

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-238736

(P2008-238736A)

(43) 公開日 平成20年10月9日(2008.10.9)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/382 (2006.01)	B 4 1 M 5/26 1 O 1 H	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/50 (2006.01)		
B 4 1 M 5/52 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2007-85493 (P2007-85493)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成19年3月28日 (2007. 3. 28)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
		(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	篠原 竜児 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐野 泰久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱転写受像シート

(57) 【要約】

【課題】 水系塗布で作製した感熱転写受像シートでありながら、高湿、低湿化における最高転写濃度の変動が小さい感熱転写受像シートを提供する。

【解決手段】 ロール状に巻き取られた感熱転写受像シートであって、該ロール状に巻き取られた表面の外周を保護シートで覆って供給される感熱転写受像シートであって、かつ該感熱転写受像シートが、支持体上にポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の受容層と中空ポリマーを含有する少なくとも1層の断熱層を有する感熱転写受像シート。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ロール状に巻き取られた感熱転写受像シートであって、該ロール状に巻き取られた表面の外周を保護シートで覆って供給される感熱転写受像シートであって、かつ該感熱転写受像シートが、支持体上にポリマーラテックスを含有する少なくとも 1 層の受容層と中空ポリマーを含有する少なくとも 1 層の断熱層を有することを特徴とする感熱転写受像シート。

【請求項 2】

保護シートが防湿性であることを特徴とする前記請求項 1 に記載の感熱転写受像シート。

10

【請求項 3】

感熱転写受像シートが水溶性ポリマーを含有することを特徴とする前記請求項 1 又は 2 に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 4】

感熱転写受像シートが同時重層塗布により製造されることを特徴とする前記請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 5】

感熱転写受像シートの受容層のポリマーラテックスが塩化ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックスのいずれか 1 つまたは任意の組み合わせであることを特徴とする前記請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の目的は、上記課題を鑑み、水系塗布で作製した感熱転写受像シートに関し、高温、低湿化においても最高転写濃度の変動を抑制可能な感熱転写受像シートを提供することである。

【背景技術】**【0002】**

従来、種々の熱転写記録方法が知られているが、中でも染料拡散転写記録方式は、銀塩写真の画質に最も近いカラーハードコピーが作製できるプロセスとして注目されている（例えば、非特許文献 1 及び 2 参照）。しかも、銀塩写真に比べて、ドライであること、デジタルデータから直接可視像化できる、複製作りが簡単であるなどの利点を持っている。

30

【0003】

この染料拡散転写記録方式では、色素を含有する感熱転写シート（以下、インクシートともいう。）と感熱転写受像シート（以下、受像シートともいう。）を重ね合わせ、次いで、電気信号によって発熱が制御されるサーマルヘッドによってインクシートを加熱することでインクシート中の色素を受像シートに転写させ画像情報の記録を行うものであり、シアン、マゼンタ、イエローの 3 色を重ねて記録することで色の濃淡に連続的な変化を有するカラー画像を転写記録することができる。

40

【0004】

この方式の受像シートは、支持体上に染料受容層と、必要に応じて中間層などの他の機能を持つ層を塗布することによって作製される。塗布は溶剤系でなされる場合と水系塗布でなされる場合とがある。

上記各層の塗布・乾燥後、受像シートは用いられるプリンターの仕様に応じて、枚葉状受像シートあるいはロール状の受像シートとして加工される。その後、適切な包装体に収納される。包装体の形状には特に制限はないが、一例として袋が挙げられる。包装体の材料としては、紙、プラスチックフィルムなどが用いられる。この状態で、あるいは適切な段ボール箱等にさらに収納された状態で輸送・保存される。

【0005】

50

包装の主要な目的の一つは、長期の保存に対しても性能の劣化が生じないようにすることである。感度あるいはプリンター搬送性などの変化が生じる場合には、安定して高品質のプリント画像を得ることができない。しかしながら、実際には、長期に渡って性能を安定に保つのが難しい場合がある。性能の長期安定性は受像シート自体の性質および包装方法によって変わってくるが、水系塗布品をロール状に加工・包装した場合に、他の場合に比べて性能の変化が起こりやすかった。

【0006】

レーザー熱転写記録方法に用いるインクシートや受像シートに種々の包材を用いることで感度の変動を押さえられることが開示されている(特許文献1)。しかし、本発明者らが感熱転写系において検討した結果、最高転写濃度が変動するという新たな問題が発生した。この問題は、水系塗布品をロール状に加工・包装し、かつ画像形成方法がレーザーでなく、サーマルヘッドである組み合わせを行って初めて発生した。

10

【0007】

【非特許文献1】「情報記録(ハードコピー)とその材料の新展開」,(株)東レリサーチセンター発行,1993年,p.241-285

【非特許文献2】「プリンター材料の開発」,(株)シーエムシー発行,1995年,p.180

【特許文献1】特開平2000-141890号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

本発明の目的は、上記課題を鑑み、水系塗布で作製した感熱転写受像シートに関し、高湿、低湿化においても最高転写濃度の変動を抑制可能な感熱転写受像シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題は下記的手段により達成された。

(1)ロール状に巻き取られた感熱転写受像シートであって、該ロール状に巻き取られた表面の外周を保護シートで覆って供給される感熱転写受像シートであって、かつ該感熱転写受像シートが、支持体上にポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の受容層と中空ポリマーを含有する少なくとも1層の断熱層を有することを特徴とする感熱転写受像シート。

30

(2)保護シートが防湿性であることを特徴とする前記(1)に記載の感熱転写受像シート。

(3)感熱転写受像シートが水溶性ポリマーを含有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の感熱転写受像シート。

(4)感熱転写受像シートが同時重層塗布により製造されることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(5)感熱転写受像シートの受容層のポリマーラテックスが塩化ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックスのいずれか1つまたは任意の組み合わせであることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明の感熱転写受像シートは水系塗布で作製した感熱転写受像シートの、高湿、低湿化における最高転写濃度の変動を抑制できる。さらに、剥離線が発生しない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感熱転写受像シートは、ロール状に巻き取られた感熱転写受像シートであって

50

、該ロール状に巻き取られた表面の外周を保護シートで覆って供給される感熱転写受像シートであって、かつ該感熱転写受像シートが、支持体上にポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の受容層と中空ポリマーを含有する少なくとも1層の断熱層を有することで形成される感熱転写受像シートによって、最高転写濃度変動を抑制した安定した画像形成が達成されることを見出した。その過程で、該感熱転写受像シートは、意外にも剥離線が発生しにくいという効果を見出した。本発明はこのような知見に基づきなされるに至ったものである。

(1) ロール状に巻き取られた感熱転写受像シートであって、該ロール状に巻き取られた表面の外周を保護シートで覆って供給される感熱転写受像シートであって、かつ該感熱転写受像シートが、支持体上にポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の受容層と中空ポリマーを含有する少なくとも1層の断熱層を有することを特徴とする感熱転写受像シート。

(2) 前記(1)において、保護シートが防湿性であることを特徴とする感熱転写受像シート。

(3) 前記(1)～(2)において、感熱転写受像シートが水溶性ポリマーを含有することを特徴とする感熱転写受像シート。

(4) 前記(1)～(3)において、感熱転写受像シートが同時重層塗布により製造されることを特徴とする感熱転写受像シート。

(5) 前記(1)～(4)において、感熱転写受像シートの受容層のポリマーラテックスが塩化ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックスのいずれか1つまたは任意の組み合わせであることを特徴とする感熱転写受像シート。

【0012】

これらの感熱受像シートの作成は、塗布液の調整、支持体上への塗布液の塗布、乾燥によってなされる。本発明において、受容層および断熱層がそれぞれ2層以上もしくは一方が2層以上の場合も好ましい態様であるが、少なくとも断熱層と隣接する受容層側の層が同時重層塗布される。受容層側の層は、受容層であっても他の機能を有する中間層であっても良い。

以下、該工程について詳しく説明する。

(塗布液の調製)

添加物を計量混合し、設計品質に応じた液物性を最終的にもった塗布液を調製するには、公知の方式・装置を用いることができる。計量方法としては、重量計量、容積計量などの方法を用いることができる。混合のための攪拌機としては、プロペラ攪拌機、ジェットアジターなどを用いることができる。

ゼラチンの添加にあたっては、ゼラチンを常温の水に分散・浸漬してゼラチン粉体全体を膨潤させた後、昇温して溶解し添加する方法を採用することもできる。

【0013】

(塗布)

各層の塗布は、ロールコート、バーコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、ダイコート、スライドコート、カーテンコート等の公知な方法のうち、同時重層塗布が可能な方法から適宜選択して行うことができる。これらの中で、カーテン塗布、スライド塗布は、ポンプなどによる送液流量で塗布膜厚が決まる方式であり、同時重層塗布が可能である。

支持体上に複数の機能の異なる複数の層(気泡層、断熱層、中間層、受容層など)からなる多層構成の受像シートを製造する場合、特開2004-106283号、同2004-181888号、同2004-345267号等の各公報に示されている如く各層を順次塗り重ねていくか、あらかじめ各層を支持体上に塗布したものを張り合わせるにより製造することが知られている。一方、写真業界では例えば複数の層を同時に重層塗布することにより生産性を大幅に向上させることが知られている。例えば特開米国特許第2,761,791号、同第2,681,234号、同第3,508,947号、同第4,457,256号、同第3,993,019号、特開昭63-54975号、特開昭61-2

10

20

30

40

50

78848号、同55-86557号、同52-31727号、同55-142565号、同50-43140号、同63-80872号、同54-54020号、特開平5-104061号、同5-127305号、特公昭49-7050号の公報または明細書やEdgar B. Gutoffら著、「Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems」, John Wiley & Sons社, 1995年, 101~103頁などに記載のいわゆるスライド塗布(スライドコーティング法)、カーテン塗布(カーテンコーティング法)といわれる方法が知られている。これらの塗布方法では、複数の塗布液を塗布装置に同時に供給して異なる複数の層を形成する。これらの方法は均一な塗布膜厚が得られることと、多層同時塗布が可能であり、本発明で好ましく用いることができる。

【0014】

スライド塗布方法のための装置としては、Russell等により米国特許第2,761,791号に提案された多層スライドビード装置がある。コーターの形状の例は、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)にも記載されている。

スライドビード塗布装置は、主として塗布ヘッドと、連続走行する支持体を巻き掛け支持するバックアップローラとで構成される。塗布ヘッドを形成するブロック内部には、送液ラインから送液された塗布液を支持体の幅方向に拡流する液溜りが形成され、この液溜りに連通して狭隘なスリットがスライド面まで開口して形成される。このスライド面は塗布ヘッド上面に形成され、バックアップローラ側に向かって下方に傾斜している。

それぞれの液溜りに供給された塗布液は、各スリットからスライド面に押し出され、スライド面を流下しながら順次重畳して複層塗布膜を形成し、互いに全体としては大きく混ざり合うことなくスライド面下端の先端部に達する。先端部に達した塗布液は、先端部と、バックアップローラに巻き掛けられて走行する支持体面との隙間に塗布液ビードを形成し、この塗布液ビードを介して支持体面に塗布される。ビードを安定化させるために下部を減圧される。そのため、バックアップローラの下方に減圧室が形成される。この減圧室は、ビードの下側を負圧にしてビードを安定化させると共に、ウェブに塗布されなかった余剰の塗布液を減圧室に流れ落ち易くする働きがある。

【0015】

カーテン塗布は、自由落下する液膜を下を一定の速度で連続走行している支持体に塗布する方法である。エクストルージョン型、スライド型等、いくつかの方式がある。スライド型コーターでは、スライド面上に作成された多層液膜がスライド端より自由落下する。そのため、スライド面終端には、落下液膜がスムーズに形成されるよう形状の工夫がなされる。

