



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B41M 5/40, C08J 5/18	A1	(11) 国際公開番号 WO00/05079 (43) 国際公開日 2000年2月3日 (03.02.00)									
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03965 (22) 国際出願日 1999年7月23日 (23.07.99) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平10/210088</td> <td>1998年7月24日 (24.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/210089</td> <td>1998年7月24日 (24.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/210090</td> <td>1998年7月24日 (24.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP] 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP) 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP] 〒162-0062 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 Tokyo, (JP)		特願平10/210088	1998年7月24日 (24.07.98)	JP	特願平10/210089	1998年7月24日 (24.07.98)	JP	特願平10/210090	1998年7月24日 (24.07.98)	JP	(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 渡辺真哉 (WATANABE, Shinya) [JP/JP] 矢野真司 (YANO, Shinji) [JP/JP] 鈴木賢司 (SUZUKI, Kenji) [JP/JP] 〒229-1105 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社 相模原研究センター内 Kanagawa, (JP) 原田信行 (HARADA, Nobuyuki) [JP/JP] 〒162-0062 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka) 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
特願平10/210088	1998年7月24日 (24.07.98)	JP									
特願平10/210089	1998年7月24日 (24.07.98)	JP									
特願平10/210090	1998年7月24日 (24.07.98)	JP									
(54) Title: THERMAL TRANSFER RIBBON AND BASE FILM THEREOF (54) 発明の名称 感熱転写リボンおよびそのベースフィルム (57) Abstract A base film for thermal transfer ribbons which comprises a biaxially oriented polyester film which comprises polyethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate as the main component and gives, under a machine-direction load, a temperature-dimension curve in which the dimensional change up to 200 °C is 1.0 % or smaller based on the original film length and that up to 230 °C is 3.0 % or smaller based on the original film length. This film can have on one side a coating layer of at least one water-soluble or water-dispersible resin selected from the group consisting of a urethane resin, a polyester resin, an acrylic resin, and a polyester resin modified with a vinyl resin. The base film has excellent adhesion to layers of a sublimable ink. It gives a thermal transfer ribbon having such excellent printing performance that no blurring occurs even in high-speed printing and the ribbon does not rumple upon friction with the head.											

(57)要約

ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを主たる構成成分とする二軸配向ポリエステルフィルムからなり、フィルムの縦方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が1.0%以内でありそして230℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が3.0%以内である感熱転写リボン用ベースフィルム。このフィルムは、片面上にウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂およびビニル樹脂変性ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性または水分散性樹脂の塗布層を有することができる。このベースフィルムは昇華型インク層との接着性が優れ、かつ高速で印字してもインクのかすれのない、またヘッドとのこすれによりリボンにしわの生じない印字性能に優れた感熱転写リボンを与える。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

感熱転写リボンおよびそのベースフィルム

5 技術分野

本発明は、感熱転写リボンおよびそのベースフィルムに関する。さらに詳しくは、感熱転写プリンター用転写材に用いられる、高速で印字してもインクのかすれのない、またヘッドとのこすれによりリボンにしわの生じない印字性能に優れた感熱転写リボンおよびそのベースフィルムに関するものである。

10

従来の技術

感熱転写プリンターに用いられる感熱転写リボンのベースフィルムとしては、表面粗さを規定したもの（特開昭62-299389号公報）が知られている。

- 感熱転写記録材料の中でも昇華転写記録方式は高画質のフルカラー画像を簡便に出力できる記録方式として非常に伸びている。昇華型感熱転写は熱昇華性染料がバインダー中にあり、熱によって染料のみが昇華し、被転写紙の受像層に吸収され階調性の画像を形成させる方式である。近年印字速度の高速化が求められるようになるにつれて、印字時のサーマルヘッドの温度が高くなった結果、感熱転写プリンターリボンの受ける熱量が多くなった。このため、リボンの基材に使用されているフィルムの変形が大きくなり、印字の際に印字が不鮮明になったり、リボンにしわが発生して、極端な場合には全く印字不能になる等のトラブルを生じ、この改善が求められるようになってきた。

- さらに、昇華型感熱転写では熱昇華性染料がバインダー中にあり、熱によって染料のみが昇華し、被転写紙の受像層に吸収され階調性の画像を形成させる。染料のみを昇華させるためバインダーと基材フィルムとの高い密着性が必要であり、さらには環境変化や経時による密着性の低下がないことが必要である。密着性不足の場合はバインダー層が被転写紙に移行し著しく階調性を損ない、過転写という現象が発生する。一般にポリエステルフィルムは高度に結晶配向しているため、

接着性に乏しく直接インク層を塗布しても全く密着しない。このためインク層との接着性を上げるためにフィルム表面に物理的、化学的処理をするがそれでも十分な接着性を得られない。

また、印画後にリボンと受像シートを剥離する際にベース表面のデラミネーションにより、インキ層が受像シート側にとられてしまい、異常転写をおこすことがあり、改善が望まれていた。

発明の開示

本発明の目的は、印字性能に優れた、例えば高速印字で印刷かすれがなくまたヘッドとの摩擦でしわを生じない感熱転写リボン用のベースフィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、熱時のフィルムの変形が小さく、感熱転写インク層との密着性にも優れ、階調性に優れた転写画像を与え得る感熱転写リボン用のベースフィルムを提供することにある。

15 本発明のさらに他の目的は、本発明の上記ベースフィルムをベースフィルムとしそして上記のごとき優れた特性を備えた感熱転写リボンを提供することにある。

本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第1に、ポリエチレンー2,6-ナフタレンジカルボキシレートの主たる構成成分とする二軸配向ポリエステルフィルムからなり、フィルムの縦方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が1.0%以内でありそして230℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が3.0%以内であることを特徴とする感熱転写リボン用ベースフィルムによって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の上記ベースフィルムおよびその上の昇華型感熱転写インキ層からなる感熱転写リボンによって達成される。

発明の好適な実施態様

以下、本発明についてさらに詳述する。

ポリエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレート

本発明の感熱転写用リボンにはポリエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの主たる構成成分としてなるものである。このポリエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートとしてはエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを全繰り返し単位とするホモポリマー、あるいは全繰り返し単位の少なくとも80モル%がエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートであるコポリマーが好ましく用いられる。エチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートが全繰り返し単位の80モル%以上であるとポリエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの本来の特性を極端に失うことなく、高温での寸法変化が少ないフィルムを得ることができる。

