

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4907397号

(P4907397)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.

F 1

**B 4 1 M 5/382 (2006.01)**

B 4 1 M 5/26

F

**B 4 1 M 5/42 (2006.01)**

B 4 1 M 5/26

L

**B 4 1 M 5/395 (2006.01)**

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-68022 (P2007-68022)  
 (22) 出願日 平成19年3月16日(2007.3.16)  
 (65) 公開番号 特開2008-229854 (P2008-229854A)  
 (43) 公開日 平成20年10月2日(2008.10.2)  
 審査請求日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100116713  
 弁理士 酒井 正己  
 (74) 代理人 100078994  
 弁理士 小松 秀岳  
 (74) 代理人 100094709  
 弁理士 加々美 紀雄  
 (72) 発明者 山田 義昭  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

審査官 高橋 三成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、少なくともポリエチレンワックスを主成分としてなる剥離層と、着色剤及びワックスを含有してなるインク層との積層を有する熱転写記録媒体において、該ポリエチレンワックスの数平均分子量が655以上1000以下、149における溶融粘度が5 c p以上12 c p以下、融点が99 以上113 以下であり、該剥離層及びインク層のワックスが、横軸に温度を、縦軸に単位時間当りの吸熱量を示す示差熱曲線により表される吸熱ピークを有し、この吸熱ピークの極大値を示す温度(以下、「融点」と記載する。)が、剥離層中のポリエチレンワックスの融点>インク層中のワックスの融点であり、且つこれにより求められるインク層中のワックスの融解熱量[Q]が、 $21 < Q < 38$  [mj / mg]であることを特徴とする熱転写記録媒体。

10

【請求項 2】

前記インク層中におけるワックスの融点が、65 以上70 未満であることを特徴とする請求項1記載の熱転写記録媒体。

【請求項 3】

前記インク層中のワックスが、カルナバワックスとキャンデリラワックスの混合物であり、その比率がカルナバワックス/キャンデリラワックス=5/5~2/8であることを特徴とする請求項1または2記載の熱転写記録媒体。

【請求項 4】

前記剥離層中のポリエチレンワックスが、J I S K 2235 (25 )に規定の針入

20

度として、6以下の針入度を有する事を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

【請求項5】

前記剥離層中のポリエチレンワックスが、粒子状構成から成り、その平均粒径が4～12 μmである事を特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱転写記録媒体に関し、さらに詳しくは、特に高速印字時の熱転写性に優れ、高解像度の印字画像を与えることのできる熱転写記録媒体に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

熱を記録エネルギーとし、普通紙と熱転写記録媒体（例えば、インクリボン等）とを用いる熱転写記録方法は、コントラストの優れた印字画像が得られることから、汎用されている記録方法である。

この記録方法は、熱転写記録媒体と被転写紙を重ね合わせ、サーマルヘッドからの熱により、熱転写記録媒体のインク層を溶融、被転写紙に転写し、熱転写記録媒体を引き剥がすことによって、所望の画像を形成する。

【0003】

この熱転写記録媒体を引き剥がす時のインク層の溶融状態によって、溶融状態で熱転写記録媒体を被転写紙から引き剥がす熱時剥離方式と、サーマルヘッドからの熱でインク層を溶融した後、冷却、固化した後に熱転写記録媒体を被転写紙から引き剥がす冷時剥離方式の2種類があり、熱時剥離方式は主に日付印字やキャラクター印字などに使用され、冷時剥離はパラレルバーコード、シリアルバーコード、縦罫線、横罫線などの比較的高解像度を要求される印字に利用される事が多い。

20

【0004】

例えば、特許文献1として、支持体上にワックスを主材とする剥離層を設け、その上に着色剤を含有するインク層を設けてなる熱転写記録媒体であって、該剥離層に、横軸に温度を、縦軸に単位時間当りの吸熱量を示す示差熱曲線により表される吸熱ピークを1つ有し、該吸熱ピークの半値巾が20以上であるエステル結合及び/又はウレタン結合を有するワックスを含有させたことを特徴とする熱転写記録媒体、が開示されている。

