

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4575889号
(P4575889)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl.

F 1

B 41 M 5/382 (2006.01)

B 41 M 5/26 1 O 1 H

B 41 M 5/50 (2006.01)

B 41 M 5/52 (2006.01)

請求項の数 15 (全 30 頁)

(21) 出願番号

特願2006-53954 (P2006-53954)

(22) 出願日

平成18年2月28日 (2006.2.28)

(65) 公開番号

特開2007-230062 (P2007-230062A)

(43) 公開日

平成19年9月13日 (2007.9.13)

審査請求日

平成20年7月15日 (2008.7.15)

(73) 特許権者 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(72) 発明者 竹原 廣

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
真フィルム株式会社内

審査官 清水 靖記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感熱転写受像シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスと、離型剤としてマイクロクリスタリンワックスとを含む少なくとも1層の受容層を有し、かつ該受容層と支持体の間に、粒子サイズが0.1~2μmであってスチレン-アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックス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であって、該断熱層と該支持体の間に、該断熱層に接して下地層を有し、該下地層を含み該下地層以上の層がいずれもラテックスを含有し、該支持体が原紙上の両面に接着剤を介することなくポリエチレン樹脂層を設けた支持体であることを特徴とする感熱転写受像シート。

10

【請求項 2】

支持体上に、塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスと、離型剤としてマイクロクリスタリンワックスとを含む少なくとも1層の受容層を有し、かつ該受容層と支持体の間に、粒子サイズが0.1~2μmであってスチレン-アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックス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であって、該断熱層と該支持体の間に、該断熱層に接して下地層を有し、該下地層を含み該下地層以上の層がいずれもラテックスを含有し、該支持体が原紙上の両面に接着剤を介することなくポリエチレン樹脂層を設け、かつ受容層側にポリエチレン樹脂層を少なくとも2層有する支持体であることを特徴とする感熱転写受像シート。

20

【請求項 3】

前記支持体上の両面に少なくとも 2 層のポリエチレン樹脂層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 4】

前記支持体上の受容層とは反対側のポリエチレン樹脂が高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのブレンドであることを特徴とする請求項 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】

前記支持体上の受容層側のポリエチレン樹脂が高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのブレンドであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。 10

【請求項 6】

前記ポリエチレン樹脂層上の前記下地層、前記断熱層、前記受容層が同時重層塗布により形成されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 7】

前記断熱層に水溶性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 8】

前記断熱層にゼラチンを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。 20

【請求項 9】

前記断熱層に前記中空ポリマーラテックスとバインダー樹脂とを含有し、該バインダー樹脂が水溶性ポリマーのみであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 10】

前記断熱層に前記中空ポリマーラテックスとバインダー樹脂とを含有し、該バインダー樹脂がゼラチンのみであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 11】

前記受容層にゼラチンを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。 30

【請求項 12】

前記受容層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1_1 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 13】

前記断熱層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1_2 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 14】

前記受容層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1_1 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。 40

【請求項 15】

前記断熱層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1_2 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、感熱転写受像シートに関し、特に、転写濃度が高く、機器汚染による画像むらが少ない良好な画像を提供するための感熱転写受像シートに関する。 50

【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。

【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。）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。

【0004】

この方式の受像シートは、転写された色素を転着するための受容層が支持体上に形成されており、また一般に、受像シートと転写シートとの密着性を高めるために、支持体と受容層との間に、例えば樹脂と発泡剤からなる発泡層や中空ポリマーを含む多孔質層などのクッション性の高い層が形成されている（例えば特許文献1又は2参照）。

特許文献1には、支持体上に中空の粒子と耐有機溶剤性の高分子を主成分とした中間層を塗布・乾燥して形成した後に、有機溶剤系の樹脂塗工液にて受容層を形成することが開示されている。しかしながら感度が不十分でしかもコストが高いという問題があった。それに加えて多数枚の画像を出力すると受像紙起因と思われる白い粉体状の汚染物質により機器内のプラテンローラーやサーマルヘッドがよごれが原因で画像欠陥が生じるという問題があった。

また、特許文献2に記載の感熱転写受像シートは中空球状ピグメントを分散させた層と受像層（受容層）を含むことが開示されているが、画像転写後の画像ににじみが生じるという問題があった。

【特許文献1】特開平11-321128号公報

【特許文献2】特開平2-89690号公報

【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

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、転写濃度が高く、機器内部の汚染に起因する画像欠陥が少ない感熱転写受像シートを低コストで提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、支持体上に、下地層、粒子サイズが0.1~2μmであってスチレン-アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーを含む断熱層および塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスと、離型剤としてマイクロクリスタリンワックスとを含む少なくとも1層の受容層を有する感熱転写受像シートにおいて、支持体にポリエチレン樹脂層を設けるに際して接着剤を用いないことにより上記課題を解決できることを見出した。

【0007】

（1）支持体上に、塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスと、離型剤としてマイクロクリスタリンワックスとを含む少なくとも1層の受容層を有

10

20

30

40

50

し、かつ該受容層と支持体の間に、粒子サイズが $0.1\sim2\mu\text{m}$ であってスチレン・アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックス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であって、該断熱層と該支持体の間に、該断熱層に接して下地層を有し、該下地層を含み該下地層以上の層がいずれもラテックスを含有し、該支持体が原紙上の両面に接着剤を介することなくポリエチレン樹脂層を設けた支持体であることを特徴とする感熱転写受像シート。

