

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4255298号  
(P4255298)

(45) 発行日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int.Cl.

F 1

B 41 M 5/382 (2006.01)

B 41 M 5/26

H

B 41 M 5/50 (2006.01)

B 41 M 5/26

1 O 1 H

B 41 M 5/52 (2006.01)

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-77533 (P2003-77533)  
 (22) 出願日 平成15年3月20日 (2003.3.20)  
 (65) 公開番号 特開2003-341249 (P2003-341249A)  
 (43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)  
 審査請求日 平成18年2月23日 (2006.2.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-77945 (P2002-77945)  
 (32) 優先日 平成14年3月20日 (2002.3.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000122313  
 株式会社エポ・コーポレーション  
 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地  
 (74) 代理人 100103436  
 弁理士 武井 英夫  
 (74) 代理人 100108693  
 弁理士 鳴井 義夫  
 (72) 発明者 岩佐 泰雄  
 茨城県鹿島郡神栖町東和田23番地 株式  
 会社エポ・コーポレーション 鹿島工場内  
 (72) 発明者 山中 昌月  
 茨城県鹿島郡神栖町東和田23番地 株式  
 会社エポ・コーポレーション 鹿島工場内  
 審査官 神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱転写フィルム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

結晶性樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーとの混合物である熱可塑性樹脂40~95重量%、無機微細粉末及び/又は有機フィラー60~5重量%を含有し、空孔率が8~35%である樹脂フィルム(A)を含み、熱転写型プリンターによるA-4サイズ(210mm×297mm)用紙の印刷後2分以上における4隅のカール高さの平均が50mm以下であり、且つ結晶化熱が60J/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする熱転写フィルム。

## 【請求項2】

樹脂フィルム(A)が、酸化処理及び/又は画像記録層(B)が設けたものであることを特徴とする請求項1に記載の熱転写フィルム。

10

## 【請求項3】

樹脂フィルム(A)に剥離強度が5~150g/cm幅である層間剥離を可能とする層(C)を設けたことを特徴とする請求項1または2に記載の熱転写フィルム。

## 【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の熱転写フィルムを用いることを特徴とする記録物。

## 【請求項5】

請求項1~3のいずれかに記載の熱転写フィルムに熱転写型プリンターで印刷することを特徴とする印刷方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱転写型プリンターに使用可能な熱可塑性樹脂フィルムを基材とした熱転写フィルムに関する。更に本発明は、天然紙と比較して耐水性に優れ、屋内外宣伝用ポスター用紙や工業製品のネーマー（使用方法、注意書きを記したラベル）の用紙、屋内外宣伝用ステッカー、冷凍食品用容器のラベルに適した熱転写フィルムに関する。また、剥離層を設けることにより糊残りが無い配送伝票、葉書や通帳の隠蔽シール、貼り替え防止用ラベル、改ざん防止シール、応募シール、クーポン等の基材として有用である熱転写フィルムに関する。

## 【0002】

10

## 【従来の技術】

従来、熱転写フィルムは、支持体層の片面に熱転写画像受容層を形成することによって構成されており、工業品のネーマー、冷凍食品用容器に貼着されるラベルや屋内外宣伝用ポスター用紙としては、その支持体層としてパルプ紙等が用いられていたが、耐水性が乏しいので、耐水性が良好な樹脂フィルム、なかでもポリオレフィン系合成紙が使用されている。

この様な樹脂フィルムは、公知のものであり、その詳細については、例えば特許文献1～5の各公報等を参照することが出来る。

## 【0003】

20

しかしながら、この様なポリオレフィン系合成紙は、100以上に加熱されると収縮が起きる。従って、感熱ヘッドの温度が120～220の熱転写型プリンターに印刷として使用すると、転写記録時の熱によって印刷された内側面に向かって大きくカールしてしまうという欠点がある。その結果、排紙性が悪く、多数枚の連続印刷に支障をきたしたり、重ね積みが出来ないので保管が困難という問題があった。

この様なカールの発生を防止するために、耐熱性を有するパルプ紙とポリオレフィン系合成紙を張り合わせた記録紙（特許文献6参照）も使用されているが、この様な張り合わせにはフィルムメーカーと製紙メーカー以外の加工メーカーが両材料を購入して加工を行っており、記録紙製造におけるコストアップに繋がるので、フィルムの支持体のみでカールしない記録紙を提供されるのを強く望まれていた。

## 【0004】

30

また、改ざん防止用の粘着ラベル、或いは貼り替えることが不可能な粘着ラベルが要求されており、実用化されている。しかしこれらの貼り替え防止用粘着ラベルは、価格が高く、ラベルを剥がした時に剥離面上に接着剤が残りベトついたり、ゴミが付着するという問題もあった。

この問題を解決した特許文献7、8の各公報等を参照できるが、耐水性が劣ることや剥離を容易に開始するのにノッチ等の特殊な加工を必要とする欠点がある。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特公昭46-40794号公報

## 【特許文献2】

40

特公昭49-1782号公報

## 【特許文献3】

特開昭56-118437号公報

## 【特許文献4】

特開昭57-12642号公報

## 【特許文献5】

特開昭57-56224号公報

## 【特許文献6】

特開昭62-198497号公報

## 【特許文献7】

50

特開平 8 - 99377 号公報

【特許文献 8】

特開平 10 - 258476 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの従来技術の問題を解消することを解決すべき課題とした。

即ち本発明は、耐水性に優れ、熱転写型プリンターによる熱転写フィルムとして使用すると熱カールが従来に比べて小さく、多数枚の連続印刷が可能な熱転写フィルムを提供することを課題とした。

また、隠蔽シール、貼り替え防止用ラベル等の基材として耐水性に優れ、剥離を開始するために特殊な加工を必要としない熱転写フィルムを提供することも解決すべき課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決することを目的として銳意研究を行った結果、結晶性樹脂、エラストマー、又はこれらの混合物である熱可塑性樹脂 30 ~ 100 重量部、及び無機微細粉末及び/又は有機フィラーを 70 ~ 0 重量 % 含有する樹脂フィルム (A) を含み、且つ結晶化熱が 60 J / cm<sup>3</sup> 以下である熱転写フィルムを作成することにより、熱転写型プリンターを用いた印刷後のカール高さを低減し、多数枚の連続印刷にて良好な印刷性を実現することができ、更に剥離強度 5 ~ 150 g / cm 幅の層間剥離を可能とする層 (C) 及び破断強度 500 g / cm 幅以下の表面層 (D) を形成すれば、剥離を開始するための特殊な加工を必要としない熱転写フィルムとして好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、熱転写型プリンターによる A - 4 サイズ (210 mm × 297 mm) 用紙の印刷後 2 分以上における 4 隅のカール高さの平均が 50 mm 以下である熱転写フィルムに関するものである。

【0008】

本発明の好ましい実施態様では、樹脂フィルム (A) が、熱可塑性樹脂 35 ~ 97 重量 % 、無機微細粉末及び/又は有機フィラー 65 ~ 3 重量 % 含有することが好ましく、結晶性樹脂とエラストマーとの混合物であることが好ましい。

樹脂フィルム (A) の結晶性樹脂が、オレフィン系樹脂であり、さらに好ましくはプロピレン系樹脂である。

またエラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマーより選ばれたエラストマーであることが好ましい。

【0009】

また、樹脂フィルム (A) が少なくとも 1 軸方向に延伸されていることが好ましい。樹脂フィルム (A) の空孔率が 75 % 以下であることが好ましい。樹脂フィルム (A) が多層構造であることが好ましい。

