

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4452004号  
(P4452004)

(45) 発行日 平成22年4月21日 (2010. 4. 21)

(24) 登録日 平成22年2月5日 (2010. 2. 5)

(51) Int. Cl.

F I

**B 4 1 M 5/00 (2006. 01)**

B 4 1 M 5/00 B

**B 4 1 M 5/50 (2006. 01)**

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

**B 4 1 M 5/52 (2006. 01)**

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z

**B 4 1 J 2/01 (2006. 01)**

B 4 4 C 1/17 F

**B 4 4 C 1/17 (2006. 01)**

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-242243 (P2001-242243)  
 (22) 出願日 平成13年8月9日 (2001. 8. 9)  
 (65) 公開番号 特開2003-54113 (P2003-54113A)  
 (43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)  
 審査請求日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)

(73) 特許権者 000002369  
 セイコーエプソン株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
 (73) 特許権者 000002901  
 ダイセル化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ  
 (74) 代理人 100090686  
 弁理士 鎌田 充生  
 (72) 発明者 中西 秀生  
 大阪府高石市綾園2-14-3  
 (72) 発明者 山田 昇  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されるシートであって、前記ホットメルト接着性粒子が、融点80 を超えるホットメルト接着性微粒子(A)と、融点40~80 のホットメルト接着性微粒子(B)とを、 $(A)/(B) = 99/1 \sim 70/30$ の割合(重量比)で含み、かつ前記ホットメルト接着性微粒子(A)が、吸油量50ml/100g以上のホットメルト接着性微粒子(A1)と、吸油量50ml/100g未満のホットメルト接着性微粒子(A2)とで構成されているインクジェットプリンター用転写シート。

【請求項 2】

ホットメルト接着性微粒子(A)の融点が90~120 であり、かつホットメルト接着性微粒子(B)の融点が50~80 である請求項1記載の転写シート。

【請求項 3】

ホットメルト接着性微粒子(A1)の吸油量が70~500ml/100gであり、ホットメルト接着性微粒子(A2)の吸油量が48ml/100g以下である請求項1記載の転写シート。

【請求項 4】

ホットメルト接着性微粒子(A)とホットメルト接着性微粒子(B)との割合(重量比)が、 $(A)/(B) = 98/2 \sim 80/20$ である請求項1記載の転写シート。

【請求項 5】

10

20

ホットメルト接着性微粒子（Ａ１）とホットメルト接着性微粒子（Ａ２）との割合（重量比）が、（Ａ１）／（Ａ２）＝８０／２０～１／９９である請求項１記載の転写シート。

【請求項６】

ホットメルト接着性微粒子（Ａ）及びホットメルト接着性微粒子（Ｂ）がナイロン微粒子である請求項１記載の転写シート。

【請求項７】

転写層が、さらに成膜性樹脂成分を含む請求項１記載の転写シート。

【請求項８】

成膜性樹脂成分が、親水性高分子、ウレタン系樹脂及び熱硬化性又は架橋性樹脂から選択された少なくとも一種を含む請求項７記載の転写シート。

10

【請求項９】

転写層が、さらに染料定着剤を含む請求項７記載の転写シート。

【請求項１０】

成膜性樹脂成分１００重量部に対して、ホットメルト接着性粒子１０～１０００重量部、染料定着剤１～２００重量部の割合で含む請求項９記載の転写シート。

【請求項１１】

基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されるシートであって、前記転写層が、融点１００～１２０のナイロン系ホットメルト接着性微粒子（Ａ）、融点６０～８０のナイロン系ホットメルト接着性微粒子（Ｂ）、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂、ポリエステル型ウレタン系樹脂及びカチオン性化合物で構成され、かつ前記ナイロン系ホットメルト接着性微粒子（Ａ）が、吸油量１００～３００ｍｌ／１００ｇのホットメルト接着性微粒子（Ａ１）と、吸油量４７ｍｌ／１００ｇ以下のホットメルト接着性微粒子（Ａ２）とで構成され、ホットメルト接着性微粒子（Ａ）とホットメルト接着性微粒子（Ｂ）との割合（重量比）が、（Ａ）／（Ｂ）＝ $\frac{99}{1} \sim \frac{70}{30}$ であり、ホットメルト接着性微粒子（Ａ１）とホットメルト接着性微粒子（Ａ２）との割合（重量比）が、（Ａ１）／（Ａ２）＝ $\frac{60}{40} \sim \frac{5}{95}$ であり、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂及びポリエステル型ウレタン系樹脂の合計１００重量部に対して、ホットメルト接着性微粒子を１０～５０００重量部、カチオン性化合物を５～１５０重量部の割合で含む転写シート。

20

30

【請求項１２】

インク組成物を付着させて記録媒体に画像を形成する記録方法であって、請求項１記載の転写シートの転写層にインク組成物を付着させて画像を記録する方法。

【請求項１３】

インク組成物の液滴を吐出し、前記液滴を付着させて記録媒体に画像を形成する請求項１２記載の方法。

【請求項１４】

請求項１記載の転写シートの転写層にインクジェット記録方式で画像を記録した転写シート。

【請求項１５】

請求項１４記載の転写シートの転写層を、被転写体と接触させて加熱した後、基材を剥離して、被転写体に記録画像を転写する方法。

40

【請求項１６】

請求項１５記載の転写方法により記録画像が形成された布帛又は衣類。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェットプリンターで記録画像を形成した後、衣類などの被転写体にその記録画像を転写して転写画像を形成するためのインクジェットプリンター用転写シート、その転写シートを用いた記録画像の転写方法、及びその転写方法により記録画像が形成

50

された布帛又は衣類に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質に優れているため、転写シートの画像記録においても用いられている。インクジェット記録には、安全性、記録適性の点から主に水系インクが使用され、ノズルからシートにむけてインク小滴を飛翔させることにより記録が行われる。このため、シートは、速やかなインク吸収力と高いインク定着性が要求される。

【 0 0 0 3 】

例えば、短時間で乾燥しないインクを用いると、インクジェットプリンターのシート送りローラにインクが付着することがある。特に濃色インクと淡色インクとを併用し、濃色域と淡色域とを隣接させて形成する場合、ローラに付着した濃色インクが、わずかな量であっても、回転するローラとの接触により、淡色域に付着すると、淡色域が汚染され外観を損なう。このような現象は、ギザ転写と呼ばれる。

10

【 0 0 0 4 】

さらに、緻密な機構を有するインクジェットプリンターで安定な印字を行うためには、通紙の安定性及びシート塗膜の安定性が必要となる。安定した通紙が行われないと、プリンターでの詰まりが発生し、鮮明な画像形成が困難になるとともに、プリンター内部でシートの塗膜が欠落すると、プリンター内部を汚染し、通紙や画像形成に悪影響を及ぼす。

