

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5458737号  
(P5458737)

(45) 発行日 平成26年4月2日 (2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/382 (2006.01)

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 M 5/26 I O 1 H

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2009-189587 (P2009-189587)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成21年8月18日 (2009.8.18)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2011-37245 (P2011-37245A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成23年2月24日 (2011.2.24)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成24年8月10日 (2012.8.10)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(74) 代理人	100106781
			弁理士 藤井 稔也
		(74) 代理人	100113424
			弁理士 野口 信博
		(74) 代理人	100150898
			弁理士 祐成 篤哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、被熱転写シート及び被熱転写シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも基材の片面に染料受容層が形成された被熱転写シートにおける上記染料受容層を形成するための樹脂組成物において、

下記 (A) を含むコア部と下記 (B) を含むシェル部からなるコア/シェル型のラテックスと、該シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物。

(A) 置換若しくは非置換のフェノキシアルキル (メタ) アクリレート及び/又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートを少なくとも重合成分の一つとして含むアクリル樹脂

(B) カルボキシル基を含有するウレタン樹脂

【請求項 2】

上記ウレタン樹脂は、脂肪族ポリエステルポリオール及び/又は脂肪族ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基を含有する脂肪族ポリオールと、イソシアネート化合物とからなる請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

上記アクリル樹脂は、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを共重合成分として含む請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

上記架橋剤は、アジリジン基を含有する化合物、オキサゾリン基を含有する化合物、及びカルボジイミド基を含有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物である請

求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

少なくとも基材の片面に染料受容層が形成された被熱転写シートにおいて、

上記染料受容層は、下記 (A) を含むコア部と下記 (B) を含むシェル部からなるコア / シェル型のラテックスと、該シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物によって形成された被熱転写シート。

(A) 置換若しくは非置換のフェノキシアルキル (メタ) アクリレート及び / 又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートを少なくとも重合成分の一つとして含むアクリル樹脂

(B) カルボキシル基を含有するウレタン樹脂

10

【請求項 6】

上記ウレタン樹脂は、脂肪族ポリエステルポリオール及び / 又は脂肪族ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基を含有する脂肪族ポリオールと、イソシアネート化合物とからなる請求項 5 記載の被熱転写シート。

【請求項 7】

上記アクリル樹脂は、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを共重合成分として含む請求項 5 記載の被熱転写シート。

【請求項 8】

上記架橋剤は、アジリジン基を含有する化合物、オキサゾリン基を含有する化合物、及びカルボジイミド基を含有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物である請求項 5 記載の被熱転写シート。

20

【請求項 9】

少なくとも基材の片面に、下記 (A) を含むコア部と下記 (B) を含むシェル部からなるコア / シェル型のラテックスと、該シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物を塗布し、乾燥して染料受容層を形成する被熱転写シートの製造方法。

(A) 置換若しくは非置換のフェノキシアルキル (メタ) アクリレート及び / 又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートを少なくとも重合成分の一つとして含むアクリル樹脂

(B) カルボキシル基を含有するウレタン樹脂

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱転写染料層を有する熱転写記録リボンと共に用いられる被熱転写シートに関する。更に詳しくは、印刷時における熱転写記録リボンとの剥離性に優れ、発色濃度及び耐光性が高い被熱転写シートに関する。また、高温多湿な環境に長期保存した後でも画像滲みが抑制された、高品位な被熱転写シート及び被熱転写シートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、カラーまたはモノクロの画像の形成技術として、熱転写方式が知られている。この熱転写方式では、サーマルヘッド等の熱により溶融又は昇華して移行する性質を有する熱拡散性の染料を含有する熱転写記録リボンと、熱転写記録リボンからの染料を受容する染料受容層を有する被熱転写シートとを用いる。熱転写方式は、熱転写記録リボンを、被熱転写シートの染料受容層と対向させて配置し、サーマルヘッドを熱転写記録リボンの背面から押し当てて加熱することで染料受容層に染料を画像様に移行させて画像を形成する技術である。このような熱転写方式は、デジタルデータを用いての画像形成を可能とし、現像液等の処理液を使わずに銀塩写真に匹敵する諧調表現を形成できる方法として定評がある。