(2) 支持体上に、塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスと、離型剤としてマイクロクリスタリンワックスとを含む少なくとも1層の受容層を有し、かつ該受容層と支持体の間に、粒子サイズが $0.1\sim2\mu\text{m}$ であってスチレン・アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックス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であって、該断熱層と該支持体の間に、該断熱層に接して下地層を有し、該下地層を含み該下地層以上の層がいずれもラテックスを含有し、該支持体が原紙上の両面に接着剤を介することなくポリエチレン樹脂層を設け、かつ受容層側にポリエチレン樹脂層を少なくとも2層有する支持体であることを特徴とする感熱転写受像シート。

(3) 前記支持体上の両面に少なくとも2層のポリエチレン樹脂層を有することを特徴とする(1)項に記載の感熱転写受像シート。

(4) 前記支持体上の受容層とは反対側のポリエチレン樹脂が高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのブレンドであることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(5) 前記支持体上の受容層側のポリエチレン樹脂が高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのブレンドであることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(6) 前記ポリエチレン樹脂層上の前記下地層、前記断熱層、前記受容層が同時重層塗布により形成されてなることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(7) 前記断熱層に水溶性ポリマーを含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(8) 前記断熱層にゼラチンを含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(9) 前記断熱層に前記中空ポリマーラテックスとバインダー樹脂とを含有し、該バインダー樹脂が水溶性ポリマーのみであることを特徴とする(1)～(8)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(10) 前記断熱層に前記中空ポリマーラテックスとバインダー樹脂とを含有し、該バインダー樹脂がゼラチンのみであることを特徴とする(1)～(8)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(11) 前記受容層にゼラチンを含有することを特徴とする(1)～(10)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(12) 前記受容層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有することを特徴とする(1)～(11)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(13) 前記断熱層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有することを特徴とする(1)～(12)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(14) 前記受容層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする(1)～(11)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

(15) 前記断熱層に画像堅牢化剤または紫外線吸収剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする(1)～(12)のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

【発明の効果】

【0008】

本発明の感熱転写受像シートは、転写濃度が高く、機器内部の汚染に起因する画像欠陥

10

20

30

40

50

が少なく、低コストである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

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、支持体上に少なくとも1層の染料受容層（受容層）を有し、支持体と受容層との間に少なくとも1層の断熱層（多孔質層）を有し、支持体と断熱層の間に該断熱層に接して下地層を有する。また、支持体と断熱層との間に、白地調整層、帯電調節層、接着層、プライマー層などが形成されていてもよい。

受容層および断熱層は同時重層塗布により形成されることが好ましい。また、下地層を含む場合は、受容層、下地層および断熱層を同時重層塗布により形成することができる。

10

【0010】

(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。受容層は1層でも2層以上でもよい。また、受容層は後述する水溶性ポリマーを含有することが好ましい。

【0011】

<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な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、稻垣寛編集、「合成樹脂工マルジョン」、高分子刊行会発行（1978年）、杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、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。

20

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。

30

【0012】

ポリマーラテックスとしては通常の均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は、-30 ~ 100が好ましく、0 ~ 80がより好ましく、10 ~ 70がさらに好ましく、15 ~ 60が特に好ましい。

【0013】

本発明に用いられる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疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては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。

40

なお、本発明においては、塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマー

50

ラテックスを使用する。

【0014】

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て選択し、ポリマーラテックスを合成することができる。

ただし、本発明で使用する塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスは、下記のモノマーのうち、塩化ビニルとアルキルアクリレートが使用される。

10

【0015】

- 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

【0016】

(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、シクロヘキシリカルアクリレート、2-エチルヘキシリカルアクリレート、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-エチルヘキシリカルメタクリレート、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クリレート、1,2,4-シクロヘキサンテトラメタクリレート等）。

30

【0017】

(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-シクロヘキシリカルアクリルアミド、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、2-

40

50

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 プチルスチレン、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。 10

(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) その他の重合性单量体：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。

【0018】

本発明で使用できるポリマー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)、東亞合成(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)。 30

【0019】

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-121、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、東亞合成(株)製アロンメルトPES-1000シリーズ、PES-2000シリーズ、東洋紡(株)製バイロナール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)製セボルジョンESなどが挙げられる(いずれも商品名)。 40

【0020】

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)。

【0021】

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)。 50

【0022】

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)製ビニプラン240、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)。

10

【0023】

ポリ酢酸ビニル類の例としては、日信化学工業(株)製ビニプラン1080、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)。

【0024】

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。

20

【0025】

本発明では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。

【0026】

30

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。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば室井宗一著、「合成ラテックスの化学」、高分子刊行会発行(1970年)に記載されている。好ましい造膜助剤は以下の化合物であるが、本発明で用い得る化合物は以下の具体例に限定されるものではない。

Z - 1 : ベンジルアルコール

Z - 2 : 2 , 2 , 4 - トリメチルペンタンジオール - 1 , 3 - モノイソブチレート

Z - 3 : 2 - ジメチルアミノエタノール

Z - 4 : ジエチレングルコール

40

【0027】

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。

【0028】

本発明に用いられるポリマーラテックスは、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良い。併用することのできるポリマーとしては、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

50

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。

【0029】

本発明に用いられるバインダーは、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。

【0030】

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。

$$\frac{1}{Tg} = \left(\frac{X_1}{T_{gi}} + \frac{X_2}{T_{gi}} + \dots + \frac{X_n}{T_{gi}} \right)$$

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*番目のモノマーの質量分率（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 $\frac{1}{Tg}$ は*i*=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（Tgi）は「Polymer Handbook(3rd Edition)」(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用できる。