好適な共重合成分としては、分子内に2個のエステル形成官能基を有する化合物、例えばシュウ酸、アジピン酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、コハク酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、テレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸のごときジカルボン酸およびこれらの低級アルキルエステル；p-オキシエトキシ安息香酸等のごときオキシカルボン酸およびその低級アルキルエステル；プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、トリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドグリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ネオペンチルグリコールのごときグリコール等を挙げることができる。

また、ポリエチレンー2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコール等の1官能性の化合物によって、末端の

水酸基および／またはカルボキシ基の一部または全部を封鎖したものであってもよく、あるいは例えば極少量のグリセリン、ペンタエリスリトールのごとき3官能以上の多官能のエステル形成性化合物で実質的に線状のポリマーが得られる範囲内で変成されたものであってもよい。

5 添加剤

本発明のポリエチレンー2,6-ナフタレンジカルボキシレートのベースフィルムには添加剤、例えば安定剤、染料、滑剤、紫外線吸収剤および難燃剤などを所望により含有させることができる。

- 10 フィルムに好ましい滑り性を付与するためには不活性微粒子を少割合で含有させることが好ましい。かかる不活性微粒子としては、例えば球状シリカ、多孔質シリカ、炭酸カルシウム、シリカアルミナ、アルミナ、二酸化チタン、カオリンクレー、硫酸バリウム、ゼオライトのごとき無機粒子、あるいはシリコン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子のごとき有機粒子を挙げることができる。無機粒子は粒径が均一であることなどの理由で天然品よりも、合成品であることが好ましく、
- 15 あらゆる結晶形態、硬度、比重、色の無機粒子を使用することができる。

上記の不活性微粒子の平均粒径は0.05～5.0 μm の範囲であることが好ましく、0.1～3.0 μm であることがさらに好ましい。

また、不活性微粒子の含有量は0.001～1.0重量%であることが好ましく、0.03～0.5重量%であることがさらに好ましい。

- 20 フィルムに添加する不活性微粒子は上記に例示した中から選ばれる単一成分でよく、また二成分あるいは三成分以上を含む多成分であってもよい。

不活性微粒子の添加時期は、ポリエチレンー2,6-ナフタレンジカルボキシレートを製膜するまでの段階であれば特に制限はなく、例えば重合段階で添加してもよく、また製膜の際に添加してもよい。

- 25 このように滑剤を添加することにより、表面の平均粗さが0.01～0.2 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得ることができる。フィルムの平均表面粗さが0.01 μm より小さいと、十分な滑り性が得られず、巻き取ることが困難になる。また、平均表面粗さが0.2 μm より大きいと、感熱転写プリンターで高

速印字する際、熱伝導が悪化し、印字が不鮮明となる。添加する無機または有機滑剤の粒径が $0.05\mu\text{m}$ より小さいと、十分大きな表面粗さを得ることができず、 $5\mu\text{m}$ より大きいと、延伸工程でフィルム破れが発生しやすくなる。

厚み

- 5 本発明の感熱転写リボン用ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートベースフィルムの厚さは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。厚さが $10\mu\text{m}$ を超えると、熱伝導に時間がかかり、高速印字には必ずしも好適ではない。逆に、厚さが $0.5\mu\text{m}$ 未満であると、強力が低く加工適性に劣るようになり、またリボンとして必要な強度に劣りがちであり好ましくない。

10 ヤング率

- 本発明の感熱転写リボン用ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートベースフィルムは、縦方向のヤング率(YMD)と横方向のヤング率(YTD)の和が好ましくは $1,200\text{kg/mm}^2$ 以上であり、さらに好ましくは $1,230\text{kg/mm}^2$ 以上である。この和が $1,200\text{kg/mm}^2$ 未満であると、
- 15 リボンの走行時にリボンが伸びて印字が不鮮明になりやすかったり、しわが発生しやすくなる。ヤング率の和の上限は特に定めないが、好ましくは $1,600\text{kg/mm}^2$ 、より好ましくは $1,500\text{kg/mm}^2$ である。ヤング率の和がこれより高いと分子鎖の面配向が大きくなりすぎて引裂き強度が小さくなり、フィルムが破断しやすくなる。また、フィルム表面のデラミネーションの原因となり好ましくない。
- 20

また、YMDは、好ましくは 620kg/mm^2 以上であり、より好ましくは 650kg/mm^2 以上である。これより小さいとベースフィルムが配向の低いものとなってしまい荷重下の熱寸法安定性に劣り、リボンとして用いた時にかかる張力にベースフィルムが耐え難くなりしわや破断が発生しやすくなる。

- 25 YMD-YTDの値は、好ましくは 30kg/cm^2 以上であり、より好ましくは 50kg/mm^2 以上である。張力は主にフィルムの縦方向にかかるため縦方向を横方向よりも高配向にすることが好ましい。

本発明において、フィルムの縦方向および横方向の荷重下での温度寸法変化曲

線（以下「TMA曲線」ともいう）とは、フィルムの縦方向、または横方向の両端を把持し、ある値の一定荷重を加えながら、一定の昇温速度でフィルムを加熱し、その温度を横軸に、フィルムの原長に対する寸法変化率を縦軸にとり描かせた曲線である。

5 荷重下での温度寸法変化

本発明に用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルムの縦方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が1.0%以内、好ましくは0.6%以内であり、230℃までのフィルムの原長に対する荷重下での寸法変化が3.0%以内、好ましくは1%以内であるものである。

10

230℃までの寸法変化が3%より大きいとフィルムの寸法安定性が悪くなることにより画像の歪みを生じる。さらに寸法変化が縮み方向に3%より大きくなると印刷時ヘッドの熱によるフィルムの収縮が大きくなり、印字ヘッドとの摩擦が大きくなり、フィルムが破れてしまう。また伸び方向に3%よりも大きいと、

15

印刷時ヘッドの熱によりフィルムにしわが発生するので高速印字ができなくなる。また、200℃までの寸法変化が1.0%以下である。これより大きいと低エネルギー印字時のフィルムの寸法安定性が悪くなることにより画像の歪みが生じ、さらには印字ができなくなる。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、さらに、横方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、同様に、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が好ましくは1.0%以内、さらに好ましくは0.6%以下でありそして230℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が好ましくは3.0%以内、より好ましくは1%以内であるのが望ましい。