【 0 0 0 5 】

20

一方、この転写シートを、例えば、衣類などの被転写体に記録画像を熱転写して転写画像を形成する場合、転写シートには、熱転写性及び接着性のみならず、高い耐水性及び耐洗濯性が要求される。

【 0 0 0 6 】

例えば、特開平 1 0 - 1 6 3 8 2 号公報には、基材上に、離型層と、熱可塑性樹脂微粒子及び熱可塑性樹脂の高分子結着剤を含む転写層とを設けたインクジェット記録用転写媒体が開示されている。しかし、この転写媒体では、微粒子が転写層から欠落し、プリンター内部を汚染し易く、ギザ転写も発生する。さらに、インクの定着性や耐水性も充分でない。

【 0 0 0 7 】

30

また、特開平 9 - 2 9 0 5 6 0 号公報には、剥離性支持体に充填剤粒子と水溶性熱可塑性樹脂と必要により非水溶性熱可塑性樹脂とを含む転写層を設けたインクジェット用受像シートが開示されている。しかし、このシートでも、熱転写性及び接着性が充分でなく、また、微粒子が転写層から欠落し易い。さらに、ギザ転写が発生し、インクの定着性や耐水性、転写後の風合いも充分でない。

【 0 0 0 8 】

さらに、特開 2 0 0 0 - 1 6 8 2 5 0 号公報には、基材の少なくとも一方の面に、少なくとも熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成された剥離可能なインク受容層が形成された熱転写シートが開示されている。しかし、このシートは通紙の安定性が充分でなく、ギザ転写も発生する。

40

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、通紙安定性及びプリンター内部の非汚染性に優れるとともに、ギザ転写が起こらない程度にまで、高度にインク吸収性に優れるインクジェットプリンター用転写シートを提供することにある。

【 0 0 1 0 】

本発明の他の目的は、熱転写性及び接着性に優れるインクジェットプリンター用転写シートを提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本発明のさらに他の目的は、耐水性に優れているとともに、被転写体（例えば、衣類など

50

）へ熱転写した場合に風合いに優れるインクジェットプリンター用転写シートを提供することにある。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、基材上に特定の３種類のホットメルト接着性微粒子を含む転写層を形成すると、インクジェットプリンター用転写シートの通紙安定性及びプリンター内部のシートの非汚染性を高度に改善できるとともに、ギザ転写が起こらない程度にまで、高度にインク吸収性を改善できることを見出し、本発明を完成した。

#### 【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明のインクジェットプリンター用転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されるシートであって、前記ホットメルト接着性粒子が、融点 80 を超えるホットメルト接着性微粒子（A）と、融点 80 以下のホットメルト接着性微粒子（B）とを含み、かつ前記ホットメルト接着性微粒子（A）が、吸油量 50 ml / 100 g 以上のホットメルト接着性微粒子（A1）と、吸油量 50 ml / 100 g 未満のホットメルト接着性微粒子（A2）とで構成されている。ホットメルト接着性微粒子（A）の融点は 90 ~ 120 （特に 100 ~ 120 ）程度であり、かつホットメルト接着性微粒子（B）の融点は 30 ~ 80 （特に 60 ~ 80 ）程度であつてもよい。ホットメルト接着性微粒子（A1）の吸油量は 70 ~ 500 ml / 100 g （特に 100 ~ 300 ml / 100 g ）程度であり、ホットメルト接着性微粒子（A2）の吸油量は 48 ml / 100 g 以下（特に 47 ml / 100 g 以下）である。ホットメルト接着性微粒子（A）とホットメルト接着性微粒子（B）との割合（重量比）は、（A）/（B）= 99.9 / 0.1 ~ 30 / 70 （特に 99.5 / 0.5 ~ 50 / 50 ）程度である。ホットメルト接着性微粒子（A1）とホットメルト接着性微粒子（A2）との割合（重量比）は、（A1）/（A2）= 80 / 20 ~ 1 / 99 （特に 60 / 40 ~ 5 / 95 ）程度である。ホットメルト接着性微粒子（A）及びホットメルト接着性微粒子（B）は、ナイロン微粒子であつてもよい。前記転写層は、さらに成膜性樹脂成分を含んでいてもよい。前記成膜性樹脂成分は、親水性高分子、ウレタン系樹脂、熱硬化性又は架橋性樹脂等を含んでいてもよい。前記転写層は、さらに染料定着剤を含んでいてもよい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明には、インク組成物を付着させて記録媒体に画像を形成する記録方法であつて、前記転写シートの転写層にインク組成物を付着させて画像を記録する方法も含まれる。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明には、前記転写シートの転写層にインクジェット記録方式で画像を記録した転写シートも含まれる。また、本発明には、この転写シートの転写層を被転写体と接触させて加熱した後、基材を剥離して、被転写体に記録画像を転写する方法も含まれる。さらに、本発明には、この転写方法により記録画像が形成された布帛又は衣類も含まれる。

#### 【 0 0 1 6 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のインクジェットプリンター用転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されている。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 〔基材〕

基材としては、転写層（又は保護層）に対して剥離可能である限り、不透明、半透明や透明な基材が使用できる。基材としては、通常、離型性基材、例えば、離型処理紙（離型紙）、離型処理していてもよい合成紙、化学繊維紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。

#### 【 0 0 1 8 】

合成紙としては、ポリプロピレン、ポリスチレン等を用いた各種合成紙等が挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

化学繊維紙としては、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維等の化学繊維を原料とした各種化学繊維紙が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、種々の樹脂（熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂）が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレンなどのポリC<sub>2-4</sub>オレフィン系樹脂など）、セルロース誘導体（酢酸セルロースなどのセルロースエステル等）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート、又はこれらのコポリエステル等）、ポリアミド系樹脂（ポリアミド6、ポリアミド6/6等）、ビニルアルコール系樹脂（ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等）、ポリカーボネート等が挙げられる。これらのフィルムのうち、通常、ポリプロピレン、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等が使用され、特に、機械的強度、耐熱性、作業性等の点からポリエステル（特にポリエチレンテレフタレートなど）が好ましい。

10

## 【 0 0 2 1 】

基材の厚みは、用途に応じて選択でき、通常、10～250 μm、好ましくは15～200 μm程度である。

## 【 0 0 2 2 】

20

離型性は、慣用の方法、例えば、離型剤（ワックス、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、シリコンオイル等）で基材を処理したり、基材に含有させることにより付与できる。紙の場合は、例えば、目止め処理（例えば、クレイコートなど）をした後、離型剤（例えば、シリコンオイルなど）で被覆することにより離型性を付与できる。プラスチックフィルムには、必要に応じて、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、滑剤、結晶核剤、充填剤、顔料等の慣用の添加剤を添加してもよい。