30

これは、日付印字用熱時剥離熱転写方式に対応したものである。熱時剥離タイプの剥離層においては溶融状態で熱転写記録媒体を引き剥がす為、溶融状態となっている。温度巾が広いほうが、より広い印字速度範囲に対応できる。これに対し冷時剥離タイプでは溶融状態が広いと固化までの時間がかかってしまい、高速印字には適さない。

【0005】

また、特許文献2として、基材上に熱溶融性インク層が設けられた熱転写記録媒体において、前記熱溶融性インク層中のビヒクルが無極性ワックス、ポリアルキレングリコールおよびキャンデリラワックスを含有し、該キャンデリラワックスは、数平均分子量が10000以上の樹脂成分を除去したものであることを特徴とする熱転写記録媒体が開示されている。これはラフ紙対応に関する技術であり、樹脂分を除去する事で転写性を確保するものである。

40

【0006】

さらに特許文献3として、基材上に、樹脂を主体としたバインダー成分と微粒子とからなるアンダーコート層、並びに樹脂及びワックスを主体としたバインダー成分と着色剤とからなる熱溶融インク層を順次有する感熱転写媒体において、該アンダーコート層中にDSCがブロードなワックスを含有することを特徴とする感熱転写媒体が開示されている。剥離層ワックスのDSCを規定しラフ紙に対応するものである。

【0007】

どちらの剥離方式においても最近のトレンドとして印字速度の高速化のニーズが高まっ

50

ており、印字速度の向上の要望がある。具体的には印字速度 250 mm/sec を超えるものである。これまでは印字速度 100 ~ 200 mm/sec が主流であった。

この要望に対し、上記 2 つの熱転写記録媒体の剥離方式の適正を比較すると熱時剥離方式に対して、冷時剥離方式は溶融したインク層を冷却、固化させる必要があるが印字速度の向上に伴って固化する時間が短くなり、固まらないうちに熱転写記録媒体を引き剥がしてしまう。熱時剥離方式と同じような状態となってしまう、なかなか高速印字化が実現されていないのが現状である。

【0008】

【特許文献 1】特開 2001 - 301343 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 211138 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 347761 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来の熱転写記録媒体は、熱時剥離熱転写方式における日付印字など数字が目視で識別できるレベルであれば、良いキャラクター印字には適するものがあるが、冷時剥離熱転写方式において商品ラベルのようなパラレルバーコード、シリアルバーコード、縦罫線、横罫線、の入った印字画像には熱感度が不足しており解像性も乏しいものであった。

【0010】

こうした高速印字における熱感度の不足の原因は、冷時剥離熱転写プリンターにおいてサーマルヘッドから与えられる熱印加時間が非常に短い為、インクが溶融しきらないうちに熱印加が終わってしまう点にある。よって溶融されないインクは熱転写受容紙には転写されないことになる。

【0011】

これに対して剥離層、インク層の溶融温度（以下、「融点」とも記載する。）を下げて構成する方法が考えられるが、比較的低温で溶けてしまう為に、転写された印字画像は擦れると容易に剥れてしまうという問題がある。

本発明は、印字速度 250 mm/sec を超える高速印字用途において、商品ラベルのようなパラレルバーコード、シリアルバーコード、縦罫線、横罫線の入った印字画像でも良好な印字画像を得る事ができ、且つ擦れに強い印字画像を得る熱転写記録媒体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決する為に鋭意検討した結果、剥離層にポリエチレンワックスを使用し、該ポリエチレンワックスの数平均分子量が 655 以上 1000 以下、149 における溶融粘度が 5 c p 以上 12 c p 以下、及び融点が 99 以上 113 以下というワックスの物性、且つ熱転写記録媒体中の推定温度分布、及びインク層成分、その中でもワックスの融解熱量に着目し、本発明における課題を解決するに至った。ここで、熱転写記録媒体中における推定温度分布とは、図 1 中の折れ線で示す熱転写記録媒体内における想定される温度分布のことである。