密度

25 本発明に用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、好ましくはそのフィルムの密度が1.3530 g/cm³以上、1.3599 g/cm³以下であり、より好ましくは1.3560 g/cm³以上、1.3598 g/cm³以下である。この範囲より密度が小さいと結晶化度が小さく熱寸法安定性に劣るフィルムになりや

すい。また、この値より密度が大きいと結晶化度が大きすぎて厚み斑の原因となり平面性が悪くなり好ましくない。

屈折率

本発明に用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、面垂直方向の屈折率（ n_z ）が好ましくは1.500以上、より好ましくは1.503以上、さらに好ましくは1.505以上である。上限は特に定めないが、1.520以下が好ましい。面垂直方向の屈折率が1.500より小さいとベースフィルム表面のデラミネーションが起こりやすくなる。1.520より大きくなると厚み斑が大きくなり平面性が悪くなり好ましくない。

10 面配向係数

本発明に用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、X線回折の対称反射法で測定して得られる面配向係数が好ましくは0.010～0.040、より好ましくは0.015～0.035である。面配向係数がこの範囲より大きいと十分に配向したフィルムとなり難く、荷重下の熱寸法安定性に劣り、リボンとして用いた時にかかる張力にベースフィルムが耐えられなくなりしわや破断が発生しやすくなる。この範囲より小さいと配向は十分であるが、フィルム表面のデラミネーションを起こしやすくなり好ましくない。

易接着層

本発明の感熱転写リボン用ベースフィルムはインキ層を塗布する側のフィルム表面上に、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、およびビニル樹脂変性ポリエステルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性ないし水分散性樹脂からなる塗布層を有していることが好ましい。この塗布層は、昇華性染料と樹脂バインダーとからなるインキ層と、ポリエステルベースフィルム基質との接着性を高めるために好ましい。塗布層はこの他、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、オキサゾリン樹脂、ビニル樹脂あるいはポリエーテル樹脂からなることもできる。

ウレタン樹脂としては、それを構成する成分として以下のようなポリオール、ポリイソシアネート、鎖延長剤、架橋剤などを例示できる。ポリオールの例としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ

オキシテトラメチレングリコールのようなポリエーテル類；ポリエチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリカプロラク톤のようなポリエステル類；アクリル系ポリオール、ひまし油などが挙げられる。ポリイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、
5 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。鎖延長剤あるいは架橋剤の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、
10 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、水などが挙げられる。

ウレタン樹脂は上記のごとき成分からそれ自体公知の方法により製造することができる。

ポリエステル樹脂としては、それを構成する成分として以下のような多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物を例示できる。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、
15 ドデカンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸、トリメシン酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩およびそれらのエステル形成誘導体などを用いることができる。多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、
20 1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールA-エチレングリコール付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリ

- プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロピオン酸カリウムなどを用いることができる。これらの化合物のなかから、それぞれ適宜
- 5 1つ以上選択して、常法の重縮合反応によりポリエステル系樹脂を合成することができる。なお、上記のほか、特開平1-165633号公報に記載されている、いわゆるアクリルグラフトポリエステルや、ポリエステルポリオールをイソシアネートで鎖延長したポリエステルポリウレタンなどのポリエステル成分を有する複合高分子もここでいうポリエステル系樹脂に含まれると理解されるべきである。
- 10 アクリル樹脂としては、例えば以下に例示するアクリル系モノマーの重合体が挙げられる。このアクリル系モノマーとしては、例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、
- 15 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド、*N,N*-ジアルキルメタクリレート（アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等）、*N*-アルコキシアクリルアミド、*N*-アルコキシメタクリルアミド、*N,N*-ジアルコキシアクリルアミド、*N,N*-ジアルコキシメタクリルアミド（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等）、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-フェニルメタクリルアミド等のアミド
- 25 基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらのモノマーは1

種あるいは2種以上を用いて、それ自体公知の方法により（共）重合することができる。

ビニル樹脂変性ポリエステル樹脂のポリエステルを構成する成分としては以下のような多塩基酸またはそのエステル形成誘導体とポリオールまたはそのエステル形成誘導体を例示できる。多塩基酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびダイマー酸等が挙げられる。これら酸成分を2種以上用いて共重合ポリエステル樹脂を合成することができる。また、若干量ながら不飽和多塩基酸成分のマレイン酸、イタコン酸等およびp-ヒドロキシ安息香酸等のごときヒドロキシカルボン酸を用いることができる。また、ポリオール成分としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、ジメチロールプロパン、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール等が挙げられる。これらは2種以上を用いることができる。

また、上記ポリエステルの変性に用いられるビニル樹脂としては、例えば以下に例示するビニル系モノマーの重合体が挙げられる。このビニル系モノマーとしては、例えば、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等）等のカルボキシ基またはその塩を含有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物のモノマー；ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエン等が挙げられる。これらモノマーは1種あるいは2種以上を用いて共重合することができる。

る。

ビニル樹脂変性ポリエステル樹脂は水溶性または水分散性ポリエステル樹脂中においてビニル系モノマーを重合することによって製造できる。

- 上記のごとき、水溶性ないし水分散性樹脂からなる塗布層を形成するための塗布液は上記のごとき水溶性ないし水分散性樹脂や他の添加物に影響を与えない限り、若干の有機溶剤を含んでいてもよい。この塗布液にアニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤、非イオン型界面活性剤等の界面活性剤を必要に応じ添加して用いることができる。かかる界面活性剤としては水性塗布液の表面張力を 40 dyne/cm 以下に低下できそしてポリエステルフィルムへの濡れを促進するものが好ましく、例えばポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸金属石鹸、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、第4級アンモニウムクロライド塩、アルキルアミン塩酸、ベタイン型界面活性剤等を挙げることができる。
- 塗布層は、固着性（ブロッキング性）、耐水性、耐溶剤性、機械的強度の改良のために架橋剤としてイソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、アジリジン化合物、メラミン系化合物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコ-アルミネート系カップリング剤などを含有してもよい。また、中間接着層の樹脂成分に架橋反応点があれば、過酸化物、アミン類などの反応開始剤や、感光性樹脂などに増感剤を含有してもよい。また、固着性や滑り性改良のために、塗布層中に無機系微粒子としてシリカ、シリカゾル、アルミナ、アルミナゾル、ジルコニウムゾル、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、カーボンブラック、硫化モリブデン、酸化アンチモンゾルなどを、有機系微粒子として、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などを含有してもよい。さらに必要に応じて、分散剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機系潤滑剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料、有機フィラー、無機フ