また、樹脂フィルム (A) に画像記録層 (B) を設けることが好ましい。更に、好ましくは樹脂フィルム (A) に剥離強度が 5 ~ 150 g / cm 幅である層間剥離を可能とする層 (C) が設けられており、より好ましくは層間剥離を可能とする層 (C) の表面に破断強度が 500 g / cm 幅以下の表面層 (D) が積層されている。また剥離層 (E) は塗工法により設けることができる。

また本発明は、熱転写フィルムを用いた記録物を含み、熱転写フィルムに熱転写型プリンターで印刷する印刷方法を含む。

【0010】

【発明の実態の形態】

本発明の樹脂フィルム (A) を含む熱転写フィルムは、樹脂フィルム (A) 単体であっても、樹脂フィルム (A) と他の熱可塑性フィルムとの積層体であっても、樹脂フィルム (

10

20

30

40

50

A) が層間剥離を可能とする層(C)、または層間剥離を可能とする層(C)及び表面層(D)を有する構成であっても良い。

本発明の熱転写フィルムについて、樹脂フィルム(A)、画像記録層(B)、層間剥離を可能とする層(C)、表面層(D)の順に以下に説明する。

(1) 樹脂フィルム(A)

本発明の樹脂フィルム(A)を含む熱転写フィルムの結晶化熱は、60 J/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは55 J/cm<sup>3</sup>以下、より好ましくは50 J/cm<sup>3</sup>以下である。結晶化熱が60 J/cm<sup>3</sup>を越えると、熱転写型プリンター通紙後のカールが大きく、湾曲したり、円筒状になったりして、多数枚の連続印刷が困難である。

多数枚の連続印刷が可能なカール高さの平均は50 mm以下、好ましくは40 mm以下、より好ましくは35 mm以下である。50 mmを超えては、印刷排紙時に安定した紙重ねが困難であり、排紙トラブルの原因になる。

【0011】

結晶化熱とは、JIS-K-7122に準拠して測定されるものであり、本発明においては冷却速度が20 /分での測定値[1 g当たりの転移熱(J/g)]と原料密度(g/cm<sup>3</sup>)との積により求めた値を結晶化熱(J/cm<sup>3</sup>)とする。

原料密度とは、JIS-K-7112に準拠して測定されるものであり、本発明においては樹脂フィルム(A)、又は、熱転写フィルムをヒーター板上にて再溶融し、空孔を除去して冷却したフィルム密度のこととする。

【0012】

結晶化熱の測定装置として、例えば、示差走査熱量測定装置(DSC6200、セイコーアイヌツルメント(株)製、商品名)が挙げられる。

また、熱転写型プリンターとは、昇華性・気化性の染料または溶融性の染料・顔料を含有する色材層及びそれを支持する基体からなる転写フィルムを加熱して、色材層中に含まれる染料・顔料を昇華・気化、または溶融させて受容シートに染着ないしは熱融着させることで画像を形成させる記録機である。例えば、昇華熱転写型プリンター、溶融熱転写型プリンター等が挙げられる。

【0013】

本発明の樹脂フィルム(A)は、熱転写フィルムの軽量化に役立つという関連から、内部に微細な空孔を有する多孔質構造が好ましい。その空孔率は75%以下であり、好ましくは1~70%であり、より好ましくは5~65%の範囲である。空孔率が75%以下であればフィルムの材料強度が良いレベルとなる。内部に空孔があることは、断面の電子顕微鏡観察により確かめることができる。

なお、本発明における空孔率は、次式(1)で示される空孔率、ないしは断面の電子顕微鏡写真を観察した領域に空孔が占める面積割合(%)を示す。次式(1)で表される空孔率と面積割合は同じものである。

【0014】

空孔が示す面積割合は、具体的に多孔性熱転写フィルムをエポキシ樹脂で包埋して固化させた後、ミクロトームを用いて例えばフィルムの厚さ方向に対して平行かつ面方向に垂直な切断面を作製し、この切断面をメタライジングした後、走査型電子顕微鏡で観察しやすい任意の倍率、例えば500倍から2000倍に拡大し観察したり、電子顕微鏡像を撮影して画像解析することにより求めることもできる。面積比の求め方の一例として、空孔部分をトレーシングフィルムにトレースし塗りつぶした図を画像解析装置(ニレコ(株)製:型式ルーゼックスIID)で画像処理を行い、空孔の面積割合(%)を求めて空孔率とすることもできる。

【0015】

$$\text{空孔率(%)} = 100 \times ( \rho_0 - \rho ) / \rho_0 \quad \dots (1)$$

[式中、 $\rho_0$  : 樹脂フィルム(A)の非空孔部分の密度、 $\rho$  : 樹脂フィルム(A)の密度]

また、本発明の熱転写フィルムが樹脂フィルム(A)を表面に有する積層体の場合は、該

10

20

30

40

50

積層体及びこれから本発明の樹脂フィルム( A )を取り除いた部分の厚さと坪量( g / m<sup>2</sup> )より本発明の熱転写フィルム層の厚さと坪量を算出し、これより密度( )を求め、さらに構成成分の組成より非空孔部分の密度( )を求めて上記の式により求めることもできる。

【 0 0 1 6 】

本発明の樹脂フィルム( A )の 120 、 30 分間加熱後の熱収縮率は、縦と横の両方向の平均値が 10 % 以下、好ましくは 8 % 以下、より好ましくは 5 % 以下である。熱収縮率が 10 % を越えると、熱転写型プリンター通紙後のカールが大きく、湾曲したり、円筒状になったりして、多数枚の連続印刷が困難である。この熱収縮率は、樹脂フィルム( A )を一定の大きさ、例えば縦横ともに 100 mm の正方形に断裁し、気温 23 、相対湿度 50 % の恒温恒湿室内でその寸法を測定した後、 120 の通風オープン中に 30 分間熱処理し、取り出した後、同様の恒温恒湿室内で 1 時間放冷し、寸法を測定してオープン熱処理前と比較して算出することにより求めることができる。

【 0 0 1 7 】

< 組成 >

本発明の樹脂フィルム( A )の結晶性樹脂、エラストマー、無機微細粉末及び / 又は有機フィラーの各々の配合量は、樹脂フィルム( A )を含む熱転写フィルムの結晶化熱が 60 J / cm<sup>3</sup> 以下になるように下記範囲内で任意に選定できる。

本発明の樹脂フィルム( A )は、熱可塑性樹脂を 30 ~ 100 重量 % 、無機微細粉末及び / 又は有機フィラーを 70 ~ 0 重量 % 、好ましくは熱可塑性樹脂を 35 ~ 97 重量 % 、無機微細粉末及び / 又は有機フィラーを 65 ~ 3 重量 % 、より好ましくは熱可塑性樹脂を 40 ~ 95 重量 % 、無機微細粉末及び / 又は有機フィラーを 60 ~ 5 重量 % 含有するものである。

【 0 0 1 8 】

熱可塑性樹脂は、結晶性樹脂、エラストマーのみからなるものであっても良いし、これらの 2 種類以上の混合物であっても良い。好ましくは、結晶性樹脂とエラストマーとの混合物である。

本発明の樹脂フィルム( A )に使用する熱可塑性樹脂の種類は特に制限されない。

結晶性樹脂については、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン等のエチレン系樹脂、プロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレートやその共重合体、ポリエチレンナフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられる。これらは 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 0 1 9 】