## 【 0 0 2 3 】

## 〔 転写層 〕

本発明の転写シートにおいて、転写層は、ホットメルト接着性粒子を含み、さらに成膜性樹脂成分、染料定着剤を含んでもよい。

30

## 【 0 0 2 4 】

（ホットメルト接着性粒子）

ホットメルト接着性粒子は、融点80 を超えるホットメルト接着性微粒子（A）と、融点80 以下のホットメルト接着性微粒子（B）とを含んでいる。

## 【 0 0 2 5 】

（A）ホットメルト接着性微粒子

ホットメルト接着性微粒子（A）の融点は、80 を超えればよく、例えば、90～200、好ましくは90～120、さらに好ましくは100～120 程度である。また、ホットメルト接着性微粒子（A）は、吸油量50 ml / 100 g 以上のホットメルト接着性微粒子（A1）と、吸油量50 ml / 100 g 未満のホットメルト接着性微粒子（A2）とで構成されている。

40

## 【 0 0 2 6 】

（A1）ホットメルト接着性微粒子

ホットメルト接着性微粒子（A1）は、主にシートの通紙安定性、及び転写層に高度なインク吸収性を付与するとともに、転写層にホットメルト接着性も付与する。

## 【 0 0 2 7 】

ホットメルト接着性微粒子（A1）の吸油量は、50 ml / 100 g 以上（例えば、70～500 ml / 100 g）、好ましくは75 ml / 100 g 以上（例えば、100～300 ml / 100 g）程度である。なお、吸油量は、JIS K 5107に準拠し、あまに油を用いて測定した値である。

50

## 【0028】

また、ホットメルト接着性微粒子(A1)の比表面積は、 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  (例えば、 $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ )、好ましくは $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

## 【0029】

このような性質を満たすホットメルト接着性微粒子(A1)は、多孔質ホットメルト接着性微粒子である。

## 【0030】

ホットメルト接着性樹脂としては、種々の樹脂、例えば、オレフィン系樹脂(ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、アタクチックポリプロピレン等)、エチレン共重合樹脂[エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー等]、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム等が例示できる。これらのホットメルト接着性樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ホットメルト接着性樹脂は、通常、水不溶性である。ホットメルト接着性樹脂は、末端に反応性基(カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、シリル基等)を有する反応性ホットメルト接着性樹脂であってもよい。

## 【0031】

熱転写性および耐久性(耐洗濯性など)を付与するための好ましい樹脂はナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂である。特にナイロン系樹脂で構成されたホットメルト接着性樹脂は、被転写体が衣類などである場合、転写画像に優れた耐洗濯性及び耐水性と、高い風合いを付与できる。

## 【0032】

ナイロン系ホットメルト接着性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂、ポリアミド系エラストマー(例えば、ポリオキシアルキレンジアミンをソフトセグメントとして用いたポリアミドなど)等が挙げられる。これらのナイロンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいナイロンには、ナイロン11及びナイロン12から選択された少なくとも一方の単位を有するナイロン(例えば、ナイロン11、ナイロン12等のホモポリアミド、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン66/12、ダイマー酸とジアミンとラウムラクタム又はアミノウンデカン酸との共重合体等のコポリアミド)、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂等が含まれる。

## 【0033】

ポリエステル系ホットメルト接着性樹脂としては、少なくとも脂肪族ジオール又は脂肪族ジカルボン酸を用いたホモポリエステル樹脂又はコポリエステル樹脂、ポリエステル系エラストマーが含まれる。ホモポリエステル樹脂には、脂肪族ジオール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の $\text{C}_{2-10}$ アルキレンジオール、ジエチレングリコールなどのポリオキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレングリコール)と、脂肪族ジカルボン酸(アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の $\text{C}_{4-14}$ 脂肪族ジカルボン酸など)と、必要によりラクトン(ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトン等)との反応により生成する飽和脂肪族ポリエステル樹脂が含まれる。コポリエステル樹脂には、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートの構成成分(ジオール及び/又はテレフタル酸)の一部を他のジオール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の $\text{C}_{2-6}$ アルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等)又はジカルボン酸(前記脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸等の非対称型芳香族ジカルボン酸など)若しくは前記ラクトンで置換した飽和ポリエステル樹脂が含まれる。ポリエステル系エラストマーとしては、 $\text{C}_{2-4}$ アルキレンアリレート(エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等)をハードセグメントとし、(ポリ)オキシアルキレ

10

20

30

40

50

ングリコールなどをソフトセグメントとするエラストマーなどが例示できる。ポリエステル系樹脂としては、ウレタン結合を含むポリエステル樹脂、例えば、ポリエステル樹脂を前記ジイソシアネートで高分子量化した樹脂を使用してもよい。これらのポリエステルは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0034】

ポリウレタン系ホットメルト接着性樹脂としては、少なくとも一部のジオール成分として、前記ポリエステル系ホットメルト接着性樹脂に対応するポリエステルジオールを用いたポリウレタン樹脂が含まれ、ジイソシアネート成分は、芳香族、芳香脂肪族、脂環族又は脂肪族ジイソシアネートが使用できる。これらのポリウレタンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

10

【0035】

ホットメルト接着性微粒子(A1)は、転写層の表面から突出させてホットメルト接着性を有効に発現させるため、転写層の厚みよりも平均粒子径が大きな粉粒状樹脂で構成してもよい。微粒子の平均粒径は、例えば、1~200 $\mu$ m、好ましくは10~150 $\mu$ m、さらに好ましくは30~100 $\mu$ m程度である。

【0036】

(A2)ホットメルト接着性微粒子

ホットメルト接着性微粒子(A2)は、主にシートの通紙安定性及び高度なホットメルト接着性を付与する。

【0037】

ホットメルト接着性微粒子(A2)の吸油量は、50ml/100g未満、好ましくは48ml/100g以下、さらに好ましくは47ml/100g以下(例えば、10~47ml/100g程度)である。

20

【0038】

ホットメルト接着性微粒子(A2)におけるホットメルト接着性樹脂の種類、及び微粒子の平均粒径については、前記ホットメルト接着性微粒子(A1)と同様である。

【0039】

ホットメルト接着性微粒子(A1)とホットメルト接着性微粒子(A2)との割合(重量比)は、(A1)/(A2)=80/20~1/99、好ましくは60/40~5/95、さらに好ましくは40/60~10/90(特に30/70~15/85)程度である。