イラーなどを含有してもよい。

この塗布液はポリエステルフィルム製造工程中で結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムの片面または両面に塗布され、その後乾燥され、フィルムの延伸、熱固定を経て形成されるのが好ましい。ポリエステルフィルム製造工程と切り離して塗工してもよい。塗工の際、塵、埃等を巻き込みやすく、その部分が印刷時の欠点となりやすいので、クリーンな雰囲気望ましく、さらには好適なフィルムを比較的安価で製造できるので、これらの点から塗工は製造工程中に実施するのが好ましい。その際塗布液の固形分濃度は通常0.1～30重量%であり、さらに好ましくは1～10重量%である。塗布量は走行中のフィルム1m²当り0.5～50gが好ましい。

塗工方法としては公知の方法が適用できる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフ法、含浸法、カーテンコート法等を単独または組み合わせて適用することができる。

フィルムの製造方法

本発明に用いるポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートフィルムは通常の方法により得た未延伸フィルムを二軸延伸し熱固定することで製造することができる。また熱固定後に弛緩処理を行うことによってさらに有利に製造することができる。フィルムの基質ポリマーのガラス転移温度を T_g (°C) とすると、例えば、未延伸フィルムを $T_g \sim (T_g + 60)$ °Cの温度で縦方向、横方向に倍率2.0～6.0倍で二軸延伸し、 $(T_g + 50)$ °C～ $(T_g + 140)$ °Cで1～100秒間熱固定する。延伸は一般に用いられる方法、例えばIRヒーターによる方法やロールによる方法やテンターを用いる方法で行うことができる。縦方向、横方向を同時に延伸してもよく、また縦方向、横方向に逐次延伸してもよい。

さらに弛緩処理を行う場合は、熱固定後ロールに巻き取るまでの間で弛緩処理を行うが、弛緩処理方法としては熱固定ゾーンの途中でテンター幅を縮めフィルム幅方向に0～3%の弛緩処理を行う方法、フィルムの両端部を切り離しフィルムの T_g 以上融解温度以下の温度条件下においてフィルムの供給速度に対して引

- き取り速度を減速させる方法、2つの速度の異なる搬送ロールの間においてIRヒーターで加熱する方法、加熱搬送ロール上にフィルムを搬送させ加熱搬送ロール後の搬送ロールの速度を減速させる方法、熱固定後熱風を吹き出すノズルの上にフィルムを搬送させながら、供給の速度よりも引き取りの速度を減速する方法、
- 5 あるいは製膜機で巻き取った後、加熱搬送ロール上にフィルムを搬送させ搬送ロールの速度を減速する方法、あるいは加熱オープン内やIRヒーターによる加熱ゾーンを搬送させながら加熱ゾーン後のロール速度を加熱ゾーン前のロール速度より減速する方法がある。いずれの方法を用いてもよく、供給側の速度に対して引き取り側の速度の減速率を0.1～3%にして弛緩処理を行う。また、熱寸法
- 10 変化を本発明の範囲にするために、弛緩処理のほか、熱固定ゾーンの途中でテンターの幅を広げフィルム幅方向に緊張処理を0～3%施してもよい。このような処理は熱寸法変化が本発明の範囲内に収まるような方法であればこれらに限定されるものではない。

感熱転写インク層

- 15 本発明において、感熱転写インク層は、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。すなわち、バインダー成分、着色成分などを主成分とし、必要に応じて柔軟剤、可塑剤、分散剤などを適量添加して構成される。上記主成分の具体例としては、バインダー成分として、カルナウバワックス、パラフィンワックスなど公知のワックス類やセルロース類、ポリビニルアルコール類、
- 20 ポリビニルアルコール部分アセタール化物、ポリアミド類、低融点の各種高分子物質等が用いられ、着色剤としては、カーボンブラック主体とし、その他各種の染料、あるいは有機、無機の顔料が用いられる。また、感熱転写インキ層は、昇華性の染料を含んでいてもよい。昇華性染料としては各種分散染料、塩基性染料などを用いることができる。
- 25 感熱転写インキ層を基材層の易接着層面に設ける方法としては、公知の方法、例えばホットメルト塗工、溶剤を添加した状態でグラビア、リバース、スリットダイ方式などの溶液塗工方法などを用いることができる。

融着防止層

サーマルヘッド部のスティッキングを防ぐために、感熱転写インキ層の設けていない側に、シリコーン樹脂、橋架け可能な官能基を持つアクリレート、メタクリレートあるいはそのポリエステル共重合体をイソシアネート、エポキシ、メラミンなどで架橋したもの、フッ素樹脂、シリコーンオイル、鉍物オイル等の融着防止層を設けるのがよい。さらに、融着防止層を設けるのは、未延伸または縦延伸後に行うほうが望ましい。このようにすることにより、転写リボンに加工する際の熱履歴を減らすことができ、該二軸配向ポリエステルフィルムの温度寸法変化特性を本発明の範囲に保つことが容易になる。

本発明で規定する特性値の測定方法と評価方法を以下に述べる。

10 (1) 温度寸法変化曲線

セイコーインスツルメンツ（株）製のTMA/SS120Cを用いて測定する。ただし、試料を長さ15mm、幅4mmとし、石英製ホルダーを用いて、測定温度範囲は30～280℃、昇温速度は5℃/分、荷重は5gとする。

(2) ヤング率

15 フィルムを試料幅10mm、長さ15cmに切り、チャック間100mmにして引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分でインストロンタイプの万能引張試験装置にて引張る。得られた荷重－伸び曲線の立上部の接線よりヤング率を計算する。

(3) 密度

20 硝酸カルシウム水溶液を用いた密度勾配管中、25℃で浮沈法により測定した値である。

(4) 接着性

25 作製した感熱転写リボンのインキ層面に、住友スリーエム（株）製のメンディングテープ810を貼り付け急速剥離を行い、インク層の剥離の程度によって接着性を以下のように評価する。