これらの中でも、耐薬品性や低比重、コスト等の観点より、好ましくは、エチレン系樹脂、あるいはプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂であり、より好ましくは、高密度ポリエチレン、プロピレン系樹脂である。プロピレン系樹脂としては、プロピレンを単独重合させたアイソタクティック重合体、シンジオタクティック重合体ないしはアタクティック重合体などのプロピレン単独重合体を例示することができる。また、エチレン、 1 - ブテン、 1 - ヘキセン、 1 - ヘプテン、 4 - メチル - 1 - ペンテン等の - オレフィンとプロピレンとを共重合させた、様々な立体規則性を有するポリプロピレンを主成分とする共重合体を使用することもできる。共重合体は 2 元系でも 3 元系以上の多元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体、グラフト共重合体でもよい。

【 0 0 2 0 】

エラストマーについては、例えば、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、 1 , 2 - ポリブタジエン、スチレン - ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、エチレン - プロピレンゴム、エチレン - プロピレン - エチリデンフルボルネンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、分子中に非相溶なソフトセグメントとハードセグメントとの両成分を有している熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0021】

熱可塑性エラストマーとして、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー（SBC）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、ウレタン系熱可塑性エラストマー（TPU）、エステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ブチルゴムグラフトポリエチレン、トランス1,4-ポリイソブレン、アイオノマー等が挙げられる。中でも、スチレン系熱可塑性エラストマー（SBC）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）が好ましく、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）がより好ましい。これらは2種以上混合して用いることもできる。

## 【0022】

本発明の樹脂フィルム（A）は、無機微細粉末及び／又は有機フィラーを含有させることによって内部に微細な空孔を有する多孔質構造を有することが好ましい。 10

無機微細粉末又は有機フィラーの量は、一例として0～70重量%であるが、有機微細粉末の場合には比重が小さいものが多く、0～70重量%であるが、好ましくは3～65重量%、より好ましくは5～60重量%の範囲である。空孔を増やすためには無機微細粉末及び／又は有機フィラーの量の量が多い方が良いが、樹脂フィルム（A）の表面性を良いレベルとするという目的のためには70重量%以下が良い。

## 【0023】

無機微細粉末及び／又は有機フィラーの種類は特に制限されない。

無機微細粉末としては、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、焼成クレー、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、珪藻土、酸化珪素、シリカなど水酸基含有無機微細粉末の核の周囲にアルミニウム酸化物ないしは水酸化物を有する複合無機微細粉末、中空ガラスピーブーズ等を例示できる。また、上記無機微細粉末の種々の表面処理剤による表面処理品も例示できる。 20

## 【0024】

表面処理剤としては、例えば、樹脂酸、脂肪酸、有機酸、硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、スルホン酸型陰イオン界面活性剤、石油樹脂酸、これらのナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩、または、これらの脂肪酸エステル、樹脂酸エステル、ワックス、パラフィン等が好ましく、非イオン系界面活性剤、ジエン系ポリマー、チタネート系カップリング剤、シラン系カップリング剤、燐酸系カップリング剤等も好ましい。硫酸エステル型陰イオン界面活性剤としては、例えば、長鎖アルコール硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル、硫酸化油等あるいはそれらのナトリウム、カリウム等の塩が挙げられ、スルホン酸型陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルカンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、-オレフィンするホン酸、アルキルスルホコハク酸等あるいはそれらのナトリウム、カリウム等の塩が挙げられる。 30

## 【0025】

また、脂肪酸としては、例えば、カプロン酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヘベン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸等が挙げられ、非イオン系界面活性剤としてはポリエチレングリコールエステル型界面活性剤等が挙げられる。これらの表面処理剤は1種類または2種類以上組み合わせて使用できる。 40

中でも重質炭酸カルシウム、クレー、珪藻土を使用すれば、安価であり、延伸により成形する場合には、空孔形成性がよいために好ましい。

## 【0026】

有機フィラーとしては、空孔形成の目的より、上述の熱可塑性樹脂よりも融点ないしはガラス転移点が高くて非相溶性の樹脂より選択される。具体例としては、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、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、アクリル酸エステルないしはメタクリル酸エステルの重合体や共重合体、メラミン樹脂、ポリフェニレンサルファイト、ポリイミド、ポリエール 50

エーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、環状オレフィンの単独重合体および環状オレフィンとエチレンなどとの共重合体〔サイクリック・オレフィン・コポリマー(CO<sub>C</sub>)〕等を例示することができる。なかでも、樹脂フィルム(A)の熱可塑性樹脂として、オレフィン系樹脂を使用する場合には、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、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、環状オレフィンの単独重合体および環状オレフィンとエチレンの共重合体より選ばれるものが好ましい。

【0027】

無機微細粉末ないしは有機フィラーのうちで、燃焼時の発生熱量が少ないという観点から、より好ましくは無機微細粉末である。

10

本発明に使用する無機微細粉末の平均粒子径または有機フィラーの平均分散粒子径は、好みは0.01~30μm、より好みは0.1~20μm、更に好みは、0.5~15μmの範囲である。熱可塑性樹脂との混合の容易さから0.1μm以上が良い。また、延伸により内部に空孔を発生させて印刷性を向上させる場合に、延伸時のシート切れや表面層の強度低下等のトラブルを発生させにくくするという観点から20μm以下が好み。

【0028】

本発明に使用する無機微細粉末の平均粒子径は、一例として粒子計測装置、例えば、レーザー回折式粒子計測装置「マイクロトラック」(株式会社日機装製、商品名)により測定した累積で50%にあたる粒子径(累積50%粒径)により測定することができる。また、溶融混練と分散により熱可塑性樹脂中に分散した有機フィラーの粒子径は、樹脂フィルム(A)断面の電子顕微鏡観察により粒子の少なくとも10個を測定してその粒子径の平均値として求めることも可能である。

20

本発明の樹脂フィルム(A)に使用する微細粉末は、上記の中から1種を選択してこれを単独で使用してもよいし、2種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。2種以上を組み合わせて使用する場合には、無機微細粉末と有機フィラーの組み合せであってもよい。

【0029】

これらの微細粉末を熱可塑性樹脂中に配合混練する際に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線安定剤、分散剤、滑剤、相溶化剤、難燃剤、着色顔料等を添加することができる。また、本発明の樹脂フィルム(A)を耐久資材として使用する場合には酸化防止剤や紫外線安定剤等を添加するのが好み。酸化防止剤を添加する場合は、通常0.001~1重量%の範囲内で添加する。具体的には、立体障害フェノール系、リン系、アミン系等の安定剤などを使用することができる。紫外線安定剤を使用する場合は、通常0.001~1重量%の範囲内で使用する。具体的には、立体障害アミンやベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の光安定剤などを使用することができる。分散剤や滑剤は、例えば無機微細粉末を分散させる目的で使用する。使用量は通常0.01~4重量%の範囲内にする。

30

【0030】

具体的には、シランカップリング剤、オレイン酸やステアリン酸等の高級脂肪酸、金属石鹼、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸ないしはそれらの塩等使用することができる。さらに、有機フィラーを使用する場合は、相溶化剤の種類や添加量が有機フィラーの粒子形態を決定することから重要である。有機フィラー用の好み相溶化剤として、エポキシ変性ポリオレフィン、マレイン酸変性ポリオレフィンが挙げられる。また、相溶化剤の添加量は、有機フィラー100重量部に対して0.05~10重量部にするのが好み。

40

【0031】

本発明の樹脂フィルム(A)の構成成分の混合方法としては、公知の種々の方法が適用でき、特に限定されないが、混合の温度や時間も使用する成分の性状に応じて適宜選択される。溶剤に溶解ないしは分散させた状態での混合や、溶融混練法が挙げられるが、溶融混練法は生産効率が良い。粉体やペレットの状態の熱可塑性樹脂や無機微細粉末及び/又は有機フィラー及び、分散剤をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー

