

(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2014-198426

(P2014-198426A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014. 10. 23)

(51) Int.Cl.	F I	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 5/26 H	
B 4 1 M 5/52 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-74907 (P2013-74907)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成25年3月29日 (2013. 3. 29)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100152423
			弁理士 小島 一真
		(72) 発明者	青 柳 誠
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		Fターム(参考)	2H111 CA03 CA04 CA31 CA33

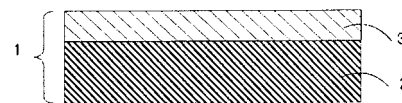
(54) 【発明の名称】 熱転写受像シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温多湿環境下における印画時の離型性やスティッキング耐性、および作製した印画物の濃度を維持し、印画物表面のざらつきの発生を抑えながら、受像紙の受容層の成分を調節することによって印画物の色相を調節できる、熱転写受像シートおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 本発明による熱転写受像シートは、基材と、該基材上に受容層とを有してなり、該受容層が、バインダー樹脂と、40～300nmの平均粒子径を有するコロイダルシリカとを含んでなり、コロイダルシリカは、2～30nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が複数個結合してなるものである。本発明の組成を満たす熱転写受像シートを用いることで、高温多湿環境下における印画時の離型性やスティッキング耐性、および作製した印画物の濃度を維持し、印画物表面のざらつきの発生を抑えながら、受像紙の受容層の成分を調節することによって印画物の色相を調節して青味付けすることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材上に受容層とを有してなる、熱転写受像シートであって、

前記受容層が、バインダー樹脂と、40～300nmの平均粒子径を有するコロイダルシリカとを含んでなり、前記コロイダルシリカは、2～30nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が複数個結合してなる、熱転写受像シート。

【請求項 2】

前記コロイダルシリカが、パールネックレス状コロイダルシリカである、請求項 1 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 3】

前記コロイダルシリカは、前記球状粒子が2～20個結合してなる、請求項 1 または 2 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 4】

前記受容層に含まれるバインダー樹脂が、塩化ビニル系樹脂、塩ビアクリル系樹脂、および塩酢ビ系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の熱転写受像シート。

【請求項 5】

前記受容層がシリコーン離型剤をさらに含んでなる、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の熱転写受像シート。

【請求項 6】

前記受容層がワックス添加剤をさらに含んでなる、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の熱転写受像シート。

【請求項 7】

前記受容層がウレタン会合型増粘剤をさらに含んでなる、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の熱転写受像シート。

【請求項 8】

前記基材と前記受容層の間に、中空層をさらに有してなる、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の熱転写受像シート。

【請求項 9】

前記中空層と前記受容層の間に、プライマー層をさらに有してなる、請求項 8 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 10】

前記基材の前記受容層を有する面側を構成する全ての層が、水系塗布により形成されたものである、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の熱転写受像シート。

【請求項 11】

基材と、前記基材上に受容層とを有してなる、熱転写受像シートの製造方法であって、バインダー樹脂と、40～300nmの平均粒子径を有するコロイダルシリカとを含んでなり、前記コロイダルシリカは、2～30nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が複数個結合してなる水系分散塗布液を用いて、受容層を形成する工程を含んでなる、熱転写受像シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱転写受像シートおよびその製造方法に関し、より詳細には、基材と、基材上に受容層とを有してなる、熱転写受像シートおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の印字方法が知られているが、その中でも熱拡散型転写方式（昇華型熱転写方式）は、昇華性染料を色材としているため、濃度階調を自由に調節でき、中間色や階調の再現性にも優れ、銀塩写真に匹敵する高品質の画像を形成することができる。

【0003】

この熱拡散型転写方式とは、色素（昇華性染料）を含有する熱転写インクシートと熱転写受像シートとを重ね合わせ、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して画像情報の記録を行うものである。このような熱拡散型転写方式が普及するなかで、印画速度の高速化が進んでおり、従来の熱転写インクシートと熱転写受像シートを用いて従来の熱エネルギーを印画しても十分な発色濃度を得られない等の問題が生じている。また、印画されたカラー画像の色相を調節する方法としては、色素の置換基を調節するものが知られている（例えば、特許文献1を参照）。

【0004】

さらに、熱拡散型転写方式では、その他の種々の問題も存在している。例えば、受像シートの離型性不足に起因して、印画の際にインクシートが受像シートの受容層表面に貼り付き、印画後にインクシートを画像受容層から剥離する際に、剥離音の発生、走行不良、および画像上の剥離線の発生等の問題が生じている。

【0005】

一般的に、離型性を向上させるためには、樹脂のガラス転移温度（ T_g ）を上げる等の方法が存在するが、併せて濃度および／または耐光性が低下するという問題が存在する。そこで、少なくとも1種のパラフィンワックス分散物および塩化ビニル系ラテックスを含有させた受容層を有する熱転写受像シートを用いることが提案されているが、高温多湿環境下での印画においては、剥離音が激しく、組成変更によっては剥離線が発生するなどの課題があった（例えば、特許文献2を参照）。

【0006】

また、光沢性向上やしみ防止のために、最表面層に一次粒子径が20nm以下のシリカ微粒子を含有させたインクジェット記録媒体が提案されている（例えば、特許文献3を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-301872号公報

【特許文献2】特開2008-6789号公報

【特許文献3】特許第4357403号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1～3のいずれの発明においても、受容層の成分を調節して、印画物の色相を調節することは行われていない。したがって、今尚、高温多湿環境下における印画時の離型性やスティッキング耐性、および作製した印画物の濃度を維持し、印画物表面のざらつきの発生を抑えながら、受像紙の受容層の成分を調節することによって印画物の色相を調節できる、熱転写受像シートの開発が切望されている。

【0009】

本発明は上記の背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温多湿環境下における印画時の離型性やスティッキング耐性、および作製した印画物の濃度を維持し、印画物表面のざらつきの発生を抑えながら、受像紙の受容層の成分を調節することによって印画物の色相を調節できる、熱転写受像シートおよびその製造方法を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、特定の層構成を有する熱転写受像シートにおいて、受容層に、バインダー樹脂と、特定のコロイダルシリカとを含有させることで、上記課題を解決できることを知見した。本発明は、かかる知見に基づい

10

20

30

40

50

て完成されたものである。

【0011】

すなわち、本発明の一態様によれば、
基材と、該基材上に受容層とを有してなる、熱転写受像シートであって、
該受容層が、バインダー樹脂と、40～300nmの平均粒子径を有するコロイダルシリカとを含んでなり、コロイダルシリカは、2～30nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が複数個結合してなる、熱転写受像シートが提供される。

【0012】

本発明の態様においては、上記のコロイダルシリカがパールネックレス状コロイダルシリカであることが好ましい。

10

【0013】

本発明の態様においては、上記のコロイダルシリカが上記の球状粒子が2～20個結合してなることが好ましい。

【0014】

本発明の態様においては、上記のバインダー樹脂が、塩化ビニル系樹脂、塩ビアクリル系樹脂、および塩酢ビ系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0015】

本発明の態様においては、上記の受容層がシリコーン離型剤をさらに含んでなることが好ましい。

20

【0016】

本発明の態様においては、上記の受容層がワックス添加剤をさらに含んでなることが好ましい。

【0017】

本発明の態様においては、上記の受容層がウレタン会合型増粘剤をさらに含んでなることが好ましい。

【0018】

本発明の態様においては、上記の基材と上記の受容層の間に、中空層をさらに有してなることが好ましい。

【0019】

本発明の態様においては、上記の中空層と上記の受容層の間に、プライマー層をさらに有してなることが好ましい。

30

【0020】

本発明の態様においては、上記の基材の上記の受容層を有する面側を構成する全ての層が、水系塗布により形成されたものであることが好ましい。

【0021】

本発明の他の態様によれば、
基材と、該基材上に受容層とを有してなる、熱転写受像シートの製造方法であって、
バインダー樹脂と、40～300nmの平均粒子径を有するコロイダルシリカとを含んでなり、前記コロイダルシリカは、2～30nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が複数個結合してなる水系分散塗布液を用いて、受容層を形成する工程
を含んでなる、熱転写受像シートの製造方法が提供される。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明の熱転写受像シートによれば、高温多湿環境下における印画時の離型性やスティッキング耐性、および作製した印画物の濃度を維持し、印画物表面のざらつきの発生を抑えながら、受像紙の受容層の成分を調節することによって印画物の色相を調節して青味付けすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