【0016】

同時重層塗布においては、均質な塗膜形成および良好な塗布性の点で、各層を構成する塗布液の粘度および表面張力を調整する必要がある。塗布液の粘度は、公知の増粘剤や減粘剤を他の性能に影響を与えない範囲で使用することにより容易に調整できる。また、塗布液の表面張力は各種の界面活性剤により調整可能である。

【0017】

液濃度、粘度、表面張力、pH等の物性値が適切な値となるように調製された塗布液を塗布部に送液するには、泡や異物の除去を行いながら連続的に行う必要がある。

一定流量で塗布液を連続的に供給するには、各種の方法が可能であるが、精度・信頼性の点から定量ポンプを用いるのが好ましい。例として、プランジャーポンプ、ダイヤフラム型ポンプを挙げることができる。ダイヤフラム型では、プランジャーと送液される液体が2枚のダイヤフラムで隔離されており、駆動オイルおよび2枚のダイヤフラム間の純水を経由してプランジャーの動作が送液される液体に伝えられる。送液ポンプの流量変動は塗布膜厚の変動に結びつくものであり、十分な精度が必要とされる。

ポンプの脈動の影響を低減する必要がある場合には、脈動を吸収するための補助装置が用いられる。いくつかの方式が公知であるが、一例としてパイプライン型の脈動吸収装置を挙げることができる(特開平1-255793)。

10

20

30

40

50

【0018】

異物の除去のため、塗布液の濾過を行うのが好ましい。濾材としては各種のものを用いることができるが、例としてカートリッジ濾材を挙げることができる。使用にあたっては、濾材の空孔中に保持されている空気が気泡の形で塗布液に混入するのを防ぐために、前もって処理しておくことが好ましい。いくつかの方法が公知であるが、一例として、界面活性剤を含む液体等で処理しておくこと（US5096602）を挙げることができる。

異物と並んで、気泡も塗布面状故障の原因となる。そのため、塗布液中に混入している気泡および液体表面に浮遊している泡沫を脱法・消泡することが好ましい。そのための手法としては、気泡の液体からの分離、あるいは気泡の液体への溶解がある。分離の方法としては、減圧脱泡、超音波脱泡、遠心脱泡などが公知である。液体への溶解の方法としては、超音波パイプライン脱泡が挙げられる。

塗布液に添加することによって塗布液の経時安定性が悪化するような添加物を用いる場合には、添加してから塗布までの経時時間を短くするために、送液工程内で、塗布部の直前で添加を行う方式が知られている。本発明においてもこのような方式を用いることができる。このための混合器としては、静的混合器、動的混合器がある。

【0019】

(乾燥)

塗布後、支持体上に塗布膜が形成された塗布済み品は、乾燥ゾーンで乾燥され、調湿ゾーンを経て巻取られる。本発明では支持体上に複数の層の積層体を形成した後速やかに固化させることが好ましい。塗布膜の固化が十分に進んでいない段階で強い乾燥風があたると流動が生じ、むらとなる。また、塗布膜最上層に有機溶剤が含まれていると、風によりスライド面上や塗布直後に不均一な溶剤蒸発が起こり、むらが生じる。この観点から、水系塗布が有利である。

また、ゼラチンなど低温でゲル化するバインダーを含む場合には支持体上に複数の層を形成した後すばやく温度を下げ塗膜を冷却固化させ（セット工程）、その後温度を上げて乾燥させることが好ましい。これにより、更なる均一、均質な塗膜が形成される。

ここでセット工程とは、例えば、冷風等を塗膜に当てて温度を下げるなどの手段により、塗膜組成物の粘度を高め、各層間及び各層内の物質流動性を鈍化させるゲル化促進工程のことを意味する。

本発明ではラテックスが主たる塗布液を構成するため、急速に乾燥させると乾燥による膜の収縮が不均一に起こり、乾燥後の塗布皮膜にひび割れが生じ安くなるため、ゆっくり乾燥させる方が好ましい。この様な要件を満足させるためにも、乾燥工程は、乾燥温度、乾燥風の風量、乾燥風の露点を調節し、乾燥速度を調節しながら乾燥させる必要がある。

【0020】

代表的な乾燥装置としては、エアループ方式、つるまき方式等がある。エアループ方式は、ローラーで支持された塗布済み品に乾燥風噴流を吹き付ける方式であり、ダクトは縦に配置する方式と、横に配置する方式がある。乾燥機能と搬送機能は基本的に分離されていて、風量等の自由度が大きい。しかし、多くのローラーを使うため、寄り・シワ・スリップ等のベースの搬送不良が発生しやすい。つる巻き方式は、円筒状のダクトに塗布済み品をつる巻き状に巻きつけて乾燥風で浮上させて（エアフローティング）搬送・乾燥する方式で、基本的にローラー支持がいらぬ（特公昭43-20438）。本発明ではこれらの乾燥装置を好ましく用いることができる。

【0021】

(包材)

感熱転写受像シートは、用いられるプリンタの仕様に応じて、枚葉状受像シートあるいはロール状の受像シートとして加工される。その後、保存および輸送のために、適切な包装体に収納される。包装体の形状には特に制限はないが、一例として袋が挙げられる。袋は、ヒートシールで簡便に作ることができる。

包装体を形成するための材料としては、紙、セロハン、ポリ塩化ビニルあるいはポリ塩化ビニリデン等を塗布したセロハン、アセテート、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレ

10

20

30

40

50

ン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ナイロン、ポリカーボネイト、エチレン酢酸ビニル共重合体、アルミニウム蒸着フィルム、アルミ箔とポリエチレンフィルムの積層体などが例示される。

包装体に要求される性能の一つは、収納されている受像シートに影響を及ぼさないことである。この点から、可塑剤等の添加剤を含んでいないかあるいは添加量の少ないものが好ましい。

本発明に用いられる防湿性の包材としては、水蒸気透過性の低いものが好ましい。好ましくは、透湿度が温度25℃、相対湿度90%の条件下で $200\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が好ましく、 $150\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下がさらに好ましく、 $100\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が最も好ましい。

また、 $100\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であればいかなるものでも用いることができるが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ブチルゴム、ポリエステルが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンが特に好ましい。

包装体の収納面は平滑であっても、あるいは微小な凹凸突起が形成されていても良い。微小突起の形成は、包装体と受像シートの密着を防ぐ方法として提案されている。

【0022】

以下、本発明の感熱受像シートの構成について詳しく説明する。

(受容層)

受容層は、インクシートから移行してくる染料を受容し、形成された画像を維持する役割を果たす。本発明の受像シートにおいて、受容層はポリマーラテックスを含有する。

また受容層には、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、その他の添加物を含有させることができる。

【0023】

<ポリマーラテックス>

本発明に用いられるポリマーラテックスについて説明する。本発明の感熱転写受像シートにおいて、受容層に用いるポリマーラテックスは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なおポリマーラテックスについては、奥田平、稲垣寛編集、「合成樹脂エマルジョン」、高分子刊行会発行(1978年)、杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、「合成ラテックスの応用」、高分子刊行会発行(1993年)、室井宗一著、「合成ラテックスの化学」、高分子刊行会発行(1970年)、三代澤良明監修、「水性コーティング材料の開発と応用」、シーエムシー出版(2004年)および特開昭64-538号公報などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。

分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0024】

ポリマーラテックスとしては通常の一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。本発明のポリマーラテックスのガラス転移温度(T_g)は、 $-30 \sim 130$ が好ましく、 $0 \sim 120$ がより好ましい。このなかでも、ガラス転移温度が40以上(好ましくは40~120)が好ましく、70以上(70~100)がさらに好ましい。

【0025】

本発明のポリマーラテックスの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリエステル類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリオレフィン類等のポリマーラテックスを好ましく用いることができる。これらポリマーラテックスとしてはポリマーが、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合した

10

20

30

40

50

いわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~500000がよい。分子量が小さすぎるものはラテックスを含有する層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスも好ましく使用される。

【0026】

本発明に使用するポリマーラテックスの合成に用いるモノマーとしては、特に制限はなく、通常のラジカル重合又はイオン重合法で重合可能なものでは、下記に示すモノマー群(a)~(j)を好適に用いることができる。これらモノマーを独立かつ自由に組み合わせ

10

【0027】

-モノマー群(a)~(j)-

(a) 共役ジエン類：1,3-ペンタジエン、イソブレン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1-ナフチル-1,3-ブタジエン、1-ナフチル-1,3-ブタジエン、シクロペンタジエン等。

(b) オレフィン類：エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサン等。

20

【0028】

(c) 不飽和カルボン酸エステル類：アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリ

プロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2ないし100のもの）、3-N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N,N,N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート等）、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,2,4-シクロヘキサントラメタクリレート等）。

30

40

【0029】

(d) 不飽和カルボン酸のアミド類：例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、

50

2 - アクリルアミド - メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジン等。

(e) 不飽和ニトリル類：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(f) スチレン及びその誘導体：スチレン、ビニルトルエン、p - t e r t - ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 - メチルスチレン、p - クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p - ヒドロキシメチルスチレン、p - スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p - スチレンスルフィン酸カリウム塩、p - アミノメチルスチレン、1 , 4 - ジビニルベンゼン等。

(g) ビニルエーテル類：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等。

(h) ビニルエステル類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニル等。

(i) , - 不飽和カルボン酸及びその塩類：アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウム等。

(j) その他の重合性単量体：N - ビニルイミダゾール、4 - ビニルピリジン、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルオキサゾリン、2 - イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホン等。

【 0 0 3 0 】

本発明で使用できるポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、ダイセル化学工業(株)製セビアンA-4635 , 4718 , 4601、日本ゼオン(株)製Nipol Lx811、814、821、820、855 (P-17 : Tg36)、857x2 (P-18 : Tg43)、大日本インキ化学(株)製Voncoat R3370 (P-19 : Tg25)、4280 (P-20 : Tg15)、日本純薬(株)製ジュリマーET-410 (P-21 : Tg44)、J S R (株)製AE116 (P-22 : Tg50)、AE119 (P-23 : Tg55)、AE121 (P-24 : Tg58)、AE125 (P-25 : Tg60)、AE134 (P-26 : Tg48)、AE137 (P-27 : Tg48)、AE140 (P-28 : Tg53)、AE173 (P-29 : Tg60)、東亜合成(株)製アロンA-104 (P-30 : Tg45)、高松油脂(株)製NS-600X、NS-620X、日信化学工業(株)製ビニプラン2580、2583、2641、2770、2770H、2635、2886、5202C、2706などが挙げられる(いずれも商品名)。

【 0 0 3 1 】

ポリエステル類の例としては、大日本インキ化学(株)製FINETEX ES650、611、675、850、イーストマンケミカル製WD-size、WMS、高松油脂(株)製A-110、A-115GE、A-120、A-21、A-124GP、A-124S、A-160P、A-210、A-215GE、A-510、A-513E、A-515GE、A-520、A-610、A-613、A-615GE、A-620、WAC-10、WAC-15、WAC-17XC、WAC-20、S-110、S-110EA、S-111SL、S-120、S-140、S-140A、S-250、S-252G、S-250S、S-320、S-680、DNS-63P、NS-122L、NS-122LX、NS-244LX、NS-140L、NS-141LX、NS-282LX、東亜合成(株)製アロンメルトPES-1000シリーズ、PES-2000シリーズ、東洋紡(株)製パイロナルMD-1100、MD-1200、MD-1220、MD-1245、MD-1250、MD-1335、MD-1400、MD-1480、MD-1500、MD-1930、MD-1985、住友精化(株)製セポルジョンESなどが挙げられる(いずれも商品名)。