30

【0040】

(B)ホットメルト接着性微粒子

ホットメルト接着性微粒子(B)は、転写層からホットメルト接着性微粒子(A)の脱落を防止して、プリンター内部での走行性を高めるとともに、ホットメルト接着性を付与する。

【0041】

ホットメルト接着性微粒子(B)の融点は、80以下(例えば、30~80)、好ましくは40~80、さらに好ましくは50~80(特に60~80)程度である。ホットメルト接着性微粒子(B)は、転写層の製造工程において溶解されて、成膜に関与するためか、ホットメルト接着性微粒子(A)を転写層に安定に保持させる。

40

【0042】

ホットメルト接着性微粒子(B)の平均粒径は、特に制限されず、1~300 $\mu$ m程度の範囲から適宜選択でき、通常、ホットメルト接着性微粒子(A)と同様に、1~200 $\mu$ m、好ましくは10~150 $\mu$ m、さらに好ましくは30~100 $\mu$ m程度である。また、ホットメルト接着性樹脂の種類については、前記ホットメルト接着性微粒子(A1)と同様である。

【0043】

ホットメルト接着性微粒子(A)とホットメルト接着性微粒子(B)との割合(重量比)は、(A)/(B)=99.9/0.1~30/70、好ましくは99.5/0.5~5

50

0 / 50、さらに好ましくは99 / 1 ~ 70 / 30 (特に98 / 2 ~ 80 / 20) 程度である。

#### 【0044】

ホットメルト接着性粒子の割合は、固形分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して10~10000重量部(例えば、10~5000重量部)、好ましくは10~3000重量部(例えば、10~2000重量部)、さらに好ましくは100~1000重量部(例えば、150~1000重量部)程度であり、通常150~5000重量部程度である。

#### 【0045】

(成膜性樹脂成分)

成膜性樹脂成分は、成膜性を有する限り、特に制限されず、種々の熱可塑性樹脂(例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース誘導体、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等)、熱硬化性樹脂等が使用できる。これらの成膜性樹脂成分のうち、親水性高分子、ウレタン系樹脂及び熱硬化性又は架橋性樹脂から選択された少なくとも一種が好ましい。これらの成膜性樹脂成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0046】

(1) 親水性高分子

転写層は、インク保持性を良好にするため、親水性高分子を含んでいてもよい。

#### 【0047】

親水性高分子には、水に対して親和性を有する種々の高分子、例えば、水溶性高分子、水分散性高分子、水不溶性であって吸水性を有する高分子が含まれる。

#### 【0048】

親水性高分子としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコールなど)、アクリル系重合体[ポリ(メタ)アクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸共重合体、アクリル酸-ポリビニルアルコール共重合体等]、ビニルエーテル系重合体(ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル、C<sub>1-6</sub>アルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等)、スチレン系重合体[スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸又はその塩等]、酢酸ビニル系重合体(酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体等)、ビニルアルコール系重合体(ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等)、セルロース誘導体(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル等)、親水性天然高分子又はその誘導体(アルギン酸又はその塩、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリン等)、窒素含有重合体(又はカチオン性ポリマー)又はその塩[ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等]等が挙げられる。親水性高分子の塩(特にカルボキシル基又はスルホン酸基の塩)としては、アンモニウム塩、アミン塩、ナトリウムなどのアルカリ金属塩等が含まれる。これらの親水性高分子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0049】

これらの親水性高分子のうち、ヒドロキシル基含有親水性高分子[ポリオキシアルキレングリコール系樹脂、ビニルアルコール系重合体(ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール)、セルロース誘導体(ヒドロキシエチルセルロースなど)等]、カルボキシ

10

20

30

40

50



ル基含有親水性高分子（アクリル系重合体など）、窒素含有重合体（カチオン性ポリマー、ポリビニルピロリドン等）、特にポリオキシアルキレングリコール系樹脂が好ましい。ポリオキシアルキレングリコール系樹脂としては、オキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール系樹脂が好ましく、例えば、ポリエチレングリコール（単独重合体）や、エチレンオキシドと、 $C_{3-4}$ アルキレンオキシド、ヒドロキシル基含有化合物（グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ビスフェノールA等の多価アルコールなど）、カルボキシル基含有化合物（酢酸、プロピオン酸、酪酸等の $C_{2-4}$ カルボン酸など）及びアミノ基含有化合物（アミン、エタノールアミンなど）から選択された少なくとも一種との共重合体等が例示できる。親水性高分子の重量平均分子量は、1000～50000、好ましくは500～10000、さらに好ましくは1000～5000程度である。

10

【0050】

（2）ウレタン系樹脂

転写層は、風合い（柔らかさ）を良好にするため、さらにウレタン系樹脂を含んでいてもよい。

【0051】

ウレタン系樹脂は、例えば、ジイソシアネート成分と、ジオール成分との反応により得られるウレタン系重合体で構成され、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用してもよい。

【0052】

20

ジイソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート（例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート等）、芳香脂肪族ジイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートなど）、脂環式ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、脂肪族ジイソシアネート（例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等）等が例示できる。ジイソシアネート成分は、アダクト体であってもよく、必要によりトリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分と併用してもよい。ジイソシアネート成分は、単独で又は二種以上で組み合わせて使用できる。

【0053】

ジオール成分としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール等が例示できる。ジオール成分は、単独で又は二種以上で組み合わせて使用できる。

30

【0054】

ポリエステルジオールは、ジオール、ジカルボン酸又はその反応性誘導体（低級アルキルエステル、酸無水物）との反応に限らず、ラクトンから誘導してもよい。ジオールには、例えば、脂肪族ジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の $C_{2-10}$ アルキレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシ $C_{2-4}$ アルキレングリコール等）、脂環式ジオール、芳香族ジオール等が含まれる。ジオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジオールは、必要により、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールと併用してもよい。ジオールは、通常、脂肪族ジオールである。

40

【0055】

ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族 $C_{4-14}$ 脂肪族ジカルボン酸など）、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）等が例示される。ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸は、必要により、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸と併用してもよい。

【0056】

50

ラクトンには、例えば、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトン等が含まれ、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【 0 0 5 7 】

ウレタン系樹脂は、ジオール成分としてポリエーテルジオール（ポリオキシテトラメチレングリコールなど）を用いたポリエーテル型ウレタン系樹脂であってもよいが、少なくともポリエステルジオール（特に、脂肪族成分を主たる反応成分とする脂肪族ポリエステルジオール）を用いたポリエステル型ウレタン系樹脂（例えば、1, 4 - ブタンジオールなどの $C_{2-6}$ アルキレンジオールと、アジピン酸などの $C_{4-12}$ 脂肪族ジカルボン酸、及びイソフタル酸又はフタル酸との反応により得られるポリエステルジオールや前記ラクトンから誘導されるポリエステルジオールを用い、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートと反応させたウレタン樹脂など）であるのが好ましい。