【0013】

すなわち、支持体上に、少なくともポリエチレンワックスを主成分としてなる剥離層と、着色剤及びワックスを含有してなるインク層との積層を有する熱転写記録媒体において、該ポリエチレンワックスの数平均分子量が 655 以上 1000 以下、149 における溶融粘度が 5 c p 以上 12 c p 以下、融点が 99 以上 113 以下であり、該剥離層及びインク層のワックスが、横軸に温度を、縦軸に単位時間当りの吸熱量を示す示差熱曲線により表される吸熱ピークを有し、この吸熱ピークの極大値を示す温度（以下、「融点」と記載する。）が、剥離層中のポリエチレンワックスの融点 > インク層中のワックスの融点であり、且つこれにより求められるインク層中のワックスの融解熱量 [ Q ] が、 $21 < Q < 38$  [ mj / mg ] である事を満足する事によって、印字速度 250 mm/sec を超える

10

20

30

40

50

高速印字用途においても商品ラベルのようなパラレルバーコード、シリアルバーコード、縦罫線、横罫線の入った印字画像が良好に転写でき、且つ擦れに強い印字画像を得る熱転写記録媒体を提供するものである。

【 0 0 1 4 】

図 1 に示す熱転写記録媒体中の推定温度分布からは、サーマルヘッドからの熱により、熱転写記録媒体は加熱され、支持体（PET フィルム） 剥離層 インク層の順に伝熱されるが、当然剥離層よりもインク層は熱の伝わりが悪く、インク層が溶融するのに必要な温度は低い。

また剥離層はインク層よりも高い温度が得られるので、高い融点を有する物質を使用しても溶融が可能である。

10

【 0 0 1 5 】

本件における印字画像が、擦れに強い機能を発現させるには、この“剥離層には高い温度が得られる”という事に着目し、比較的高い融点をもつ素材を剥離層に使用し、高速印字適正と擦れに強い機能を両立させた。

【 0 0 1 6 】

しかし高速印字における熱転写記録媒体の転写性は溶融温度だけでなく、熱応答性が必要である。いわゆる潜熱と言われるもので、溶融温度が低くても溶融に必要な熱量が比較的大きければ高速印字には不向きとなる。これを定量化したものが“融解熱量[Q]が、 $21 < Q < 38$  [mj / mg]”である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【 0 0 1 7 】

（剥離層の構成）

剥離層に使用するポリエチレンワックスは、数平均分子量が655以上1000以下、及び149 における溶融粘度が5 c p 以上12 c p 以下、及び融点が99 以上113 以下のものを使用する。

剥離層に使用されるポリエチレンワックスの数平均分子量が、655未満だと擦れに弱くなり、1000を超えると転写性が悪いという問題が生じる。

【 0 0 1 8 】

また、149 における溶融粘度が5 c p 未満だと溶融粘度が低すぎて、印字時にサーマルヘッドからの印加部分だけでなく、熱の供給を受けていない非印加部分も転写してしまい、得られる印字画像は画像のエッジ（端）の切れが悪くなる。一方 12 c p を超えると溶融粘度が高すぎて被転写紙へインクが移行しにくく、転写不良の原因となったり、平滑度の比較的低い被転写紙にはインクが染み込まずにボソボソした非常に画像品質の悪い印字画像となる問題が生じる。

30

また、ポリエチレンワックスの融点が99 未満だと擦れに弱く、113 を超えると転写性が悪化する。

さらに、使用するワックスは、J I S K 2 2 3 5 ( 2 5 ) に規定される針入度が、6 以下であるものが好ましい。これは印字画像の耐スクラッチ性の向上が望めるためである。

【 0 0 1 9 】

40

また、剥離層中のポリエチレンワックスは、熱転写記録媒体としたときに層内で溶解せずに粒子状構成となっている事が望ましい。粒子状構成となっていることで層内に空隙を有し、層内横方向に熱伝導しにくくなる為に、得られる画像のシャープ性が得やすい。

【 0 0 2 0 】

また、粒子状構成となっているポリエチレンワックスの粒径は4 ~ 12  $\mu$  m が好ましい。4  $\mu$  m 未満では粒子状構成の効果（画像のシャープ性）が発現しにくく、12  $\mu$  m を超えるとインク表面までが荒れてしまうために平滑度の低い（王研式平滑度計 100 s e c 以下）受容紙への転写性が悪い。

【 0 0 2 1 】

剥離層には、脱落防止、層塗工性向上等のために低粘度化剤となる樹脂を少量添加して

50

も良く、この目的にはエチレン - 酢酸ビニル共重合体やエチレン - エチルアクリレート共重合体等が使用される。また、剥離層に弾力性を持たせて熱転写記録媒体と被転写体との密着性を向上させるために、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム等のゴム類を添加してもよい。