【 0 0 3 2 】

ポリウレタン類の例としては、大日本インキ化学(株)製HYDRAN AP10、AP20、AP30、AP40、101H、Vondic 1320NS、1610NS、大日精化(株)製D-1000、D-2000、D-6000、D-4000、D-9000、高松油脂(株)製NS-155X、NS-310A、NS-310X、NS-311X、第一工業製薬(株)製エラストロンなどが挙げられる(いずれも商品名)。

【 0 0 3 3 】

ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上、大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、LX410、LX430、LX435、LX110、LX415A、LX438C、2507H、LX303A、LX407BPシリーズ、V1004、MH5055(以上日本ゼオン(株)製)などが挙げられる(いずれも商品名)。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

ポリ塩化ビニル類の例としては、日本ゼオン(株)製G351、G576、日信化学工業(株)製ビニبران240、270、277、375、386、609、550、601、602、630、660、671、683、680、680S、681N、685R、277、380、381、410、430、432、860、863、865、867、900、900GT、938、950などが挙げられる(いずれも商品名)。ポリ塩化ビニリデン類の例としては、旭化成工業(株)製L502、L513、大日本インキ化学(株)製D-5071など挙げられる(いずれも商品名)。ポリオレフィン類の例としては、三井石油化学(株)製ケミパールS120、SA100、V300(P-40:Tg80)、大日本インキ化学(株)製Voncoat 2830、2210、2960、住友精化(株)製ザイクセン、セポルジョンG、共重合ナイロン類の例としては、住友精化(株)製セポルジョンPA、などが挙げられる(いずれも商品名)。

【0035】

ポリ酢酸ビニル類の例としては、日信化学工業(株)製ビニبران1080、1082、1085W、1108W、1108S、1563M、1566、1570、1588C、A22J7-F2、1128C、1137、1138、A20J2、A23J1、A23J1、A23K1、A23P2E、A68J1N、1086A、1086、1086D、1108S、1187、1241LT、1580N、1083、1571、1572、1581、4465、4466、4468W、4468S、4470、4485LL、4495LL、1023、1042、1060、1060S、1080M、1084W、1084S、1096、1570K、1050、1050S、3290、1017AD、1002、1006、1008、1107L、1225、1245L、GV-6170、GV-6181、4468W、4468Sなどが挙げられる(いずれも商品名)。

【0036】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。本発明のポリマーラテックスとしては、塩化ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体ラテックス、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックスのいずれか1つまたは任意の組み合わせが好ましく、塩化ビニル/アクリル化合物共重合体ラテックスがもっとも好ましい。

ここで好ましいポリマーラテックスとは、インクシートから移行してくる染料を受容するために染料と相容しやすいものが好ましく、一方でインクシートの染料が分散されているバインダーとは相容し難いものが好ましい。染料と相容しやすいポリマーラテックスを用いると、最大転写濃度が上がりめりはりある画像が得られる。インクシートの染料が分散されているバインダーと相容しやすいポリマーラテックスを用いると、インクシートと感熱転写受容シートとを重ね合わせ加熱した後、剥離するときに剥離音が発生しやすくなる。相容しやすいポリマーラテックスほど、剥離音が大きくなり、最終的にはインクシートが剥離する際に剥離線(バンディング)が発生してしまう。

【0037】

本発明では受容層の少なくとも1層を水系の塗布液で塗布するものであるが、複数の受容層を有する場合、これらの全ての受容層を水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60質量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、オキシエチルフェニルエーテルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

【0038】

ポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30 ~ 90、より好ましくは0 ~ 70程度が好ましい。

【0039】

本発明に用いられるポリマーラテックスの好ましい例としては、ポリ乳酸エステル類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリアエステル類、ポリアセタール類、SBR類、ポリ塩化ビニル類を挙げることができ、この中でも、ポリアエステル類、ポリカーボネート類、ポリ塩化ビニル類を含むことが最も好ましい。

【0040】

本発明においては、上述のポリマーラテックスのなかでもポリ塩化ビニル類が好ましい

10

20

30

40

50

。ポリ塩化ビニル類、すなわち塩化ビニルから得られる繰り返し単位を少なくとも含むポリマーラテックスのなかでも、該塩化ビニルから得られる繰り返し単位を50モル%以上含むポリマーラテックスが好ましく、さらに好ましくは共重合のポリマーラテックスである。このような共重合のポリマーラテックスとしては、塩化ビニルと共重合するモノマーが、アクリルまたはメタクリル酸もしくはこのエステル、酢酸ビニル、エチレンであるものが好ましい。塩化ビニル類およびアクリルおよび酢酸ビニル系の共重合体も好ましい。アクリルまたはメタクリル酸もしくはこのエステルがさらに好ましく、アクリル酸エステルがさらに好ましい。アクリル酸エステルのエステル部のアルコール部分は炭素数1~10が好ましく、1~8がより好ましい。

このようなポリ塩化ビニル類としては、前述のものが挙げられるが、なかでもビニبران240、ビニبران270、ビニبران276、ビニبران277、ビニبران375、ビニبران380、ビニبران386、ビニبران410、ビニبران430、ビニبران432、ビニبران550、ビニبران601、ビニبران602、ビニبران609、ビニبران619、ビニبران680、ビニبران680S、ビニبران681N、ビニبران683、ビニبران685R、ビニبران690、ビニبران860、ビニبران863、ビニبران685、ビニبران867、ビニبران900、ビニبران938、ビニبران950(以上いずれも日信化学工業(株)、SE1320、S-830(以上いずれも住友ケムテック(株))が好ましい。

【0041】

本発明に用いられるポリマーラテックスは、インクシートから移行してくる染料を受容するために使用されるものであるが、該ポリマーラテックスとともに、いかなるポリマーも併用してもよい。

併用することのできるポリマーとしては、染料を受容するために使用されてもよいが、上記ポリマーラテックスを保持するためのバインダーとして使用することもできる。このようなポリマーとしては透明又は半透明で、無色であることが好ましく、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリビニルピロリドン類、カゼイン、デンプン、ポリアクリル酸類、ポリメチルメタクリル酸類、ポリ塩化ビニル類、ポリメタクリル酸類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリビニルアセタール類(例えば、ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン類、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリ酢酸ビニル類、ポリオレフィン類、ポリアミド類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0042】

インクシートから移行する染料を受容することを目的として使用する前記ポリマーラテックス以外に、主に上記のバインダーとして使用する場合、該ポリマーラテックスとしては、加工脆性と画像保存性の点でガラス転移温度(Tg)が-30~70の範囲のものが好ましく、より好ましくは-10~50の範囲、さらに好ましくは0~40の範囲である。バインダーとして2種以上のポリマーをブレンドして用いることも可能で、この場合、組成成分を考慮し加重平均したTgが上記の範囲に入ることが好ましい。また、相分離した場合やコア-シェル構造を有する場合には加重平均したTgが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0043】

このガラス転移温度(Tg)は下記式で計算することができる。

$$1/Tg = \sum (Xi / Tgi)$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。Xiはi番目のモノマーの重量分率(Xi=1)、Tgiはi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただし、 \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノ

10

20

30

40

50

マーの単独重合体ガラス転移温度の値 (T_{gi}) は「Polymer Handbook(3rd Edition)」(J. Brandrup, E.H. Immergut 著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用できる。

なお、本発明における染料を受容するための前記ポリマーラテックスや後述の中空ポリマーのガラス転移温度は、実測値で規定するものであるが、上記の計算方法で推定することも可能である。

【0044】

<水溶性ポリマー>

本発明においては、受容層は水溶性ポリマーを含有することも好ましい態様の一つである。

ここで、水溶性ポリマーとは、20 における水100gに対し0.05g以上溶解すればよく、より好ましくは0.1g以上、さらに好ましくは0.5g以上、特に好ましくは1g以上である。また、ポリマーラテックスは、ポリマー微粒子が分散媒体で分散されたものであり、本発明の水溶性ポリマーとは異なる。

本発明に用いることのできる水溶性ポリマーは、天然高分子(多糖類系、微生物系、動物系)、半合成高分子(セルロース系、デンプン系、アルギン酸系)および合成高分子系(ビニル系、その他)であり、以下に述べるポリビニルアルコールを始めとする合成ポリマーや、植物由来のセルロース等を原料とする天然あるいは半合成ポリマーが本発明で使用できる水溶性ポリマーに該当する。

本発明において、水溶性ポリマーを前記ポリマーラテックスと区別するためにバインダーと標記することもある。

【0045】

本発明に用いることのできる水溶性ポリマーのうち、天然高分子および半合成高分子について詳しく説明する。植物系多糖類としては、アラビアガム、 α -カラギーナン、 β -カラギーナン、 γ -カラギーナン、グアガム(Squalon製Supercolなど)、ローカストビーンガム、ペクチン、トラガント、トウモロコシデンプン(National Starch & Chemical Co.製Purity-21など)、リン酸化デンプン(National Starch & Chemical Co.製National 78-1898など)など、微生物系多糖類としては、キサンタンガム(Kelco製Keltrol Tなど)、デキストリン(National Starch & Chemical Co.製Nadex360など)など、動物系天然高分子としては、ゼラチン(Croda製Crodyne B419など)、カゼイン、コンドロイチン硫酸ナトリウム(Croda製Cromoist CSなど)などが挙げられる(いずれも商品名)。セルロース系としては、エチルセルロース(I.C.I.製Cellofas WLDなど)、カルボキシメチルセルロース(ダイセル製CMCなど)、ヒドロキシエチルセルロース(ダイセル製HECなど)、ヒドロキシプロピルセルロース(Aqualon製Klucelなど)、メチルセルロース(Henkel製Viscontranなど)、ニトロセルロース(Hercules製Isopropyl Wetなど)、カチオン化セルロース(Croda製Crodacel QMなど)などが挙げられる(いずれも商品名)。デンプン系としては、リン酸化デンプン(National Starch & Chemical製National 78-1898など)、アルギン酸系としては、アルギン酸ナトリウム(Kelco製Keltoneなど)、アルギン酸プロピレングリコールなど、その他の分類として、カチオン化グアガム(Alcolac製Hi-care1000など)、ヒアルロン酸ナトリウム(Lifecare Biomedial製Hyalureなど)が挙げられる(いずれも商品名)。

本発明においてはゼラチンが好ましい態様の一つである。本発明に用いるゼラチンは分子量10,000から1,000,000までのものを用いることができる。本発明に用いられるゼラチンはC1⁻、SO4²⁻等の陰イオンを含んでいてもよいし、Fe²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sn²⁺、Zn²⁺などの陽イオンを含んでいても良い。ゼラチンは水に溶かして添加することが好ましい。

【0046】

本発明に用いることのできる水溶性ポリマーのうち、合成高分子について詳しく説明する。アクリル系としてはポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド共重合体、ポリジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級塩またはその共重合体など、ビニル系としては、ポリビニルピロリドン、ポリビ

ニルピロリドン共重合体、ポリビニルアルコールなど、その他としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルホン酸又はその共重合体、ナフタレンスルホン酸縮合物塩、ポリビニルスルホン酸又はその共重合体、ポリアクリル酸又はその共重合体、アクリル酸又はその共重合体等、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸又はその共重合体、など)、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライドまたはその共重合体、ポリアミジンまたはその共重合体、ポリイミダゾリン、ジシアンシアミド系縮合物、エピクロルヒドリン・ジメチルアミン縮合物、ポリアクリルアミドのホフマン分解物、水溶性ポリエステル(互応化学(株)製プラスコートZ-221、Z-446、Z-561、Z-450、Z-565、Z-850、Z-3308、RZ-105、RZ-570、Z-730、RZ-142(いずれも商品名))などである。