50

等で混合した後、二軸混練押出機にて溶融混練し、ストランド状に押し出してカッティングし、ペレットとする方法や、ストランドダイより水中に押し出してダイ先端に取り付けられた回転刃をでカッティングする方法が挙げられる。また、粉体、液状ないしは水や有機溶剤に溶解した状態の分散剤を一旦、無機微細粉末及び／又は有機フィラーに混合し、更に熱可塑性樹脂等の他成分と混合する方法などが挙げられる。

#### 【0032】

本発明の樹脂フィルム（A）の厚さは特に制限されない。例えば、10～500μm、好ましくは30～300μmに調製することができる。

本発明の樹脂フィルム（A）は、単層構造または2層構造、3層以上の多層構造のものであっても良い。本発明の樹脂フィルム（A）は、延伸されていてもいなくても良いが、延伸によりフィルム内部に空孔を形成することにより軽量化を図ることができる、またしなやかなフィルムを形成できるなどの利点があり、少なくとも一軸方向に延伸されていることが好ましい。

この多層構造の延伸軸数が1軸／1軸、1軸／2軸、2軸／1軸、1軸／1軸／2軸、1軸／2軸／1軸、2軸／1軸／1軸、1軸／2軸／2軸、2軸／2軸／1軸、2軸／2軸／2軸であっても良い。樹脂フィルム（A）の多層化により筆記性、印刷性、熱転写適性、耐擦過性、2次加工適性等の様々な機能の付加が可能となる。

#### 【0033】

また、本発明の熱転写フィルムは樹脂フィルム（A）を別の熱可塑性フィルム、ラミネート紙、不織布、布、木板、金属板等の少なくとも片面に積層して積層体であってもよい。さらに、積層する別の熱可塑性フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリオレフィンフィルム等の透明または不透明なフィルムに積層することができる。

得られた積層体よりなる熱転写フィルムの結晶化熱は、60J/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは55J/cm<sup>3</sup>以下、より好ましくは50J/cm<sup>3</sup>以下である。

積層体の厚さに特に制限はなく、用途の応じて適宜選択される。一例として、15～2000μm、好ましくは35～1000μm、より好ましくは50～500μmである。

#### 【0034】

##### < 製造法 >

本発明の樹脂フィルム（A）は、当業者に公知の種々の方法を組み合わせることによって製造することができる。いかなる方法により製造された熱転写フィルムであっても、本発明の条件を満たす熱転写フィルムを利用するものである限り本発明の範囲内に包含される。

本発明の樹脂フィルム（A）の製造法としては、公知の種々のフィルム製造技術やそれらの組合せが可能である。例えば、スクリュー型押出機に接続された単層または多層のTダイを使用して溶融樹脂をシート状に押出すキャスト成形法、延伸による空孔発生を利用した延伸フィルム法や、圧延時に空孔を発生させる圧延法やカレンダー成形法、発泡剤を使用する発泡法、空孔含有粒子を使用する方法、インフレーション成形法、溶剤抽出法、混合成分を溶解抽出する方法などが挙げられる。これらのうちで、好ましくは延伸フィルム法である。

#### 【0035】

延伸を行う場合には、必ずしも本発明の樹脂フィルム（A）だけを延伸しなくてもよい。例えば、本発明の樹脂フィルム（A）の上に後述の層間剥離を可能とする層（C）及び表面層（D）等を形成した熱転写フィルムを最終的に製造しようとしている場合には、樹脂フィルム（A）と層間剥離を可能とする層（C）及び表面層（D）とを積層したうえでまとめて延伸しても構わない。予め積層してまとめて延伸すれば、別個に延伸して積層する場合に比べて簡便でコストも安くなる。また、本発明の熱転写フィルムの樹脂フィルム（A）と層間剥離を可能とする層（C）及び表面層（D）に形成される空孔の制御もより容易になる。

#### 【0036】

10

20

30

40

50

延伸には、公知の種々の方法を使用することができる。延伸の温度は、非晶部分のガラス転移点温度以上から結晶部の融点以下の熱可塑性樹脂に好適な温度範囲内で行うことができる。具体的には、ロール群の周速差を利用した縦延伸、テンターオープンを使用した横延伸、圧延、チューブ状フィルムにマンドレルを使用したインフレーション延伸、テンターオープンとリニアモーターの組み合わせによる同時二軸延伸などにより延伸することができる。

#### 【0037】

延伸倍率は特に限定されず、本発明の熱転写フィルムの使用目的と用いる熱可塑性樹脂の特性等を考慮して適宜決定する。例えば、熱可塑性樹脂としてプロピレン単独重合体ないしはその共重合体を使用するときには、一方向に延伸する場合は約1.2~1.2倍、好ましくは2~10倍であり、二軸延伸の場合は面積倍率で1.5~6.0倍、好ましくは1.0~5.0倍である。その他の熱可塑性樹脂を使用するときには、一方向に延伸する場合は1.2~1.0倍、好ましくは2~7倍であり、二軸延伸の場合には面積倍率で1.5~2.0倍、好ましくは4~1.2倍である。

10

#### 【0038】

さらに、必要に応じて高温での熱処理を施すことができる。延伸温度は使用する熱可塑性樹脂の融点より2~160低い温度、熱可塑性樹脂としてプロピレン単独重合体ないしはその共重合体を使用するときには、好ましくはその融点より2~60低い温度であり、延伸速度は2.0~3.50m/分であるのが好ましい。

このようにして得られるフィルムは、前記式(1)で算出された空孔率が75%以下、好ましくは1~70%、より好ましくは5~65%の微細な空孔をフィルム内部に多数有するものである。空孔の存在により、空孔が存在しない延伸フィルムと比較してよりしなやかになる。

20

#### 【0039】

樹脂フィルム(A)と画像記録層(B)との密着性や塗工性を改善する為に、少なくとも樹脂フィルム(A)の片面に表面処理を施すことが好ましい。

表面処理の方法としては、表面酸化処理や表面処理剤による処理を挙げることができる。表面酸化と表面処理剤による処理とを組み合わせて行うのがより好ましい。

表面酸化処理の具体例としては、コロナ放電処理、フレーム処理、プラズマ処理、グローバル放電処理、オゾン処理より選ばれた処理方法などが挙げられ、好ましくはコロナ処理、フレーム処理であり、より好ましくはコロナ処理である。

30

#### 【0040】

処理量は、コロナ処理の場合は600~12,000J/m<sup>2</sup>(10~200W・分/m<sup>2</sup>)、好ましくは1,200~9,000J/m<sup>2</sup>(20~180W・分/m<sup>2</sup>)である。コロナ放電処理の効果を十分に得るには600J/m<sup>2</sup>(10W・分/m<sup>2</sup>)以上であり、12,000J/m<sup>2</sup>(200W・分/m<sup>2</sup>)超では処理の効果が頭打ちとなるので12,000J/m<sup>2</sup>(200W・分/m<sup>2</sup>)以下で十分である。フレーム処理の場合は8,000~200,000J/m<sup>2</sup>、好ましくは20,000~100,000J/m<sup>2</sup>が用いられる。フレーム処理の効果を明確に得るには8,000J/m<sup>2</sup>以上であり、200,000J/m<sup>2</sup>超では処理の効果が頭打ちとなるので200,000J/m<sup>2</sup>以下で十分である。

40

#### 【0041】

表面処理剤としては、以下に記載される材料から選択される1種または2種以上の混合物を用いることができる。特にプライマーを主成分として組み合わせた表面処理剤を使用すれば、画像記録層(B)との密着性を高めることができる為に好ましい。