5 ; インク層剥離が全くない、

4 ; インク層剥離面積が10%未満、

3 ; インク層剥離面積が10%～30%未満、

2 ; インク層剥離面積が30%~80%未満、

1 ; インク層剥離面積が80%以上

(5) 印画性

- 受像シートVY・200 ((株) 日立製作所製 標準ペーパー 商品名) に、
- 5 プリンター日立VY・200 ((株) 日立製作所製 商品名) で光学濃度最大になるように印画した。作製した感熱転写リボンについて、次の基準により、印画性およびリボンに生じるしわを評価した。

○ : 鮮明に印画

△ : 印画濃度が均一とならない。

- 10 × : リボンにしわが入り印画が乱れる。

(6) 屈折率

アッペ屈折計を用いナトリウムD線 (589 nm) を光源として屈折率を測定し下記式により求める。n Zはフィルム面垂直方向の屈折率を表す。

(7) 面配向係数

- 15 理学電機社製RU200を用い、出力40 kV、50 mAでCuK α 1をニッケルフィルターでろ過したものを用い、対称反射法により測定を行った。X線回折の対称反射法で測定した時 $2\theta = 21.0 \sim 24.5^\circ$ に現れるピーク (a) と $2\theta = 24.5 \sim 28^\circ$ に現れるピーク (b) のベースラインからの強度比 $I(a) / I(b)$ を面配向係数とした。

- 20 (8) ベースフィルム表面のデラミネーション評価

受像シートVY・200 ((株) 日立製作所製 標準ペーパー 商品名) に、プリンター日立VY・200 ((株) 日立製作所製 商品名) で光学濃度最大になるように印画した。作製した感熱転写リボンについて、次の基準により、表面のデラミネーションを評価した。

- 25 ○ : 受像シートにインキ層そのものが転写しなかった
× : 受像シートにインキ層そのものが転写した

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

25℃のo-クロロフェノール溶液で測定した固有粘度が0.61で、粒径が
5 1.2 μmの球状シリカ粒子を0.4重量%で含有したポリエチレン-2,6-ナ
フタレンジカルボキシレートを、押出機とTダイでフィルム状に熔融押出し、水
冷ドラムに密着させて冷却固化し、未延伸シートを得た。この未延伸フィルムを、
縦方向（機械軸方向）に144℃で4.1倍に延伸した。

この縦延伸後のフィルムのインキ層を塗布しない側に、融着防止層として下記
10 組成1の塗剤を乾燥後の塗膜厚みが0.5 μmになるようにグラビアコーターで
塗工し、インキ層を塗布する側に易接着層として下記組成2の塗剤を乾燥後の塗
膜厚みが0.1 μmになるようにグラビアコーターで塗工した。その後、横方向
（幅方向）に140℃で3.7倍逐次二軸延伸して240℃で熱固定し幅方向に
弛緩処理を行わず、厚みが5.1 μm（塗布層なしの厚みで4.5 μm）の二軸配
15 向フィルムを得た。

（塗剤の組成1）

アクリル酸エステル	14.0重量%
アミノ変性シリコーン	5.9重量%
イソシアネート	0.1重量%
20 水	<u>80.0重量%</u>
	100.0重量%

（塗剤の組成2）

アクリル変性ポリエステル	2.78重量%
エポキシ樹脂	0.02重量%
25 非イオン型界面活性剤	0.20重量%
水	<u>97.00重量%</u>
	100.00重量%

得られた感熱転写リボン用ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートベースフィルムについて、縦、横方向のヤング率、および縦、横方向の荷重下の温度寸法変化曲線を測定し、200℃における寸法変化率、および230℃における寸法変化率を求めた。

- 5 次に、下記組成の感熱転写インクを、塗膜厚みが1.0 μm になるようにグラビアコーターで融着防止層とは反対面に塗工し、感熱転写リボンを作製した。

(感熱転写インクの組成)

	マゼンタ染料 (MS Red G)	3.5 重量%
	ポリビニルアセトアセタール樹脂	3.5 重量%
10	メチルエチルケトン	46.5 重量%
	トルエン	<u>46.5 重量%</u>
		100.0 重量%

作製した感熱転写用リボンについて印字性を評価した。評価結果を表1に示す。

15 実施例 2

実施例1において縦を3.7倍、横を3.9倍に延伸する以外はすべて同様に行った。

次に、実施例1と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表1に示す。

20 実施例 3

実施例1において縦を4.8倍、横を3.9倍に延伸し熱固定を245℃でする以外はすべて同様に行った。次に、実施例1と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表1に示す。

実施例 4

- 25 実施例1において縦を5.0倍、横を4.0倍に延伸し熱固定を240℃で行いフィルム厚を3.1 μm (塗布層なしの厚みで2.5 μm)とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例1と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表1に示す。

比較例 1

実施例 1 において熱固定を 210℃とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例 1 と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表 1 に示す。

5 比較例 2

実施例 1 において縦を 3.0 倍、横を 3.1 倍に延伸する以外はすべて同様に行った。次に、実施例 1 と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 3

- 10 実施例 1 において縦を 3.6 倍、横を 3.9 倍に延伸し熱固定を 240℃で行いフィルム厚を 3.1 μm (塗布層なしの厚みで 2.5 μm) とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例 1 と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 4

- 15 25℃の α -クロロフェノール溶液で測定した固有粘度が 0.61 で、粒径が 1.2 μm の球状シリカ粒子を 0.4 重量% で含有したポリエチレンテレフタレートを用い、縦方向に多段縦延伸装置、すなわち第 1 段階が 125℃で 2.2 倍、第 2 段階が 125℃で 1.1 倍、第 3 段階が 115℃で 2.3 倍、合計 5.6 倍の 3 段階縦延伸を行い、テンターオープンで 110℃、3.8 倍の横延伸を行った。
- 20 次に、225℃で固定長で緊張熱処理を行った後、210℃で横方向に 6% 収縮させながら再熱処理を行ったほかは、実施例 1 と同じ方法で感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 1 ~ 4 のフィルムはすべて縦方向の荷重下での熱寸法安定性が悪いため、印画性の良好なリボンが得られなかった。