40

【0003】

上記のような被熱転写シートの染料受容層は、ポリエステル、ポリアミド、アクリル、

50

アセテート、ポリ塩化ビニル・酢酸ビニル、スチレン、ポリビニルブチラール、セルロース、ポリカーボネートなどの各種熱可塑性樹脂を主成分として形成されることが多い。具体的に、例えば、下記の特許文献 1 には、飽和ポリエステルとポリビニルピロリドン及び顔料を含む塗布層として染料受容層を基材上に設けることが提案されている。特許文献 2 には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アセテート樹脂のうちの一種以上と炭化水素系樹脂、フッ素系樹脂またはシリコン樹脂のうちの一種以上からなる層を設けることが提案されている。特許文献 3 には、飽和ポリエステル樹脂と塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体との混合物からなる層を設けることが提案されている。特許文献 4 には、スチレン系樹脂からなる受容層が提案されている。

#### 【0004】

これら提案の目的は、発色濃度や耐光性を改善するためのものであったが、いずれも満足な結果を得ることは困難であり、特に光、熱や湿度による画像の退色や滲みが発生し易く長期間に渡って高精細な記録画像を保持することができなかった。この原因は、近年、熱転写プリンタの高速化が進んだことによるものである。即ち、これまでに提案されてきた染料受容層を有する被熱転写シートでは、高速化した熱転写プリンタに用いても、プリント時間が短いために、染料受容層中へ染料を拡散・定着させることが不十分となる。これにより、被熱転写シートでは、染料受容層の表面付近に、染料が凝集した状態で存在することになり、この結果、発色濃度や耐光性が悪化する。更には、染料受容層の表面付近に凝集した染料が、温度や湿度の影響を受けて経時で拡散してゆくために画像滲みも酷かった。

#### 【0005】

ところで、このような高速化した熱転写プリンタでは、熱転写記録リボンと被熱転写シートが充分冷えきる前に引き剥がされる場合がある。このため、被熱転写シートには、優れた剥離性が要求される。プリント時の剥離性を改善する提案としては、例えば、次の特許文献 5～特許文献 8 がある。

#### 【0006】

特許文献 5 には、ウレタン樹脂と重合性不飽和化合物の重合体で構成されたコア/シェル構造またはマイクロドメイン構造を有するポリマー微粒子を含む樹脂組成物とこの樹脂組成物からなる受容層が提案されている。特許文献 6 には、コア/シェル構造のポリマーであって、コアとシェルのそれぞれのガラス転移温度を特定の範囲にした樹脂組成物とこの樹脂組成物からなる受容層が提案されている。特許文献 7 には、無黄変性ウレタン樹脂で構成される樹脂組成物、さらにはビニル重合体がウレタン樹脂中に粒子状に分散されたコア/シェルやドメイン構造を有した樹脂組成物とこの樹脂組成物からなる受容層が提案されている。特許文献 8 には、極性基を 1 種以上有するポリエステル樹脂と重合性不飽和二重結合を 1 種以上有する化合物の重合体によってコア/シェル構造を形成してなる複合高分子水系ディスページョンとこれからなる受容層が提案されている。

#### 【0007】

しかしながら、被熱転写シートでは、特許文献 6 のように、単にガラス転移点が特定の巾で異なる樹脂をコア/シェル構造にしたのみでは満足な剥離性を得ることは困難であった。また、特許文献 5、7 のように、特に限定されないウレタン樹脂と特に限定されない重合性不飽和化合物(含ビニル重合体)からなるコア/シェルやドメイン構造を有する樹脂であっても同様に満足な剥離性を得ることが困難であった。そればかりか、これらの樹脂組成物では、耐光性や画像滲みなど優れた画像保存性を得ることも出来なかった。このような状況は、特許文献 8 のような極性基含有ポリエステル樹脂と重合性不飽和二重結合を有する化合物の重合体からなるコア/シェル構造を形成するディスページョンでも同様であった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献 1】特開昭 57 - 107885 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開昭60-122192号公報  
【特許文献3】特開昭61-283595号公報  
【特許文献4】特開昭62-189195号公報  
【特許文献5】特開平10-309874号公報  
【特許文献6】特開平10-337967号公報  
【特許文献7】特開平10-337969号公報  
【特許文献8】特開平06-24152号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