10

【 0 0 5 8 】

ウレタン系樹脂は、有機溶媒溶液、水溶液、水性エマルジョンとして用いることが好ましい。ウレタン系樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、ウレタン系樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、ウレタン系樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基等のイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、ウレタン系樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。このような分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基が導入されたウレタン系樹脂は、ジイソシアネート成分と、遊離のカルボキシル基又は3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）成分との反応により得られるウレタン系樹脂で構成される。なお、前記遊離のカルボキシル基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、例えば、ジオール成分と、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸又はその無水物（例えば、無水ピロメリット酸などの4塩基酸無水物など）や、スルホン酸基を有する多価カルボン酸（スルホイソフタル酸など）との反応、開始剤としてジメチロールプロピオン酸などを用い、ラクトンを開環重合する方法などにより得られる。また、3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、開始剤としてN - メチルジエタノールアミンなどを用い、アルキレンオキサイドやラクトンを開環重合することにより調製できる。3級アミノ基は4級アンモニウム塩を形成してもよい。このような3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体〔カチオン型のウレタン系樹脂（カチオン性ウレタン系樹脂）〕は、例えば、F - 8559D（第一工業製薬（株）製）、パーマリンUC - 20（三洋化成（株）製）等として市販されている。ウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

30

【 0 0 5 9 】

（ 3 ）熱硬化性又は架橋性樹脂

熱硬化性又は架橋性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ系樹脂、ビニルエステル系樹脂、シリコン系樹脂等であってもよいが、自己架橋性樹脂（自己架橋性基を有する熱可塑性樹脂）、例えば、自己架橋性ポリエステル系樹脂、自己架橋性ポリアミド系樹脂、自己架橋性アクリル系樹脂、自己架橋性オレフィン系樹脂等が好ましく、これらのうち自己架橋性アクリル系樹脂（例えば、アクリルシリコン樹脂など）が特に好ましい。

【 0 0 6 0 】

前記自己架橋性樹脂は、少なくとも自己架橋性基〔例えば、エポキシ基、メチロール基、加水分解縮合性基（シリル基など）、アジリジニル基等〕を有する単量体を構成単位とする重合体で構成されている。

40

【 0 0 6 1 】

前記自己架橋性基を有する単量体（すなわち、架橋性官能基含有単量体）には、種々の単量体、例えば、エポキシ基含有単量体〔（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アリルグリシジリエーテル、1 - アリルオキシ - 3, 4 - エポキシブタン、1 - （3 - ブテニルオキシ） - 2, 3 - エポキシプロパン、4 - ビニル - 1 - シクロヘキセン - 1, 2 - エポキシド等〕、メチロール基含有単量体又はその誘導体〔N - メチロール（メタ）アクリルアミド、N - メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN -  $C_{1-4}$ アルコキシメチル

50

(メタ)アクリルアミド、N-ブチロール(メタ)アクリルアミド等]、シリル基などの加水分解縮合性基含有単量体[ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、3-(ビニルフェニルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(ビニルフェニルアミノプロピル)トリエトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジアセトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタリルフェニルジクロロシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等]、アジリジニル基含有単量体[(メタ)アクリル酸2-(1-アジリジニル)エチル、(メタ)アクリル酸2-(1-アジリジニル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(1-アジリジニル)プロピル等]等が例示できる。前記架橋性官能基含有単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0062】

好ましい架橋性官能基含有単量体は、加水分解縮合性基、特にアルコキシシリル基(メトキシシリル基、エトキシシリル基等の $C_{1-4}$ アルコキシシリル基など)を有している。前記熱硬化性又は架橋性樹脂として、前記のような加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂などを用いるのが好ましい。

#### 【0063】

熱硬化性又は架橋性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、他の単量体(カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体、非イオン性単量体などの単量体)とで構成してもよい。

#### 【0064】

カチオン性官能基含有単量体としては、例えば、ジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ- $C_{2-3}$ アルキル(メタ)アクリルアミド又はその塩[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等]、ジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ- $C_{2-3}$ アルキル(メタ)アクリレート又はその塩[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等]、ジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ- $C_{2-3}$ アルキル基置換芳香族ビニル又はその塩[4-(2-ジメチルアミノエチル)スチレン、4-(2-ジメチルアミノプロピル)スチレン等]、窒素含有複素環式単量体又はその塩[ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン等]等が含まれる。塩としては、ハロゲン化水素酸塩(塩酸塩、臭化水素酸塩等)、硫酸塩、アルキル硫酸塩(メチル硫酸塩、エチル硫酸塩等)、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、カルボン酸塩(酢酸塩など)等が例示できる。なお、3級アミノ基にアルキル化剤(エピクロルヒドリンや塩化メチル、ベンジルクロライド等)を反応させることにより4級アンモニウム塩基を生成させてもよい。

#### 【0065】

前記カチオン性単量体(3級アミノ基又はその塩基を有する単量体、4級アンモニウム塩

基を有する又は4級アンモニウム塩基を形成可能な単量体)は、前記架橋性官能基含有単量体との共重合により架橋性基を有するカチオン性重合体(架橋性重合体)として用い、定着性、耐水性等を改善してもよい。

【0066】

親水性単量体には、親水性基、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、スルホン酸基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基などを有する共重合性モノマーなどが含まれる。

【0067】

カルボキシル基含有単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸又はその酸無水物、およびこれらの塩(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、多価不飽和カルボン酸又はその酸無水物と炭素数1~20程度の直鎖又は分岐鎖アルコールとのハーフエステル(マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルなど)などが挙げられる。

【0068】

ヒドロキシル基含有単量体としては、不飽和脂肪酸のヒドロキシアルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステル、マレイン酸2-ヒドロキシエチルメチル、マレイン酸ジ(2-ヒドロキシプロピル)等のマレイン酸モノ又はジヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステルなどのカルボン酸ヒドロキシヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステル等]、ヒドロキシル基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物(例えば、-ヒドロキシスチレンなど)が挙げられる。

【0069】

アミド基含有単量体としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、C<sub>1-4</sub>アルコキシ基、又はC<sub>1-4</sub>アシル基等の置換基で置換されていてもよいC<sub>2-8</sub>カルボン酸アミド[例えば、(メタ)アクリルアミド、-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミドなど]などが挙げられる。