50

【図 1】本発明による熱転写受像シートの一実施形態を示した模式断面図である。

【図 2】本発明による熱転写受像シートの他の実施形態を示した模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

熱転写受像シート

本発明の熱転写受像シートは、基材と、基材上に受容層とを有してなり、受容層が、バインダー樹脂と、特定のコロイダルシリカとを含んでなるものである。好ましい態様では、熱転写受像シートは、基材と受容層の間に中空層をさらに有してもよく、中空層と受容層の間にプライマー層や中間層をさらに有してもよく、受容層と反対側の面に裏面層をさらに有してもよい。以下、本発明の熱転写受像シートの構成を、図面を参照しながら説明する。

10

【0025】

本発明の一態様によれば、基材上に受容層を有してなる熱転写受像シートが提供される。また、本発明の他の態様によれば、基材上に、2層の中空層と、プライマー層と、受容層とをこの順に有してなる、熱転写受像シートが提供される。具体的に、本発明による熱転写受像シートの一実施形態の模式断面図を図 1 および図 2 に示す。図 1 に示される熱転写受像シート 1 は、基材 2 と、基材 2 上に形成された受容層 3 とを有してなるものである。図 2 に示される熱転写受像シート 10 は、基材 11 と、該基材 11 上に、中空層 A（下層）12 と、中空層 B（上層）13 と、プライマー層 14 と、受容層 15 とをこの順に有してなるものである。以下、本発明の熱転写受像シートを構成する各層について説明する。

20

【0026】

基材

本発明における基材は、受容層を保持するという役割を有するとともに、熱転写時には熱が加えられるため、加熱された状態でも取り扱い上支障のない程度の機械的強度を有する材料であることが好ましい。

【0027】

このような基材の材料としては、例えば、コンデンサーペーパー、グラシン紙、硫酸紙、またはサイズ度の高い紙、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系）、上質紙、アート紙、コート紙、レジンコート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂又はエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等、セルロース繊維紙、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、セルロース誘導体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン・エチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド等のフィルムが挙げられ、また、これらの合成樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルムも使用でき、特に限定されない。また、上記基材の任意の組み合わせによる積層体も使用できる。代表的な積層体の例として、セルロース繊維紙と合成紙或いはセルロース合成紙とプラスチックフィルムとの合成紙が挙げられる。本発明においては、市販の基材を用いることもでき、例えば、RCペーパー（三菱製紙（株）製、商品名）等が好ましい。なお、基材厚みは、熱転写受像シートに要求される強度や耐熱性等や、基材として採用した素材の材質に応じて、適宜変更可能であり、具体的に、基材の厚みは、 $50\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

30

40

【0028】

受容層

本発明における受容層は、熱転写による画像形成時に熱転写インクシートから転写され

50

る昇華性染料を受容するとともに、受容した昇華性染料を受容層に保持することで、受容層の面に画像を形成かつ維持することができる。受容層は、バインダー樹脂と、特定のコロイダルシリカとを含むものであり、シリコーン離型剤、ウレタン会合型増粘剤、ワックス添加剤、およびエポキシ架橋剤をさらに含んでもよい。好ましい態様によれば、受容層は、界面活性剤等を各種目的に応じてさらに含んでもよい。

【0029】

受容層に含有されるバインダー樹脂としては、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体（塩酢ビ系樹脂）、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ポリマー、ポリ酢酸ビニル・アクリル共重合体、ポリアクリル酸エステル等のビニルポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、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系樹脂、アイオノマー、セルロースジアセテート等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート等、およびこれら樹脂の混合系が挙げられ、好ましくは塩ビ系樹脂であり、例えば、塩化ビニル系樹脂、塩ビアクリル系樹脂、および塩酢ビ系樹脂からなる群から選択される1種以上であり、特に好ましくは、塩酢ビ系樹脂である。

10

【0030】

受容層に含有されるコロイダルシリカは、平均粒子径が数100nm以下のケイ素を含む無機酸化物の微粒子からなるコロイドである。コロイダルシリカは、主成分として二酸化ケイ素（その水和物を含む）を含み、少量成分としてアルミン酸塩を含んでいてもよい。少量成分として含まれることがあるアルミン酸塩としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどが挙げられる。またコロイダルシリカには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の無機塩類やテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機塩類が含まれていてもよい。これらの無機塩類および有機塩類は、例えば、コロイドの安定化剤として作用する。

20

【0031】

コロイダルシリカの分散媒としては特に制限はなく、水、有機溶剤、およびこれらの混合物のいずれであってもよい。該有機溶剤は水溶性有機溶剤であっても非水溶性有機溶剤であってもよいが、水溶性有機溶剤であることが好ましい。具体的には例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロパノール等を挙げることができる。水中に分散させたものは水性ゾル、有機溶媒に分散させたものをオルガノゾルと呼ばれる。

30

【0032】

コロイダルシリカの製造方法には特に制限はなく、通常用いられる方法で製造することができる。例えば、四塩化ケイ素の熱分解によるアエロジル合成や水ガラスから製造することができる。あるいは、アルコキシドの加水分解といった液相合成法などによっても製造することができる。

【0033】

コロイダルシリカの平均粒子径は、40～300nmであり、好ましくは50～250nmであり、より好ましくは50～200nmであるものが用いられる。コロイダルシリカの平均粒子径が上記範囲内にあることで、イエローやマゼンダの色素の染着を妨げて、色相を調節して青味付けすることができる。

40

【0034】

コロイダルシリカの形状は、2～30nm、好ましくは5～25nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が、上記の平均粒子径の長さに複数個結合してなるものである。特に、コロイダルシリカは、パールネックレス状であることが好ましい。また、球状粒子が、好ましくは2～20個、より好ましくは3～15個結合してなるものが好ましい。このような形状になることで、乾燥ゲルの空隙が大きいいため、イエローやマゼンダの色素の染着を妨げて、色相を調節してより青味付けすることができる。

【0035】

50

本発明において、コロイダルシリカの平均粒子径は、BET法、シアーズ法、遠心沈降法、動的光散乱法やレーザー回折法等の従来公知の方法により測定することができる。例えば、コロイダルシリカの粒子が球状で粒径が10nm以下の場合ではシアーズ法、粒子が球状で粒径が5～100nmの場合ではBET法、粒子が球状で粒径が70～500nmの場合では遠心沈降法、粒子が鎖状で粒径が40～300nmの場合では動的光散乱法で測定することができる。

【0036】

受容層中のコロイダルシリカの含有量は、受容層のバインダー樹脂の固形分質量に対して、好ましくは1～10質量%であり、より好ましくは1～5質量%であり、さらに好ましくは2～3質量%である。受容層中のコロイダルシリカの含有量が上記範囲程度であれば、イエローやマゼンダの色素の染着を妨げて、色相を調節してより青味付けすることができる。

10

【0037】

本発明においては、市販のコロイダルシリカを用いることもでき、スノーテックスPS-S、スノーテックスPS-M（以上、日産化学工業（株）製）等が好ましい。

【0038】

受容層に含有されるシリコーン離型剤としては、アミノ変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、ビニル変性シリコーン、ウレタン変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、アクリル変性シリコーン、アラキル変性シリコーン、およびアミド変性シリコーン等のシリコーンオイルが挙げられる。本発明においては、これらを混合したり、各種の反応を用いて重合させて用いることもできる。このようなシリコーン離型剤を用いることで、印画時に熱転写インクシートと熱転写受像シートの受容層との融着および印画感度低下などの問題を改善することができる。本発明においては、エポキシ変性シリコーンやポリエーテル変性シリコーンを用いることが特に好ましい。

