以獲得較為漸近的颜色層次。這種層狀物可以為輔助的襯墊或多孔性層的形式，且這些可以用聚烏拉坦、聚酯、聚醯胺、丙烯或甲丙烯聚合物、或合成橡膠來形成。這種層狀物的厚度可以適當地在 1 - 50 微米的範圍內。

爲了要控制靜電的形成，在製造過程中或是當與染料片一起通過列印機時，可以塗覆一層抗靜電劑於其上，或是與接收劑的一個或多個塗層摻合。我們較偏好在基材的兩面都加以抗靜電處理。

實例

對於根據本發明而得之熱列印接收片的評估乃以用熱頭轉移影像至染料接收層上的方式來進行。此接收片置於一染料片上，以其染料接收層與染料片的染料塗層接觸（其餘之細節在下列的實例中指示）。以具有輸出能量為 0.32 瓦 / 點、頭加熱時間 6 毫秒且點密度點為 6 點 / 毫米之熱頭來加熱染料片的背面。這樣形成的列印片乃以下列方式測試其光學密度、光固著性、儲存穩定性、與指紋抵抗力。

光學密度

影像密度在一具櫻花牌（SAKURA）光學密度儀（PDA 85）上測量。

光固著性

在列印品加速老化的前後用 ATRAS HPUV 測量影像的颜色，以決定在老化循環中發生的颜色的變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

儲存穩定性

列印好的接收片儲存在 45 °C 與 85 % 相對濕度的氣氛中 2 星期。同樣在處理前後測量其顏色，以決定在這些條件下所發生的顏色的變化。

指紋抵抗性

決定列印的影像的光學密度。接著在影像表面按上指紋，且此列印品乃置於 45 °C 與 85 % 相對濕度的氣氛中 2 星期。那段時間之後，再於指紋所按的列印部份上測其光學密度。光學密度的變化乃紀錄為起始測量值的百分比。

共聚酯(A)之製造

245.6 份二甲基對酞酸、69.4 份乙二醇、2.9 份三甲基醇丙烷、211.1 份 2-正-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇、118.5 份 1,4-環己烷二甲醇與 0.1 份醋酸鋅置於裝有溫度計、氮氣入口管、回流去水器與攪拌器的容器內，且其在 170 °C - 220 °C 加熱 5 小時。在加熱的過程中，形成的甲醇乃蒸發出此系統。接著在 170 °C 冷卻，加入 105.1 份異酞酸與 97.5 份六氫酞酸酐且此混合物在 170 °C - 230 °C 加熱 6 小時。在加熱過程中，形成的水乃蒸發出系統外。回流去水器接著用真空壓力減壓機取代，其在 260 °C 且 5 毫米汞柱壓力時加熱 4 小時，以進行減壓縮合反應，由此乃得到共聚酯(A)。

用來製造共聚酯(A)的反應物乃整理如下。

共聚酯 A

二甲基對酞酸

245.6 份

五、發明說明 (9)

異酞酸	105.1 份
六氫酞酸酐	97.5 份
乙二醇	69.4 份
2-正-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇	211.1 份
1,4-環己烷二甲醇	118.5 份
三甲基醇丙烷	2.9 份

使用下列反應物以相似的方式得到共聚酯 (B) 與 (C)。

共聚酯 (B)

二甲基對酞酸	360.0 份
異酞酸	220.4 份
六氫酞酸酐	87.6 份
乙二醇	73.4 份
2-正-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇	177.5 份
1,4-環己烷二甲醇	158.2 份
三甲基醇丙烷	4.4 份
2-莫耳氫化 2,2-二對-酚甲烷的乙烯氧化物加合物	510.4 份

共聚酯 (C)

二甲基對酞酸	431.2 份
異酞酸	328.4 份
六氫酞酸酐	114.2 份
乙二醇	135.5 份
新戊二醇	100.3 份
2-正-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇	206.3 份
1,4-環己烷二甲醇	277.8 份