【0047】

また、米国特許第4,960,681号明細書、特開昭62-245260号公報等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO₃M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H(商品名))も使用することができる。

【0048】

本発明に用いることのできる水溶性合成高分子のうちポリビニルアルコール類が好ましい。

以下に、ポリビニルアルコールについてさらに詳しく説明する。

完全けん化物としては、PVA-105[PVA含有率94.0質量%以上、鹸化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%以下、揮発分5.0質量%以下、粘度(4質量%、20℃)5.6±0.4CPS]、PVA-110[PVA含有率94.0質量%、鹸化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)11.0±0.8CPS]、PVA-117[PVA含有率94.0質量%、鹸化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)28.0±3.0CPS]、

【0049】

PVA-117H[PVA含有率93.5質量%、鹸化度99.6±0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)29.0±3.0CPS]、PVA-120[PVA含有率94.0質量%、鹸化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)39.5±4.5CPS]、PVA-124[PVA含有率94.0質量%、鹸化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)60.0±6.0CPS]、

【0050】

PVA-124H[PVA含有率93.5質量%、鹸化度99.6±0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)61.0±6.0CPS]、PVA-CS[PVA含有率94.0質量%、鹸化度97.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)27.5±3.0CPS]、PVA-CST[PVA含有率94.0質量%、鹸化度96.0±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)27.0±3.0CPS]、PVA-HC[PVA含有率90.0質量%、鹸化度99.85モル%以上、酢酸ナトリウム含有率2.5質量%、揮発分8.5質量%、粘度(4質量%、20℃)25.0±3.5CPS](以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)など、

【0051】

部分鹸化物としては、PVA-203[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±

1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)3.4±0.2CPS]、PVA-204[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)3.9±0.3CPS]、PVA-205[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)5.0±0.4CPS]、

【0052】

PVA-210[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)9.0±1.0CPS]、PVA-217[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)22.5±2.0CPS]、PVA-220[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)30.0±3.0CPS]、

10

【0053】

PVA-224[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)44.0±4.0CPS]、PVA-228[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)65.0±5.0CPS]、PVA-235[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)95.0±15.0CPS]、

20

【0054】

PVA-217EE[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)23.0±3.0CPS]、PVA-217E[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)23.0±3.0CPS]、PVA-220E[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)31.0±4.0CPS]、

30

【0055】

PVA-224E[PVA含有率94.0質量%、鹸化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)45.0±5.0CPS]、PVA-403[PVA含有率94.0質量%、鹸化度80.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)3.1±0.3CPS]、PVA-405[PVA含有率94.0質量%、鹸化度81.5±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)4.8±0.4CPS]、

【0056】

PVA-420[PVA含有率94.0質量%、鹸化度79.5±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%]、PVA-613[PVA含有率94.0質量%、鹸化度93.5±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)16.5±2.0CPS]、L-8[PVA含有率96.0質量%、鹸化度71.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%(灰分)、揮発分3.0質量%、粘度(4質量%、20℃)5.4±0.4CPS](以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)などがある。

40

【0057】

なお、上記の測定値はJIS K-6726-1977に準じて求めたものである。

【0058】

変性ポリビニルアルコールについては、長野浩一ら共著、「ポパール」(高分子刊行会

50

発行)に記載のものが用いられる。カチオン、アニオン、-SH化合物、アルキルチオ化合物、シラノールによる変性がある。

【0059】

このような変性ポリビニルアルコール(変性PVA)としては、CポリマーとしてC-118、C-318、C-318-2A、C-506(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HLポリマーとしてHL-12E、HL-1203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HMポリマーとしてHM-03、HM-N-03(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、KポリマーとしてKL-118、KL-318、KL-506、KM-118T、KM-618(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MポリマーとしてM-115(クラレ(株)製の商品名)、MPポリマーとしてMP-102、MP-202、MP-203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MPKポリマーとして、MPK-1、MPK-2、MPK-3、MPK-4、MPK-5、MPK-6(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、RポリマーとしてR-1130、R-2105、R-2130(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、VポリマーとしてV-2250(クラレ(株)製の商品名)などがある。

10

【0060】

ポリビニルアルコールは、その水溶液に添加する微量の溶剤あるいは無機塩類によって粘度調整をしたり粘度安定化させたりすることが可能であって、詳しくは上記文献、長野浩一ら共著、「ポパール」、高分子刊行会発行、144~154頁記載のものを使用することができる。その代表例としてホウ酸を含有させることで塗布面質を向上させることができ、好ましい。ホウ酸の添加量は、ポリビニルアルコールに対し0.01~40質量%であることが好ましい。

20

【0061】

本発明においては、水溶性ポリマーがポリビニルアルコール類、ゼラチンが好ましく、ゼラチンが最も好ましい。

受容層における水溶性ポリマーの添加量は、当該受容層全体の1~25質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがより好ましい。また、水溶性ポリマーを使用しないことも好ましい態様の一つである。

【0062】

<水溶性ポリマー以外のポリマー>

本発明でバインダーに用いられる、水溶性ポリマー以外のポリマーは、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法、アニオン重合法、カチオン重合等により容易に得ることができるが、ラテックスとして得られる乳化重合法が最も好ましい。また、ポリマーを溶液中で調製し、中和するか乳化剤を添加後に水を加え、強制的に攪拌により水分散体を調製する方法も好ましい。乳化重合法は、例えば、水、或いは、水と水に混和し得る有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、アセトン等)との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して5~150質量%のモノマー混合物と、モノマー総量に対して乳化剤と重合開始剤を用い、30~100程度、好ましくは60~90で3~24時間、攪拌下重合させることにより行われる。分散媒、モノマー濃度、開始剤量、乳化剤量、分散剤量、反応温度、モノマー添加方法等の諸条件は、使用するモノマーの種類を考慮し、適宜設定される。また、必要に応じて分散剤を用いることが好ましい。

30

40

【0063】

乳化重合法は、一般的には次に示す文献に従って行うことができる。奥田平、稲垣寛編集、「合成樹脂エマルジョン」、高分子刊行会発行(1978年)、杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、「合成ラテックスの応用」、高分子刊行会発行(1993年)、室井宗一著、「合成ラテックスの化学」、高分子刊行会発行(1970年)。本発明に用いられるポリマーラテックスを合成する乳化重合法において、一括重合法、モノマー(連続・分割)添加法、エマルジョン添加法、シード重合法などを選択することができ、ラテックスの生産性の観点から一括重合法、モノマー(連続・分割)添加法、エマルジョン添加法が好ましい。

50

【0064】

前記重合開始剤としてはラジカル発生能があればよく、過硫酸塩や過酸化水素などの無機過氧化物、日本油脂(株)「有機過氧化物カタログ」などに記載の過氧化物および和光純薬工業(株)「アゾ重合開始剤カタログ」などに記載のアゾ化合物を用いることができる。その中でも、過硫酸塩などの水溶性過氧化物および和光純薬工業(株)「アゾ重合開始剤カタログ」などに記載の水溶性アゾ化合物が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)塩酸塩、アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、アゾビスシアノ吉草酸がより好ましく、特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過氧化物が画像保存性、溶解性、コストの観点から好ましい。

10

【0065】

前記重合開始剤の添加量としては、重合開始剤がモノマー総量に対して0.3質量%~2.0質量%であることが好ましく、0.4質量%~1.75質量%であることがより好ましく、0.5質量%~1.5質量%であることが特に好ましい。

【0066】

前記重合乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、アニオン性界面活性剤が分散性と画像保存性の観点から好ましく、少量で重合安定性が確保でき、加水分解耐性もあることからスルホン酸型アニオン界面活性剤がより好ましく、ペレックスSS-H(商品名、花王(株))に代表される長鎖アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩がさらに好ましく、パイオニンA-43-S(商品名、竹本油脂(株))のような低電解質タイプが特に好ましい。

20

【0067】

前記重合乳化剤として、スルホン酸型アニオン界面活性剤がモノマー総量に対して0.1質量%~10.0質量%使用されていることが好ましく、0.2質量%~7.5質量%使用されていることがより好ましく、0.3質量%~5.0質量%使用されていることが特に好ましい。

【0068】

本発明に用いられるポリマーラテックスの合成には、キレート剤を使用するのが好ましい。キレート剤は、鉄イオンなど金属イオンやカルシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンなどの多価イオンを配位(キレート)できる化合物であり、特公平6-8956号、米国特許5053322号、特開平4-73645号、特開平4-127145号、特開平4-247073号、特開平4-305572号、特開平6-11805号、特開平5-173312号、特開平5-66527号、特開平5-158195号、特開平6-118580号、特開平6-110168号、特開平6-161054号、特開平6-175299号、特開平6-214352号、特開平7-114161号、特開平7-114154号、特開平7-120894号、特開平7-199433号、特開平7-306504号、特開平9-43792号、特開平8-314090号、特開平10-182571号、特開平10-182570号、特開平11-190892号に記載の化合物を用いることができる。

30

【0069】

前記キレート剤としては、無機キレート化合物(トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム等)、アミノポリカルボン酸系キレート化合物(ニトリロトリ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸等)、有機ホスホン酸系キレート化合物(Research Disclosure 18170号、特開昭52-102726号、同53-42730号、同56-97347号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-29883号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号、同57-179843号、同54-61125号、及び西独特許1045373号などに記載の化合物)、ポリフェノール系キレート剤、ポリアミン系キレート化合物など好ましく、アミノポリカルボン酸誘導体が特に好ましい。

40

【0070】

前記アミノポリカルボン酸誘導体の好ましい例としては、「EDTA(-コンプレキサ

50

ンの化学 -)」(南江堂、1977年)の附表の化合物があげられ、またこれら化合物のカルボキシル基の一部がナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩など置換されてもよい。特に好ましいアミノカルボン酸誘導体としては、イミノ二酢酸、N-メチルイミノ二酢酸、N-(2-アミノエチル)イミノ二酢酸、N-(カルバモイルメチル)イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ- -プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ- -プロピオン酸、N,N'-エチレン-ビス(-o-ヒドロキシフェニル)グリシン、N,N'-ジ(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジアセトヒドロキサム酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-プロピレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、
 d,1-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、meso-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、1-フェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、d,1-1,2-ジフェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,4-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-シクロブタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-シクロペンタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、cis-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、シクロヘキサン-1,3-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、シクロヘキサン-1,4-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、o-フェニレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、cis-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'-四酢酸、trans-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'-四酢酸、
 , ' -ジアミノ-o-キシレン-N,N,N',N'-四酢酸、2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、2,2'-オキシ-ビス(エチルイミノ二酢酸)、2,2'-エチレンジオキシ-ビス(エチルイミノ二酢酸)、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ- -プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ- -プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラプロピオン酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'',N''-五酢酸、トリエチレントトラミン-N,N,N',N'',N''',N'''-六酢酸、1,2,3-トリアミノプロパン-N,N,N',N'',N''',N'''-六酢酸があげられ、またこれら化合物のカルボキシル基の一部がナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩など置換されたものもあげることができる。

10

20

30

40

50

【0071】

前記キレート剤の添加量は、モノマー総量に対して0.01質量%~0.4質量%であることが好ましく、0.02質量%~0.3質量%であることがより好ましく、0.03質量%~0.15質量%であることが特に好ましい。キレート剤量が0.01質量%未満であると、ポリマーラテックスの製造工程で混入する金属イオンの捕捉が不十分となり、ラテックスの凝集に対する安定性が低下し、塗布性を悪化させる。また、0.4%を超えると、ラテックスの粘度が上昇し塗布性を低下させる。