20

【0039】

本発明において用いられるエポキシ変性シリコーンは、粘度が、好ましくは100～10000mm²/s、より好ましくは300～9000mm²/s、さらに好ましくは500～6000mm²/s、さらにより好ましくは、1000～3000mm²/sである。また、エポキシ変性シリコーンは、エポキシ当量が、好ましくは50～2000、より好ましくは80～1800、さらに好ましくは100～1000である。なお、粘度は、JIS Z 8803：液体の粘度－測定方法の各種方法により測定することができる。また、エポキシ当量（g/eq）とは、官能基一個当たりのエポキシ架橋剤の分子量の値のことである。粘度が上記範囲内にあり、および／またはエポキシ当量が上記範囲内にあるエポキシ変性シリコーンを用いることで、印画時の離型性や印画物の耐熱・耐湿性をより向上させることができる。

30

【0040】

シリコーン離型剤の含有量は、受容層のバインダー樹脂の固形分質量に対して、好ましくは1～20質量%、より好ましくは5～15質量%である。シリコーン離型剤の含有量が上記範囲内であれば、印画時の離型性や印画物の耐熱・耐湿性をより向上させることができる。本発明においては、市販の離型剤を用いることもでき、X22-3000TおよびKF410（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。このようなエポキシ変性シリコーンを用いることが、上記のバインダー樹脂との組み合わせの観点から好ましい。また、使用可能な市販のポリエーテル変性シリコーンとしては、例えば、KF351、KF352、KF354、KF615、X-22-6008、KF-6004（以上信越化学）等があげられる。

40

【0041】

受容層に含有されるウレタン会合型増粘剤は、固形分濃度が30%の際に、B型粘度計を用いて、JIS Z 8803に準拠して、液温25℃で測定した時の粘度が、好ましくは1000～100000mPa・sであり、より好ましくは2000～60000mP

50

a・sであることが好ましい。さらに、粘度比が、下記式(1)：

$$\text{粘度比} = V_{30,6} / V_{30,60} \quad (1)$$

(式中、 $V_{30,6}$ はB型粘度計を用いて、JIS Z 8803に準拠して、液温25℃で回転数6rpmの時の粘度(mPa・s)を示し、 $V_{30,60}$ はB型粘度計を用いて、JIS Z 8803に準拠して、液温25℃で回転数60rpmの時の粘度(mPa・s)を示す)

で表され、好ましくは2.0～5.0であり、より好ましくは2.0～4.5であることが好ましい。なお、この粘度比は、一般に、チキソトロピーインデックス(TI)と呼ばれ、タレ難さと相関する指標である。粘度および粘度比が上記範囲程度のウレタン会合型増粘剤を用いることで、受容層用塗布液にレベリング性の粘性を与え、面質を向上させるのと同時に、粒子の状態で存在しているバインダー同士を結着させ、膜を形成しているのに近い状態となり、画像印画時の熱融着を抑えることができる。

【0042】

ウレタン会合型増粘剤の含有量は、受容層のバインダー樹脂の固形分質量に対して、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～5質量%である。ウレタン会合型増粘剤の含有量が上記範囲内であれば、受容層の膜形成を十分にでき、画像印画時の熱融着を抑えることができる。本発明においては、市販のウレタン会合型増粘剤を用いることもでき、例えば、UH-450、UH-526、UH-530、UH-540、UH-550(以上、ADEKA(株)製)、SNシックナーA812(サンノブコ(株)製)等が好ましい。

【0043】

受容層に含有されるワックス添加剤としては、カルナバワックスやパラフィンワックスが挙げられ、これらを単独で用いても、混合して用いてもよい。このようなワックス添加剤を用いることで、印画時に熱転写インクシートと熱転写受像シートの受容層と融着および印画感度低下などの問題を改善することができる。本発明において、カルナバワックスとは、天然のカルナバワックスならびにその精製物および誘導体を含み、添加剤等により改質されたものも含むものである。好ましい態様によれば、カルナバワックスの融点は80～90℃であり、酸価は10mg・KOH/g以下であり、けん化価は78～88mg・KOH/gである。また、パラフィンワックスとは、天然のパラフィンワックスならびにその精製物および誘導体を含み、添加剤等により改質されたものも含むものである。パラフィンワックスの融点は、好ましくは40～105℃であり、より好ましくは40～90℃であり、さらに好ましくは40～75℃である。

【0044】

受容層に含有されるエポキシ架橋剤としては、エポキシ当量が、好ましくは300以下、より好ましくは100以上200以下であり、官能基数が、好ましくは2以上、より好ましくは4以上10以下であるものが用いられる。このようなエポキシ架橋剤を用いることで、熱転写受像シートの離型性や滲み耐性をより向上させるとともに、印画物の色相をより調節し易くなる。

【0045】

また、2種以上のエポキシ架橋剤を併用して用いることも好ましい。このようなものとしては、例えば、官能基数が4以上10以下であるエポキシ架橋剤と、官能基数が2以上4未満であるエポキシ架橋剤とを併用することができる。また、例えば、エポキシ当量が100以上200以下であるエポキシ架橋剤と、エポキシ当量が200以上300以下であるエポキシ架橋剤とを併用することができる。これらのようなエポキシ架橋剤を併用することにより、熱転写受像シートの離型性や滲み耐性をさらに向上させることができる。

【0046】

なお、エポキシ当量(g/eq)とは、官能基一個当たりのエポキシ架橋剤の分子量の値のことである。また、官能基数とは、エポキシ架橋剤1分子中のエポキシ基の数のことである。つまり、エポキシ当量が小さく、官能基数が多いものほど架橋剤としての架橋効果が高いといえる。

【0047】

エポキシ架橋剤架橋剤の含有量は、受容層のバインダー樹脂の固形分質量に対して、好ましくは1～30質量%、より好ましくは1～15質量%であり、さらにより好ましくは1～10質量%である。架橋剤の含有量が上記範囲程度であれば、熱転写受像シートの離型性や滲み耐性をより向上させるとともに、印画物の色相をより調節し易くなる。本発明においては、市販のエポキシ架橋剤を用いることもでき、例えば、EX512、EX521、EX851、EX832（以上、ナガセケムテックス（株））、およびCR5L（DIC（株））等が挙げられる。

【0048】

その他の層

本発明の熱転写受像シートは、受容層以外の他の層をさらに有してもよい。好ましい態様では、熱転写受像シートは、受容層側に、中空層、プライマー層、および中間層等のその他の層をさらに有することができる。また、受容層と反対側に、裏面層をさらに有することができる。

【0049】

中空層

本発明における中空層は、熱転写による画像形成時に加えられた熱が、基材等への伝熱によって損失されることを防止できる断熱性を有するものである。好ましい態様では、中空層は、中空粒子を含むものであり、親水性バインダーやその他の添加剤をさらに含んでもよい。好ましい態様によれば、中空層は2層以上からなるものであってもよい。中空層は、中空粒子を含むことにより、クッション性を備える。ここで、中空層のクッション性の程度は、熱転写受像シートの用途等に応じて適宜調整することができるものである。なお、中空層のクッション性の程度についても、例えば、中空層の厚みを変更することにより任意の範囲に調整することができる。中空層の厚みは、断熱性、クッション性等を所望の程度に調整できる範囲内であれば特に限定されるものではないが、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。また、中空層の密度は、例えば $0.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内、なかでも $0.2\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内であることが好ましい。

【0050】

本発明で用いる中空粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\sim 5\mu\text{m}$ である。中空粒子の平均粒子径が、上記範囲程度であれば、断熱性およびクッション性を中空層に与えることができる。本発明において、中空粒子の体積平均粒子径は、コールター法（Sysmex FPIA-3000 マルバーン社製）等の従来公知の方法により測定することができる。また、中空粒子の平均中空率は、好ましくは20%以上、より好ましくは30～80%である。中空粒子の平均中空率が、上記範囲程度であれば、断熱性およびクッション性を中空層に与えることができる。さらに、樹脂等から構成される有機系中空粒子であってもよく、ガラス等から構成される無機系中空粒子であってもよい。また、上記中空粒子は、架橋中空粒子であってもよい。本発明においては、市販の中空粒子を用いることもでき、例えば、ローペイクHP-1055、ローペイクHP-91、ローペイクOP-84J、ローペイクウルトラおよびローペイクSE（ロームアンドハース（株）製）、ニポールMH-5055（日本ゼオン（株））、SX8782、SX866（JSR（株））等が好ましい。