【0031】

本発明に用いられるバインダーに用いられるポリマーは、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。

【0032】

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，稻垣寛編集，「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，鈴木聰一，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。

【0033】

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酸化物、日本油脂(株)有機過酸化物カタログなどに記載の過酸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酸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

10

20

30

40

50

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酸化物が画像保存性、溶解性、コストの観点から好ましい。

【0034】

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。

【0035】

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。10

【0036】

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。20

【0037】

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、米国特許第5,053,322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号の公報または明細書に記載の化合物を用いることができる。30

【0038】

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55-6595号、同55-65956号、同57-179843号、同54-61125号、及び西独特許1045373号の公報または明細書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

【0039】

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(-コンプレキサンの化学-)」(南江堂、1977年)の付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'50

- 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、トリエチレンテトラミン - 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。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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、

10

20

30

30

40

50

溶媒の50質量%以下、より好ましくは30質量%以下であることが好ましい。

【0045】

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。

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。

【0046】

<水溶性ポリマー>

受容層は水溶性ポリマーを含有することが好ましい。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。なお、本発明における水溶性ポリマーには、前記ポリマーラテックスは含まれない。

【0047】

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、-カラギーナン、-カラギーナン、-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 Biomedical製Hyalureなど)が挙げられる（いずれも商品名）。

【0048】

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

10

20

30

40

50

-570、Z-730、RZ-142（いずれも商品名）などである。

【0049】

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-COO_M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。

【0050】

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 [ポリビニルアルコール（PVA）含有率94.0質量%以上、けん化度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%、けん化度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%、けん化度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]、

【0051】

PVA-117H [PVA含有率93.5質量%、けん化度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%、けん化度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%、けん化度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]、

【0052】

PVA-124H [PVA含有率93.5質量%、けん化度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%、けん化度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%、けん化度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%、けん化度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、

【0053】

部分けん化物としては、PVA-203 [PVA含有率94.0質量%、けん化度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%、けん化度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%、けん化度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]、

【0054】

PVA-210 [PVA含有率94.0質量%、けん化度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%、けん化度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%

10

20

30

40

50

、けん化度 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]、

【0055】

PVA-224 [PVA含有率94.0質量%、けん化度 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%、けん化度 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%、けん化度 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]、

10

【0056】

PVA-217EE [PVA含有率94.0質量%、けん化度 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%、けん化度 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%、けん化度 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]、

【0057】

PVA-224E [PVA含有率94.0質量%、けん化度 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%、けん化度 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%、けん化度 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]、

20

【0058】

PVA-420 [PVA含有率94.0質量%、けん化度 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%、けん化度 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%、けん化度 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。

30

【0059】

なお、上記の測定値はJSK-6726-1977に準じて求めたものである。

【0060】

変性ポリビニルアルコールについては、長野浩一ら共著、「ポバール」(高分子刊行会発行)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。

40

【0061】

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

50

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。

【0062】

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、「ポバール」、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。10

【0063】

好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、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、ゴム類、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、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、セルロースエステル類、ポリアミド類であって水溶性のものである。20

【0064】

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。

【0065】

<架橋剤>

受容層に含まれる前記水溶性ポリマーは、その一部又は全部が架橋剤により架橋されていることが好ましい。30

架橋剤としては、アミノ基やカルボキシル基あるいはヒドロキシル基などと反応する基を分子内に複数含有すればよく、水溶性ポリマーの種類に応じて適宜選択して用いられ、架橋剤の種類については特に限定されない。T.H.James著、「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION」(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊), 77~87頁に記載の各方法や、米国特許第4,678,739号明細書第41欄、特開昭59-116655号公報、同62-245261号公報、同61-18942号公報等に記載の架橋剤が使用に適している。無機化合物の架橋剤(例えば、クロムみょうばん、ホウ酸及びその塩)および有機化合物の架橋剤のいずれも好ましい。また、特開2003-231775号公報記載のpHが1~7であるキレート化剤とジルコニウム化合物とを含む混合水溶液からなる架橋剤を使用していてもよい。40

【0066】

架橋剤の具体例としては、例えばエポキシ系化合物(ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、特開平6-329877号公報、および特開平7-309954号公報等記載の化合物、またはディックファインEM-60(商品名、大日本インキ化学工業(株))等)；アルデヒド系化合物(ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等)；活性ハロゲン系化合物(2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-s-トリアジン、米国特許第3,325,287号明細書に記載の化合物等)；50

【0067】

活性ビニル系化合物（1，3，5-トリスアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスピニルスルホニルメチルエーテル、N,N'-エチレン-ビス(ビニルスルホニルアセタミド)エタン、特公昭53-41220号、同53-57257号、同59-162546号、同60-80846号公報等に記載の化合物等）；ムコハロゲン酸化合物（ムコクロル酸など）；N-カルバモイルピリジニウム塩化合物（(1-モルホリノカルボニル-3-ピリジニオ)メタンスルホナートなど）；ハロアミジニウム塩化合物（1-(1-クロロ-1-ピリジノメチレン)ピロリジニウム、2-ナフタレンスルホナートなど）；N-メチロール系化合物（ジメチロールウレア、メチロールジメチルヒダントイン等）；