【0072】

本発明に用いられるポリマーラテックスの合成には、連鎖移動剤を使用することが好ましい。連鎖移動剤としては、「Polymer Handbook, 第3版」(Wiley-Interscience, 1989)に記載されているものが好ましい。硫黄化合物は連鎖移動能が高く、少量で用いることで済むことからより好ましい。tert-ドデシルメルカプタンやn-ドデシルメルカプタン等疎水的なメルカプタン系の連鎖移動剤が特に好ましい。

【0073】

前記連鎖移動剤量は、モノマー総量に対して0.2質量%~2.0質量%が好ましく、0.3質量%~1.8質量%がより好ましく、0.4質量%~1.6質量%が特に好ましい。

【0074】

乳化重合では、上記化合物以外に、電解質、安定化剤、増粘剤、消泡剤、酸化防止剤、加硫剤、凍結防止剤、ゲル化剤、加硫促進剤など合成ゴムハンドブック等に記載の添加剤を使用してもよい。

【0075】

本発明に用いられるポリマーラテックスは、その塗布液における溶媒として、水系溶媒を用いることができるが、水混和性の有機溶媒を併用してもよい。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミド等を挙げることができる。これら有機溶媒の添加量は、溶媒の40%以下、より好ましくは30%以下であることが好ましい。

【0076】

また、本発明に用いられるポリマーラテックスは、ポリマー濃度がラテックス液に対して10~70質量%であることが好ましく、さらに20~60質量%、特に30~55質量%であることが好ましい。

ポリマーラテックスの添加量は、ポリマーラテックスの固形分が受容層中の全ポリマーの50~95質量%であることが好ましく、70~90質量%であることがより好ましい。

なお、本発明の受像シートにおけるポリマーラテックスは、塗布後に溶媒の一部を乾燥させることにより形成されるゲルまたは乾燥皮膜の状態を含む。

【0077】

<紫外線吸収剤>

また、本発明では耐光性を向上するために受容層に紫外線吸収剤を添加してもよい。このとき、紫外線吸収剤を高分子量化することで受容層に固定でき、インクシートへの拡散や加熱による昇華・蒸散などを防ぐことができる。

紫外線吸収剤としては、情報記録分野において広く知られている各種紫外線吸収剤骨格を有する化合物を使用することができる。具体的には、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール型紫外線吸収剤、2-ヒドロキシベンゾトリアジン型紫外線吸収剤、2-ヒドロキシベンゾフェノン型紫外線吸収剤骨格を有する化合物を挙げることができる。紫外線吸収能(吸光係数)・安定性の観点では、ベンゾトリアゾール型、トリアジン骨格を有する化合物が好ましく、高分子量化・ラテックス化の観点ではベンゾトリアゾール型、ベンゾフェノン型の骨格を有する化合物が好ましい。具体的には、特開2004-361936号公報などに記載された紫外線吸収剤を用いることができる。

【0078】

紫外線吸収剤は、紫外域に吸収をもち、可視領域に吸収端がかからないことが好ましい。具体的には、受容層に添加して感熱転写受像シートを形成したとき、370nmの反射濃度がAbs0.5以上になることが好ましく、380nmの反射濃度がAbs0.5以上になることが更に好ましい。また、400nmの反射濃度がAbs0.1以下であることが好ましい。なお、400nmを超える範囲での反射濃度が高いと画像が黄ばむため好ましくない。

【0079】

本発明では、紫外線吸収剤は高分子量化され、質量平均分子量10000以上が好ましく、質量平均分子量100000以上が更に好ましい。高分子量化する手段としては、紫外線吸収剤をポリマーにグラフトすることが好ましい。主鎖となるポリマーとしては、併用する受容ポリマーより色素の染着性が劣るポリマー骨格を有することが好ましい。また、製膜した際に十分な皮膜強度を有することが好ましい。ポリマー主鎖に対する紫外線吸収剤のグラフト率は、5~20質量%が好ましく、8~15質量%がより好ましい。

【0080】

また、紫外線吸収剤をグラフトしたポリマーはラテックス化することが更に好ましい。ラテックス化することにより水分散系の塗布液を塗布製膜することにより受容層を形成することができる。製造コストを軽減することが可能である。ラテックス化する方法は例えば特許第3450339号明細書などに記載された方法を用いることができる。ラテックス化された紫外線吸収剤としては、例えば一方社油脂工業株式会社製ULS-700、ULS-1700、ULS-1383MA、ULS-1635MH、XL-7016、ULS-933LP、ULS-935LH、新中村化学製New Coat UVA-1025

10

20

30

40

50

W、New Coat UVA-204W、New Coat UVA-4512M（いずれも商品名）など市販の紫外線吸収剤を使用することもできる。

紫外線吸収剤をグラフトしたポリマーをラテックス化する場合、前記の染着性受容ポリマーのラテックスと混合してから塗布することで紫外線吸収剤が均一に分散した受容層を形成することができる。

【0081】

紫外線吸収剤をグラフトしたポリマー又はそのラテックスの添加量は、受容層を形成する染着性受容ポリマーラテックスに対して5～50質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。

【0082】

<離型剤>

また、受容層には、画像形成時に熱転写シートとの熱融着を防ぐために、離型剤を配合することもできる。離型剤は、シリコンオイル、リン酸エステル系可塑剤フッ素系化合物を用いることができるが、特にシリコンオイルが好ましく用いられる。シリコンオイルとしては、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、アルコール変性、フッ素変性、アルキルアラキルポリエーテル変性、エポキシ・ポリエーテル変性、ポリエーテル変性等の変性シリコンオイルが好ましく用いられるが、中でもビニル変性シリコンオイルとヒドロジェン変性シリコンオイルとの反応物が良い。離型剤の添加量は、受容ポリマーに対して0.2～30質量部が好ましい。

下記の乳化物の項で説明する滑剤は、ここで説明する離型剤とほぼ同等の効果が認められ、ほぼ同義である。本発明では、便宜上分散物として用いられるものは、滑剤乳化物として、それ以外のものをここで説明する離型剤とした。

【0083】

<乳化物>

滑剤、酸化防止剤などの疎水性添加剤は米国特許第2,322,027号明細書に記載の方法などの公知の方法により受像シートの層（例えば、受容層、断熱層、下塗層など）中に導入することができる。この場合には、米国特許第4,555,470号、同第4,536,466号、同第4,536,467号、同第4,587,206号、同第4,555,476号、同第4,599,296号、特公平3-62256号の公報または明細書などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50～160の低沸点有機溶媒と併用して用いることができる。またこれら滑剤や酸化防止剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。

滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロン（登録商標）パウダー等の固形ワックス類；シリコンオイル、リン酸エステル系化合物、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびその他当該技術分野で公知の離型剤を使用することができる。各種ワックス類、フッ素系界面活性剤等に代表されるフッ素系化合物、シリコン系界面活性剤、シリコンオイル及び/又はその硬化物等のシリコン系化合物が好ましく用いられる。

【0084】

<マット剤>

本発明において、離型性付与のためにマット剤を添加するのが好ましい。マット剤は感熱転写受像シートの最外表面層若しくは最外表面層として機能する層、または外表面に近い層に含有されるのが好ましい。最外表面層は必要に応じて2層にすることもできる。最も好ましいのは、最外層である受容層に添加する場合である。マット剤は、画像形成層面の最外層及びバック面の最外層いずれにも添加することが可能であり、両層に添加することもできる。特に、支持体に対し、すべり剤を含有する面側にマット剤を含有させることが好ましい。

【0085】

マット剤は、予めバインダーによって分散し、マット剤粒子分散物として使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0086】

マット剤は、一般に水に不溶性の有機化合物の微粒子、無機化合物の微粒子を挙げることができるが、本発明では、分散性の観点から、有機化合物を含有する微粒子が好ましい。有機化合物を含有していれば、有機化合物単独からなる有機化合物微粒子であっても良いし、有機化合物だけでなく無機化合物をも含有した有機/無機複合微粒子であっても良い。マット剤の例としては、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤など、銀塩感光材業界で良く知られたものを用いることができる。

【0087】

画像プリント時、受容層表面の温度は高温になるため、マット剤は耐熱性を有することが好ましい。

特に、熱分解温度が200以上のポリマーであることが好ましい。より好ましくは、熱分解温度が240以上のポリマーである。また、画像プリント時、熱だけでなく圧力も受容層表面にかかるため、マット剤は硬いものが好ましい。

【0088】

画像形成層面側の最外層及び最外層隣接層に含有されるマット剤は、予めバインダーによって分散して、マット剤粒子分散物として使用されるが、その分散方法は、(a) マット剤となるべきポリマーを溶液(例えば低沸点の有機溶媒に溶解)として、水性媒体中で乳化分散させてポリマーの液滴を得て、乳化物から低沸点有機溶媒を除去することにより、マット剤の分散物を調製する方法、(b) 予めマット剤となるべきポリマーなどの微粒子を用意しておき、水性媒体中でダマの発生がないように分散物を調製する方法の2通りの方法がある。本発明においては、環境に配慮し低沸点の有機溶媒を環境に排出しない(b)の方法が好ましい。

【0089】

本発明におけるマット粒子分散物は、界面活性剤を含有すると分散状態が安定するため、界面活性剤を添加することが好ましい。

【0090】

<界面活性剤>

また、本発明の感熱転写受像シートは、前記の任意の層に界面活性剤を含有させることが出来る。その中でも、受容層及び中間層中に含有させることが好ましい。

界面活性剤の添加量は、全固形分量に対して0.01~5質量%であることが好ましく、0.01~1質量%であることがより好ましく、0.02~0.2質量%であることが特に好ましい。

界面活性剤としては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系など種々の界面活性剤が知られている。本発明で用いることのできる界面活性剤としては、公知のものが使用でき、例えば、「機能性界面活性剤監修/角田光雄、発行/2000年8月、第6章」で紹介されているもの等を用いることができるが、その中でもアニオン系のフッ素含有界面活性剤が好ましい。

界面活性剤を含有しない場合でも塗布は可能であるが、塗布液の表面張力が高いために塗布面状が不均一となり、ムラとなる場合がある。界面活性剤を塗布液に含有させることで表面張力を下げ、塗布時のムラを無くし、塗布面状を均一とし、安定的に塗布することができる。

【0091】

フッ素化合物の具体例を以下に例示するが、本発明で用いることができるフッ素化合物は以下の具体例によってなんら制限されるものではない。下記例示化合物の構造表記の中で特に断りのない限りアルキル基、パーフルオロアルキル基は直鎖の構造を有する基を意味する。