その具体例として、ポリエチレンイミン、ブチル化ポリエチレンイミン、ヒドロキシプロピル化ポリエチレンイミン、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミン、2,3-ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンイミン、ポリ(エチレンインミン-尿素)、ポリアミンポリアミド等のエチレンイミン付加物、ポリアミンポリアミド等のエピクロルヒドリン付加物、アクリル系エマルジョン、三級ないし四級窒素含有アクリル系樹脂からなる群より選ば

50

れた水溶性のプライマーが挙げられる。

【0042】

これらの表面処理を用いて表面処理層を形成する方法は、特に制限されない。例えば、ロールコーラー、ブレードコーラー、バーコーラー、エアーナイフコーラー、サイズプレスコーラー、グラビアコーラー、リバースコーラー、ダイコーラー、リップコーラー、スプレーコーラー等を用いて、必要によりスムージングを行ったり、乾燥工程を経て余分な水や親水性溶剤を除去することによって形成することができる。

樹脂フィルム（A）が延伸フィルムの場合は、表面処理剤の塗工は、その縦または横延伸の前後を問わず、一段の塗工でも多段の塗工でもかまわない。

【0043】

（2）画像記録層（B）

本発明の樹脂フィルム（A）の印刷面側に画像及び文字の再現性を向上させるために、ポリエステル系、アクリル系、ポリウレタン系の有機物を含有した熱転写画像受容層である画像記録層（B）を設けるのが好ましい。

画像記録層（B）は、有機溶剤溶液、必要により無機及び／又は有機充填剤を含有しており、有機溶剤溶液としては、飽和ポリエステル、ポリアミド、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体等の有機物をトルエン、メチルエチルケトン等の有機溶剤に溶解した溶液を挙げることができる。また、無機充填剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、アルミノシリケート、タルク、クレー等が挙げられ、有機充填剤としては、ベンゾグアナミン・ホルマリン縮合物、尿素・ホルマリン縮合物等のが挙げられる。

【0044】

画像記録層（B）の形成方法は特に制限されない。例えばドライラミネーション法、押出ラミネーション、ウェットラミネーション法、塗工法等が挙げられる。これらのうちで、塗工法が好ましく、画像記録層（B）塗料の塗工方法は、例えば、ロールコーラー、ブレードコーラー、バーコーラー、エアーナイフコーラー、グラビアコーラー、リバースコーラー、ダイコーラー、リップコーラー、スプレーコーラー、ブレードコーラー、コンマコーラー、サイズプレス、ゲートロール等が挙げられる。画像記録層（B）の塗工量についても特に制限されないが、通常は乾燥重量で0.1～30g/m<sup>2</sup>であり、好ましくは0.2～10g/m<sup>2</sup>で程度の範囲である。なお、画像記録層（D）を保護する等の目的でオーバーコート層を設ける等各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0045】

（3）層間剥離を可能とする層（C）

本発明の熱転写フィルムは、樹脂フィルム（A）が層間剥離を可能とする層（C）、または層間剥離を可能とする層（C）及び表面層（D）を有していても良い。

本発明の層間剥離を可能とする層（C）は、樹脂フィルム（A）および表面層（D）よりも強度が弱い層であり、本発明の表面層（D）の剥離は、層間剥離を可能とする層（C）の破壊により行われる。

層間剥離を可能とする層（C）の好ましい形態は無機微細粉末及び／又は有機フィラー10～80重量%、好ましくは15～70重量%、熱可塑性樹脂90～20重量%、好ましくは85～30重量%を含有する熱可塑性樹脂延伸フィルムであり、または無機微細粉末及び／又は有機フィラー10～80重量%、好ましくは15～70重量%、熱可塑性樹脂90～20重量%、好ましくは85～30重量%を含有するバインダー樹脂を塗工法により設けることができる。層間剥離を可能とする層（C）の無機微細粉末及び／または有機フィラーの含有量が10重量%未満では、充分な剥離性が得られず、80重量%を越えては成形安定性が損なわれる。

【0046】

熱可塑性樹脂としては、樹脂フィルム（A）項で挙げた熱可塑性樹脂を用いることができ、樹脂フィルム（A）と同様にオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。またバインダー樹脂としては、アクリル酸エステル樹脂、塩素化ポリプロピレン等を用いる。無機微細粉末及び／又は有機フィラーとしては、樹脂フィルム（A）項であげたものが使用する

10

20

30

40

50

ことができる。

層間剥離を可能とする層( C )の厚みは 0.1 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.2 ~ 200  $\mu\text{m}$  の範囲であり、より好ましくは 0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲である。0.1  $\mu\text{m}$  未満では、十分な剥離性が得られず、500  $\mu\text{m}$  以上では、剥離面が均一とはならず凸凹となるため剥離面に印字する場合に印刷不良となり問題となる。

層間剥離を可能とする層( C )は延伸樹脂フィルム層であることが好ましく、延伸成形により厚みを薄く、均一性の取れた層間剥離を可能とする層( C )を得る事が可能となる。更に無機微細粉末及び／又は有機フィラーを含有する層間剥離を可能とする層( C )を延伸することにより層間剥離を可能とする層( C )に微細な空孔を形成し強度を低下することが可能となり、本発明の目的とする表面層( D )の後述の剥離強度を得ることができる

10

。

#### 【 0047 】

##### ( 4 ) 表面層( D )

本発明における表面層( D )は層間剥離を可能とする層( C )の破壊により樹脂フィルム( A )より剥離する様に設けられた層である。

表面層( D )を構成する熱可塑性樹脂としては、樹脂フィルム( A )項で挙げた熱可塑性樹脂を用いることができ、樹脂フィルム( A )と同様にオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。更に、表面層( D )の破断強度を本発明の目的とする 500 g / cm 以下にするためには、表面層( D )に用いる熱可塑性樹脂は、破断強度の低い樹脂であることが望ましく、具体的には、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体等が挙げられる。

20

#### 【 0048 】

表面層( D )は無機微細粉末及び／又は有機フィラーを含有していても、含有していないとも良い層であり、無機微細粉末および／または有機フィラーを含有していない或いは、含有量が少ない方が透明性の優れた表面層( D )を得る事ができ、樹脂フィルム( A )を剥がした時に表面層( D )の下の情報の認識性に優れていて好ましい。

表面層( D )は延伸樹脂フィルム層であることが好ましく、延伸成形により薄く、厚みの均一性の取れた表面層( D )を得る事が可能となる。

表面層( D )の膜厚は 20  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは 0.5 ~ 6  $\mu\text{m}$  以下である。膜厚が、20  $\mu\text{m}$  を越えると本発明の目的とする破断強度の表面層( D )を得ることが困難となる。

30

樹脂フィルム( A )が層間剥離を可能とする層( C )、または層間剥離を可能とする層( C )及び表面層( D )を有する場合は、得られた熱転写フィルムの結晶化熱は、60 J / cm<sup>3</sup> 以下、好ましくは 55 J / cm<sup>3</sup> 以下、より好ましくは 50 J / cm<sup>3</sup> 以下である