そこで、本発明は、昨今の高速化された熱転写プリンタを用いて高速印刷された場合であっても、高品位な画像を印刷することができる樹脂組成物、被熱転写シート及び被熱転写シートの製造方法を提供することを目的とする。特に、印刷時の熱転写記録リボンの剥離性に優れ、発色濃度及び耐光性が高く、高温多湿な環境に長期保存した後でも画像滲みを抑制することができる樹脂組成物、被熱転写シート及び被熱転写シートの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述した目的を達成する本発明に係る樹脂組成物は、少なくとも基材の片面に染料受容層が形成された被熱転写シートにおける染料受容層を形成するための樹脂組成物であり、下記(A)を含むコア部と下記(B)を含むシェル部からなるコア/シェル型のラテックスと、該シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含むものである。

20

【0011】

(A)置換若しくは非置換のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート及び/又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを少なくとも重合成分の一つとして含むアクリル樹脂

【0012】

(B)カルボキシル基を含有するウレタン樹脂

また、上述した目的を達成する本発明に係る被熱転写シートは、少なくとも基材の片面に染料受容層を有し、この染料受容層が上記樹脂組成物によって形成されている。

30

【0013】

また、上述した目的を達成する本発明に係る被熱転写シートの製造方法は、少なくとも基材の片面に、上記樹脂組成物を塗布し、乾燥して染料受容層を形成する。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、被熱転写シートの染料受容層を形成する樹脂組成物に、(A)を含むコア部と(B)を含むシェル部からなるコア/シェル型のラテックスと、該シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とが含有されている。これにより、本発明は、高速で印刷を行っても、印刷時の熱転写記録リボンの剥離性に優れ、発色濃度及び耐光性が高く、高温多湿な環境に長期保存した後でも画像滲みを抑制することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明を適用した被熱転写シートの断面図である。

【図2】熱転写記録リボンの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を適用した樹脂組成物、被熱転写シート及びこの被熱転写シートの製造方法について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明は、以下の順序で行う。

【0017】

1. 熱転写方式による印刷方法

50

## 2. 被熱転写シート

### (1) 基材

### (2) 染料受容層・樹脂組成物

## 3. 被熱転写シートの製造方法

## 4. 熱転写記録リボン

### 【0018】

#### 1. 熱転写方式による印刷方法

被熱転写シート1は、図1に示すように、基材2の片面2aに、染料を受容する染料受容層3が形成されている。ここで、被熱転写シート1の説明に先立って、被熱転写シート1と図2に示す熱転写記録リボン4とを用いた、図示しない熱転写プリンタ装置による印刷方法について簡単に説明する。

10

### 【0019】

熱転写プリンタ装置は、熱転写記録リボン4が備え付けられており、被熱転写シート1に対して高速印刷を行うことができる。この熱転写記録リボン4は、支持体5の一方の面5aに、例えばイエロー、マゼンタ、シアンの3色の昇華性分散染料、熱溶解性染料又は熱拡散性染料からなる染料層6Y、6M、6Cが順次並設されている。支持体5の他方の面5bには、熱転写プリンタ装置内での走行性を良好にするための耐熱滑性層7が設けられている。

### 【0020】

熱転写プリンタ装置では、この熱転写記録リボン4を用いて、被熱転写シート1にカラー画像を形成する場合、先ず、熱転写記録リボン4と対向する位置に被熱転写シート1を搬送する。そして、熱転写プリンタ装置では、熱転写記録リボンのイエロー色染料層6Yと、染料受容層3を染料層6Y側にして被熱転写シート1とを重ね合わせてサーマルヘッドとプラテンとの間に配置する。熱転写プリンタ装置では、サーマルヘッドをプラテンに押圧することで、染料層6Yを被熱転写シート1に押し付ける。そして、熱転写プリンタ装置では、記録指令情報に基づき、イエロー色染料層6Yをサーマルヘッドで選択的に加熱し、イエロー染料を昇華、溶解又は熱拡散させ、被熱転写シート1に熱転写させる。ここで、高速で印刷するため、被熱転写シート1には、イエローの染料が十分に拡散し、定着する染料受容層3を有することが求められる。