【0051】

プライマー層

本発明におけるプライマー層は、中空層と受容層とを良好に接着する役割を有するとともに、高温高湿度環境下における、染料の中空層側への移行を防止して画像保存性を向上させる機能を有するものである。好ましい態様では、プライマー層は、中空粒子、樹脂、および親水性バインダーを含むものであり、樹脂としては、アクリル系樹脂を含むものが好ましい。プライマー層の厚みとしては特に限定されるものではないが、例えば $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が

さらに好ましい。

【0052】

本発明において、アクリル系樹脂とは、アクリル酸またはメタクリル酸のモノマーの重合体もしくはその誘導体、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのモノマーの重合体もしくはその誘導体、アクリル酸またはメタクリル酸のモノマーと他のモノマーとの共重合体もしくはその誘導体、およびアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのモノマーと他のモノマーとの共重合体もしくはその誘導体を含むものである。

【0053】

本発明の好ましい態様によれば、アクリル系樹脂は、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのモノマーと他のモノマーとの共重合体もしくはその誘導体であるのが好ましい。アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのモノマーとしては、例えば、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート等、好ましくは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、およびラウリルメタクリレート等を挙げることができる。他のモノマーとしては、例えば、芳香族炭化水素、アリール基含有化合物、アミド基含有化合物、および塩化ビニル等、好ましくは、スチレン、ベンジルスチレン、フェノキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、およびメタクリルアミド等を挙げることができる。本発明においては、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、芳香族炭化水素、アリール基含有化合物、およびアミド基含有化合物からなる群から選択される少なくとも1種の他のモノマーとの共重合体もしくはその誘導体を用いることが特に好ましい。上記のようなモノマーを共重合させることで、濃度および離型性を向上させることができる。なお、2種以上のアクリル系樹脂を混合して用いてもよい。

【0054】

本発明の好ましい態様によれば、上記の中空層やプライマー層等に含まれる親水性バインダーとしては、ゼラチンおよびその誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシサイド、ポリビニルピロリドン、プルラン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸およびその塩、寒天、 κ -カラギーナン、 λ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、カゼイン、キサントゲン、ローカストビーニングガム、アルギン酸、ならびにアラビアゴムを挙げることができ、特にゼラチンが好ましい。このような親水性バインダーを用いることで、各層の層間接着性を向上させることができる。特に、水系塗布および同時重層塗布方式により各層を形成する場合には、ゼラチンを用いることで、各塗布液の粘度を所望の範囲に調整し、所望の膜厚を得ることができる。本発明においては、市販のゼラチンを用いることもでき、例えば、RR、R、CLV、およびN1236（新田ゼラチン（株）製）等が好ましい。

【0055】

中間層

本発明においては、中空層とプライマー層の間やプライマー層と受容層の間に少なくとも1層の中間層を設けてもよい。中間層を設けることで、耐溶剤、高温／高湿下での画像保存時の染料拡散バリア、層間接着、白色付与、基材のガラつき感／ムラの隠蔽、および帯電防止等の機能を付加することができる。中間層の形成手段としては公知の手段を用いることができ、例えば、中間層に、蛍光増白剤、無機微粒子、中空微粒子、および導電性フィラーやポリアニリンスルホン酸のような有機導電材等を添加する方法が挙げられる。

【0056】

裏面層

本発明における裏面層は、インクジェット方式やドットインパクト方式、筆記具等で使用するインクの定着性を有しており、記録部のにじみが生じ難く速乾性に優れたバックプリントを可能とする（バックプリント適性を向上させる）ものである。さらに、以下に示す受像紙裏面としての基本特性を有するものでもある。

1. 受容層面と重ね合わせた際に、温度や加重をかけて保存しても貼り付き（ブロッキン

10

20

30

40

50

グ)を生じない。

2. 誤って受像紙の表裏面を逆にしてプリンターに装着し、熱転写シートと重ね合わせて熱転写を行った場合であっても、熱転写シートと貼り付いてプリンター内で詰まる事が無く、印字物が排出される(裏面離型性を有している)。

3. 受容層面と擦れても受容層面を傷付けず、また、裏面層からの粒子成分の脱落(粉落ち)を生じない。

また、裏面層は、バインダー樹脂および無機微粒子を含むことが好ましく、その他の添加剤、例えば、消泡剤や帯電防止剤等を裏面層に適宜添加することができる。近年では環境配慮の観点から水系塗布方式が好まれているが、本発明の裏面層は、水系塗布方式で受容層を形成した受像紙の裏面として特に好適に用いることができる。

10

【0057】

裏面層に含有されるバインダー樹脂は、スチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびアクリル樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。このようなバインダー樹脂を用いることで、基材への接着性が良好であり、かつ、良好なバックプリント適性を持たせることが可能になる。本発明においては、市販のバインダー樹脂を用いることもでき、バイロナールMD1500(東洋紡績(株)製)、プラスコートZ690(以上、互応化学工業(株)製)、スーパーフレックス130(第一工業製薬(株)製)等が好ましい。

【0058】

裏面層に含有される無機微粒子は、コロイダルアルミナ、コロイダルシリカ、およびシリカ粒子からなる群から選択される少なくとも1種である。このような無機微粒子を用いることで、バックプリント適性を向上させ、ブロッキングを防止することができる。

20

【0059】

本発明において、裏面層の塗布量は特に限定されるものではないが、塗布量は乾燥後0.1g/m²~3.0g/m²の範囲内であることが好ましく、0.3g/m²~1.5g/m²の範囲内であることがより好ましい。塗布量が上記範囲程度であれば、十分なバックプリント適性が得られる。

【0060】

熱転写受像シートの製造方法

本発明の熱転写受像シートの製造方法は、基材と、該基材上に受容層とを有してなる熱転写受像シートの製造方法であって、バインダー樹脂と、40~300nmの平均粒子径を有するコロイダルシリカとを含んでなり、コロイダルシリカは、2~30nmの平均一次粒子径を有する球状粒子が複数個結合してなる水系分散塗布液を用いて、受容層を形成する工程を含んでなるものである。本発明においては、受容層を有する面側を構成する全ての層を、水系塗布により、好ましくは水系塗布かつ同時重層塗布方式により形成することが好ましい。熱転写受像シートの各層の塗布には、ロールコート、バーコート、グラビアコート、グラビアリバーコート、ダイコート、スライドコート、およびカーテンコート等の公知の方法を用いることができ、受容層を有する面側においてはスライドコートやカーテンコート等の複数の層を同時重層塗布できる方法が好ましい。このような製造方法により、熱転写受像シートの各層の層間接着性の向上やコスト改善等の効果が得られる。

30

40

【0061】

水系分散塗布液

本発明において受容層の形成に用いる水系分散塗布液は、バインダー樹脂と、上記のコロイダルシリカと、シリコーン離型剤とを公知の方法により、水中に分散(乳化)させて得ることができる。例えば、水系分散塗布液は、水系分散液の状態のワックス添加剤と、他の水系分散液とを混合して調製できる。水系分散液は、まず、水系溶液と溶剤系溶液を別々に調製する。水系溶液は、上記の乳化剤と水とを混合して得られる。一方、溶剤系溶液は、ワックス添加剤と、公知の有機溶媒(溶剤)とを混合して得られる。また、溶剤系溶液はワックスを加熱溶融させることによって得ることができる。ワックス添加剤を調製する際に有機溶剤を除去する必要がないという点では、ワックスを加熱溶融させて有機

50

系溶液とすることが好ましい。より低温で有機系溶液を調製できるという点では、（少量の）有機溶媒を用いることが好ましい。この水系溶液と溶剤系溶液とを、混合・攪拌した後、ホモジナイザーを用いて分散を行い、分散体を調製する。その後、分散体を30～60℃に加熱しながら減圧下で脱溶剤し、脱溶剤分の体積変化を純水の追添加により補正し、固形分を調製することで、水系分散液が得られる。