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
			PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
製膜条件	主成分									
	縦延伸倍率	倍	4.1	3.7	4.8	5	4.1	3	3.6	5.6
	横延伸倍率	倍	3.7	3.9	3.9	4	3.7	3.1	3.9	3.8
	熱固定温度	℃	240	240	245	240	210	240	240	225
物性	弛緩処理	%	0	0	0	0	0	0	0	6
	ベースフィルム厚み	μm	5.1	5.1	5.1	3.1	5.1	5.1	3.1	5.1
	ヤング率	MD	680	670	660	690	660	580	610	560
		TD	580	610	600	600	580	580	610	500
	MD+TD	kg/mm ²	1260	1280	1260	1290	1240	1160	1220	1060
		密度	g/cm ³	1.3580	1.3574	1.3582	1.3520	1.3571	1.3573	1.3960
	寸法変化 200℃	MD	-0.2	0.0	0.0	-0.4	-0.9	1.0	0.9	-1.5
		TD	-0.3	0.0	0.0	-0.1	-0.7	0.9	0.8	-0.4
	寸法変化 230℃	MD	0.2	0.7	0.1	-0.2	-4.0	4.5	3.9	-3.6
		TD	-0.2	0.4	-0.1	0.7	-2.5	3.6	3.2	-0.6
印刷性			○	○	○	○	×	×	△	×

MD: フィルムの縦方向
TD: フィルムの横方向

実施例 5

25℃のo-クロロフェノール溶液で測定した固有粘度が0.61で、粒径が1.2 μmの球状シリカ粒子を0.4重量%で、含有したポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートを、押出機とTダイでシート状に熔融押し出し、水冷ドラムに密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、縦方向（機械軸方向）に144℃で4.3倍延伸した。

この縦延伸後のフィルムのインキ層を塗布しない側に、融着防止層として実施例1で用いた組成1の塗剤を乾燥後の塗膜厚みが0.5 μmになるようにグラビアコーターで塗工し、インキ層を塗布する側に易接着層として実施例1で用いた組成2の塗剤を乾燥後の塗膜厚みが0.1 μmになるようにグラビアコーターで塗工した。その後、横方向（幅方向）に140℃で3.5倍逐次二軸延伸して240℃で熱固定し幅方向に2%弛緩処理を行い、厚みが5.1 μm（塗布層なしの厚みで4.5 μm）の二軸配向フィルムを得た。

得られた感熱転写リボン用ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートベースフィルムについて、縦、横方向のヤング率、屈折率、面配向係数、密度、および縦、横方向の荷重下の温度寸法変化曲線を測定し、200℃における寸法変化率、および230℃における寸法変化率を求めた。

次に、実施例1で用いたと同じ組成の転写インクを、塗膜厚みが1.0 μmになるようにグラビアコーターで融着防止層とは反対面に塗工し、転写リボンを作製した。

作製した感熱転写用リボンについて印字性を評価した。評価結果を表2に示す。

実施例 6

実施例5において縦を3.9倍、横を3.9倍に延伸し、横方向に1%弛緩処理を行う以外はすべて同様に行った。

次に、実施例5と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

実施例 7

実施例5において縦を4.8倍、横を3.9倍に延伸し熱固定を243℃、横方

向に1%弛緩処理を行う以外はすべて同様に行った。次に、実施例5と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

実施例8

- 5 実施例5において縦を5.0倍、横を4.0倍に延伸し熱固定を240℃、横方向に-1%弛緩処理(1%緊張処理)で行いフィルム厚を3.1 μ m(塗布層なしの厚みで2.5 μ m)とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例5と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

10 比較例5

実施例5において熱固定を210℃とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例5と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

比較例6

- 15 実施例5において縦を3.0倍、横を3.1倍に延伸する以外はすべて同様に行った。次に、実施例5と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

比較例7

- 20 実施例5において縦を3.6倍、横を3.9倍に延伸し熱固定を240℃で行いフィルム厚を3.1 μ m(塗布層なしの厚みで2.5 μ m)とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例5と同様にして転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

比較例8

- 25 25℃のo-クロロフェノール溶融で測定した固有粘度が0.61で、粒径が1.2 μ mの球状シリカ粒子を0.4重量%含有したポリエチレンテレフタレートを用い、縦方向に多段縦延伸装置、すなわち第1段階が125℃で2.2倍、第2段階が125℃で1.1倍、第3段階が115℃で2.3倍、合計5.6倍の3段階縦延伸を行い、テンターオープンで110℃、3.8倍の横延伸を行った。

次に、225℃で固定長で緊張熱処理を行った後、210℃で横方向に6%収縮させながら再熱処理を行ったほかは、実施例5と同じ方法で感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表2に示す。

表 2

	主成分		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8		比較例 5		比較例 6		比較例 7		比較例 8	
			PEN		PEN		PEN		PEN		PEN		PEN		PEN		PEN	
製膜条件	縦延伸倍率	倍	4.3		3.9		4.8		4.9		4.1		3		3.6		5.6	
	横延伸倍率	倍	3.5		3.9		3.9		4		3.7		3.1		3.9		3.8	
	熱固定温度	℃	240		240		243		240		210		240		240		225	
	弛緩処理	%	2		1		1		-1		0		0		0		6	
物性	ベースフィルム厚み	μm	5.1		5.1		5.1		3.1		5.1		5.1		3.1		5.1	
	ヤング率	kg/mm ²	700		680		650		680		660		580		610		560	
	MD	kg/mm ²	550		640		600		600		580		580		610		500	
	TD	kg/mm ²	1250		1320		1270		1280		1240		1160		1220		1060	
	MD+TD	kg/mm ²	150		40		50		80		80		0		0		60	
	MD-TD	kg/mm ²	1.505		1.507		1.509		1.509		1.493		1.504		1.505		1.495	
	屈折率	n _Z	0.032		0.020		0.036		0.034		0.009		0.050		0.020		0.050	
	面配向係数	I _a /I _b	1.3576		1.3580		1.3593		1.3582		1.3520		1.3571		1.3573		1.3960	
	密度	g/cm ³	-0.3		0.0		0.0		-0.3		-0.9		1.0		0.9		-1.5	
	寸法変化 200℃	%	-0.2		0.0		0.0		-0.1		-0.7		0.9		0.8		-0.4	
表面デラミ 印画性	TD	%	-0.2		0.4		0.2		-0.1		-4.0		4.5		3.9		-3.6	
	MD	%	0.2		0.7		-0.1		0.8		-2.5		3.6		3.2		-0.6	
	TD	%	○		○		○		○		×		○		○		○	
	MD	%	○		○		○		○		×		×		×		×	
	TD	%	○		○		○		○		×		×		×		×	