#### 【0022】

剥離層に含有される上記ワックスの量は、剥離層に対し、重量基準で通常は、50～100%、好ましくは、80～100%である。ワックスの含有量が、50%未満では、熔融転写時に支持体との接着力が高くなり、十分なりリリース性が得られなくなるので望ましくない

本発明に係る熱転写記録媒体における剥離層の厚さは、通常は、0.2～2.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1.0～1.6  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0023】

(インク層の構成)

インク層に使用するワックスは、剥離層と同じ物が使用できるが、本発明における請求項に規定されるものに限定される。

また、横軸に温度を、縦軸に単位時間当りの吸熱量を示す示差熱曲線により表される融解熱量[Q]は図2、3のように表わされる。

#### 【0024】

本発明における熱分析は、分析機器：SII EXSTAR 6000 熱分析システムを使用した。

測定条件は以下のとおりである。

測定開始温度	10
測定終了温度	100
昇温速度	10 /min
保持時間	1min
標準サンプル	$\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 【0025】

融解熱量[Q]は、吸熱ピーク曲線のベースラインを概想し、求めている。

融解熱量[Q]が21[mj/mg]以下になると、融解があまりに簡易に起きてしまうので、塗布乾燥した熱転写記録媒体をロール状にした時に保管環境が40を超えるとプロッキングしてしまう。一方、融解熱量[Q]が38[mj/mg]以上になると、融解熱量を多く必要としてしまう為に高速印字転写性が不足する。

#### 【0026】

ワックスの吸熱ピークの極大値を示す温度は、ほぼ融点と同一温度であるが、高速印字転写性の為には65以上70未満である事が望ましい。

インク層のワックスは、同種のワックスでも異種ワックスの組合せでも良い。好ましくはカルナバワックスとキャンデリラワックスの混合物であり、その比率がカルナバワックス/キャンデリラワックス=5/5～2/8が好ましい。

#### 【0027】

また熱量が小さくても熔融しやすい為、非印字部にも伝熱しやすく、転写してしまう為、解像度が悪化する。

さらに、インク層の表面を粗面化するために、ポリエチレン、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等をフィラーとして添加してもよい。ただしフィラーを用いる場合、密着力は低下し、同時に剪断力も低下することがあるため、その添加量を調整する必要がある。フィラーを用いる場合、フィラーの添加量は、インク層に対し、重量基準で10%以下とすることが望ましい。このようなインク層は、ホットメルト塗工法、水性塗工法、有機溶媒を用いた塗工法等により、支持体上に積層して設けられる。

#### 【0028】

(支持体)

支持体としては、公知の樹脂フィルムや紙等が用いられ、例えば、ポリエチレンテレフ

10

20

30

40

50

タレート等のポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ナイロン、ポリイミド等の比較的耐熱性の良好な樹脂フィルム、セロハン、硫酸紙等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

##### ( 保護層 )

本発明においては、必要に応じて、支持体の裏面に保護層を設けてもよい。保護層は、サーマルヘッドによる熱印加時に、支持体を高温から保護するための層であり、耐熱性の高い熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の外、紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂も使用して形成することができる。この保護層の形成に好適な樹脂としては、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等を挙げることができ、これらの樹脂を薄膜状で使用すればよい。また、保護層を設けることにより、支持体の耐熱性を著しく向上させることができることから、従来は適当ではないとされていた材料を支持体に用いることも可能になる。

10

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 3 0 】

厚さ 3 . 5  $\mu$ m のポリエステルフィルムを支持体とし、この上に、乾燥後の厚み 1 . 5  $\mu$ m の剥離層と、乾燥後の厚み 1 . 2  $\mu$ m のインク層を積層し、支持体の反対側にはシリコン樹脂による保護層を 0 . 3  $\mu$ m 塗布し熱転写記録媒体を作製した。組成は下記に示す。これらを塗布、乾燥することによって熱転写記録媒体を作成した。