【0062】

なお、本発明において、「水系溶液」とは、水を媒体とする溶液であり、「溶剤系溶液」とは、有機溶媒を媒体とする溶液である。溶剤系溶液の調製に用いる有機溶媒としては、染料を溶解させるものであれば良く、酢酸エチル、トルエンやベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン系溶媒、およびそれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。このような有機溶媒を用いることで、分散性を上げ、また水との適度な分散状態を維持する事ができる。これによって受容層用の水系分散塗布液を得ることができる。本発明においては、分散後、または分散と同時に、加熱および／または減圧などの手段によって有機溶剤を除去する工程を入れても良い。

【0063】

熱転写インクシート

本発明の熱転写受像シートと共に用いる熱転写インクシートは、基材シートの一方の面に熱転写性色材層が設けられており、基材シートの他方の面に耐熱滑性層が設けられている層構成を有するものがよい。以下、熱転写インクシートを構成する各層について説明する。

【0064】

基材シート

本発明に用いられる熱転写インクシートを構成する基材シートの材料は、従来公知のものを使用することができ、また、それ以外のものであっても、ある程度の耐熱性と強度とを有していれば使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ナイロン、酢酸セルロース、アイオノマー等の樹脂フィルム、コンデンサー紙、パラフィン紙等の紙類、不織布等が挙げられる。これらを単独で使用してもよいし、これらを任意に組み合わせた積層体を使用してもよい。これらの中でも、薄膜化可能で安価な汎用性プラスチックであるポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0065】

基材シートの厚さは、強度、耐熱性等が適切になるように材料に応じて適宜選択することができるが、通常は0.5～50μm程度が好ましく、より好ましくは1～20μm、さらに好ましくは1～10μmである。

【0066】

基材シートは、隣接する層との接着性を向上させるため、表面処理が施されていてもよい。上記表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、オゾン処理、紫外線処理、放射線処理、粗面化処理、化学薬品処理、プラズマ処理、およびグラフト化処理等の、公知の樹脂表面改質技術を適用することができる。上記表面処理は、1種のみ施されてもよいし、2種以上施されてもよい。

【0067】

さらに、上記基材シートの接着処理として、基材シート上に接着層を塗工して形成することも可能である。接着層は、例えば、以下の有機材料および無機材料から形成することができる。上記有機材料としては、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレンアクリレート系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂やポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドンおよびその変性体等のビニル系樹脂、ならびにポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール系樹脂等が挙げられる。

上記無機材料としては、シリカ（コロイダルシリカ）、アルミナあるいはアルミナ水和物（アルミナゾル、コロイダルアルミナ、カチオン性アルミニウム酸化物またはその水和物、疑ベークマイト等）、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、および酸化チタン等のコロイド状無機顔料超微粒子等が挙げられる。

【0068】

また、上記の表面処理として、プラスチックフィルムを延伸処理して製造する場合、未延伸フィルムにプライマー液を塗布し、その後に延伸処理して行うこともできる（プライマー処理）。

【0069】

熱転写性色材層

本発明に用いられる熱転写インクシートは、基材シートの一方の面に熱転写性色材層が設けられている。熱転写インクシートが昇華型熱転写インクシートの場合には、熱転写性色材層として昇華性染料を含有する層を形成し、熱溶融型熱転写インクシートの場合には、着色剤を含む熱溶融組成物からなる熱溶融性のインクを含有する層を形成する。なお、昇華性染料を含有する層領域と、着色剤を含む熱溶融組成物からなる熱溶融性のインクを含有する層領域と、を連続した1枚の基材シート上に面順次に設けてもよい。

【0070】

熱転写性色材層の材料は、従来公知の染料を使用することができるが、印画材料として良好な特性を有するもの、例えば、十分な着色濃度を有し、光、熱、温度等により変褪色しないものが好ましく、ジアリールメタン系染料、トリアリールメタン系染料、チアゾール系染料、メロシアニン染料、ピラズロン染料、メチン系染料、インドアニリン系染料、アセトフェノンアゾメチン、ピラゾロアゾメチン、イミダゾールアゾメチン、イミダゾアゾメチン、ピリドンアゾメチン等のアゾメチン系染料、キサンテン系染料、オキサジン系染料、ジシアノスチレン、トリシアノスチレン等のシアノスチレン系染料、チアジン系染料、アジン系染料、アクリジン系染料、ベンゼンアゾ系染料、ピリドンアゾ、チオフエンアゾ、イソチアゾールアゾ、ピロールアゾ、ピラゾールアゾ、イミダゾールアゾ、チアジアゾールアゾ、トリアゾールアゾ、ジスアゾ等のアゾ系染料、スピロピラン系染料、インドリノスピロピラン系染料、フルオラン系染料、ローダミンラクタム系染料、ナフトキノ系染料、アントラキノ系染料、キノフタロン系染料等が挙げられる。具体的には、赤色染料としては、MS Red G（三井東圧化学社製）、Macrolex Red Violet R（バイエル社製）、Ceres Red 7B（バイエル社製）、Samaron Red F3BS（三菱化学社製）等が挙げられる。黄色染料としては、ホロンブリリアントイエロー6GL（クラリアント社製）、PTY-52（三菱化成社製）、マクロレックスイエロー6G（バイエル社製）、等が挙げられる。青色染料としては、カヤセットブルー714（日本化薬社製）、ワクソリンブルーAP-FW（ICI社製）、ホロンブリリアントブルーS-R（サンド社製）、MSブルー100（三井東圧化学社製）、C. I. ソルベントブルー22等が挙げられる。その他、市販されている昇華型熱転写方式で使用されるインクリボンに含まれる染料も使用できる。

【0071】

上記染料を担持するためのバインダー樹脂としては、例えば、エチルセルロース樹脂、ヒドロキシエチルセルロース樹脂、エチルヒドロキシセルロース樹脂、メ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系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルピリドン等のビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリルアミド等のアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、およびポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、セルロース系、ビニル系、アクリル系、ポリウレタン系、ポリエステル系等の樹脂が耐熱性、染料の移行性等の点から好ましい。

【0072】

熱転写性色材層の形成方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。上記染料およびバインダー樹脂に、必要に応じて離型剤等の添加剤を加え、トルエン、メチルエチルケ

10

20

30

40

50

トン等の適当な有機溶剤に溶解させ、あるいは、水に分散させ、得られた熱転写性色材層用塗布液（溶解液または分散液）を、例えば、グラビア印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法、ロールコーター、バーコーター等の形成手段により、基材シート的一方の面に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。熱転写性色材層は、厚みが0.2～5.0 μm程度であり、また、熱転写性色材層中の昇華性染料の含有量は、5～90質量%、好ましくは5～70質量%であることが好ましい。

【0073】

保護層

本発明に用いられる熱転写インクシートは、熱転写性色材層と同一面側に面順次で保護層を設けてもよい。熱転写受像シートに色材を転写した後、この保護層を転写して画像を被覆することにより、画像を光、ガス、液体、擦過等から保護することができる。保護層として接着層、剥離層、または、下引き層等のその他の層を設けてなるものであってもよい。

10

【0074】

耐熱滑性層

耐熱滑性層は、主に耐熱性樹脂からなるものである。耐熱性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、アクリルポリオール、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンまたはエポキシのプレポリマー、ニトロセルロース樹脂、セルロースナイトレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートヒドロジエンフタレート樹脂、酢酸セルロース樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、および塩素化ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

20

【0075】

耐熱滑性層は、上記耐熱性樹脂に加え、滑り性付与剤、架橋剤、離型剤、有機粉末、無機粉末等の添加剤を配合してなるものであってもよい。

【0076】

耐熱滑性層は、一般に、上述の耐熱性樹脂、並びに、所望により添加する上記滑り性付与剤および添加剤を溶剤中に加えて、各成分を溶解または分散させて耐熱滑性層塗布液を調製した後、該耐熱滑性層塗布液を基材の上に塗工し、乾燥させて形成することができる。上記耐熱滑性層塗布液における溶剤としては、上述の染料インキにおける溶剤と同様のものを使用することができる。

30

【0077】

耐熱滑性層塗布液の塗工法としては、例えば、ワイヤーバーコーティング、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等が挙げられるが、なかでもグラビアコーティングが好ましい。耐熱滑性層塗布液は、乾燥塗布量が好ましくは0.1～3 g/m²、より好ましくは1.5 g/m²以下となるよう塗布すればよい。