MD: フィルムの縦方向
TD: フィルムの横方向

実施例 9

25℃のo-クロロフェノール溶液で測定した固有粘度が0.61で、粒径が1.2 μmの球状シリカ粒子を0.4重量%、含有したポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートを、押出機とTダイでシート状に熔融押出し、水冷
5 ドラムに密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、縦方向（機械軸方向）に144℃で4.1倍に延伸した。

この縦延伸後のフィルムのインキ層を塗布しない側に、融着防止層として実施例1で用いた組成1の塗剤を乾燥後の塗膜厚みが0.5 μmになるようにグラビアコーターで塗工し、インキ層を塗布する側に易接着層として下記組成2の塗剤
10 を乾燥後の塗膜厚みが0.1 μmになるようにグラビアコーターで塗工した。その後、横方向（幅方向）に140℃で3.7倍逐次二軸延伸して240℃で熱固定し幅方向に弛緩処理を行わず、厚みが5.1 μmの二軸配向フィルムを得た。

塗剤の組成2（アクリル+ポリエステル+エポキシ）

塗剤2の組成は以下のような構成とする。アクリル樹脂はメチルメタクリレート65モル%/エチルアクリレート28モル%/2-ヒドロキシエチルメタクリレート2モル%/N-メチロールアクリルアミド5モル%で構成され、固形分重量で42重量%、ポリエステル樹脂は酸成分としてテレフタル酸35モル%/イソフタル酸13モル%/5-ナトリウムスルホイソフタル酸2モル%、グリコール成分としてエチレングリコール45モル%/ジエチレングリコール5モル%で
20 構成され、固形分重量で42重量%、エポキシ系架橋剤としてN,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミンが固形分重量で6重量%、濡れ剤としてラウリルポリオキシエチレンを固形分重量で10重量%である。

得られた感熱転写リボン用ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートベースフィルムについて、縦、横方向のヤング率、および縦、横方向の荷重
25 下の温度寸法変化曲線を測定し、該曲線の傾き、200℃における寸法変化率、および230℃における寸法変化率を求めた。

次に、実施例1で用いたと同じ組成の感熱転写インクを、塗膜厚みが1.0 μmになるようにグラビアコーターで融着防止層とは反対面に塗工し、感熱転写リ

ボンを作製した。

作製した感熱転写用リボンについて印字性を評価した。評価結果を表3に示す。

実施例10

実施例9においてインキ層を塗布する側に易接着層として下記組成3の塗剤を
5 乾燥後の塗膜厚みが0.1 μm になるようにグラビアコーターで塗工する以外は
全て同様に行った。

塗剤の組成3 (アクリル+ポリエステル+メラミン)

塗剤3の組成は以下のような構成とする。アクリル樹脂はメチルメタクリレー
ト75モル%/エチルアクリレート22モル%/アクリル酸1モル%/N-メチ
10 ロールアクリルアミド2モル%で構成され、固形分重量で40重量%、ポリエス
テル樹脂は酸成分としてテレフタル酸30モル%/イソフタル酸15モル%/5
-ナトリウムスルホイソフタル酸5モル%、グリコール成分としてエチレングリ
コール30モル%/1,4-ブタンジオール20モル%で構成され、固形分重量
で40重量%、架橋剤としてメラミン系化合物であるメチロール化メラミンが固
15 形分重量で10重量%、濡れ剤としてラウリルポリオキシエチレンを固形分重量
で10重量%である。

次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作
製し評価した。評価結果を表3に示す。

実施例11

20 実施例9においてインキ層を塗布する側に易接着層として下記組成4の塗剤を
乾燥後の塗膜厚みが0.1 μm になるようにグラビアコーターで塗工する以外は
全て同様に行った。

塗剤の組成4 (ビニル樹脂変性ポリエステル+エポキシ)

塗剤4の組成は以下のような構成とする。主剤としてビニル樹脂変性ポリエス
25 テルはビニル樹脂部分がメチルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/ア
クリル酸/メタクリル酸/グリシジルメタクリレートで構成され、ポリエステル
部分が酸成分としてテレフタル酸/イソフタル酸/5-ナトリウムスルホイソフ
タル酸、グリコール成分としてエチレングリコール/ネオペンチルグリコールで

構成された樹脂を固形分重量で8.4重量%、エポキシ系架橋剤としてN, N, N', N', -テトラグリシジル-m-キシリレンジアミンが固形分重量で6重量%、濡れ剤としてラウリルポリオキシエチレンを固形分重量で1.0重量%である。

- 次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表3に示す。

実施例12

実施例9において縦を3.7倍、横を3.9倍に延伸する以外はすべて同様に行った。

- 次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表3に示す。

実施例13

実施例9において縦を4.8倍、横を3.9倍に延伸し熱固定を245℃でする以外はすべて同様に行った。次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表3に示す。

15 実施例14

実施例9において縦を5.0倍、横を4.0倍に延伸し熱固定を240℃で行いフィルム厚を3.1μmとする以外はすべて同様に行った。次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表3に示す。

20 比較例9

実施例9において熱固定を210℃でする以外はすべて同様に行った。次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表3に示す。

比較例10

- 25 実施例9において縦を3.0倍、横を3.1倍に延伸する以外はすべて同様に行った。次に、実施例9と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表3に示す。

比較例11

実施例 9 において縦を 3.6 倍、横を 3.9 倍に延伸し熱固定を 240℃で行いフィルム厚を 2.5 μm とする以外はすべて同様に行った。次に、実施例 9 と同様にして感熱転写インクを塗工して感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表 3 に示す。

5 比較例 12

- 25℃の α -クロロフェノール溶融で測定した固有粘度が 0.61 で、粒径が 1.2 μm の球状シリカ粒子を 0.4 重量%含有したポリエチレンテレフタレートを用い、縦方向に多段縦延伸装置、すなわち第 1 段階が 125℃で 2.2 倍、第 2 段階が 125℃で 1.1 倍、第 3 段階が 115℃で 2.3 倍、合計 5.6 倍の 3
- 10 段階縦延伸を行い、テンターオープンで 110℃、3.8 倍の横延伸を行った。次に、225℃で固定長で緊張熱処理を行った後、210℃で横方向に 6%収縮させながら再熱処理を行ったほかは、実施例 9 と同じ方法で感熱転写用リボンを作製し評価した。評価結果を表 3 に示す。