五、發明說明 (10)

三甲基醇丙烷

5.7 份

實例 1熱轉移接收片之製備

以一種墨水組合物(a)線棒塗覆一聚酯膜的一個表面，且將其乾燥以製備約 5 微米厚的染料接收層的方式來製備接收片(a')。聚酯膜為 Melinex 990 (Melinex 為英國皇家化學工業 PLC 的商品名，此後稱為 ICI)。墨水組合物(a)包含共聚酯(A)為染料接收層的主成份，一釋放系統為一次要成份。墨水組合物(a)的完整成份物列於下方。

墨水組合物(a)

共聚酯(A)	100 份
氨基矽氧烷(ICI 產品)	4 份
Degacure (Degussa 產品)	0.7 份
三乙烯二胺	0.5 份
甲基乙基酮/甲苯(混合比：4/6重量/重量)	200 份

熱轉移染料片之製備

在一 6 微米聚酯基材膜(Lumilar Toray 產品)的一邊上形成一矽酮油之滑動層。接著以如下所述之方法製備作為熱轉移列印之用的墨水組合物(I)，且塗覆在塗了滑動層的基材的另一面上。此墨水組合物(I)接著乾燥形成一 1.0 微米厚染料塗層，以完成此熱轉移染料片(I')。墨水組合物的細節乃如下：

墨水組合物(I)

染料(Dispersol Red B-2B, ICI 產品)	4 份
--------------------------------	-----

五、發明說明 (11)

乙基纖維素樹脂 (Hercules 產品)	4.4 份
四氫呋喃	100 份

接著熱轉移染料片(I')與熱轉移列印接收片(a')固定在一起，且用熱頭加熱在染料接收層中形成一個影像。評估以此而得之列印片的光學密度、光固著性、儲存穩定性與指紋抵抗性。結果列於表 I 中。

實例 2

以類似實例 1 中的方式製備用以形成染料接收層的墨水組合物(b)，但使用共聚酯(B)作為主成份物。如上所述，以塗覆此墨水至於 Melinex 990 之上且乾燥的方法來製備一熱轉移列印接收片(b')。使用熱轉移染料片(I')以提供此轉移染料，以一熱頭加熱，未在接受片(b')的染料接收層中形成一個影像的方式來得到一系列印片。接著評估光學密度、光固著性、儲存穩定性與指紋抵抗性。結果列於表 I 中。

實例 3

以類似上兩個實例的方式製備一墨水組合物(C)，但使用共聚酯(C)作為主成份物，且以類似的方式製備且印製熱轉移列印接收片(C')。接著評估光學密度、光固著性、儲存穩定性與指紋抵抗性，且結果列於表 I 中。

比較實例

共聚酯樹脂(D)與(E)以類似上述實例 1 至 3 的方式，由列於下方的組合物中製備。

共聚酯(D)

211543

五、發明說明 (12)

二 甲 基 酞 酸	180.7 份
異 酞 酸	240.0 份
乙 二 醇	77.0 份
新 戊 二 醇	195.4 份
<u>共 聚 酯 (E)</u>	
二 甲 基 酞 酸	180.7 份
異 酞 酸	240.0 份
	13.7 份
乙 二 醇	77.0 份
新 戊 二 醇	195.4 份
<u>比 較 實 例 C1</u>	

以類似實例 1 的方式製備用以形成染料接收層的墨水組合物(d)，但使用共聚酯(D)作為主成份物，且製備一對應的熱轉移列印接收片(d')，同樣使用 Melinex 990 為基材。熱轉移染料片(I')與熱轉移列印接收片(d')一起通過熱列印機，且以熱頭加熱的方式，由在接收層中形成一個影像而得到一系列印片。評估此列印片的光學密度、光固著性、儲存穩定性、與指紋抵抗性。結果列於表 I 中。