40

【0078】

画像形成方法

本発明の熱転写受像シートを用いる画像形成方法においては、熱転写受像シートと、熱拡散性色素を含有する熱転写インクシートとを重ね合わせて、記録信号に応じて加熱することにより、該熱転写インクシートが含有する熱拡散性色素を、該熱転写受像シートに転写することにより画像形成することができる。

【0079】

このような画像形成方法で用いることのできる熱転写記録装置としては、公知のものを用いることができ、特に限定されない。本発明においては、市販の熱転写記録装置を用いることができ、例えば、昇華型熱転写プリンター（ALTECH ADS社製（型式：M

50

E G A P I X E L III)、D N P フォトルシオ社製 (型式: D S 4 0)) が挙げられる。

【実施例】

【0080】

以下に、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定解釈されるものではない。なお、表記の質量部は固形分で記載し、必要に応じて純水にて希釈した。

【0081】

実施例 1

熱転写受像シート 1 の作製

基材として R C ペーパー (三菱製紙 (株) 製) を用い、下記組成の中空層 A 用塗布液 1 10
、中空層 B 用塗布液 1、プライマー層用塗布液 1、および受容層用塗布液 1 を 4 0 °C にそれぞれ加熱し、スライドコーティングを用いて、乾燥後の塗布量がそれぞれ 2 . 0 g / m²、3 . 0 g / m²、3 . 0 g / m²、3 . 0 g / m² となるように同時重層塗布し、5 °C にて 3 0 秒間冷却した後、5 0 °C にて 2 分間乾燥し、熱転写受像シート 1 (層構成: 基材 / 中空層 A / 中空層 B / プライマー層 / 受容層) を得た。なお、塗布速度は、毎分 2 0 m であった。この熱転写受像シートは、図 2 に示されるような層構成を有していた。

中空層 A 用塗布液 1 (下層用) の組成

・中空粒子 (体積平均粒径: 0 . 5 μm、平均中空率: 4 5 %、ロームアンドハース (株) 製、商品名: ローベイク S T) 5 5 質量部
・ゼラチン (新田ゼラチン (株) 製、商品名: N 1 2 3 6) 2 6 質量部 20
・バインダー樹脂 (スチレン・アクリル樹脂、新中村化学工業 (株) 製、商品名: ニューコート B - 1 3) 8 質量部
・バインダー樹脂 (スチレン・アクリル樹脂、B A S F ジャパン (株) 製、商品名: ジョンクリル 6 2 J) 8 質量部

中空層 B 用塗布液 1 (上層用) の組成

・中空粒子 (体積平均粒径: 0 . 5 μm、平均中空率: 4 5 %、ロームアンドハース (株) 製、商品名: ローベイク S T) 5 9 質量部
・ゼラチン (新田ゼラチン (株) 製、商品名: N 1 2 3 6) 2 8 質量部
・バインダー樹脂 (スチレン・アクリル樹脂、新中村化学工業 (株) 製、商品名: ニューコート B - 1 3) 5 質量部 30
・バインダー樹脂 (スチレン・アクリル樹脂、B A S F ジャパン (株) 製、商品名: ジョンクリル 6 2 J) 8 質量部

プライマー層用塗布液 1 の組成

・中空粒子 (架橋中空粒子、体積平均粒径: 0 . 4 μm、平均中空率: 3 9 %、ロームアンドハース (株) 製、商品名: O A - 3 9) 7 0 質量部
・ゼラチン (新田ゼラチン (株) 製、商品名: N 1 2 3 6) 1 6 質量部
・蛍光増白剤 (昭和化学工業 (株) 製、商品名: W N - 1) 4 質量部
・バインダー樹脂 (スチレン・アクリル樹脂、新中村化学工業 (株) 製、商品名: ニューコート B - 1 3) 2 質量部
・バインダー樹脂 (スチレン・アクリル樹脂、B A S F ジャパン (株) 製、商品名: ジョ 40
ンクリル 6 2 J) 2 質量部

受容層用塗布液 1 の組成

・塩酢ビ系エマルジョン (塩ビ / 酢ビ = 9 7 . 5 / 2 . 5) 1 0 0 質量部
・コロイダルシリカ (パールネックレス状、平均粒子径: 8 0 ~ 1 2 0 n m (動的光散乱法)、平均一次粒子径: 1 0 ~ 1 8 n m、日産化学工業 (株) 製、商品名: スノーテックス P S - S) 5 質量部
・ウレタン会合型増粘剤 (粘度: 2 0 0 0、粘度比: 3 . 0 A D E K A (株) 製、商品名: U H - 5 2 6) 3 . 8 質量部
・離型剤の水分散体 (シリコーン分散液) 1 0 質量部
・ワックス添加剤 (カルナバワックス、中京油脂 (株) 製、商品名: セロゾール 5 2 4) 50

7 質量部

・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコール EX 512）

5 質量部

・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸 Na 塩、第一工業製薬（株）製） 2.5 質量部
受容層用塗布液は、公知の方法により上記の成分を水中に分散させた水系分散塗布液である。

【0082】

塩酢ビ系エマルションの調製

2.5 L オートクレープ中に脱イオン水 600 g、塩化ビニル単量体 438.8 g（全仕込み単量体に対して 97.5 質量％）と酢酸ビニル 11.2 g（全仕込み単量体に対して 2.5 質量％）からなる単量混合体、過硫酸カリウム 2.25 g を仕込んだ。この反応混合物を攪拌翼で回転数 120 rpm を維持するように攪拌し、反応混合物の温度を 60℃ に上げて重合を開始した。5 質量％のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 180 g（全仕込み単量体に対して 2 質量％）を重合開始～4 hr 後まで連続添加し、重合圧が 60℃ における塩化ビニル単量体の飽和蒸気圧から 0.6 MPa 降下した時に重合を停止した後、残存の単量体を回収して、塩酢ビ系エマルションを得た。

10

【0083】

離型剤の水分散体の調製

酢酸エチル 85 g にエポキシ変性シリコーン（信越化学工業（株）製、商品名 X-22-3000T） 16 g とアラルキル変性シリコーン（信越化学工業（株）製、商品名 X-24-510） 8 g を溶解した。次にトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩（固形分 10％） 14 g を純水 110 g に溶解した。上記 2 液を混合・攪拌した後、ホモジナイザーを用いて分散を行い、分散体を調製した。その後、分散体を 30～60℃ に加温しながら減圧下で酢酸エチルを除去し、シリコーンの水分散体を得た。

20

【0084】

熱転写インクシート 1 の作製

基材シートとして厚さ 4.5 μm の易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この上に、下記組成の耐熱滑性層用塗布液を乾燥時 0.8 g/m² になるように塗布し、耐熱滑性層を形成した。

耐熱滑性層用塗布液 1 の組成

・ポリビニルアセタール（積水化学工業（株）、商品名：エスレック KS-1）
60.6 質量部
・ポリイソシアネート（大日本インキ化学工業（株）、商品名：バーノック D750）
8.4 質量部
・シリコーン樹脂微粒子（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社、商品名：トスパール 240、平均粒子径：4 μm、多角形状）
1 質量部
・ステアリン酸亜鉛（LBT-1830 精製、堺化学工業（株）製）
10 質量部
・ステアリン酸亜鉛（SZ-PF 堺化学工業（株）製）
10 質量部
・ポリエチレンワックス（ポリワックス 3000、東洋ペトロライト（株）製）
3 質量部
・エトキシ化アルコール変性ワックス（東洋アドレ（株）製、商品名：ユニットックス 750）
7 質量部
・メチルエチルケトン
200 質量部
・トルエン
100 質量部

30

40

【0085】

次いで、前記基材の耐熱滑性層を設けた側とは反対の面の一部に、下記組成のプライマー層用塗布液を、乾燥塗布量が 0.10 g/m² になるように塗布、乾燥してプライマー層を形成した。続いて、プライマー層上に、下記組成のイエロー色材層用塗布液、マゼンタ色材層用塗布液、シアン色材層用塗布液を、乾燥時 0.6 g/m² になるように、この順で面順次に繰り返して塗布、乾燥してイエロー色材層、マゼンタ色材層、シアン色材層を形成した。