10

【0068】

カルボジイミド化合物（特開昭59-187029号公報および特公平5-27450号公報に記載のイソホロンジイソシアネート由来のポリカルボジイミド、特開平7-330849号公報記載のテトラメチルキシリレンジイソシアネート由来のカルボジイミド化合物、特開平10-30024号公報記載の他分岐型カルボジイミド化合物、および特開2000-7642号公報記載のジシクロヘキシルメタンジイソシアネート由来のカルボジイミド化合物、またはカルボジライトV-02、V-02-L2、V-04、V-06、E-01、E-02（いずれも商品名、日清紡（株））など）；オキサゾリン化合物（特開2001-215653号公報記載のオキサゾリン化合物、またはエポクロスK-1010E、K-1020E、K-1030E、K-2010E、K-2020E、K-2030E、WS-500、WS-700（いずれも商品名、日本触媒（株））など）；

20

【0069】

イソシアネート化合物（特開平7-304841号公報、特開平8-277315号公報、特開平10-45866号公報、特開平9-71720号公報、特開平9-328654号公報、特開平9-104814号公報、特開2000-194045号公報、特開2000-194237号公報、および特開2003-64149号公報記載の分散性イソシアネート化合物、またはデュラネートWB40-100、WB40-80D、WT20-100、WT30-100（いずれも商品名、旭化成（株））、CR-60N（商品名、大日本インキ化学工業）など）；高分子硬膜剤（特開昭62-234157号公報などに記載の化合物）；ホウ酸及びその塩；ホウ砂；アルミニウム等が挙げられる。

30

【0070】

本発明に用いられる架橋剤は、水溶性ポリマー溶液にあらかじめ混合した状態で添加してもよく、また塗布液の調製過程の最後に添加されてもよく、あるいは塗布する直前に添加することもできる。

【0071】

受容層中の水溶性ポリマーは、架橋剤の種類によっても異なるが、水溶性ポリマーに対して、0.1～20質量%架橋されていることが好ましく、1～10質量%架橋されていることがより好ましい。

本発明に用いられる架橋剤の使用量としては、水溶性バインダーや架橋剤の種類により変化するが、概ね含まれる構成層の水溶性ポリマー100質量部に対して0.1～50質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがより好ましく、さらには1～10質量部であることがより好ましい。

40

【0072】

<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が添加してもよい。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

50

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。

【0073】

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。

【0074】

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10000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。

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

<乳化分散物>

本発明においては、受容層中に乳化分散物(乳化物)を含有することが好ましい。ここで、「乳化」とは、一般的に用いられる定義に従うものである。例えば、化学大辞典(共立出版株式会社)によれば「乳化」とは「ある液体の中にこれと溶け合わない別の液体が細粒として分散し、エマルジョンを生成する現象」としている。また、「乳化分散物」とは「液体の小滴であって、それを溶かさない他の液体中に分散したもの」をいう。本発明において、好ましい「乳化分散物」は「水中に分散した油滴分散物」である。本発明の受像シートにおいて乳化分散物の含有量は、受像シート中に0.03g/m²~25.0g/m²含まれることが好ましく、1.0g/m²~20.0g/m²含まれることが好ましい。

【0078】

本発明において、乳化分散物の油溶分に高沸点溶媒を含むことが好ましい。好ましい高沸点溶媒としては、フタル酸エステル類(フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等)、リン酸またはホスホン酸エステル類(リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル等)、脂肪酸エステル類(コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等)、安息香酸エステル類(安息香酸2-エチルヘキシル、安息香酸ドデシル等)、アミド類(N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジメチルオレインアミド等)、アルコールまたはフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール等)、アニリン類(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン等)、塩素化パラフィン類、炭化水素類(ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン等)、カルボン酸類(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸等が挙げられる。高沸点溶媒として

10

20

30

40

50

更に好ましくは、リン酸またはホスホン酸エステル類（リン酸トリフェニル、リン酸トリクロレジル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル等）である。また、補助溶媒として沸点が30以上160以下の有機溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド等）を併用してもよい。高沸点溶媒は、乳化分散物中に、3.0～25質量%含まれることが好ましく、5.0～20質量%含まれることがさらに好ましい。

さらに該乳化分散物中に画像堅牢化剤、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。これらの化合物は、特開2004-361936号公報に記載の一般式（B）、（Ph）、（E-1）～（E-3）、（TS-I）～（TS-VII）、（TS-VIIIA）、（UA）～（UE）のいずれかで表される化合物が好ましくい。また水不溶かつ有機溶媒可溶性の単独もしくは共重合体（特開2004-361936号公報の段落番号0208～0234に記載化合物が好ましい）を含有してもよい。
10

【0079】

<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、シリコーンオイル、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、特にシリコーンオイルが好ましく用いられる。シリコーンオイルとしては、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、アルキルアラル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ーンオイルが好ましく用いられるが、中でもビニル変成シリコーンオイルとハイドロジェン変成シリコーンオイルとの反応物が良い。本発明においては、受容層に離型剤としてマイクロクリスタリンワックスを使用する。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。
20

【0080】

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。

【0081】

(断熱層)

断熱層は、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、基材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。断熱層は1層でも2層以上でも良い。断熱層は、受容層より支持体側に設けられる。
30

【0082】

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、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の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。
40

このうち本発明においては、スチレン-アクリル樹脂等により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックスを使用する。

【0083】

これらの中空ポリマーは、中空率が20～70%程度のものが好ましく、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
50

製ローペイク 1055、大日本インキ社製ボンコート PP - 1000、JSR 社製 SX 866 (B)、日本ゼオン社製ニッポール MH 5055 (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スパンセル 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 本発明の中空ポリマーはラテックス化されている。