比較實例 C2

以類似先前實例的方式製備用以形成染料接收層的墨水組合物(e)，但使用共聚酯(E)為主成份物。接收片(e')乃以將 Melinex 990 塗上一層 e 來製備。如從前用熱轉移染料片(I')列印，且評估光學密度、光固著性、儲存穩定性與指紋抵抗性。結果列於表 I 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

表 1

	實 例			比 較 實 例	
	(1)	(2)	(3)	(C1)	(C2)
光 學 密 度	1.2	1.3	1.2	1.0	0.9
光 固 著 性	20.0	20.5	20.0	23.0	24.0
儲 存 穩 定 性	2.0	3.0	2.5	6.0	7.0
指 紋 抵 抗 性 (%)	+3.0	+2.0	+4.0	-8.0	-10.0

總結這些觀察結果，當如先前所用的一般聚酯樹脂用來作為染料接收層的主成份物時，乃難以滿足光學密度、光固著性、儲存穩定性、與指紋抵抗性之所有需要的性質。然而，藉由使用將至少一種脂肪環二羧酸作為共聚合的酸成份物與至少一種脂肪環二醇作為醇成份物反應而得之共聚酯時，可以大量地改善這些性質。這種接收片使得可以得到一種具有高品質影像的列印片，具有關於光學密度、光固著性、儲存穩定性與指紋抵抗性之性質較佳的平衡關係。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

熱轉移列印接收片

一熱轉移列印接收片包含一在其表面上承載一染料接收層的基材，其特徵為此染料接收層的主要成份為一種共聚合物，其中酸成份物包含至少一種脂肪環二羧酸，且此醇成份物包含至少一種脂肪環二醇。這種接收片使得可以得到一種具有高品質影像的印刷片，具有關於光學密度、光固著性、儲存穩定性與指紋抵抗力之性質較佳之平衡關係。

英文發明摘要(發明之名稱："THERMAL TRANSFER PRINTING
RECEIVER SHEET")

A thermal transfer printing receiver sheet comprises a substrate supporting a dye-receiving layer on its surface, characterised in that the main constituent of the dye-receiving layer is a copolyester in which the acid component comprises at least one alicyclic dicarboxylic acid, and the alcohol component comprises at least one alicyclic diol. Such receivers enable a printed sheet with an image of high quality, having a superior balance of properties with respect to optical density, light fastness, storage stability and finger print resistance, to be obtained.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

日本
英1990.11.14.
1991. 8. 282-245382
9118390.5

81.12.31 修正

年 月 日

第2次修正

號專利申請案

修正申請專利範圍修正本(81年12月)

A7
B7
C7
D7

公 告 本

六、申請專利範圍

1. 一熱轉移列印接收片，包含一在其表面上承載一染料接收層的基材，其特徵為染料接收層的主成份物為一共聚酯，其中酸成份物包含至少一種脂肪環二羧酸，且醇成份物包含至少一種脂肪環二醇，其中共聚酯的酸成份物包含一脂肪環二羧酸與其他多元羧酸的混合物，其莫耳分率在5/95-95/5的範圍內，共聚酯的醇成份物包含一脂肪環二醇與其他多元醇的混合物，其莫耳分率在5/95-95/5的範圍內。
2. 根據申請專利範圍第1項之熱轉移列印接收片，其特徵為除了共聚酯與任何其他可能使用的聚合性釋放劑之外，染料接收層含次要量之與共聚酯精細混合之其他聚合材料。
3. 根據申請專利範圍第1項之熱轉移列印接收片，其特徵為共聚酯的聚酯型交聯乃由與其有效量的交聯劑反應來促進。
4. 根據申請專利範圍第1項之熱轉移列印接收片，其中一種抗靜電劑乃塗在或摻入接收片的一個或多個塗層。
5. 根據申請專利範圍第4項之熱轉移列印接收片，其特徵為在基材的兩邊都加以抗靜電處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線