表 3

			実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 1	比較例 10	比較例 11	比較例 12
			PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
製膜条件	主成分											
	縦延伸倍率	倍	4.1	4.1	4.1	4.1	4.8	5	4.1	3	3.6	5.6
	横延伸倍率	倍	3.7	3.7	3.7	3.7	3.9	4	3.7	3.1	3.9	3.8
	熱固定温度	℃	240	240	240	240	245	240	210	240	240	225
物性	弛緩処理	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
	ベースフィルム厚み	μm	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	3.1	5.1	5.1	3.1	5.1
	ヤング率 MD	kg/mm ²	680	680	680	670	660	690	660	580	610	560
	TD	kg/mm ²	580	580	580	610	600	600	580	580	610	500
	MD+TD	kg/mm ²	1260	1260	1260	1280	1260	1290	1240	1160	1220	1060
	密度	g/cm ³	1.3580	1.3580	1.3580	1.3574	1.3593	1.3582	1.3520	1.3571	1.3573	1.3960
	寸法変化 200℃ MD	%	-0.2	-0.2	-0.2	0.0	0.0	-0.4	-0.9	1.0	0.9	-1.5
	TD	%	-0.3	-0.3	-0.3	0.0	0.0	-0.1	-0.7	0.9	0.8	-0.4
	寸法変化 230℃ MD	%	0.2	0.2	0.2	0.7	0.1	-0.2	-4.0	4.5	3.9	-3.6
	TD	%	-0.2	-0.2	-0.2	0.4	-0.1	0.7	-2.5	3.6	3.2	-0.6
接着性			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
印刷性			○	○	○	○	○	○	×	×	△	×

MD： フィルムの縦方向
TD： フィルムの横方向

請求の範囲

1. ポリエチレンー2,6-ナフタレンジカルボキシレートの主たる構成成分とする二軸配向ポリエステルフィルムからなり、フィルムの縦方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が1.0%以内でありそして230℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が3.0%以内であることを特徴とする感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 5 2. フィルムの縦方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が0.6%以内でありそして230℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が1%以内である請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 10 3. フィルムの横方向の荷重下での温度寸法変化曲線において、温度が200℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が1.0%以内でありそして230℃までのフィルムの原長に対する寸法変化が3.0%以内である請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 15 4. フィルムの縦方向のヤング率と横方向のヤング率の和が少なくとも1,200 kg/mm²である請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
5. 縦方向のヤング率が少なくとも620 kg/mm²でありそして縦方向のヤング率が横方向のヤング率より少なくとも30 kg/mm²大きい請求項4に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 20 6. 厚み方向の屈折率 (n_Z) が少なくとも1.500である請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
7. 面配向係数が0.010~0.040である請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 25 8. 密度が1.3530 g/cm³以上1.3599 g/cm³以下である請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
9. 厚さが0.5~10 μmである請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。

10. ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂およびビニル樹脂変性ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性ないし水分散性樹脂の塗布層を、フィルムの片面上に有する、請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 5 11. 塗布層が上記水溶性または水分散性樹脂の水溶液または水分散液を配向結晶化の完了前のフィルムの片面上に塗布した後、乾燥・延伸・熱固定を施されて形成されたものである請求項10に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
12. 昇華型感熱転写リボンのための請求項1に記載の感熱転写リボン用ベースフィルム。
- 10 13. 請求項1のベースフィルムの感熱転写リボンのためのベースフィルムとしての使用。
14. 請求項1のベースフィルムおよびその上の昇華型感熱転写インキ層からなる感熱転写リボン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B41M5/40, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B41M5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 2-39998, A (Diafoil Co., Ltd.), 8 February, 1990 (08. 02. 90), Full text (Family: none)	1-9, 12-14 10, 11
Y	JP, 62-95289, A (Teijin Ltd.), 1 May, 1987 (01. 05. 87), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP, 62-111719, A (Diafoil Co., Ltd.), 22 May, 1987 (22. 05. 87), Full text & EP, 222374, A & US, 4812360, A & DE, 3675337, G	1-7, 9-14
Y	JP, 62-251190, A (Diafoil Co., Ltd.), 31 October, 1987 (31. 10. 87), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP, 3-67695, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 March, 1991 (22. 03. 91), Full text & WO, 9010544, A & EP, 425681, A & US, 5134112, A & DE, 69028595, E	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
13 October, 1999 (13. 10. 99)

Date of mailing of the international search report
26 October, 1999 (26. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-213398, A (Unitika Ltd.), 18 September, 1991 (18. 09. 91), Full text (Family: none)	1-9, 12-14
Y	JP, 4-41297, A (Toray Industries, Inc.), 12 February, 1992 (12. 02. 92), Full text ; all drawings (Family: none)	1-9, 12-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ B 41 M 5/40, C 08 J 5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ B 41 M 5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 2-39998, A (ダイアホイル株式会社), 8. 2月. 1990 (08. 02. 90), 全文 (ファミリーなし)	1-9, 12-14 10, 11
Y	J P, 62-95289, A (帝人株式会社), 1. 5月. 1987 (01. 05. 87), 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 62-111719, A (ダイヤホイル株式会社), 22. 5月. 1987 (22. 05. 87), 全文 & E P, 222374, A&US, 4812360, A&DE, 3 675337, G	1-7, 9-14
Y	J P, 62-251190, A (ダイアホイル株式会社), 31.	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 10. 99

国際調査報告の発送日

26.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

2H

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	10月. 1987 (31. 10. 87), 全文 (ファミリーなし)	
Y	J P, 3-67695, A (大日本印刷株式会社), 22. 3月. 1991 (22. 03. 91), 全文 &WO, 9010544, A&E P, 425681, A&US, 5 134112, A&DE, 69028595, E	1-14
Y	J P, 3-213398, A (ユニチカ株式会社), 18. 9月. 1991 (18. 09. 91), 全文 (ファミリーなし)	1-9, 12-14
Y	J P, 4-41297, A (東レ株式会社), 12. 2月. 199 2 (12. 02. 92), 全文全図 (ファミリーなし)	1-9, 12-14