【0084】

中空ポリマーを含む断熱層中にはバインダー樹脂として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、ステレン・アクリル共重合体、ポリステレン樹脂、ポリビニアルコール樹脂、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、ステレン-ブタジエン共重合体、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。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。

【0085】

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。

中空ポリマーの粒子サイズは 0.1 ~ 20 μm が好ましく、0.1 ~ 2 μm がより好ましく、0.1 ~ 1 μm が特に好ましい。なお、本発明においては、中空ポリマーの粒子サイズは 0.1 ~ 2 μm である。また、中空ポリマーのガラス転移温度 (Tg) は 70 以上であることが好ましく、100 以上であることがより好ましい。

【0086】

本発明の受像シートは、断熱層に、中空ポリマー以外に、有機溶剤に耐性の無い樹脂の水分散液を含まない。有機溶剤に耐性の無い樹脂（色素染着性樹脂）を断熱層に含むと、画像転写後の画像にじみが増大するため好ましくない。これは、断熱層に色素染着性樹脂および中空ポリマーが存在することで、転写後、受容層に染着した色素が、経時で、隣接した断熱層を介して色素の移動が起こるためであると考えられる。

ここで、「有機溶剤に耐性の無い」とは、有機溶剤への溶解度が 1 質量% 以下、好ましくは 0.5 質量% 以下であることをいう。例えば前記ポリマーラテックスは、「有機溶剤に耐性の無い樹脂」に含まれる。

【0087】

また、断熱層は前記の水溶性ポリマーを含有することが好ましい。好ましく用いることができる化合物は前記と同様である。

断熱層における水溶性ポリマーの添加量は、当該断熱層全体の 1 ~ 75 質量% であることが好ましく、1 ~ 50 質量% であることがより好ましい。

【0088】

断熱層には、ゼラチンを含むことが好ましい。断熱層のゼラチン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 ~ 100 g / m² が好ましく、5 ~ 20 g / m² がより好ましい。

【0089】

また、断熱層に含まれる水溶性ポリマーは、架橋剤により架橋されていることが好ましい。好ましく用いることができる架橋剤およびその使用量の好ましい範囲は前記と同様である。

10

20

30

40

50

断熱層中の水溶性ポリマーは、架橋剤の種類によっても異なるが、水溶性ポリマーに対して、0.1～20質量%架橋されていることが好ましく、1～10質量%架橋されていることがより好ましい。

【0090】

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。

【0091】

(下地層)

本発明においては、支持体と断熱層の間に、該断熱層に接して下地層が形成されている。

10

また、支持体と断熱層との間には、例えば白地調整層、帯電調節層、接着層、プライマー層が形成されてもよく、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。

【0092】

(支持体)

本発明においては、支持体が原紙の両面または少なくとも受容層を設けた側の面に樹脂層を設けた構造のものを用いる。樹脂層に用いる樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレンなど通常知られた樹脂が用いられる。本発明は原紙上に樹脂層を設ける際に接着剤を用いないことを特徴とする。樹脂層を紙支持体上に設けるには溶融押し出しが好ましい。

20

ただし、本発明においては、支持体が原紙の両面にポリエチレン樹脂を設けられることを必須とする。

【0093】

前記原紙の原料としては特に制限はなく針葉樹及び広葉樹から選ばれる天然パルプ、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチック材料性の合成パルプ、或いは合成パルプと天然パルプの混合物などが挙げられる。

前記原紙の原料として使用できるパルプとしては、原紙の表面平滑性、剛性及び寸度安定性（カール性）を同時にバランスよく、かつ十分なレベルにまで向上させる点から、広葉樹晒クラフトパルプ（L B K P）が好ましく、針葉樹晒クラフトパルプ（N B K P）等を使用することができる。広葉樹サルファイトパルプ（L B S P）等を使用することもできる。パルプ纖維は纖維長のもともと短い広葉樹パルプを主体に使用することが適当である。パルプの叩解にはビータやリファイナーを使用することができる。パルプの叩解後に得られるパルプスラリーには必要に応じて各種添加剤例えば填料、乾燥紙力増強剤、サイズ剤、湿潤紙力増強剤、定着剤、pH調整剤、その他の薬剤などを添加できる。特開2004-271790号公報の段落番号0021～段落番号0025にこれらの例が記載されている。

30

原紙の密度は0.9g/m²以上が好ましく、0.95g/m²以上1.2g/m²以下がさらに好ましい。原紙の厚みは目的に応じて適宜選択できるが、通常50～300μmが好ましく、100～250μmがさらに好ましい。

40

原紙の坪料は、特に制限はなく、目的に応じて選択することができ、例えば50～250g/m²が好ましく、100～200g/m²が特に好ましい。

【0094】

原紙上のポリエチレン樹脂は押し出しコーティングが可能な限りにおいてはその分子量に特に制限はなく目的に応じて選択することができる。特に、分子量20000～200000の範囲のポリオレフィンが好ましい。本発明においては特開2004-271790号公報の段落番号0031～段落番号0048に記載された樹脂、および添加剤を目的に応じて用いることができる。

支持体の裏面側にはカール調整層、筆記層、帯電調整層が形成されていることが好まし

50

い。支持体の裏面側の各層の塗布は、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等の一般的な方法で行うことができる。

紙支持体としては原紙のほかにコート紙、ラミネート紙を用いることができる。

- 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。

【 0 0 9 5 】

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。10

【 0 0 9 6 】

(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、エチレンやブ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、カルボキシリ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。20

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)製のポリエスター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。30