50

プライマー層用塗布液

- ・コロイダルシリカ（粒子径 4 ～ 6 nm、固形分 10 %、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックス OXS） 30 質量部
- ・バインダー樹脂（ポリビニルピロリドン樹脂、K-90、ISP 社製） 3 質量部
- ・水 50 質量部
- ・イソプロピルアルコール 17 質量部

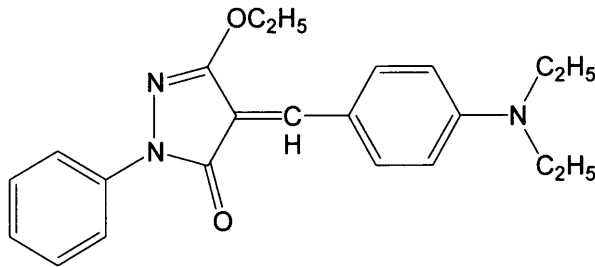
【0086】

イエロー色材層用塗布液の組成

- ・分散染料（ディスパースイエロー 201） 2.5 質量部
- ・分散染料（下記化学式で示されるイエロー染料） 2.5 質量部

10

【化 1】

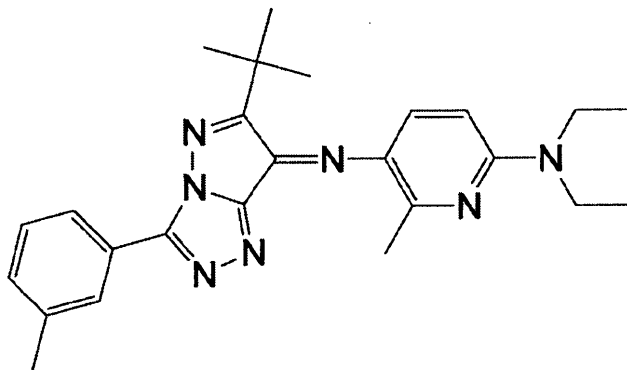


- ・バインダー樹脂（ポリビニルアセタール樹脂、KS-5、積水化学工業（株）製） 20
 - 4.5 質量部
- ・ポリエチレンワックス 0.1 質量部
- ・メチルエチルケトン 45.0 質量部
- ・トルエン 45.0 質量部

マゼンタ色材層用塗布液の組成

- ・下記化学式に示される染料 2.0 質量部

【化 2】



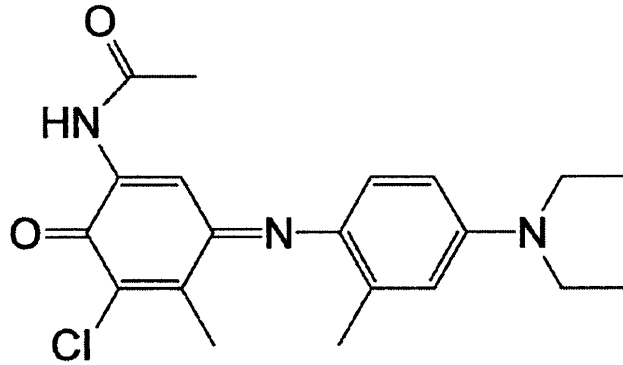
30

- ・バインダー樹脂（ポリビニルアセタール樹脂、KS-5、積水化学工業（株）製） 40
 - 4.5 質量部
- ・アルキル変性シリコーンオイル（KF-412、信越シリコーン（株）製）
 - 0.1 質量部
- ・ポリエチレンワックス 0.1 質量部
- ・メチルエチルケトン 45.0 質量部
- ・トルエン 45.0 質量部

シアン色材層用塗布液の組成

- ・下記化学式に示される染料 2.0 質量部

【化 3】



10

- ・ バインダー樹脂（ポリビニルアセタール樹脂、K S - 5、積水化学工業（株）製）
4. 5 質量部
- ・ アルキル変性シリコンオイル（K F - 4 1 2、信越シリコン（株）製）
0. 1 質量部
- ・ ポリエチレンワックス
0. 1 質量部
- ・ メチルエチルケトン
4 5. 0 質量部
- ・ トルエン
4 5. 0 質量部

【0087】

20

また、基材シートの耐熱滑性層を設けた側とは他方の面の他の一部に、下記組成の保護層用塗布液を、乾燥時 1.5 g/m^2 になるように塗布、乾燥して形成した。これにより、基材の一方の面に耐熱滑性層が設けられ、基材の他方の面の一部にプライマー層、熱転写性色材層（Y, M, C）がこの順で積層され、基材の他方の面の他の一部に保護層が設けられた熱転写インクシート 1 を得た。

保護層用塗布液の組成

- ・ アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、商品名：ダイヤナール B R - 8 3）
6 9. 6 質量部
- ・ 反応性紫外線吸収剤を反応結合したアクリル共重合体（B A S F ジャパン製、商品名：U V A 6 3 5 L）
1 7. 4 質量部
- ・ シリカ（富士シリシア（株）製、商品名：サイリシア 3 1 0）
2 5 質量部
- ・ メチルエチルケトン
1 0 0 質量部
- ・ トルエン
1 0 0 質量部

30

【0088】

実施例 2熱転写受像シート 2 の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例 1 と同様にして熱転写受像シート 2 を作製した。

受容層用塗布液 2 の組成

- ・ 塩酢ビ系エマルジョン（塩ビ/酢ビ = 9 7. 5 / 2. 5）
1 0 0 質量部
- ・ コロイダルシリカ（パールネックレス状、平均粒子径：80 ~ 120 nm（動的光散乱法）、平均一次粒子径：10 ~ 18 nm、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックス P S - S）
3 質量部
- ・ ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 A D E K A（株）製、商品名：U H - 5 2 6）
3. 8 質量部
- ・ 離型剤の水分散体（シリコン分散液）
1 0 質量部
- ・ ワックス添加剤（カルナバワックス、中京油脂（株）製、商品名：セロゾール 5 2 4）
7 質量部
- ・ エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコール E X 5 1 2）
5 質量部

50

- ・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸Na塩、第一工業製薬（株）製）2.5質量部【0089】

実施例 3

熱転写受像シート3の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シート3を作製した。

受容層用塗布液3の組成

- ・塩酢ビ系エマルション（塩ビ/酢ビ＝97.5/2.5）100質量部
- ・コロイダルシリカ（パールネックレス状、平均粒子径：80～120nm（動的光散乱法）、平均一次粒子径：10～18nm、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックスPS-S）10質量部
- ・ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 ADEKA（株）製、商品名：UH-526）3.8質量部
- ・離型剤の水分散体（シリコーン分散液）10質量部
- ・ワックス添加剤（カルナバワックス、中京油脂（株）製、商品名：セロゾール524）7質量部
- ・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコールEX512）5質量部
- ・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸Na塩、第一工業製薬（株）製）2.5質量部【0090】

実施例 4

熱転写受像シート4の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シート4を作製した。

受容層用塗布液4の組成

- ・塩酢ビ系エマルション（塩ビ/酢ビ＝97.5/2.5）100質量部
- ・コロイダルシリカ（パールネックレス状、平均粒子径：80～150nm（動的光レーザー法）、平均一次粒子径：18～25nm、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックスPS-M）5質量部
- ・ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 ADEKA（株）製、商品名：UH-526）3.8質量部
- ・離型剤の水分散体（シリコーン分散液）10質量部
- ・ワックス添加剤（カルナバワックス、中京油脂（株）製、商品名：セロゾール524）7質量部
- ・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコールEX512）5質量部
- ・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸Na塩、第一工業製薬（株）製）2.5質量部【0091】

実施例 5

熱転写受像シート5の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シート5を作製した。

受容層用塗布液5の組成

- ・塩酢ビ系エマルション（塩ビ/酢ビ＝97.5/2.5）100質量部
- ・コロイダルシリカ（パールネックレス状、平均粒子径：80～120nm（動的光散乱法）、平均一次粒子径：10～18nm、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックスPS-S）5質量部
- ・ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 ADEKA（株）製、商品名：UH-526）6質量部
- ・離型剤の水分散体（シリコーン分散液）11質量部