【0070】

スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物、又はこれらのナトリウム塩などが挙げられる。

【0071】

エーテル基含有単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類が例示できる。

【0072】

ポリオキシアルキレン基含有単量体としては、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が例示できる。

【0073】

前記親水性単量体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0074】

好ましい親水性単量体は、カルボキシル基含有単量体、特に、(メタ)アクリル酸又はその塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等)、ヒドロキシル基含有単量体[(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等]、ポリオキシアルキレン単位を有する単量体[ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等]が挙げられる。

【0075】

前記架橋性官能基含有単量体、カチオン性官能基含有単量体及び親水性単量体は、単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

【0076】

これらの単量体は、成膜性や被膜特性を調整するために非イオン性単量体と組合せて使用してもよい。

【0077】

非イオン性単量体には、例えば、アルキルエステル〔例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステルなど〕、シクロアルキルエステル〔(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど〕、アリールエステル〔(メタ)アクリル酸フェニルなど〕、アラルキルエステル〔(メタ)アクリル酸ベンジルなど〕、芳香族ビニル類〔スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等〕、ビニルエステル類〔酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等〕、アリルエステル類〔酢酸アリルなど〕、ハロゲン含有単量体〔塩化ビニリデン、塩化ビニル等〕、シアン化ビニル〔(メタ)アクリロニトリルなど〕、オレフィン類〔エチレン、プロピレン等〕等が挙げられる。

10

【0078】

これらの非イオン性単量体も単独で又は二種以上組合せて使用できる。

20

【0079】

非イオン性単量体としては、通常、(メタ)アクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステル〔特に、アクリル酸C<sub>2-10</sub>アルキルエステルやメタクリル酸C<sub>1-6</sub>アルキルエステル〕、芳香族ビニル類〔特にスチレン〕、ビニルエステル類〔特に酢酸ビニル〕が使用される。

【0080】

熱硬化性又は架橋性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、必要により、カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体及び非イオン性単量体から選択された少なくとも一種の単量体(特に、カチオン性官能基含有単量体)との共重合体で構成できる。好ましくは、前記熱硬化性又は架橋性樹脂は、架橋性官能基含有単量体とカチオン性官能基含有単量体と、さらに親水性単量体及び非イオン性単量体から選択された少なくとも一種の単量体(特に、親水性単量体)との共重合体であってもよい。

30

【0081】

前記単量体類の好ましい組合せは以下の通りである。

【0082】

架橋性単量体：シリル基含有(メタ)アクリレート、例えば、(メタ)アクリロキシ-C<sub>2-3</sub>アルキルトリC<sub>1-2</sub>アルコキシシラン

カチオン性官能基含有単量体：ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>アルキル(メタ)アクリレート又はその4級アンモニウム塩

親水性単量体：不飽和カルボン酸

40

前記単量体類で構成された共重合体は、その重合様式については特に制限されず、例えば、ランダム共重合体などであってもよい。

【0083】

全単量体中、架橋性官能基含有単量体の含有量は、0.1~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは1~5重量%程度、カチオン性官能基含有単量体の含有量は、1~50重量%、好ましくは5~45重量%、親水性単量体の含有量は、0~30重量%(例えば、0.1~30重量%)、好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは0.5~15重量%程度であり、残余は非イオン性単量体で構成される。

【0084】

好ましい態様において、前記単量体類の割合は、架橋性官能基含有単量体100重量部に

50

対して、カチオン性官能基含有単量体が300～1000重量部、好ましくは500～800重量部程度であり、親水性単量体が100～500重量部、好ましくは200～300重量部程度である。

#### 【0085】

熱硬化性又は架橋性樹脂の形態は、有機溶媒溶液、水溶液などの溶液であってもよいが、通常、エマルジョン（特に水性エマルジョン）の形態である。架橋性重合体を含むエマルジョンは、慣用の方法、例えば、ノニオン系界面活性剤及び／又はカチオン系界面活性剤を含む乳化重合系で前記単量体を乳化重合する方法、前記単量体を重合した後、3級アミン塩又は4級アンモニウム塩を形成して水性エマルジョンとする方法等により得ることができる。

10

#### 【0086】

なお、熱硬化性又は架橋性樹脂と前記ウレタン系樹脂と前記親水性高分子とは、予め混合などにより組み合わせ使用してもよい。また、熱硬化性又は架橋性樹脂とウレタン系樹脂は、ウレタン系樹脂エマルジョンの存在下、アクリル系単量体（特にカチオン性単量体）を含む単量体を乳化重合する方法などにより複合化して用いてもよい。熱硬化性又は架橋性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

#### 【0087】

さらに、前記親水性高分子と前記ウレタン系樹脂とを組み合わせ用いるのが特に好ましい。両者の割合（重量比）は、親水性高分子／ウレタン系樹脂＝90／10～10／90、好ましくは70／30～30／70、さらに好ましくは60／40～40／60程度である。

20

#### 【0088】

##### （染料定着剤）

さらに、転写層は、着色剤（染料）の定着性を向上させるため、染料定着剤として、カチオン性化合物（低分子染料固着剤）又は高分子染料固着剤を含有していてもよい。特に、前記成膜性樹脂成分において、カチオン性単量体を樹脂に導入しなかった場合には、染料定着剤を用いることが好ましい。これらの染料定着剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの染料定着剤のうち、カチオン性化合物、特に4級アンモニウム塩が好ましい。

#### 【0089】

##### （1）カチオン性化合物

カチオン性化合物としては、脂肪族アミン塩、4級アンモニウム塩（例えば、脂肪族4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等）等が挙げられる。これらのカチオン性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらのうち、好ましいカチオン性化合物には、脂肪族4級アンモニウム塩（例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド等のテトラC<sub>1-6</sub>アルキルアンモニウムハライド、トリメチルラウリルアンモニウムクロライド、トリメチルラウリルアンモニウムブロマイド等のトリC<sub>1-6</sub>アルキルC<sub>8-20</sub>アルキルアンモニウムハライド、ジメチルジラウリルアンモニウムクロライド、ジメチルジラウリルアンモニウムブロマイド等のジC<sub>1-6</sub>アルキルジC<sub>8-20</sub>アルキルアンモニウムハライド）、特にテトラC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウムハライド（例えば、テトラC<sub>1-2</sub>アルキルアンモニウムハライド）、トリC<sub>1-4</sub>アルキルC<sub>10-16</sub>アルキルアンモニウムハライド（例えば、トリC<sub>1-2</sub>アルキルC<sub>10-14</sub>アルキルアンモニウムハライド）、ジC<sub>1-4</sub>アルキルジC<sub>10-16</sub>アルキルアンモニウムハライド（例えば、ジC<sub>1-2</sub>アルキルジC<sub>10-14</sub>アルキルアンモニウムハライド）が含まれる。脂肪族アミン塩は、例えば、アクテックスFC-7（MORIN CHEMICAL社製）など、4級アンモニウム塩は、例えば、カチオーゲンL（第一工業製薬（株）製）などとして市販されている。