。

#### 【 0049 】

##### < 剥離強度 >

剥離強度とは、本発明の樹脂フィルム( A )に層間剥離を可能とする層( C )及び表面層( D )を設けた積層フィルムを恒温室( 温度 20 、相対湿度 65 % )に 12 時間保管した後、表面層( D )面に粘着テープ「セロテープ」( ニチバン( 株 )製、商品名 )を貼着し、これを幅 10 mm、長さ 100 mm に切り取り、引張試験機( 島津製作所製、AUTOMATIC GRAPH )を用いて、引張速度 300 mm / 分にて、180° の角度で樹脂フィルム( A )と表面層( D )を剥離させ、剥離が安定している時の応力をロードセルにより測定し、横方向と縦方向の平均値を持って表す。本発明の剥離強度は 5 ~ 150 g / cm であり、好ましくは 7 ~ 100 g / cm である。剥離強度が 5 g / cm 未満では、印刷、印字、断裁等の二次加工時の給排紙において簡単に剥離が生じる欠点があり、二次加工性に問題がある。150 g / cm 幅を超えては、表面層( D )が剥離しないか、剥離に要する応力を高くする必要があり実用的でない。また層間剥離を可能とする層( C )以外の箇所での材料破壊が起き、剥離面に毛羽立ちが発生する。

40

#### 【 0050 】

50

## &lt;破断強度&gt;

本発明の樹脂フィルム( A )に層間剥離を可能とする層( C )及び表面層( D )を設けた積層フィルムを恒温室( 温度 20 、相対湿度 65 % )に 12 時間保管した後、幅 10 m 、長さ 100 mm に切り取り、更に表面層( C )面の長手方向の半分まで粘着テープ( ニチバン( 株 )製、商品名「セロテープ」)で補強する。粘着テープで補強された部分の表面層( D )を樹脂フィルム( A )より手で引き剥がし破断強度測定用のサンプルを作成する。

## 【 0051 】

作成したサンプルの表面層( D )を剥離していない部分と、剥離した表面層( D )とを引張試験機( 島津製作所製、AUTOGRAPH )にセットし、引張速度 300 mm / 分にて表面層( D )を破断時の荷重を読み取り、横方向と縦方向の平均値を持って表す。

10

本発明の表面層( D )の破断強度は、 500 g / cm 以下であり、好ましくは 400 g / cm 以下、更に好ましくは 300 g / cm 以下である。表面層( D )の破断強度が 500 g / cm よりも高いと、表面層( D )を樹脂フィルム( A )から引き剥がすためには、表面層( F )のみにノッチやスリットなどの特殊な加工を必要とし、本発明の所期の性能を発揮しない。

## 【 0052 】

## &lt;熱転写型プリンター印刷後のカール&gt;

本発明の熱転写フィルムは、 A - 4 サイズ( 210 mm × 297 mm )に断裁し、熱転写型プリンターによって印刷した場合、印刷から 2 分以上後の 4 隅のカール高さの平均が 50 mm 以下であることが好ましい。

20

より詳しくは、熱転写フィルムを A - 4 サイズ( 210 mm × 297 mm )に断裁し、温度 23 、相対湿度 50 % の恒温恒湿室内で 1 日間放置後、市販の熱転写型プリンター「 DIGITAL COLOR PRINTER UP-D8800 」( SONY 製、商品名)によって、樹脂フィルム( A )ないしは画像記録層( B )を印刷面とした通紙経路で印刷を行う。

## 【 0053 】

印刷テストモデル図は、黒ベタを選択する。プリンターの通紙後、熱転写フィルムを湿度 23 、相対湿度 50 % にて、平らな台の上に放置し、通紙 2 分後の 4 隅のカールが上向きに持ち上がる方向に置き、印刷面側に持ち上がった時をプラス、印刷面の反対面側に持ち上がったときにはマイナスとして、4 隅の高さの平均値を測定する。この平均値が 50 mm 以下であることが好ましい。 50 mm を越えると、多数枚の連続印刷が困難である。

30

## 【 0054 】

## &lt;印刷&gt;

本発明の熱転写フィルムは、ビデオプリンター、バーコードプリンター等の熱転写型プリント用熱転写フィルムとしての使用は勿論のこと、商品名、製造元、賞味期限、キャラクター絵図、記入欄等を凸版印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、溶剤型オフセット印刷、紫外線硬化型オフセット印刷、シートの形態でもロールの形態の輪転方式の印刷などにより印刷、印字した記録物を作成できる。

また、必要に応じて樹脂フィルム( A )の表裏面及び / 又は層間剥離を可能とする層( C )ないしは表面層( D )に、インクジェット受容層、トナー受理層等の塗工層を設けた後、インクジェット記録により印刷、印字した記録物も作成できる。

40

## 【 0055 】

## 【実施例】

以下に実施例、比較例及び試験例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例等に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例等に何ら制限されるものではない。

以下の手順に従って本発明の熱転写フィルムと比較用の熱転写フィルムを製造した。使用した熱可塑性樹脂、無機微細粉末、有機フィラーを表 1 にまとめて示す。

50

【0056】

【表1】

表 1

配合成分	種類	内 容	転移熱 (J/g)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
プロピレン単独重合体 (PP)		〔日本ポリケム㈱、ノバテックPP: MA3、商品名〕 (MFR (230°C、2.16kg荷重) = 11g/10分)	9.4	0.9
水添スチレンブタジエンラバー (HSBR)		〔日本合成ゴム㈱、DYNARON 1321P、商品名〕 (MFR (230°C、2.16kg荷重) = 10g/10分)	0	0.9
熱可塑性樹脂 オレフィン系エラストマー (TPO)		〔三養化学㈱、Zelias 5053、商品名〕 (MFR (230°C、2.16kg荷重) = 5g/10分)	4.5	0.9
	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)	〔日本ポリケム㈱、ノバテックEVA: LV440、商品名〕 (MFR (190°C、2.16kg荷重) = 2.2g/10分)	8.0	0.9
低密度ポリエチレン (LDPE)		〔日本ポリケム㈱、ノバテックLD: LF420M、商品名〕 (MFR (190°C、2.16kg荷重) = 2.2g/10分)	10.0	0.9
炭酸カルシウム (炭カル)		平均粒径 1.5 μm、比表面積 15,000 cm <sup>2</sup> /gの重質炭酸カルシウム 〔信北粉化工業㈱、ソフトン1500、商品名〕	0	2.7
有機フィラー	ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT)	〔三養化学㈱、NOVADUR 5010、商品名〕	4.2	1.3

【0057】

(参考実施例1)

## &lt;樹脂フィルム( A )&gt;

PP(表1に記載)10重量%とHSBR(表1に記載)50重量%との混合物に、炭カル(表1に記載)40重量%を配合した組成物〔(1)〕を、250に設定した押出機にて混練し、ストランド状に押出し、カッティングしてペレットとした。この組成物〔(1)〕を250に設定した押出機に接続したTダイよりフィルム状に押出し、これを冷却装置により冷却して無延伸フィルムを得た(厚み:200μm、結晶化熱:12J/cm<sup>3</sup>)。

このフィルムの両面に、印加工エネルギー密度100W・分/m<sup>2</sup>にてコロナ放電処理を行った。

## 【0058】

10

尚、各実施例及び比較例中の樹脂成分ないしはこれと微細粉末との混合物の溶融混練において、樹脂成分と微細粉末の合計重量を100重量部として、これに加えて、酸化防止剤として、BHT(4-メチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール)0.2重量部と、イルガノックス1010(フェノール系酸化防止剤、チバガイギー社製、商品名)0.1重量部を添加した。

また、本明細書の実施例に使用した炭酸カルシウム粉末の粒子径は、レーザー回折式粒子計測装置「マイクロトラック」((株)日機装製、商品名)により測定した累積50%粒径である。