- ・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコールEX512）

5 質量部

【0092】

比較例 1熱転写受像シート 6 の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例 1 と同様にして熱転写受像シート 5 を作製した。

受容層用塗布液 6 の組成

- ・塩酢ビ系エマルション（塩ビ/酢ビ＝97.5/2.5）100 質量部
- ・ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 ADEKA（株）製、商品名：UH-526）3.8 質量部
- ・離型剤の水分散体（シリコーン分散液）10 質量部
- ・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコールEX512）5 質量部
- ・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸Na塩、第一工業製薬（株）製）2.5 質量部

10

【0093】

比較例 2熱転写受像シート 7 の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例 1 と同様にして熱転写受像シート 7 を作製した。

20

受容層用塗布液 7 の組成

- ・塩酢ビ系エマルション（塩ビ/酢ビ＝97.5/2.5）100 質量部
- ・コロイダルシリカ（平均粒子径：10～20nm（透過型電子顕微鏡によって観察し、測定した）、平均一次粒子径：10～20nm、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックスC）5 質量部
- ・ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 ADEKA（株）製、商品名：UH-526）3.8 質量部
- ・離型剤の水分散体（シリコーン分散液）10 質量部
- ・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコールEX512）5 質量部
- ・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸Na塩、第一工業製薬（株）製）2.5 質量部

30

【0094】

比較例 3熱転写受像シート 8 の作製

受容層用塗布液の組成を下記のとおりにした以外は、実施例 1 と同様にして熱転写受像シート 8 を作製した。

受容層用塗布液 8 の組成

- ・塩酢ビ系エマルション（塩ビ/酢ビ＝97.5/2.5）100 質量部
- ・コロイダルシリカ（平均粒子径：40～50nm（透過型電子顕微鏡によって観察し、測定した）、平均一次粒子径：40～50nm、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックス20L）5 質量部
- ・ウレタン会合型増粘剤（粘度：2000、粘度比：3.0 ADEKA（株）製、商品名：UH-526）3.8 質量部
- ・離型剤の水分散体（シリコーン分散液）10 質量部
- ・エポキシ架橋剤（ナガセケムテックス（株）製、商品名：デナコールEX512）5 質量部
- ・界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸Na塩、第一工業製薬（株）製）2.5 質量部

40

【0095】

熱転写受像シートの評価

上記で作製した熱転写受像シート 1～8 について、（1）画像濃度評価、（2）離型性

50

評価、(3)スティッキング耐性評価、(4)色相評価、および(5)ざらつき評価を行った。

【0096】

(1) 画像濃度評価

上記で作製した熱転写受像シートと、上記で作製した熱転写インクシート1と、昇華型熱転写プリンター(DS40、(株)DNPフォトルシオ社製)とを使用して、RGB値が $15 \times n$ ($n=0 \sim 17$)の18階調グラデーション画像を印画し、光学濃度計(グレタグマクベス社製spectrolino)(Ansi-A、D65))による光学反射濃度が最大となる値を測定し、ブラックのOD値(光学的濃度)を示した(max)。

・評価基準(max)

- 5: OD値が1.95以上であった
- 4: OD値が1.90以上1.95未満であった
- 3: OD値が1.85以上1.90未満であった
- 2: OD値が1.80以上1.85未満であった
- 1: OD値が1.80未満であった

【0097】

(2) 離型性評価

上記で作製した熱転写受像シートと、上記で作製した熱転写インクシート1と、昇華型熱転写プリンター(DS40、(株)DNPフォトルシオ社製)とを使用して、黒ベタ画像を印画して、その際に発生する剥離音を官能評価した。また、同様に、高温高湿環境下(40℃85%RH)に結露なきよう3時間放置後、その環境下において黒ベタ画像を印画して、その際に発生する剥離音を官能評価した。

・評価基準

- 5: 剥離音が聞こえなかった。
- 4: 3色目印画時にほんのわずかに剥離音が聞こえたが、実用上問題ない程度であった。
- 3: 3色目印画時に大きな剥離音が聞こえ、実用上やや問題があった。
- 2: 1色目、2色目印画時に剥離音が聞こえた。
- 1: 印画できなかった。

【0098】

(3) スティック耐性評価

上記で作製した熱転写受像シートと、上記で作製した熱転写インクシート1と、昇華型熱転写プリンター(DS40、(株)DNPフォトルシオ社製)とを、高温高湿環境下(35℃80%RH)に結露なきよう3時間放置後、その環境下において黒ベタ画像を印画して、その際に発生するスジ状のムラ(スティッキング)を目視評価した。

・評価基準

- 5: 熱転写受像シートと熱転写インクシートの間で、スティッキングの発生が全く認められなかった。
- 4: 熱転写受像シートと熱転写インクシートと間で、ほぼスティッキングの発生が認められなかった。
- 3: 熱転写インクシート移動時に、熱転写受像シート表面でややスティッキングの発生は認められるが、熱転写インクシートに皺の発生が認められなかった。
- 2: 熱転写インクシート移動時に、熱転写受像シート表面で多少のスティッキングの発生は認められ、熱転写インクシートに多少の皺の発生が認められた。
- 1: 熱転写インクシート移動時に、熱転写受像シート表面で明らかなスティッキングの発生は認められ、熱転写インクシートに強い皺の発生が認められた。

【0099】

(4) 色相評価

上記で作製した熱転写受像シートと、上記で作製した熱転写インクシート1と、昇華型熱転写プリンター(DS40、(株)DNPフォトルシオ社製)とを使用して、RGB値

10

20

30

40

50

が $15 \times n$ ($n = 0 \sim 17$) の 18 階調グラデーション画像を印画し、色相を目視評価した。

・評価基準

- 3：印画物の色相が、青味付けされていた。
- 2：印画物の色相が、多少青味付けされていた。
- 1：印画物の色相が、青味付けされていなかった。

【0100】

(5) ざらつき評価

上記で作製した熱転写受像シートと、上記で作製した熱転写インクシート 1 と、昇華型熱転写プリンター (DS40、(株) DNP フォトルシオ社製) とを使用して、210/255 階調 ($n = 14$) の印画を行い、パターンの画像を形成した。得られたパターンの画像にざらつきがあるかを目視により確認し、下記の評価基準に基づいてざらつきの評価を行った。ここで、「ざらつき」とは、印画物表面の画像着色部全体にみられる濃度ムラを言う。

・評価基準

- 3：全ての画像でざらつきの発生がなく良好である。
- 2：1 以上の画像で僅かにざらつきの発生があるが、使用上問題ないレベルである。
- 1：各画像で使用上問題となるざらつきの発生がみられる。

【0101】

上記の各評価の結果を表 1 に示す。各評価結果は、数値が大きいほど良好であることを示す。本発明の組成を満たす実施例の熱転写受像シートは、比較例の熱転写受像シートと比較して、高温多湿環境下における印画時の離型性やスティッキング耐性、および作製した印画物の濃度を維持し、印画物表面のざらつきの発生を抑えながら、受像紙の受容層の成分を調節することによって印画物の色相を調節して青味付けすることができた。

【表 1】

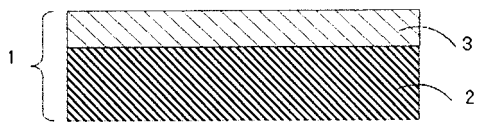
	評価結果				
	(1)画像濃度	(2)離型性	(3)スティッキング耐性	(4)色相	(5)ざらつき
実施例 1	5	5	5	3	3
実施例 2	5	5	5	3	3
実施例 3	5	5	5	3	3
実施例 4	5	5	5	3	3
実施例 5	4	4	4	3	3
比較例 1	4	5	5	1	3
比較例 2	4	5	5	1	3
比較例 3	4	5	5	1	1

【符号の説明】

【0102】

- 1 熱転写受像シート
- 2 基材
- 3 受容層
- 10 熱転写受像シート
- 11 基材
- 12 中空層 A (下層)
- 13 中空層 B (上層)
- 14 プライマー層
- 15 受容層

【図 1】



【図 2】