40

#### 【0090】

##### （2）高分子染料固着剤

50

高分子染料固着剤は、通常、分子中にカチオン基（特に、グアニジル基や4級アンモニウム塩型の強いカチオン基）を有している。

【0091】

高分子染料固着剤としては、例えば、ジシアン系化合物（ジシアンジアミド - ホルムアルデヒド重縮合物など）、ポリアミン系化合物〔ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン、フェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドと（ポリ）C<sub>2-4</sub>アルキレンポリアミンとの縮合体（ジシアンジアミド - ジエチレントリアミン重縮合体など）等〕、ポリカチオン系化合物等が例示できる。ポリカチオン系化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン - ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミン付加重合体（エピクロルヒドリン - ジメチルアミン付加重合物など）、アリルアミン又はその塩の重合体（アリルアミン又はその塩の重合体、ポリアリルアミン又はその塩酸塩の重合体等）、ジアリルC<sub>1-4</sub>アルキルアミン又はその塩の重合体（ジアリルメチルアミン又はその塩の重合体など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウム塩の重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの重合体など）、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウとの共重合体（ジアリルアミン塩 - 二酸化イオウ共重合物など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウム塩 - 二酸化イオウ共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩 - 二酸化イオウ共重合物など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩 - ジアリルアミン塩酸塩誘導体の共重合物など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウム塩重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩重合物など）、ジアリルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物〔ジC<sub>1-4</sub>アルキルアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩の重合体など〕、ジアリルジC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウム塩 - アクリルアミド共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩 - アクリルアミド共重合体など）、アミン - カルボン酸共重合体等が例示できる。これらの高分子染料固着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0092】

染料定着剤の割合は、固形分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して1～200重量部（例えば、1～50重量部）、好ましくは5～150重量部（例えば、5～40重量部）、さらに好ましくは10～100重量部（例えば、10～30重量部）程度であり、通常10～60重量部程度である。

【0093】

（添加剤）

転写層は、必要により種々の添加剤、例えば、他の染料定着剤、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤等）、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤等を含有していてもよい。ホットメルト接着性微粒子は、上記添加剤の他に、粘着付与剤（ロジン又はその誘導体、炭化水素系樹脂等）、ワックス類等を含有していてもよい。

【0094】

転写層の塗布量は、1～100 g/m<sup>2</sup>、好ましくは10～60 g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは10～50 g/m<sup>2</sup>（例えば、20～40 g/m<sup>2</sup>）程度である。転写層の厚みは、5～90 μm、好ましくは10～70 μm程度であり、通常、5～60 μm（特に10～50 μm）程度である。なお、転写層の厚みは、ホットメルト接着性微粒子を含む塗布剤を用いて形成した塗膜の最小厚みを意味する。

【0095】

また、転写層の上には、必要により、多孔質層、ブロッキング防止層、滑性層、帯電防止層などを形成してもよい。

【0096】

〔保護層〕

本発明の転写シートにおいて、基材と転写層との間には、基材に対して剥離可能な保護層を設けてもよい。保護層は、基材と転写層との間に設けてもよく、被転写体に転写した後、転写層を保護する役割を持つ。特に、保護層を設けることにより、耐洗濯性が大きく向

10

20

30

40

50

上する。

【0097】

保護層には、基材から剥離可能で、かつ転写層を保護するとともに、転写画像の品質を大きく妨げない限り、種々の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂、特に成膜性を有するポリマー（なかでも非粘性であり、かつ可撓性、柔軟性を有するポリマー）が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等の各種樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂うち、基材との濡れ性が高く、しかも転写層を有効に保護できるウレタン系樹脂（例えば、前記熱可塑性ウレタン系樹脂）及び／又はカチオン性樹脂、特にカチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂が好ましい。

10

【0098】

ウレタン系樹脂としては、前記例示の樹脂が使用でき、熱可塑性ウレタン系樹脂としては、例えば、少なくともポリエステルジオールをジオール成分として用いたポリエステル型ウレタン系樹脂、特に脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上（例えば、75重量%以上）含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系樹脂が好ましい。また、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用して、ウレタン系樹脂を熱可塑性エラストマーとしてもよい。熱可塑性ウレタン系エラストマーとしては、例えば、脂肪族ポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとし、短鎖グリコールのポリウレタン単位をハードセグメントとするエラストマーなどが例示できる。カチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂としては、前記例示の3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体が例示できる。

20

【0099】

保護層の塗布量は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 7 \text{ g/m}^2$ 程度である。保護層の厚みは、 $0.1 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0100】

〔製造方法〕

本発明の転写シートは、基材の少なくとも一方の面に前記転写層を形成することにより製造できる。前記転写層は、基材の離型性面に、ホットメルト接着性粒子、成膜性樹脂成分及び必要により他の成分（染料定着剤など）で構成された塗布剤を塗布することにより形成できる。成膜性樹脂成分は、通常、水性溶液又はエマルジョンの形態で使用できる。そのため、成膜性樹脂成分を含む水性溶液又はエマルジョンと、ホットメルト接着性粒子と、必要により他の成分とを混合することにより、転写層用塗布剤を調製できる。水性溶液又は水性エマルジョンの溶媒は、水単独であってもよく、必要によりアルコール類などの親水性有機溶媒を含んでいてもよい。

30

【0101】

保護層を形成する場合は、基材の離型性面に、ウレタン系樹脂などで構成された保護層用塗布剤を塗布し、必要により乾燥させて、保護層を形成した後、前記転写層用塗布剤をさらに重ねて塗布すればよい。

40

【0102】

塗布剤は、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどにより基材の少なくとも一方の面に塗布できる。塗膜を、 $50 \sim 150$ 、好ましくは $60 \sim 120$ 、さらに好ましくは $70 \sim 100$ （特に $70 \sim 90$ ）程度の温度で乾燥させることにより転写層を形成できる。

【0103】

このようにして形成された転写層は、インク組成物を付着させて記録媒体に画像を形成する方法、例えば、インク（特に水性インク）の小滴を吐出（飛翔）させて記録媒体に画像

50



を形成する方法（インクジェット方式）に適している。記録画像は、転写層を被転写体と接触させた状態で、適当な温度（例えば、140～250、好ましくは140～200程度）および圧力（500～50,000Pa程度）で適当な時間（例えば、5秒～1分程度）加熱圧着した後、基材から転写層（又は保護層）を剥離させることにより、被転写体に円滑に転写又は転移できる。転写画像を含む転写体は必要により加熱して架橋させてもよい。