20

### 【0021】

そして、熱転写プリンタ装置では、イエローの染料を熱転写した後、マゼンタ色インク層6Mがサーマルヘッドとプラテンとの間に配置されるように、熱転写記録リボン4を搬送すると共に、被熱転写シート1から剥離する。高速印刷する熱転写プリンタ装置では、被熱転写シート1と熱転写記録リボン4とが十分に冷える前に、被熱転写シート1と熱転写記録リボン4が剥離される。このため、被熱転写シート1には、剥離性が要求される。

30

### 【0022】

続いて、熱転写プリンタ装置では、被熱転写シート1をマゼンタ色染料層6Mと対向する位置まで戻し、イエローと同様に、マゼンタの染料を被熱転写シート1の染料受容層3に熱転写させる。そして、熱転写プリンタ装置では、シアンの染料についても、マゼンタの染料と同様に被熱転写シート1に熱転写して、フルカラー画像を形成する。

40

### 【0023】

## 2. 被熱転写シート

被熱転写シート1は、図1に示すように、基材2上の片面2aに、熱転写記録リボン4から熱転写された染料を受容する染料受容層3が形成されている。

### 【0024】

### (1) 基材

基材2としては、例えば、アート紙、コート紙、上質紙、キャストコート紙、ポリオレフィンラミネート紙などの各種紙、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどの合成紙、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、ポリスチレンなどの合成樹脂フィルムを用いることができる。特に、基材2としては、銀塩写真により

50

近い画像を形成することができるポリオレフィンが好ましい。更に、基材 2 としては、前記合成樹脂フィルムに顔料などを添加して延伸することにより微小な細孔を持たせた、多孔性合成樹脂フィルムなどの従来公知である基材も用いることができる。更にまた、基材 2 としては、必要に応じて、これら各種紙、合成紙、合成樹脂フィルムを任意に組み合わせることによって積層したものも用いることができる。基材 2 の厚みは、一概に言えないが、100～300 μm 程度、より好ましくは 150～250 μm 程度である。

#### 【0025】

##### (2) 染料受容層

染料受容層 3 は、熱転写記録リボン 4 から転写された染料が拡散し、定着することによって、染料を受容し、保持する。染料受容層 3 は、下記 (A) を含むコア部と下記 (B) を含むシェル部からなるコア/シェル型のラテックスと、該シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物によって形成される。

10

#### 【0026】

##### <コア/シェル型のラテックス>

コア/シェル型のラテックスは、水系媒体中に、(A) を含むコア部と、(B) を含むシェル部とによって形成されたコア/シェル構造の粒子が分散されたものである。

#### 【0027】

コア部に含有される (A) は、置換若しくは非置換のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート及び/又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを少なくとも重合成成分の一つとして含むアクリル樹脂である。(B) は、カルボキシル基を含有するウレタン樹脂である。

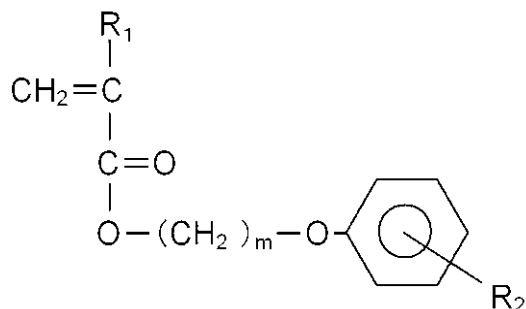
20

#### 【0028】

(A) に示すアクリル樹脂に含まれる置換若しくは非置換のフェノキシアルキル(メタ)アクリレートは、モノマーが例えば下記の化学式 1 に示されるものである。式中、 $R_1$  は、水素原子又はメチル基、 $R_2$  は、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $m$  は、1～3 の整数を示す。