【 0 0 9 7 】

(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。40

(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。

【 0 0 9 8 】

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。

【 0 0 9 9 】

- ラミネート紙 -

10

20

30

40

50

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。ただし、本発明においてはポリエチレン樹脂が使用される。

【0100】

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。

【0101】

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分の間のものであって、押出し適性を有するものが好ましく、特に分子量20000~200000の範囲のポリオレフィンが好ましい。本発明においては特開2004-271790号公報の段落番号0031~段落番号0048に記載された樹脂、および添加剤を目的に応じて用いることができる。

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。

【0102】

前記支持体の厚みとしては、25μm~300μmが好ましく、50μm~260μmがより好ましく、75μm~220μm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、写真画質の電子写真用受像シート用の支持体としては、カラー銀塩写真用の支持体に近いものが好ましい。

【0103】

本発明に用いる支持体の受容層を設ける側の面の表面におけるベック平滑度が1000秒以上であり、かつ中心線平均粗さ(Ra)が0.5μm以下であることが好ましい。本発明に用いる支持体の受容層を設ける側の面の表面のベック平滑度が15000秒以上であり、かつ中心線平均粗さ(Ra)が0.4μm以下であることがさらに好ましい。支持体のバッカ層を設ける面の側(すなわち、受容層を有する側と反対側)におけるベック平滑度は1300秒以下であることが好ましく、かつ中心線平均粗さ(Ra)が0.75μm以上10μm以下、および局部山頂平均間隔(S)が30μm以上75μm以下であることが好ましい。

ここで、前記ベック平滑度は、JIS P8119に準拠したベック平滑度試験器を用いて測定することができる。また、前記中心線平均粗さ(Ra)及び局部山頂平均間隔(S)は、JIS

B0601における表面粗さの定義に基づくものであり、例えば、表面形状測定機を用いて測定することができる。

【0104】

(カール調整層)

支持体がその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-

10

20

30

40

50

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して形成することができる。

【0105】

(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。10

【0106】

以下、本発明の感熱転写受像シートの製造方法について説明する。

本発明の感熱転写受像シートは、各層をロールコート、バーコート、グラビアコート、グラビアリバースコート等の一般的な方法で塗布し、これを乾燥させることで作製することができる。

また、本発明の感熱転写受像シートは、受容層および断熱層を支持体上に同時重層塗布することでも形成することができる。

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こと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できている。例えば米国特許第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61-278848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。20
30

本発明では、上記同時重層塗布を多層構成の受像シートの製造に用いることにより、生産性を大幅に向上させると同時に画像欠陥を大幅に減少させることができる。

【0107】

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塗布液は水分散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質量は5~80%の範囲が好ましく20~60%の範囲が特に好ましい。上記水分散ラテックスに含まれる樹脂の平均粒子サイズは5 μm以下であり1 μm以下が特に好ましい。上記水分散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。40

本発明では米国特許2,761,791号明細書に記載の方法で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。一例として樹脂により固化する多層構成の場合、支持体上に複数の層を形成した後すばやく温度を上げることが好ましい。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ることが好ましい場合もある。

本発明においては多層構成を構成する1層あたりの塗布液の塗布量は1 g / m² ~ 500 g / m²の範囲が好ましい。多層構成の層数は2以上で任意に選択できる。受容層は支50

持体から最も遠く離れた層として設けられることが好ましい。

【0108】

本発明の熱転写受像シートは適度な弾性率を有することが好ましいが、例えば特開平2002-200851号公報に記載の方法で測定した弾性率の値で10%以上30%以下であることが好ましい。

【0109】

本発明の熱転写受像シートは平滑であることが好ましい。ベック平滑度で700秒以上が好ましく、2000秒以上が特に好ましい。

本発明の熱転写受像シートは適度な剛度を有することが好ましい。例えばTAPPIT543-84に規定された剛度で500~1500標準Gurley単位であることが好ましい。10

また本発明の熱転写受容シートは搬送用のゴムローラーとの間で適切な製紙摩擦係数を有することが必要で、少なくとも片面のゴムローラーとの静止摩擦係数が0.5以上であることが好ましい。

【0110】

本発明の感熱転写受像シートを用いた画像形成方法において、熱転写画像形成の際に、上述した本発明の感熱転写受像シートと併せて使用される感熱転写シート（インクシート）は支持体上に拡散転写染料を含む色素層を設けたものであり、任意のインクシートを使用することができる。熱転写時の熱エネルギーの付与手段は、従来公知の付与手段のいずれも使用することができ、例えば、サーマルプリンター（例えば、日立製作所製、商品名、ビデオプリンターVY-100）等の記録装置によって記録時間をコントロールすることにより、5~100mJ/mm²程度の熱エネルギーを付与することによって所期の目的を十分に達成することができる。20

また、本発明の感熱転写受像シートは、支持体を適宜選択することにより、熱転写記録可能な枚葉またはロール状の感熱転写受像シート、カード類、透過型原稿作成用シート等の各種用途に適用することもできる。

【0111】

本発明は、感熱転写記録方式を利用したプリンター、複写機などに利用することができる。

本発明の感熱転写受像シートは紙巻芯、プラスティック巻芯を用いてロール形態で供給することもできるし、巻芯なしでのロール形態で供給することもできる。またシート形態で供給することもできる。30

【実施例】

【0112】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中で、部または%とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

参考例

(インクシートの作製)

厚さ6.0μmのポリエステルフィルム（ルミラー、商品名、（株）東レ社製）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1μm）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。40

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
ポリビニルブチラール樹脂	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
---------------------	---------