【0092】

10

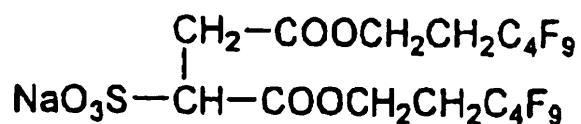
20

30

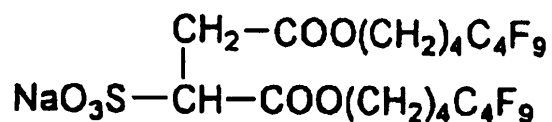
40

【化 1 6】

BFS-1

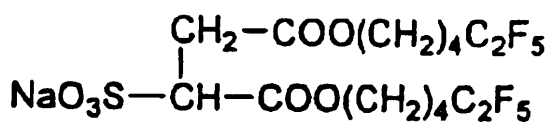


BFS-2

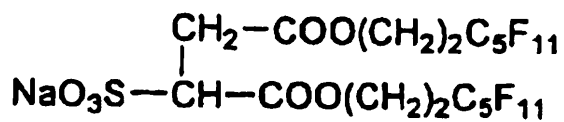


10

BFS-3

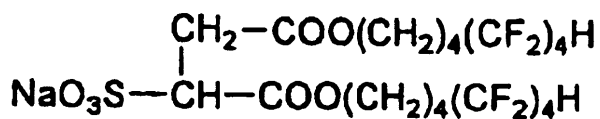


BFS-4



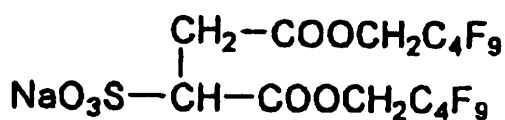
20

BFS-5

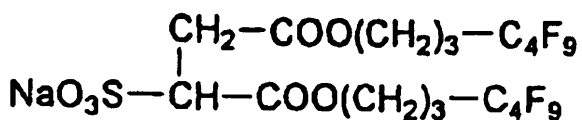


30

BFS-6

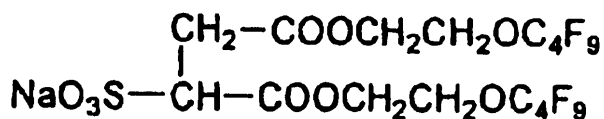


BFS-7



40

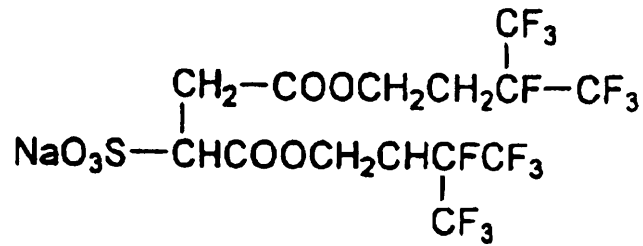
BFS-8



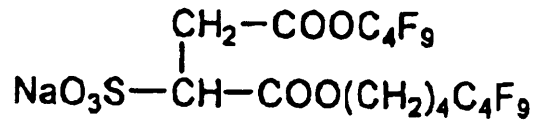
【 0 0 9 3 】

【化 1 7】

BFS-9

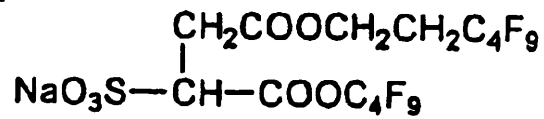


BFS-10



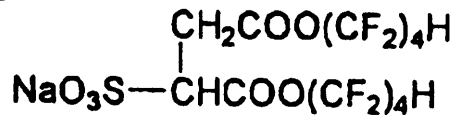
10

BFS-11

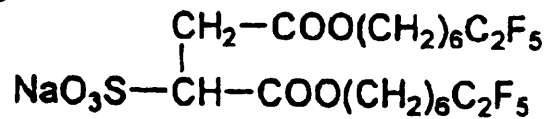


20

BFS-12

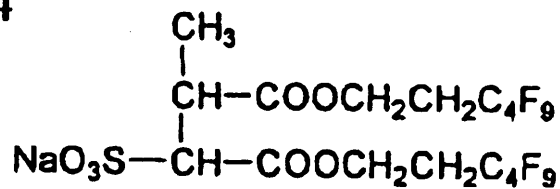


BFS-13



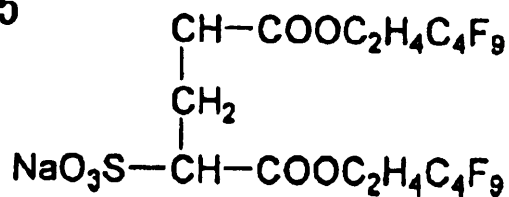
30

BFS-14



40

BFS-15



【 0 0 9 4 】

これらのフッ素化合物は、界面活性剤として、感熱転写受像シートを構成している層（特に、受容層、断熱層、保護層、下塗り層、バック層など）を形成するための塗布組成物

50

に用いられるが、本発明において好ましくは受容層及び中間層に含有させることができる。

【0095】

<防腐剤>

塗布液、受像シートおよび印画画像等を保存しておく、保存中にこれらの材料に微生物（特に細菌、カビ、酵母等）が付着し、それらの性能を低下させることが多い。これを防止する為に、その他の性能に影響を与えない範囲で防腐剤を含有させることができる。本発明でいう防腐剤とは受像シートに用いられる化合物が該微生物の生育により分解反応を受けることを抑制する為に用いられる化合物であって、一般式による定義と具体的化合物は、防腐防黴ハンドブック、技報堂出版（1986）、堀口博著、防菌防黴の化学、三共出版（1986）、防菌防黴剤事典、日本防菌防黴学会発行（1986）等に記載されている。

本発明の受像シートに含有される防腐剤としては、特に限定されないが、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ベンゾトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピロジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、2-メルカプトピリジン-N-オキサドまたはその塩、ホルムアルデヒドドナー系抗菌剤等が挙げられる。これらの中でも、フェノール又はその誘導体、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン等が好ましい。

【0096】

これら以外にも、下記一般式〔I〕～〔IV〕のいずれかで表される化合物を防腐剤として用いることができる。

【0097】

【化17】

一般式〔I〕



一般式〔I〕中、 R_1 、 R_2 は同じでも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシ基、又は低級アルキル基を表す。 X は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アール基、低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、 $-\text{COR}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_4$ 、又は $-\text{N}(\text{R}_5)\text{R}_6$ を表し、 R_3 、 R_4 は水素原子、 $-\text{OM}$ 、低級アルキル基、低級アルコキシ基、又は $-\text{N}(\text{R}_7)\text{R}_8$ を表す。

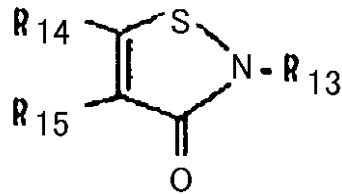
R_5 、 R_6 は同じでも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、 $-\text{COR}_9$ 、又は $-\text{SO}_2\text{R}_{10}$ を表わす。 R_9 、 R_{10} は低級アルキル基、又は $-\text{N}(\text{R}_{11})\text{R}_{12}$ を表し、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} は同じであっても異なってもよく水素原子又は低級アルキル基を表す。

M は、水素原子、アルカリ金属原子又は1価のカチオンを形成するに必要な原子群を表わし、 l は2～6の整数を表し、 m は1～4までの整数を表し、 n は6- m の整数を表す。ただし、 R_1 、 R_2 、 X が複数存在する時はそれぞれが互いに異なってもよい。

【0098】

【化 17】

一般式 (II)

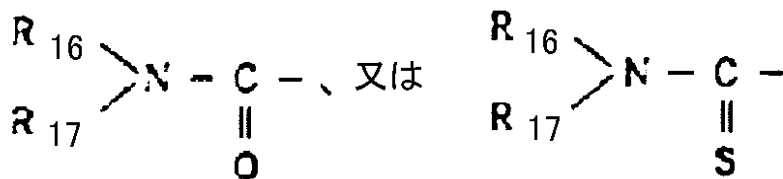


10

一般式 (II) 中、 R_{13} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、

【0099】

【化 17】



20

を表し、 R_{14} 、 R_{15} は各々水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、複素環基、アルキルチオ基、アルキルスルホキシ基、アルキルスルホニル基を表し、 R_{14} と R_{15} は互いに結合して芳香環を形成していても良い。

R_{16} 、 R_{17} は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

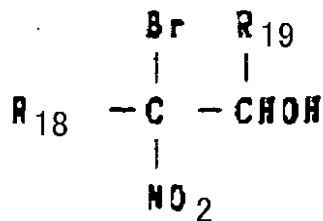
これらの中でも、 R_{14} 、 R_{15} が水素原子であり、 R_{13} がメチル基であるもの（以下、化合物 II - a と称する）が好ましい。また、 R_{14} と R_{15} が互いに結合して芳香環を形成し R_{13} が水素原子であるものと化合物 II - a との組み合わせ、および、 R_{14} が塩素原子、 R_{15} が水素原子、 R_{13} がメチル基であるものと化合物 II - a との組み合わせはさらに好ましい。

30

【0100】

【化 17】

一般式 (III)



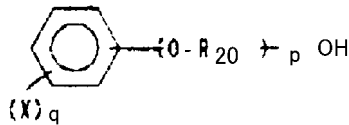
40

一般式 (III) 中、 R_{18} は水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基を表わし、 R_{19} は水素原子、アルキル基を表す。

【0101】

【化 17】

一般式〔IV〕



一般式〔IV〕式中、R₂₀は低級アルキレン基を表し、Xは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、-COR₂₁、-N(R₂₂)R₂₃、-SO₃Mを表し、R₂₁は水素原子、-OM、低級アルキル基、アリール基、アラルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、-N(R₂₄)R₂₅を表す。

R₂₂、R₂₃は各々水素原子、低級アルキル基、アリール基、アラルキル基、-COR₂₆、-SO₂R₂₆を表し、互に同じであっても異なってもよく、R₂₄、R₂₅は各々水素原子、低級アルキル基、アリール基、アラルキル基を表わし、互に同じであっても異なってもよく、R₂₆は低級アルキル基、アリール基、アラルキル基を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属原子及び1価のカチオンを形成するに必要な原子群を表し、pは0または1を表わし、qは0または1から5までの整数を表わす。

【0102】

防腐剤はいずれか、1種類を単独で用いてもよいし、任意の化合物を2種類以上選んで組み合わせて使用してもかまわない。防腐剤はそのまま添加してもかまわないが、水又はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、エチレン、エトレングリコールなどの有機溶媒に溶解し、溶液として受像シート塗布液に添加してもよい。またはラテックス中に添加してもよい。あるいは高沸点溶媒、低沸点溶媒、もしくは両者の混合溶媒に溶解した後、界面活性剤の存在下に乳化分散して、ラテックス中に添加することも可能である。

【0103】

受容層の塗布量は、0.5～10g/m²(固形分換算、以下本発明における塗布量は特に断りのない限り、固形分換算の数値である。)が好ましい。受容層の膜厚は1～20μmであることが好ましい。

【0104】

(断熱層)

断熱層(多孔質層)は、サーマルヘッドを用いた加熱転写時における熱から支持体を保護する役割を果たす。また、高いクッション性を有するので、支持体として紙を用いた場合であっても、印字感度の高い熱転写受像シートを得ることができる。

【0105】

本発明の受像シートにおいて、断熱層は中空ポリマーを含有する。

本発明における中空ポリマーとは粒子内部に独立した気孔を有するポリマー粒子であり、好ましくはポリマーラテックスであり、例えば、1)ポリスチレン、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂等により形成された隔壁内部に水が入っており、塗布乾燥後、粒子内の水が粒子外に蒸発して粒子内部が中空となる非発泡型の中空ポリマー粒子、2)ブタン、ペンタンなどの低沸点液体を、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステルいずれか又はそれらの混合物もしくは重合物よりなる樹脂で覆っており、塗工後、加熱により粒子内部の低沸点液体が膨張することにより内部が中空となる発泡型マイクロバルーン、3)上記の2)をあらかじめ加熱発泡させて中空ポリマーとしたマイクロバルーンなどが挙げられる。

【0106】

これらの中空ポリマーの平均粒子径は0.1～5.0μmであることが好ましく、0.2～3.0μmであることがさらに好ましく、0.3～1.0μmであることが特に好ましい。このサイズが小さすぎると、中空率が下がる傾向があり望まれる断熱性が得られなくなり、サイズが大きすぎると、断熱層の粗大粒子以外の面状故障が発生する頻度が高く

なる。

また、中空ポリマーは、中空率が20～70%程度のものが好ましく、20～50%のものが特に好ましい。中空率が小さすぎると望まれる断熱性が得られなくなり、大きすぎると割れやすい中空ポリマー粒子および不完全な中空粒子の比率が増えて、印画欠陥が生じ、また、十分な膜強度が得られない。