#### 【0029】

##### 【化 1】



30

(……化学式 1)

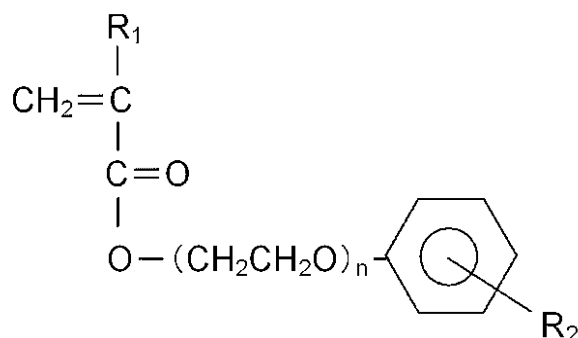
#### 【0030】

(A) に示すアクリル樹脂に含まれる置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートは、モノマーが例えば下記の化学式 2 に示されるものである。式中、 $R_1$  は、水素原子又はメチル基、 $R_2$  は、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $n$  は、2 又は 3 を示す。

40

#### 【0031】

## 【化 2】



10

(……化学式 2)

## 【0032】

アクリル樹脂の重合成分として、非置換のフェノキシエチルアクリレート又は非置換のフェノキシエチルメタクリレートを用いることが特に好ましい。

## 【0033】

上記のような置換若しくは非置換のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート及び/又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートの単一モノマーを重合したホモポリマー、又はこれらのモノマーの2種類以上を共重合したコポリマーとすることで、コア部を形成するアクリル樹脂とすることができる。また、アクリル樹脂には、本発明の目的を阻害しない範囲で、従来公知の他の(メタ)アクリレートモノマーを共重合することもできる。

20

## 【0034】

従来公知の他の(メタ)アクリレートモノマーとしては、具体的に、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、i-デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルトデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、セチル-ステアリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの非官能性(メタ)アクリルモノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなどの官能性(メタ)アクリルモノマー等を挙げることができる。

30

## 【0035】

このような他の(メタ)アクリレートモノマー類の中でも、特にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合成分として用いることは好ましい。この場合には、置換若しくは非置換のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート及び/又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートの単一モノマーを重合したホモポリマー、又はこれらのモノマーの2種類以上を共重合したコポリマーとするよりも、更に優れた発色濃度及び耐光性を得ることができ、且つ画像滲みをより抑制することができる。

40

## 【0036】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシメチルメタクリレート、n-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、n-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシメタクリレート、n-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2-ヒドロキシペンチルメタクリレート、3-ヒドロキシペンチルメタクリレート、4-ヒドロキシペンチルメタクリレート、n-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシヘキシルメタクリ

50

レート、3 - ヒドロキシヘキシルメタクリレート、4 - ヒドロキシヘキシルメタクリレート、5 - ヒドロキシヘキシルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、n - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、n - 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アクリレート、n - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、3 - ヒドロキシアクリレート、n - ヒドロキシペンチルアクリレート、2 - ヒドロキシペンチルアクリレート、3 - ヒドロキシペンチルアクリレート、4 - ヒドロキシペンチルアクリレート、n - ヒドロキシヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシヘキシルアクリレート、3 - ヒドロキシヘキシルアクリレート、4 - ヒドロキシヘキシルアクリレート及び5 - ヒドロキシヘキシルアクリレート等を挙げることができる。これらの中でも、炭素数1～3のアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。

10

#### 【0037】

ヒドロキシ(メタ)アクリレート又は他の(メタ)アクリレートモノマーを共重合する場合、置換若しくは非置換のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート及び/又は置換若しくは非置換のフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートの組成比率は、コア部全体に対して50～100質量%を占め、50～95質量%を占めることが好ましく、より好ましくは60～90質量%である。

#### 【0038】

シェル部に含有される(B)のウレタン樹脂は、カルボキシル基を必須成分として含んでなるものである。コア/シェル構造の粒子は、シェル部に親水性のカルボキシル基が含有されていることによって、水系媒体中における水分散安定性が良好となる。