#### 【0104】

被転写体としては、繊維、紙、木材、プラスチック、セラミックス、金属等の種々の材料で形成された二次元又は三次元構造物が利用できる。通常、布（例えば、Tシャツなど）、プラスチックフィルム・シート又は紙等が被転写体として利用される。これらの被転写体のうち、本発明の転写シートは風合い及び耐洗濯性に優れるため、特に、Tシャツなどの被服が好ましい。

10

#### 【0105】

##### 【発明の効果】

本発明のインクジェットプリンター用転写シートは、通紙安定性及びプリンター内部のシートの非汚染性に優れるとともに、ギザ転写が起らない程度にまで、インク吸収性が優れる。また、熱転写性及び接着性に優れるため、被転写体への転写が良好である。さらに、耐水性（耐洗濯性）に優れるとともに、衣類などの被転写体へ熱転写した場合に風合いに優れるため、例えば、Tシャツなどの衣類に対する転写シートとして適している。

#### 【0106】

20

##### 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、文中、特に断わりのない限り、「部」は重量基準である。また、実施例及び比較例で得られた転写シートの転写層の各成分の内容、及び転写シートの各種特性の評価法は次の通りである。

#### 【0107】

（転写層を構成する各成分の内容）

ナイロン6/12微粒子A1：アトフィナジャパン（株）製、オルガソール3501EXD NAT-1、吸油量212ml/100g、融点142、平均粒径10μm

ナイロン12微粒子A2：ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P06、吸油量45ml/100g、融点110、平均粒径60μm

30

ナイロン12微粒子B：ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト640-P1、融点76、平均粒径100μm

ウレタン系樹脂エマルジョン：新中村化学（株）製、SPレジンME-307

ポリエチレングリコール：三洋化成工業（株）製、PEG4000S

染料定着剤：センカ（株）製、パピオゲンP109、4級アンモニウム塩含有物。

#### 【0108】

（印字方法）

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製、PM-800C）を使用し、実施例および比較例で得られた転写シートに、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタインクを用い、所定の絵柄を印字し、記録画像を形成した。

40

#### 【0109】

（転写方法）

転写紙に印字後、印字面を下側にして、カード白Tシャツ（新井清太郎商店（株）製、Lサイズ）の上に置いた。この転写紙の上から、98N（10kgf）の荷重をかけながら、アイロン（東芝（株）製、TAD23）を当てた。アイロンを当てた時間は、5秒毎に箇所を変えて合計4分間であった。さらに、アイロンを当てた転写紙及びTシャツを充分冷却した後、離型紙を剥がした。

#### 【0110】

（洗濯方法）

50

転写後、30 の温水15リットル中に15gの中性洗剤を入れ、洗い15分間、濯ぎ1分間、脱水5分間で洗濯を行った。このサイクルを5回繰り返した後、自然乾燥した。

【0111】

(通紙時の塗膜安定性)

印字した際に、通紙によって塗膜が欠落するかどうかを目視で観察し、以下の基準で塗膜安定性を評価した。

【0112】

：ほとんど欠落なし

：転写紙の外観は問題ないが、プリンター内部に欠落した塗膜成分が少し付着する

×：塗膜が欠落し、転写紙に深い筋状の傷が入る。

10

【0113】

(耐洗濯性)

洗濯後、転写画像部を目視で観察し、以下の基準で耐洗濯性を評価した。

【0114】

：転写画像部が殆ど変化しない

：転写画像部に退色が認められる

×：転写画像部がTシャツより剥がれている。

【0115】

(浸漬による滲み性)

印字及び転写後、23 の水に15秒間浸漬し、素早く引き上げた後、吊して自然乾燥させ、滲み具合を目視で観察し、以下の基準で評価した。

20

【0116】

：インクの滲み出しは殆どなし

：イエローが少し滲む

×：全色滲み出し、布が変色する。

【0117】

(ギザ転写)

印字後、転写シートにギザ転写があるかどうかを目視で観察し、下記の基準で評価した。

【0118】

ギザ転写がない

若干ギザ転写がある

× ギザ転写がある。

30

【0119】

(連続通紙性)

10枚連続で印字し、未給紙、紙詰まり等の給紙不良の度合いを、以下の基準で評価した。

【0120】

：給紙不良なし

：未給紙が2枚以下発生

×：紙詰まりが発生、又は未給紙が3枚以上発生。

40

【0121】

(赤色発色性)

夕景画像を印刷し、転写後の色目を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0122】

：鮮やかな色

：ややくすみあり

×：かなりくすみ、黒っぽく発色する。

【0123】

実施例1、参考例1及び比較例1～6

表1に示す成分を表1に示す割合(固形分換算)で混合し、水性塗布液を調製した。こ

50

の水性塗布液を、塗布原紙（リンテック（株）製、BK6RB（S5））の上に塗布量 37 g / m<sup>2</sup>で塗布し、80 で乾燥することにより表 1 に示す厚みの転写層を有する転写シートを得た。得られた転写シートの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 1】

		表 1							
		実施例	参考例	比較例					
		1	1	1	2	3	4	5	6
転写層 処方 (重量部)	ナイロン6/12 微粒子 A 1	9.4	18.4	—	55.2	—	27.6	27.6	—
	ナイロン12 微粒子 A 2	44.1	18.4	55.2	—	—	27.6	—	27.6
	ナイロン12 微粒子 B	1.7	18.4	—	—	55.2	—	27.6	27.6
	ウレタン系樹脂エマルジョン	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
	ポリリンゲリコール	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
性能	染料定着剤	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	通紙時の塗膜安定性	○	○	×	×	○	×	○	○
	耐洗濯性	○	△	○	△	×	○	△	○
	浸漬による滲み性	○	○	○	○	○	○	○	○
	ギザ転写	○	○	×	○	×	○	○	×
	連続通紙性	○	△	△	△	×	△	△	△
	赤色発色性	○	△	○	×	○	△	△	○

10

【 0 1 2 5 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 の転写シートでは、各種特性のバランスに優れているのに対して、3 種類のナイロン微粒子を含んでいない比較例 1 ～ 6 の転写シートは、各種特性のバランスが悪い。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 淳一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開平09-240197(JP,A)  
特開平10-016382(JP,A)  
特開平10-166793(JP,A)  
特開平11-277897(JP,A)  
特開2000-168250(JP,A)  
特開2001-232936(JP,A)  
特開2002-370497(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00  
B41M 5/50  
B41M 5/52  
B44C 1/17