中空ポリマーは必要に応じて2種以上混合して使用することができる。前記1)の具体例としてはローアンドハース社製ローベイクHP1055、大日本インキ社製ボンコートPP-1000、JSR社製SX866(B)、日本ゼオン社製ニッポールMH5055(いずれも商品名)などが挙げられる。前記2)の具体例としては松本油脂製薬社製のF-30、F-50(いずれも商品名)などが挙げられる。前記3)の具体例としては松本油脂製薬社製のF-30E、日本フェライト社製エクспанセル461DE、551DE、551DE20(いずれも商品名)が挙げられる。断熱層に用いられる中空ポリマーはラテックス化されていてもよい。

10

【0107】

本発明に用いる中空ポリマーのとしては、非発泡型の中空ポリマー粒子が好ましく、中でもガラス転移温度が前記ラテックスポリマーのガラス転移温度よりも10以上高い中空ポリマーが好ましい。ガラス転移温度が低いと、塗布・乾燥工程後に十分な空隙率の中空ポリマー粒子が得られない。より具体的には、ガラス転移温度が90以上である中空ポリマーが更に好ましく、110以上(好ましくは200以下)のものが特に好ましい。

20

ここで、少なくとも1種の中空ポリマー(ガラス転移温度 $T_g 2$)と受容層中の少なくとも1種の染料を受容するためのポリマーラテックス($T_g 1$)との互いのガラス転移温度の関係が、 $T_g 1 + 10 < T_g 2$ の関係にある場合が、本発明の効果の点で好ましい。

【0108】

中空ポリマーを含む断熱層中には中空ポリマー以外に水分散型樹脂または水溶解型樹脂をバインダーとして含有することが好ましい。本発明で使用されるバインダー樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ウレタン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、セルロース誘導体、カゼイン、デンプン、ゼラチンなどの公知の樹脂を用いることができる。これらは、受容層に記載した水溶性ポリマーが好ましい。これらバインダー樹脂のなかで、ゼラチン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエン共重合体、ウレタン樹脂が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールがより好ましい。またこれらの樹脂は単独又は混合して用いることができる。

30

【0109】

断熱層における中空ポリマーの固形分含有量は、バインダー樹脂の固形分含有量を100質量部としたとき5～2000質量部の間であることが好ましい。また、中空ポリマーの固形分の塗工液に対して占める質量比は、1～70質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。中空ポリマーの比率が少なすぎると十分な断熱性をえることができず、中空ポリマーの比率が多すぎると中空ポリマー同士の結着力が低下し、処理中に粉落ち、または膜はがれなどの問題を生じる。

40

【0110】

断熱層の上記バインダーの塗工液に占める量は0.5～14質量%が好ましく、1～6質量%が特に好ましい。また、断熱層における前記中空ポリマーの塗布量は1～100g/m²が好ましく、5～20g/m²がより好ましい。

中空ポリマーを含む断熱層の厚みは5～50μmであることが好ましく、5～40μmであることがより好ましい。

【0111】

(中間層)

50

支持体と断熱層との間には中間層が形成されていてもよく、例えば白地調整層、帯電調節層、接着層、プライマー層、下塗層が形成される。これらの層については、例えば特許第3585599号明細書、特許第2925244号明細書などに記載されたものと同様の構成とすることができる。

【0112】

(支持体)

本発明では、支持体として耐水性支持体を用いることが好ましい。耐水性支持体を用いることで支持体中に水分が吸収されるのを防止して、受容層の経時による性能変化を防止することができる。耐水性支持体としては例えばコート紙やラミネート紙を用いることができる。なかでもラミネート紙が表面平滑性の点で好ましい。銀塩写真分野で印画紙に用いられているポリエチレンラミネート紙(WP紙と略称されることがある)類似のもの、すなわち、セルロースを主成分とする支持体であって、少なくとも受容層が塗布される面がポリオレフィン樹脂で被覆された支持体を好適に用いることができる。

10

【0113】

- コート紙 -

前記コート紙は、原紙等のシートに、各種の樹脂、ゴムラテックス又は高分子材料を片面又は両面に塗工した紙であり、用途に応じて、塗工量が異なる。このようなコート紙としては、例えば、アート紙、キャストコート紙、ヤンキー紙等が挙げられる。

【0114】

前記原紙等の表面に塗工する樹脂としては、熱可塑性樹脂を使用することが適当である。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、以下の(イ)~(チ)の熱可塑性樹脂を例示することができる。

20

【0115】

(イ) ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂や、エチレンやプロピレン等のオレフィンと、他のビニルモノマーとの共重合体樹脂や、アクリル樹脂等が挙げられる。

(ロ) エステル結合を有する熱可塑性樹脂である。例えば、ジカルボン酸成分(これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基等が置換していてもよい)と、アルコール成分(これらのアルコール成分には水酸基などが置換されていてもよい)との縮合により得られるポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート等のポリアクリル酸エステル樹脂又はポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンアクリレート樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等が挙げられる。

30

具体的には、特開昭59-101395号公報、同63-7971号公報、同63-7972号公報、同63-7973号公報、同60-294862号公報などに記載のものを挙げることができる。

また、市販品としては、東洋紡(株)製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130;花王(株)製のタフトンNE-382、タフトンU-5、ATR-2009、ATR-2010;ユニチカ(株)製のエリーテルUE3500、UE3210、XA-8153、KZA-7049、KZA-1449;日本合成化学(株)製のポリエステルTP-220、R-188;星光化学工業(株)製のハイロスシリーズの各種熱可塑性樹脂(いずれも商品名)等が挙げられる。

40

【0116】

(ハ) ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

(ニ) ポリアミド樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。

(ホ) ポリスルホン樹脂等が挙げられる。

(ヘ) ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体樹脂等が挙げられる。

50

(ト) ポリビニルブチラール等の、ポリオール樹脂、エチルセルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂等が挙げられる。

(チ) ポリカプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

なお、前記熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0117】

また、前記熱可塑性樹脂には、増白剤、導電剤、填料、酸化チタン、群青、カーボンブラック等の顔料や染料等を必要に応じて含有させておくことができる。

【0118】

- ラミネート紙 -

前記ラミネート紙は、原紙等のシートに、各種の樹脂、ゴム又は高分子シート又はフィルム等をラミネートした紙である。前記ラミネート材料としては、例えば、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0119】

前記ポリオレフィンは、一般に低密度ポリエチレンを用いて形成することが多いが、支持体の耐熱性を向上させるために、ポリプロピレン、ポリプロピレンとポリエチレンとのブレンド、高密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンド等を用いるのが好ましい。特に、コストや、ラミネート適性等の点から、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドを用いるのが最も好ましい。

【0120】

前記高密度ポリエチレンと、前記低密度ポリエチレンとのブレンドは、例えば、ブレンド比率(質量比)1/9~9/1で用いられる。該ブレンド比率としては、2/8~8/2が好ましく、3/7~7/3がより好ましい。該支持体の両面に熱可塑性樹脂層を形成する場合、支持体の裏面は、例えば、高密度ポリエチレン、或いは高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドを用いて形成されるのが好ましい。ポリエチレンの分子量としては、特に制限はないが、メルトインデックスが、高密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンのいずれについても、1.0~40g/10分のものであって、押し出し適性を有するものが好ましい。

尚、これらのシート又はフィルムには、白色反射性を与える処理を行ってもよい。このような処理方法としては、例えば、これらのシート又はフィルム中に酸化チタンなどの顔料を配合する方法が挙げられる。これは銀塩写真分野において、印画紙用の支持体として一般的に用いられている(WP紙と略称されることがある)。

【0121】

前記支持体の厚みとしては、25 μ m~300 μ mが好ましく、50 μ m~260 μ mがより好ましく、75 μ m~220 μ mが更に好ましい。該支持体の剛度としては、種々のものがその目的に応じて使用することが可能であり、写真画質の感熱転写受像シート用の支持体としては、カラー銀塩写真印画紙用の支持体に近いものが好ましい。

【0122】

(カール調整層)

支持体があるまま露出していると環境中の湿度・温度により感熱転写受像シートがカールしてしまうことがあるため、支持体の裏面側にカール調整層を形成することが好ましい。カール調整層は、受像シートのカールを防止するだけでなく防水の役割も果たす。カール調整層には、ポリエチレンラミネートやポリプロピレンラミネート等が用いられる。具体的には、例えば特開昭61-110135号公報、特開平6-202295号公報などに記載されたものと同様に形成することができる。

【0123】

(筆記層・帯電調整層)

筆記層・帯電調整層には、無機酸化物コロイドやイオン性ポリマー等を用いることがで

10

20

30

40

50

きる。帯電防止剤として、例えば第四級アンモニウム塩、ポリアミン誘導体等のカチオン系帯電防止剤、アルキルホスフェート等のアニオン系帯電防止剤、脂肪酸エステル等のノニオン系帯電防止剤など任意のものを用いることができる。具体的には、例えば特許第3585585号明細書などに記載されたものと同様にして形成することができる。

【0124】

本発明においては複数の層は樹脂を主成分として構成される。各層を形成するための樹脂はポリマーラテックスであることが好ましい。各層の塗布液に占めるラテックス状態の樹脂の固形分重量は5～80%の範囲が好ましく20～60%の範囲が特に好ましい。上記ポリマーラテックスに含まれる樹脂の平均粒子サイズは5 μ m以下であり1 μ m以下が特に好ましい。上記ポリマーラテックスは必要に応じて界面活性剤、分散剤、バインダー樹脂など公知の添加剤を含むことができる。

(実施例)

【0125】

<実施例1>

(インクシートの作製)

厚さ4.5 μ mのポリエステルフィルム(ルミラー、商品名、(株)東レ製)を基材フィルムとして用いた。そのフィルム背面側に耐熱スリップ層(厚み1 μ m)を形成し、かつ表面側に下記組成のイエロー、マゼンタ、シアン組成物を、それぞれ単色に塗布(乾膜時の塗布量1g/m²)した。

イエロー組成物

染料(マクロレックスイエロー6G、商品名、バイエル社製) 5.5質量部

ポリビニルブチラル樹脂 4.5質量部

(エスレックBX-1、商品名、積水化学工業(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(質量比1/1) 9.0質量部

マゼンタ組成物

マゼンタ染料(ディスパーズレッド60) 5.5質量部

部

ポリビニルブチラル樹脂 4.5質量部

部

(エスレックBX-1、商品名、積水化学工業(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(質量比1/1) 9.0質量部

シアン組成物

シアン染料(ソルベントブルー63) 5.5質量部

部

ポリビニルブチラル樹脂 4.5質量部

部

(エスレックBX-1、商品名、積水化学工業(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(質量比1/1) 9.0質量部

部

(保護層シートの作製)

インクシートの作製に使用したのと同じポリエステルフィルムに、以下に示す組成の保護層および接着層を塗布した。乾膜時の塗布量は保護層1g/m²、接着層0.7g/m²とした。なお接着層の塗布は、保護層を塗布乾燥後、その上に行った。

保護層

アクリル樹脂 2.0質量部

(ダイヤナールBR-80、商品名、三菱レーヨン(株)製)

メチルエチルケトン/トルエン(質量比1/1) 8.0質量部

接着層

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂	30 質量部
(パイロン 220、商品名、東洋紡(株)製)	
メチルエチルケトン/トルエン(質量比 1/1)	70 質量部

【0126】

(受層シートの作製)

(支持体の作製)

アカシアからなる L B K P (広葉樹晒クラフトパルプ) 50 質量部及びアスペンからなる L B K P 50 質量部をそれぞれディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス 300 ml に叩解しパルプスラリーを調製した。