50

ポリビニルブチラール樹脂 (エスレック BX-1、商品名、積水化学工業(株)製)	4.5 質量部	
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	
ポリビニルブチラール樹脂 (エスレック BX-1、商品名、積水化学工業(株)製)	4.5 質量部	
メチルエチルケトン／トルエン(質量比1/1)	9.0 質量部	
【0113】		
実施例1		10
<受像シートの作製>		
(支持体の作製)		
支持体1の作製		
アカシアからなるLBKP50質量部及びアスペンからなるLBKP50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300m ¹ に叩解しパルプスラリーを調製した。		
次いで、前記で得られたパルプスラリーに、対パルプ当り、カチオン変性でんぶん(日本NSC製CAT0304L)1.3%、アニオン性ポリアクリルアミド(星光PMC製DA4104)0.15%、アルキルケテンダイマー(荒川化学製サイズパイン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。	20	
【0114】		
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、ウェップ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1.6kg/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1g/m ² 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157g/m ² で抄造し、厚さ160μmの原紙(基紙)を得た。		
【0115】	30	
この原紙を毎分150m/分で走行させ、裏面にコロナ放電処理した後低密度ポリエチレン(密度0.924g/m ³ MI=3g/10min)10部、高密度ポリエチレン(密度0.966g/m ³ MI=11g/10min)90部からなる10μmの層と、低密度ポリエチレン(密度0.922g/m ³ MI=5g/10min)50部、高密度ポリエチレン(密度0.970g/m ³ MI=20g/10min)50部からなる15μmの最外層とをコートハンガータイプの2層同時共押出し用ダイを用いて溶融押出し、直後に中心線平均荒さ(Ra)および冷却温度を適宜調整したマット面を有する冷却ロールを用いて型付けして無光沢樹脂層を設けた。		
さらに前期原紙の表面にコロナ放電処理をした後、低密度ポリエチレン(密度0.920g/m ³ MI=5g/10min)からなる15μmの層を2層コートハンガータイプの2層同時共押出し用ダイを用いて溶融押出し、直後に平均荒さおよび冷却温度を適宜調整した微細なマット面を有する冷却ロールを用いて型付けして光沢樹脂層を設けた。	40	
【0116】		
支持体2の作製		
前記支持体の原紙表面にポリエチレン層を設ける代わりに以下の工程により厚さ30μmのポリエチレンフィルムを均一に貼り付けた。すなわち原紙の表面にコロナ放電処理をした後、多官能ポリオール(タケラックA-969V 武田薬品工業製)、イソシアネート(タケネートA-5、武田薬品工業製)、および酢酸エチルを3対1対6の比率(質量比)で混合した接着剤を3g/m ² で塗布した後厚さ30μmの市販のポリエステルフィルムを貼り付けた。	50	

【0117】

支持体3の作製

前記支持体の原紙表面にポリエチレン層を設ける工程で用いる接着剤としてアクリル共重合体（総研化学株式会社製 SKダイン1310）、エポキシ樹脂、および酢酸エチルの混合物を3g/m²で塗布した後厚さ30μmの市販のポリエスチルフィルムを貼り付けた。

以上のようにして支持体1～3を得た。

【0118】

【表1】

10

表1 実施例で用いた支持体

支持体No.	接着剤
支持体1	なし
支持体2	あり
支持体3	あり

【0119】

20

(乳化物の作成)

乳化分散物Aを以下の手順で調製した。後掲の化合物A-6を高沸点溶媒（ソルブ1）42g及び酢酸エチル20mlに溶解し、この液を1g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250g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380gの乳化物Aの調製を行った。

化合物A-6の添加量は乳化物A中に30mmolとなるようにした。

【0120】

(受像シートの作成)

上記のように作成した支持体上に下層から順に下塗層1、下地層(下塗層2)、断熱層、受像層の構成の多層構成塗布物を作成した。塗工液の組成と塗布量を以下に示す。

30

【0121】

下塗層1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) 11ml/m²

【0122】

下地層(下塗層2)塗工液

(組成)

- ・スチレンブタジエンラテックス 60質量部

(日本エイアンドエル社製 SR103)

- ・PVA 6%水溶液 40質量部

- ・NaOHでpHを8に調節

(塗布量) 11ml/m²

【0123】

断熱層塗工液

(組成)

- ・中空ポリマーラテックス 60質量部

40

50

(日本ゼオン製 M H 5 0 5 5)

- ・10%ゼラチン水溶液 20質量部
- ・先に調製した乳化物A 20質量部
- ・NaOHでpHを8に調節
- (塗布量) 59ml/m²

【0124】

受容層塗工液

(組成)

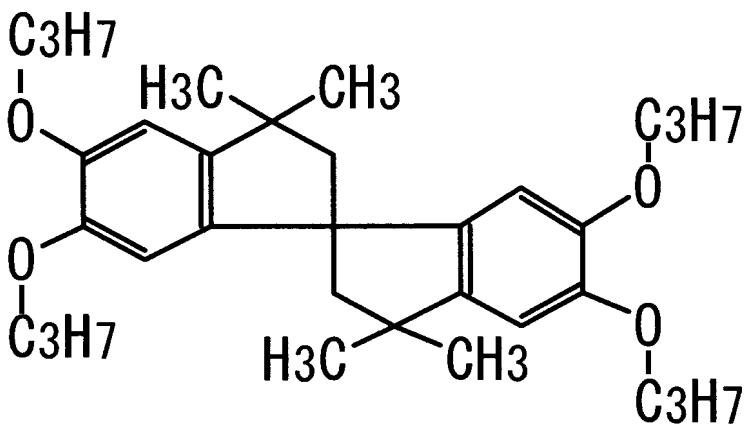
- ・塩化ビニルアクリル共重合体ラテックス 70質量部 10
(商品名ビニプラン900、日信化学工業(株)製)
- ・10%ゼラチン水溶液 10質量部
- ・先に調製した乳化物A 10質量部
- ・マイクロクリスタリンワックス 5質量部
(日本製蠟(株)製 EMUSTAR-42X)
- ・水 5質量部
- ・NaOHでpHを8に調節
- (塗布量) 18ml/m²