なお、実施例中の構成単位は部を使用し、これは乾燥後の構成比である。

20

#### 【 0 0 3 1 】

##### ( 評価条件 )

プリンター：サーマルヘッド 3 0 0 dpi の冷時剥離熱転写プリンター

受容紙：リンテック K 8 T S

印字速度：3 0 0 mm / sec

#### 【 0 0 3 2 】

##### < 実施例 1 >

##### ( 剥離層 )

・ポリエチレンワックス ( P W - 1 0 0 0 ; 東洋ペトロライト社製 ) 9 0 部

数平均分子量 : 1 0 0 0

溶融粘度 ( at 1 4 9 ) : 1 2 c p

融点 : 1 1 3

30

・エチレン = 酢酸ビニル共重合体 ( E V 1 5 0 ; 三井デュポン社製 ) 1 0 部

##### ( インク層 )

・マイクロクリスタリンワックス ( EMUSTAR-0001 ) 8 0 部

融解熱量 [ Q ] : 2 1 . 1 m j / m g

・カーボンブラック 2 0 部

インク層融点 : 6 2

#### 【 0 0 3 3 】

##### < 実施例 2 >

##### ( 剥離層 )

・ポリエチレンワックス ( P W - 1000 ; 東洋ペトロライト社製 ) 9 0 部

数平均分子量 : 1 0 0 0

溶融粘度 ( at 1 4 9 ) : 1 2 c p

融点 : 1 1 3

・エチレン = 酢酸ビニル共重合体 ( E V 1 5 0 ; 三井デュポン社製 ) 1 0 部

40

##### ( インク層 )

・キャンデリラワックス / カルナバワックス = 8 / 2 8 0 部

融解熱量 [ Q ] : 3 7 . 8 m j / m g

・カーボンブラック 2 0 部

インク層融点 : 7 1

50

## 【 0 0 3 4 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

## ( 剥離層 )

・ポリエチレンワックス ( P W - 6 5 5 ; 東洋ペトロライト社製 ) 9 0 部

数平均分子量 : 6 5 5

溶融粘度 ( at 1 4 9 ) : 5 c p

融点 : 9 9

・エチレン = 酢酸ビニル共重合体 ( E V 1 5 0 : 三井デュポン社製 ) 1 0 部

## ( インク層 )

・キャンデリラワックス 8 0 部 10

融点熱量 [ Q ] : 3 7 . 3 m j / m g

・カーボンブラック 2 0 部

インク層融点 : 6 8

## 【 0 0 3 5 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

## ( 剥離層 )

・ F T 0 0 7 0 ( 日本精蠟社製 ) 9 0 部

数平均分子量 : -

溶融粘度 ( at 1 4 9 ) : 5 c p

融点 : 7 2 20

・エチレン = 酢酸ビニル共重合体 ( E V 1 5 0 : 三井デュポン社製 ) 1 0 部

## ( インク層 )

・カルナバワックス ( EMUSTAR-0413 : 日本精蠟社製 ) 8 0 部

融解熱量 [ Q ] : 4 5 . 0 m j / m g

・カーボンブラック 2 0 部

インク層融点 : 8 5

## 【 0 0 3 6 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

## ( 剥離層 )

・カルナバワックス ( C W - 1 ; 加藤洋行社製 ) 9 0 部 30

数平均分子量 : -

溶融粘度 ( at 1 4 9 ) : 1 4 c p

融点 : 8 5

・エチレン = 酢酸ビニル共重合体 ( E V 1 5 0 : 三井デュポン社製 ) 1 0 部

## ( インク層 )

・キャンデリラワックス 8 0 部

融解熱量 [ Q ] : 3 7 . 3 m j / m g

・カーボンブラック 2 0 部

インク層融点 : 6 8

## 【 0 0 3 7 】

40

【表 1】

		吸熱量 ピークの 極大値を 示す温度	インク層ワックスの 融解熱量	針入度	平均粒径
実施例 1	剥離層	110	—	1 以下	3.5
	インク層	70	22.3	—	—
実施例 2	剥離層	86	—	1 以下	3.5
	インク層	63	37.2	—	—
実施例 3	剥離層	88	—	1 以下	3.5
	インク層	63	37.2	—	—
比較例 1	剥離層	72	—	9	3.5
	インク層	86	45	—	—
比較例 2	剥離層	86	—	1 以下	4.5
	インク層	63	37.2	—	—