10

次いで、上記で得られたパルプスラリーに、対パルプ当り、カチオン変性でんぷん(日本 NSC(株)製 C A T 0 3 0 4 L) 1.3%、アニオン性ポリアクリルアミド(星光 P M C(株)製 D A 4 1 0 4) 0.15%、アルキルケテンダイマー(荒川化学(株)製サイズ P I N K) 0.29%、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.29%、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン(荒川化学(株)製:アラフィックス 100) 0.32%を加えた後、消泡剤 0.12%を加えた。

【0127】

前記のようにして調製したパルプスラリーを長網抄紙機で抄紙し、ウェブのフェルト面をドラムドライヤーシリンダーにドライヤーカンバスを介して押し当てて乾燥する工程において、ドライヤーカンバスの引張り力を 1.6 kg/cm に設定して乾燥を行なった後、サイズプレスにて原紙の両面にポリビニルアルコール((株)クラレ製:KL-118)を 1 g/m²塗布して乾燥し、カレンダー処理を行った。なお、原紙の坪量は 157 g/m²で抄造し、厚さ 160 μm の原紙(基紙)を得た。

20

【0128】

得られた基紙のワイヤー面(裏面)側に、コロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて M F R (メルトフローレート;以下同様) 16.0 g/10分、密度 0.96 g/cm³ の高密度ポリエチレン(ハイドロタルサイト(商品名 D H T - 4 A、協和化学工業(株)製) 250 ppm と、二次酸化防止剤(トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、商品名:イルガフォス 168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、200 ppm を含有)と、M F R 4.0 g/10分、密度 0.93 g/cm³ の低密度ポリエチレンと、を 75/25(質量比)の割合で配合した樹脂組成物を、厚さ 21 g/m²となるようにコーティングし、マット面からなる熱可塑性樹脂層を形成した(以下、この熱可塑性樹脂層面を「裏面」と称する。)。この裏面側の熱可塑性樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(日産化学工業(株)製の「アルミナゾル 100」と二酸化ケイ素(日産化学工業(株)製の「スノーテックス O」)とを 1:2 の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が 0.2 g/m²となるように塗布した。続いて表面にコロナ処理し 10 質量%の酸化チタンを有する M F R 4.0 g/10分、密度 0.93 g/m² の低密度ポリエチレンを 27 g/m² になるように溶融押出機を用いてコーティングし、鏡面からなる熱可塑性樹脂層を形成した。

30

【0129】

40

(乳化物 A、B の作製)

(乳化物 A の作製)

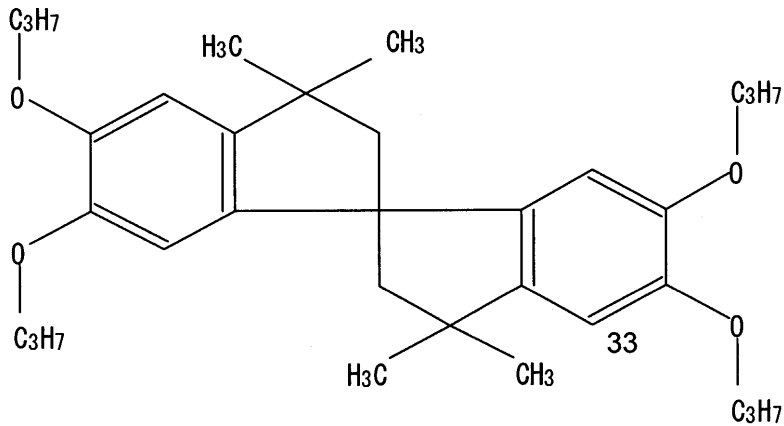
乳化分散物 A を以下の手順で調製した。

化合物 E B - 9 を高沸点溶媒(Solv-5) 42 g 及び酢酸エチル 20 ml に溶解し、この液を 1 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 20 質量%ゼラチン水溶液 250 g 中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて 380 g の乳化物 A の調製を行った。

ここで、化合物 E B - 9 の添加量は乳化物 A 中に 30 mmol となるよう調整した。

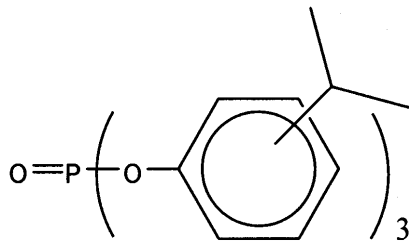
【0130】

【化 17】
(EB-9)



10

【0131】
【化 17】
(Solv-5)



20

【0132】
(乳化分散物Bの作製)

高沸点溶媒 (Solv-5) 11.0 g、KF-96 (信越化学(株)製 ジメチルシリコーン) 9 g、(EB-9) 15.5 g、KAYARAD DPCA-30 (日本化薬(株)製) 7.5 g、及び酢酸エチル 20 ml に溶解し、この液を 1 g のドデシルベンゼン
スルホン酸ナトリウムを含む 20 質量%ゼラチン水溶液 250 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルパー) で乳化分散し、水を加えて 380 g の乳化物Bの調整を行った。

30

【0133】
(感熱転写受像シートの作製)

上記のように作成した支持体表面にコロナ放電処理を施した後、この支持体上に下層から順に下塗層、下塗層、断熱層、受容層の構成の多層構成塗布物を同時重層塗布した。なお、同時重層塗布については、塗布は前述したスライドコーティングを用い、塗布後 8 の冷却ゾーンを 35 秒通過させて液の流動性をなくした後、22 45% RH の乾燥風を 2 分塗布面に吹き付けて乾燥させることで行った。用いた塗工液の組成と塗布量を以下に示す。

40

【0134】
下塗層塗工液
(組成)

ゼラチン 3% 水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 1% 加えた水溶液。

NaOH で pH を 8 に調節

(塗布量) 11 ml / m²

【0135】
下塗層塗工液

50

(組成)

スチレンブタジエンラテックス水溶液	60 質量部
(日本エイアンドエル(株)社製 SR103)	
ポリビニルアルコール(PVA) 6%水溶液	40 質量部
界面活性剤1%水溶液(BFS-1)	2 質量部
NaOHでpHを8に調節	
(塗布量) 11 ml / m ²	

断熱層塗工液

(組成)

先に調整した乳化物A	21 質量部	
中空ポリマー分散水溶液	48 質量部	
(日本ゼオン(株)製 MH5055)		
10%ゼラチン水溶液	28 質量部	
水	3 質量部	
防腐剤(PR-1)(1,2-ベンズイソチアゾール-3(2H)-オン)	0.2 質量部	
NaOHでpHを8.5に調節		
(塗布量) 50 ml / m ²		
(塗布液粘度) 45 cp		10

【0136】

受容層塗工液

(組成)

先に調整した乳化物B	4 質量部	
塩化ビニルアクリル化合物共重合体のポリマーラテックス水溶液	53 質量部	
(日信化学(株)社製 ビニブラン900)		
塩化ビニルアクリル化合物共重合体のポリマーラテックス水溶液	10 質量部	
(日信化学(株)社製 ビニブラン276)		
マイクロクリスタリンワックス分散液	6 質量部	30
(日本製蠟(株)製 EMUSTAR-42X)		
水	22 質量部	
界面活性剤1%水溶液(BFS-1)	4 質量部	
マット剤	1 質量部	
(メラミン-シリカ樹脂 商品名:オプトビーズ3500M 日産化学工業(株)製)		
防腐剤(PR-1)	0.1 質量部	
NaOHでpHを6に調節		
(塗布量) 18 ml / m ²		
(塗布液粘度) 7 cp		40

【0137】

上記のように作製した感熱転写受像シートを下記のように加工した。

試料101(比較例)は、152mm幅に連続的に裁断しながら55m長のロール品とした。

。

試料102(比較例)は、152mm幅に連続的に裁断しながら50m長のロール品とした後、裁断面も含めたロールの外周が全て覆われるように、ポリスチレンシートで包装した。

。

試料103(比較例)は、152mm幅に連続的に裁断しながら50m長のロール品とした後、裁断面も含めたロールの外周が全て覆われるように、ナイロン-6シートで包装した。

試料104(本発明)は、152mm幅に連続的に裁断しながら50m長のロール品とした

後、裁断面も含めたロールの外周が全て覆われるように、ポリエチレンシートで包装した。

試料105(本発明)は、152mm幅に連続的に裁断しながら50m長のロール品とした後、裁断面も含めたロールの外周が全て覆われるように、ポリ塩化ビニリデンシートで包装した。

試料106(本発明)は、152mm幅に連続的に裁断しながら50m長のロール品とした後、裁断面も含めたロールの外周が全て覆われるように、ポリプロピレンシートで包装した。

【0138】

試料101～106を、温度30において、湿度30%、55%、80%の条件で7日間保管した後、後述するプリンターにて、それぞれの受像シートを使い、画像形成(プリント)を行った。

【0139】

【表1】

表1

試料No.	加工形態	包装形態	メディアの入替	搬送性	プリント品質	
					最高濃度の変動	剥離線
試料101 (比較例)	ロール加工 152mm * 55m	特に包装なし	1回 (最初のみ)	良好	2	2
試料102 (比較例)	ロール加工 152mm * 55m	ポリスチレンシート 包装	1回 (最初のみ)	良好	3	2
試料103 (比較例)	ロール加工 152mm * 55m	ポリアクリロニトリルシート 包装	1回 (最初のみ)	良好	3	2
試料104 (本発明)	ロール加工 152mm * 55m	ポリエチレンシート 包装	1回 (最初のみ)	良好	5	5
試料105 (本発明)	ロール加工 152mm * 55m	ポリ塩化ビニリデン 包装	1回 (最初のみ)	良好	5	5
試料106 (本発明)	ロール加工 152mm * 55m	ポリプロピレンシート 包装	1回 (最初のみ)	良好	5	5

【0140】

(画像形成)

インクシートと、感熱転写受像シート試料101～106を、昇華型熱転写プリンターASK2000(富士フィルム(株)社製)で、高速プリントモードで出力した。このとき、1枚目が排出されてから、2枚目が排出されるまでの時間は8秒間であった。

【0141】

(性能評価)

画像故障の評価は白からマックスグレー(黒ベタ)の階調画像を用い、各3枚出力した。プリント品質の最高濃度変動は以下のように評価した。すなわち、3枚の平均最高濃度について、湿度30%で放置した後の最高濃度をD30、湿度55%で放置した後の最高濃度をD55、湿度80%で放置した後の最高濃度をD80として、下記式を用いて計算し、下記基準をもって判断した。

$$\text{最高濃度変動率} = |D30 - D80| / D55 * 100(\%)$$

5 : 最高濃度変動率 5%

4 : 5% < 最高濃度変動率 10%

3 : 10% < 最高濃度変動率 15%

- 2 : 15% <最高濃度変動率 20%
- 1 : 20% <最高濃度変動率

【0142】

剥離線の評価は、白とマックスグレー(黒ベタ)とが交互に繰り返されている画像を用い、50枚連続で出力し、下記基準をもって判断した。

- 5 : 剥離線が見られず全く問題ない。
- 4 : 剥離線が僅かに目視で確認できる程度であり、実用上問題ない。
- 3 : 剥離線が目視で確認でき、実用上問題となる場合がある。
- 2 : プリントは排出されるが、画像上大きな問題があり使用に耐えない。
- 1 : プリントが排出されないときがあり問題である。

10

【0143】

表1より本発明による試料104～試料106は比較例に比べて、最高転写濃度の変動が小さいだけでなく、驚くべきことに剥離線も発生せず、きれいな画像が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 武野 数馬

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 竹原 廣

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H111 AA01 AA27 AA33 CA03 CA04 CA11 CA30 CA33 CA43 CA48
DA01