【0125】

【化1】

A-6

20

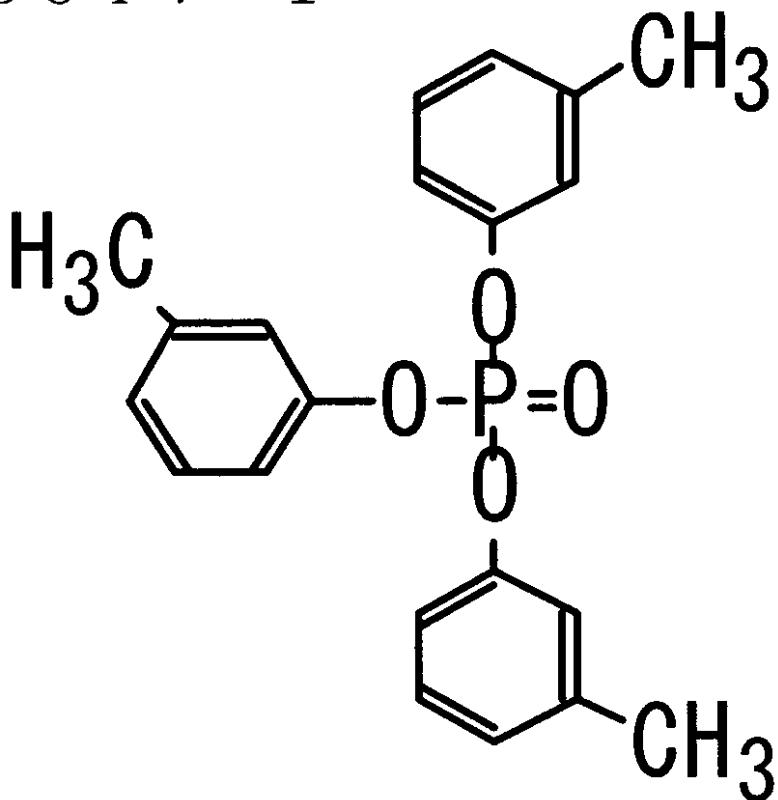


30

【0126】

【化2】

S o l v - 1



【0127】

試料101～106の作製

試料101～103は、支持体上に下から順に下塗層1、下地層(下塗層2)、受容層の3層構成で、下塗層1および下地層(下塗層2)の塗布量が $11\text{m}1/\text{m}^2$ 、受容層の塗布量が $18\text{m}1/\text{m}^2$ となるように調節して重層塗布を行って作成した。試料104～
106は下地層(下塗層2)と受容層の間に断熱層を設けた構成とし、断熱層の塗布量を
45m1/m²となるように調節して重層塗布を行って作成した。

(画像形成)

参考例のインクシートおよび前記試料101～106の受像シートを、日本電産コバル(株)社製昇華型プリンターDPB1500(商品名)に装填可能なように加工し、高速プリントモードで最低濃度から最高濃度までの全域のグレーの階調を得られる設定で画像を出力した。この場合Lサイズプリント1枚を出力するのに13秒を要した。

【0128】

(Dmax評価)

上記の条件で得られた黒画像のVisual濃度をPhotographic Densitymeter(X-Rite incorporated社製)で測定した。最大濃度Dmaxとして評価した。

【0129】

(機器汚染性)

上記DPB1500機でグレー階調を出力する処理を10000回繰り返した後、黒ベタ出を行い、画像欠陥の数を数えた。多数枚処理することで機内のピンチローラーやプラテンローラーがよごれ画像欠陥が増加した。Lサイズ1枚あたりの画像欠陥の数を数えた。

10

20

30

40

50

得られた結果を下記表2に示す。

【0130】

【表2】

表2 実施例で用いた支持体と実施例の結果

試料No.	支持体No.	接着剤	中空ポリマー含む 断熱層	Dmax	機器汚染性(画像 欠陥数)	備考
101	支持体1	なし	なし	1.75	10個	比較例
102	支持体2	あり	なし	1.65	14個	比較例
103	支持体3	あり	なし	1.62	14個	比較例
104	支持体1	なし	あり	2.10	11個	本発明
105	支持体2	あり	あり	2.05	25個	比較例
106	支持体3	あり	あり	2.06	26個	比較例

【0131】

表2に示した結果から明らかなように、本発明の試料No.104はDmaxの濃度が高いと同時に機器汚染性が低くいことがわかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-335115(JP,A)
特開平07-101170(JP,A)
特開平09-005930(JP,A)
特開昭61-132949(JP,A)
国際公開第98/000257(WO,A1)
特開昭63-087286(JP,A)
特開2003-237248(JP,A)
特開2006-088691(JP,A)
特開2000-238440(JP,A)
特開平04-332690(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 M 5 / 382 - 5 / 42
B 41 M 5 / 50
B 41 M 5 / 52