【 0 0 3 8 】

【表 2】

	高速印字転写性	画像の耐スクラッチ性	画像精細性
実施例 1	○	○	○
実施例 2	◎	△	○
実施例 3	◎	○	○
比較例 1	△	×	○
比較例 2	○	○	×

【 0 0 3 9 】

[ 高速印字転写性 ]

- ：印字画像にカスレなどなし
- ：パラレルバーに若干カスレあり
- ：罫線、及びパラレルバーにカスレあり
- ×：画像全体に印字カスレ有り

【 0 0 4 0 】

[ 耐スクラッチ試験 ]

- 荷重 1 kg でシャープペンのペン先（鉛筆芯なし）で 1 0 0 回擦りしたときの画像の乱れ
- ：画像に乱れなし
  - ：画像が黒く汚れる
  - ×：画像が剥れる

【 0 0 4 1 】

[ 画像精細性 ]

- 評価条件にて得た画像の 6 p t の “ 田 ” の字の 4 つの四角が潰れていない事
- ：ツブレなし
  - ×：潰れる

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

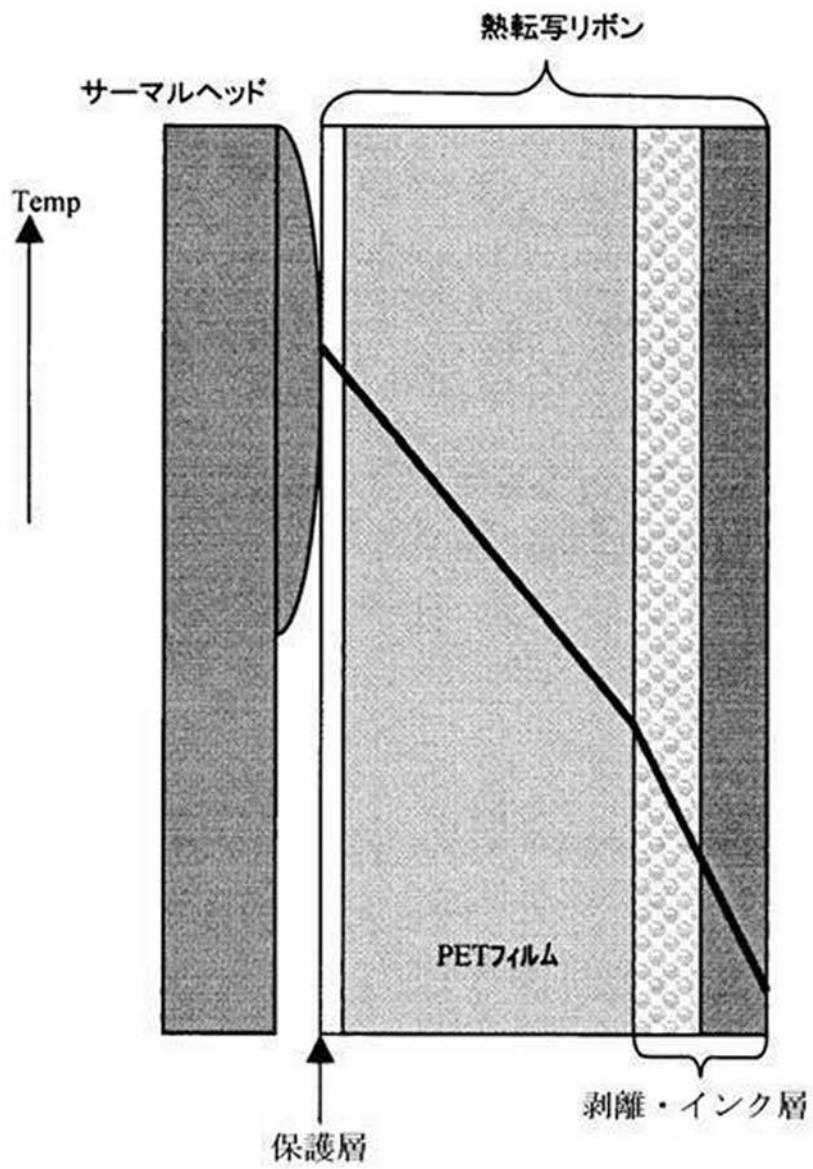
【図 1】熱転写記録媒体内における推定温度分布を示す概念断面図である。



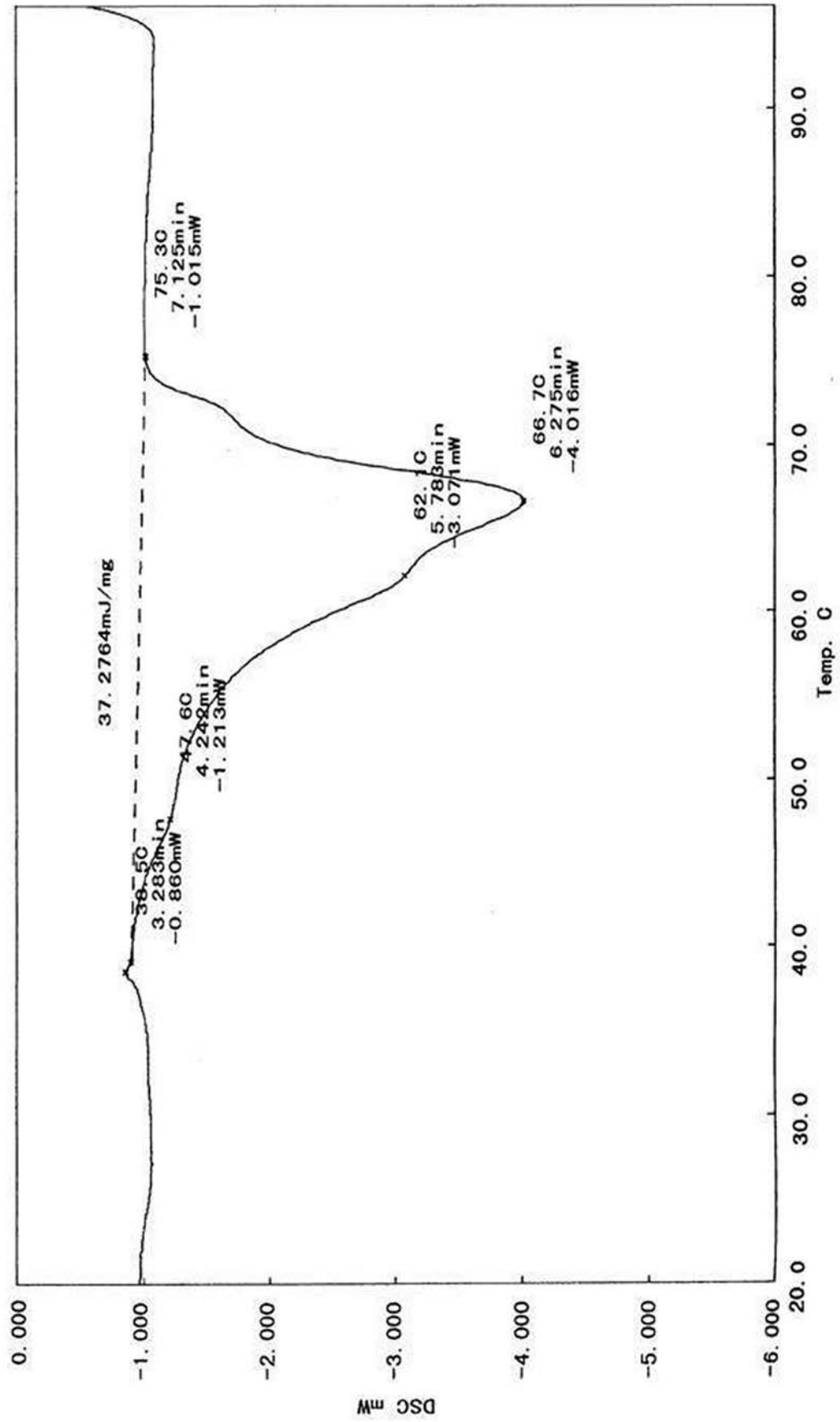
【図 2】本発明に用いるワックスの示差熱曲線を示す図である。

【図 3】本発明に用いるワックスの示差熱曲線を示す図である。

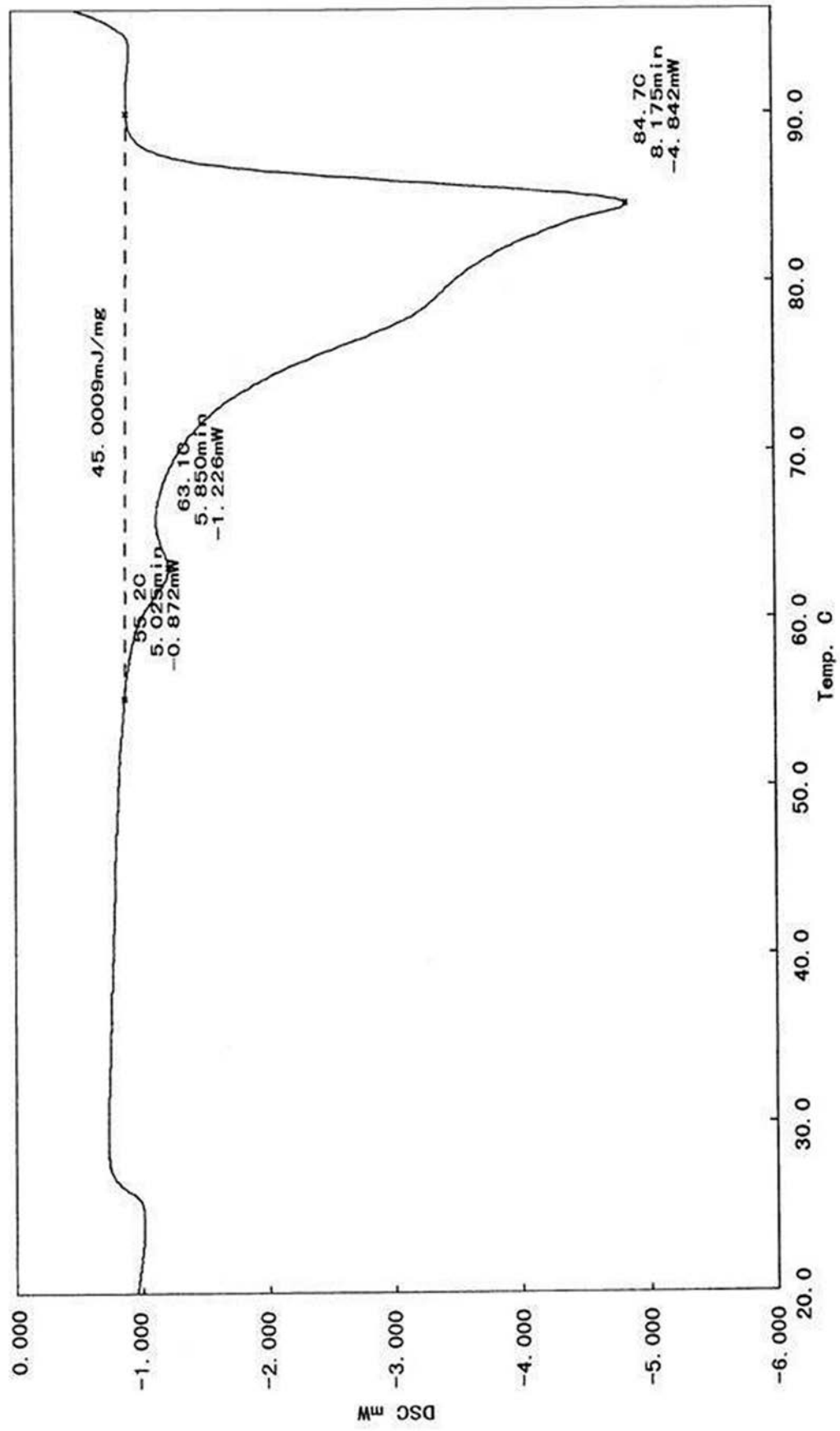
【図 1】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 5 9 0 0 1 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 1 5 9 0 8 7 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 7 5 0 3 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 3 7 5 5 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 4 1 M	5 / 3 8 2
B 4 1 M	5 / 3 9 5
B 4 1 M	5 / 4 2