## 【0059】

20

## &lt;画像記録層( B )の形成&gt;

下記成分からなる熱転写画像受容層形成組成物を樹脂フィルム( A )に塗工して、乾燥時の厚さ5μmの画像記録層( B )を形成した。

## [熱転写画像受容層形成組成物]

## 飽和ポリエステル

(東洋紡製バイロン200) 5.3重量部

(東洋紡製バイロン290) 5.3重量部

## ビニライトVYHH

(ユニオンカーバイド製塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体)4.5重量部

## 酸化チタン

(チタン工業製KA-10) 1.5重量部

30

## アミノ変性シリコンオイル

(信越シリコン製KF-393) 1.1重量部

## エポキシ変性シリコンオイル

(信越シリコン製X-22-343) 1.1重量部

## トルエン

3.0重量部

## メチルエチルケトン

3.0重量部

## シクロヘキサン

2.2重量部

このものにつき、以下の要領で評価を行った。評価結果を表2にまとめて示す。

## 【0060】

40

## &lt;評価&gt;

## i. カール高さの評価

得られた本発明の熱転写フィルムをA-4サイズ(210mm×297mm)に断裁し、温度23、相対湿度50%の恒温恒湿室内で1日間放置した。次に、市販の熱転写型プリンター「DIGITAL COLOR PRINTER UP-D8800」(SONY製、商品名)によって、画像記録層( B )を印刷面とした通紙経路で、黒ベタ印刷を行った。

プリンターの通紙後、熱転写フィルムを温度23、相対湿度50%の雰囲気下、平らな台の上に放置し、通紙2分後の4隅のカール高さを評価した。

## 【0061】

50

## ii. 印刷品質の評価

印刷後の黒ベタ部の印刷濃度について目視観察し、以下の基準で評価した。

非常に良好 (○) 濃度ムラが無い。 (実使用可能)

良好 (○) 濃度ムラが少しある。 (実使用可能)

不良 (×) 濃度ムラがある。 (実使用困難)

iii . 耐水強度の評価

得られた熱転写フィルムを  $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  の正方形に断裁し、 $20$  の水に 1 日間浸水させた後、フィルムを手で引き裂いたとき状態について、以下の基準で評価した。

非常に良好 (○) 基材が破れない。 (実使用可能)

10

良好 (○) 基材が容易には破れない。 (実使用可能)

不良 (×) 基材が容易に破れる。 (実使用困難)

【0062】

(参考実施例 2)

組成物 [ (2) ] の配合成分の種類及び量を表 2 記載のものとしたほかは、参考実施例 1 と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

(実施例 3)

20

組成物 [ (3) ] の配合成分の種類及び量を表 2 記載のものとし、参考実施例 1 と同様の操作により無延伸フィルムを得た後、この無延伸フィルムを  $145$  ( 温度 a ) に加熱した後、縦方向に 5 倍延伸して延伸フィルムを得た ( 厚み :  $200\text{ }\mu\text{m}$  、結晶化熱 :  $38\text{ J/cm}^3$  )。その後、参考実施例 1 と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0063】

(実施例 4)

組成物 [ (4) ] の配合成分の種類及び量を表 2 記載のものとし、参考実施例 1 と同様の操作により無延伸フィルムを得た後、この無延伸フィルムを  $140$  ( 温度 a ) に加熱した後、縦方向に 5 倍延伸して延伸フィルムを得た。

組成物 [ (4) ] を  $240$  に設定した押出機に接続した T ダイよりフィルム状に押出した。得られたフィルムを上記の操作により調製した 5 倍延伸フィルムの両面に積層し、 $55$  にまで冷却した後、 $160$  ( 温度 b ) に加熱してテンターで横方向に 8 倍延伸した。その後、 $165$  ( 温度 c ) でアニーリング処理し、 $50$  にまでに冷却し、耳部をスリットして 3 層構造 ( 1 軸延伸 / 2 軸延伸 / 1 軸延伸 ) のフィルムを得た ( 厚み :  $40 / 120 / 40\text{ }\mu\text{m} = 200\text{ }\mu\text{m}$  、結晶化熱 :  $41\text{ J/cm}^3$  )。その後、参考実施例 1 と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

30

【0064】

(実施例 5)

組成物 [ (5) ] の配合成分の種類及び量を表 2 記載のものとし、 $250$  に設定された 2 台の異なる押出機が接続された多層ダイを用い、3 層構造になるようダイ内で積層されるようにしてフィルム状に押出し、これを冷却装置により冷却して無延伸フィルムを得た。

40

次いで、この無延伸フィルムを  $140$  ( 温度 a ) に加熱した後、縦方向に 5 倍延伸したのち冷却し、延伸フィルムを得た。

再度、 $163$  ( 温度 b ) に加熱してテンターで横方向に 8 倍延伸した。その後、 $168$  ( 温度 c ) でアニーリング処理し、 $50$  にまでに冷却し、耳部をスリットして 3 層構造 ( 2 軸延伸 / 2 軸延伸 / 2 軸延伸 ) のフィルムを得た ( 厚み :  $40 / 120 / 40\text{ }\mu\text{m} = 200\text{ }\mu\text{m}$  、結晶化熱 :  $46\text{ J/cm}^3$  )。その後、参考実施例 1 と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0065】

50

## (比較例 1)

組成物 [ (6) ] の配合成分の種類及び量を表 2 記載のものとしたほかは、参考実施例 1と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

## (比較例 2)

組成物 [ (7) ] の配合成分の種類及び量を表 2 記載のものとしたほかは、実施例 4 と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

## (比較例 3)

市販のパルプ紙「マイリサイクルペーパー 100w」((株) NBSリコー、商品名)を用いて、参考実施例 1と同様の操作による画像記録層を形成したものを作製し、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0066】

【表 2】

表 2

組成物	単位	実施例						比較例		
		参考実施例1	参考実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	組成物〔⑥〕	組成物〔⑥〕	組成物〔⑥〕	組成物〔⑦〕
熱可塑性樹脂 種類 1	—	PP	PP							
配合量 種類 2	重量%	1.0	1.0	0	5	1.5	1.00	5.5	5.5	バルブ紙
配合量 種類 2	—	H S B R	T P O	T P O	T P O	T P O	—	—	T P O	—
配合量 無機微細粉末／有機フィラー 種類	重量%	5.0	7.0	8.5	8.0	7.0	0	0	1.5	—
平均粒子径または平均分散粒子径 μm	—	炭力ル	P B T	炭力ル	炭力ル	炭力ル	炭力ル	炭力ル	炭力ル	炭力ル
配合量 温度 a	重量%	4.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—
成形条件 温度 b	°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—
成形条件 温度 c	°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—
延伸工程 延伸倍率	— 倍	— 無延伸	— 1軸延伸	— 2軸延伸	— 2軸延伸	— 無延伸	— 2軸延伸	— 無延伸	— 2軸延伸	— —
感熱転写フィルムの厚み 感熱転写フィルムの結晶化熱	μm J/cm <sup>3</sup>	2.00 1.2	2.00 4.3	2.00 3.8	2.00 4.1	2.00 4.6	2.00 8.4	2.00 6.5	2.00 6.5	1.00 —
空孔率 表面酸化処理 画像記録層 (B)	%	0	0	8	2.3	3.5	0	2.8	—	—
感熱転写フィルムのカール高さ (印刷2分後)	mm	0	1.6	5	1.2	2.3	円筒	6.8	0	—
画質 耐水強度	目視 目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0067】  
(実施例6)

組成物〔(8)〕の配合成分の種類及び量を表3記載のものとし、層間剥離を可能とする

層 (C) としての組成物 [ (8) ] と樹脂フィルム (A) としての組成物 [ (3) ] とを 250 に設定された 2 台の異なる押出機が接続された多層ダイを用い、2 層構造になるようダイ内で積層されるようにしてフィルム状に押し出し、これを冷却装置により冷却して無延伸フィルムを得た。

次いで、この無延伸フィルムを 150 ( 温度 a ) に加熱した後、縦方向に 5 倍延伸したのち冷却し、延伸フィルムを得た。

再度、140 ( 温度 b ) に加熱してテンターで横方向に 8 倍延伸した。その後、158 ( 温度 c ) でアニーリング処理し、50 にまでに冷却し、耳部をスリットして 2 層 ((C) / (A) : 肉厚 15 / 180  $\mu\text{m}$  ) 構造のフィルムを得た ( 厚み : 195  $\mu\text{m}$  ) 。その後、参考実施例 1 と同様の操作により熱転写フィルムを得た。 10

このものにつき、以下の要領で評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0068 】

<評価>

##### 《 粘着剤塗工 》

得られた熱転写フィルムの層間剥離を可能とする層 (C) 面に感圧粘着剤「オリバイン BPS-1109」( 東洋インキ化学工業 ( 株 ) 製、商品名 ) を固形分量で 25 g /  $\text{m}^2$  となるようにコンマコーターで塗工、乾燥した。

##### iv . 剥離開始性

層間剥離を可能とする層 (C) の剥離強度、及び表面層 (D) の破断強度は、それぞれ上記 < 剥離強度 > 、及び < 破断強度 > に記載の方法で測定した。 20

粘着塗工された熱転写フィルムを 5 cm × 5 cm の正方形に切り取り、官製ハガキの上に貼着した後、熱転写フィルムの 4 辺の内 1 辺を手で持ち、官製ハガキより引き剥がし、層間剥離を可能とする層 (C) ないしは表面層 (D) の剥離が開始するまでの状態について、以下の基準で評価した。

非常に良好 (○) 剥離がすぐに開始する。 ( 実使用可能 )

良好 (○) 剥離が開始するまでに 2 mm 以上要する。 ( 実使用可能 )

やや不良 (△) 剥離が部分的に開始する。 ( 実使用困難 )

不良 (×) 剥離が開始するまでに 10 mm 以上要する。 ( 実使用困難 ) 30

#### 【 0069 】

##### v . 剥離伝播性

粘着塗工された熱転写フィルムを 5 cm × 5 cm の正方形に切り取り、官製ハガキの上に貼着した後、樹脂フィルム (A) 面 4 辺の内 1 辺に粘着テープ ( ニチバン ( 株 ) 製、商品名「セロテープ」) を貼り、層間剥離を可能とする層 (C) ないしは表面層 (D) での剥離が開始し易い状態にし、樹脂フィルム (A) を官製ハガキより引き剥がし、層間剥離を可能とする層 (C) ないしは表面層 (D) の伝播状態と剥離力について、目視観察し、以下の基準で評価した。

非常に良好 (○) 剥離力が軽く、全面綺麗に伝播する。 ( 実使用可能 )

良好 (○) 剥離力はやや重いが、全面綺麗に伝播する。 ( 実使用可能 ) 40

やや不良 (△) 剥離力が非常に重いが、全面綺麗に伝播する。 ( 実使用困難 )

不良 (×) 全面伝播できずに途中で切れてしまう。 ( 実使用困難 )

#### 【 0070 】

##### vi . 情報隠蔽性

官製ハガキに文字サイズ 10 ポイントのアルファベット 26 文字を印字して、粘着塗工された熱転写フィルムをアルファベットの印字面に貼着し、作製フィルムを透して見える文字の隠蔽性について目視観察し、以下の基準で評価した。

非常に良好 (◎) 実使用可能。

良好 (○) 実使用可能。

やや不良 (△) 実使用困難。

不良 (×) 実使用困難。

【0071】

vii. 情報認識性

合成紙「V E S 8 5」((株)ユポ・コーポレーション製、商品名)にバーコードプリンタ「B 3 0」((株)テック製、商品名)にてバーコード(CODE 3 9)を印字してバーコード読みとり用サンプルを作成した。粘着塗工された熱転写フィルムを合成紙上のバーコード印字面上に貼り、バーコードを隠蔽したサンプルを10個作成し、樹脂フィルム(A)を引き剥がした後のバーコードをバーコードリーダー「L A S E R C H E K 11」(富士電気冷凍機(株)製、商品名)にて読みとり、バーコード認識に成功した回数について、以下の基準で評価した。

非常に良好 (◎) 10回成功。 (実使用可能)

良好 (○) 8~9回成功。 (実使用可能)

やや不良 (△) 2~7回成功。 (実使用困難)

不良 (×) 成功回数1回以下。 (実使用困難)

10

20

【0072】

(実施例7)

EVA(表1に記載)を180に設定した押出機に接続したTダイよりフィルム状に押出した。得られたフィルムを実施例6と同様の操作により調製した5倍延伸フィルムの層間剥離を可能とする層(C)面に積層し表面層(D)を設け、55にまで冷却した後、140(温度b)に加熱してテンターで横方向に8倍延伸した。その後、158(温度c)でアニーリング処理し、50にまで冷却し、耳部をスリットして3層((D)/(C)/(A):肉厚5/15/180μm)構造のフィルムを得た(厚み:200μm)。実施例6と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

30

(比較例4)

樹脂フィルム(A)に組成物[6](表2に記載)、層間剥離を可能とする層(C)に組成物[9](表3に記載)、表面層(D)にLDPE(表1に記載)を用い、表3に記載される成形条件以外は、実施例7と同様の操作により熱転写フィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

表 3

	単位	実施例		比較例
		実施例 6	実施例 7	
熱転写フィルム (A) の組成物		組成物 [③]	組成物 [④]	組成物 [⑥]
剥離層 (C) の組成物		組成物 [⑧]	組成物 [⑨]	組成物 [⑩]
熱可塑性樹脂	重量%	—	PP	PP
配合量	重量%	3.5	3.5	9.5
無機充填粉末／有機フィラー	重量%	—	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
種類	重量%	6.5	6.5	5
配合量	重量%	—	EVA	LDPE
表面層 (D) の組成物		—	—	—
成形温度 a	℃	150	150	150
成形温度 b	℃	140	140	140
成形温度 c	℃	158	158	158
延伸工程	—	2輪延伸	2輪延伸	2輪延伸
延伸倍率	倍	5×8	5×8	5×8
フィルムの重み (全体)	μm	195	200	200
( (D) / (C) / (A) )	μm	— / 15 / 180	5 / 15 / 180	25 / 5 / 170
フィルムの結晶化熱	J/cm <sup>3</sup>	3.9	4.0	8.5
被覆フィルム (A) の空孔率	%	2.3	2.3	0
剥離伝写 (印刷 2分後) フィルムのカール高さ	mm	8	10	円筒
剥離強度 (E層)	g/cm	10	10	500
被覆強度 (F層)	g/cm	—	200	700
剥離開始性	目視	○	×	×
剥離伝写性	目視	○	×	×
情報記載性	目視	○	○	○
情報記録性	バーコード読み取り法	○	○	○

【0074】

## 【発明の効果】

本発明の熱転写フィルムは、熱転写型プリンター印刷後のカールを低減させ、多数枚の連続印刷にて良好な印刷性を実現させ、記録された用紙は耐水性、機械特性に優れるので屋内外産業用として有用である。また、剥離を開始するための特殊な加工を必要とせず、小さな力で表面層が剥離するので配送伝表、隠蔽シール、貼り替え防止用ラベル、改ざん防止シール、応募シール、クーポン等の幅広い用途にも有効に利用することができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-280636(JP,A)  
特開平10-129132(JP,A)  
特開平10-129133(JP,A)  
特開平05-058057(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/382

B41M 5/50

B41M 5/52