20

#### 【0039】

ウレタン樹脂は、カルボキシル基含有ポリオール類などを用い、従来公知のいずれのウレタン製造方法によっても製造することができる。カルボキシル基含有ポリオールには、従来公知のいずれのカルボキシ基を含有するポリオール類を用いることができる。カルボキシル基含有ポリオールとしては、分子中に1個のカルボキシル基を有するものが好ましく、特にジメチロールプロピオン酸(DMPA)、ジメチロールブタン酸(DMBA)が好ましい。カルボキシル基含有ポリオールのウレタン樹脂における組成比率は、2～15質量%が好ましく、5～10質量%がさらに好ましい。

#### 【0040】

30

カルボキシル基含有ポリオールは、主にコア/シェル型ラテックスの水分散安定性を改善するために用いる。カルボキシル基含有ポリオールのウレタン樹脂における組成比率を2質量%以上とすることによって、水分散安定性が良好となり、30質量%以下とすることによって、長期保存した後の画像滲みを防止できるため好ましい。したがって、カルボキシル基含有ポリオールの組成比率を2～15質量%の範囲とすることによって、水分散安定性と画像滲み性を両立することができる。

#### 【0041】

このようなカルボキシル基を含有したウレタン樹脂の製造に用いられるイソシアネート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、テトラメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(H12MDI)などの脂環式ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)などの芳香族ジイソシアネートを挙げることができる。イソシアネートとしては、従来公知なイソシアネート化合物のいずれも用いることができる。中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(H12MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)は無黄変性であり、より好ましい。

40

#### 【0042】

(B)のカルボキシル基含有ウレタン樹脂には、上記のようなカルボキシル基含有ポリ

50



オールとイソシアネートを用い、且つその他の構成成分として従来公知のいずれのポリオール化合物を用いることができる。特に、脂肪族ポリエステルポリオール又は脂肪族ポリカーボネートポリオールを使用することが被熱転写シート 1 の剥離性を良くするため好ましい。

#### 【0043】

ここで、脂肪族ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ナノジオール、1, 10 - ドデカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパンなどの脂肪族多価アルコール成分と、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族多価カルボン酸成分との脱水縮合反応により得られる。脂肪族ポリエステルポリオールとしては、好適な脂肪族ポリエステルポリオールをいずれも用いることができる。

#### 【0044】

このような脂肪族ポリエステルポリオールの中でも、脂肪族多価アルコール成分として炭素数 4 ~ 6 の直鎖アルキルの両末端ジオールを用い、脂肪族多価カルボン酸成分として炭素数 4 ~ 6 の直鎖アルキルの両末端カルボン酸を用いることが好ましい。特に、脂肪族ポリエステルポリオールには、脂肪族多価アルコール成分として 1, 5 - ペンタンジオール又は 1, 6 - ヘキサジオールを用いることがより好ましい。脂肪族多価カルボン酸成分としては、コハク酸、グルタル酸又はアジピン酸、即ち炭素数 4 ~ 6 の直鎖ジカルボン酸を用いることがより好ましい。

#### 【0045】

脂肪族ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、1, 2 - プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、1, 3 - ブチレンカーボネート、1, 2 - ペンチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートなどのカーボネート成分と、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ナノジオール、1, 10 - ドデカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパンなどの脂肪族多価アルコール成分との重縮合反応により得られるもので、従来公知な脂肪族ポリカーボネートポリオールをいずれも用いることができる。

#### 【0046】

このような脂肪族ポリカーボネートポリオールの中でも、1, 6 - ヘキサジオールのポリカーボネートポリオール、1, 6 - ヘキサジオールと 1, 4 - ブタンジオールのポリカーボネートポリオール、1, 6 - ヘキサジオールと 1, 5 - ペンタンジオールのポリカーボネートポリオール、1, 6 - ヘキサジオールと 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールのポリカーボネートポリオールなどの炭素数 4 ~ 6 の直鎖アルキレンジオールを

主成分としてなる脂肪族ポリカーボネートポリオールを用いることがより好ましい。

【0047】

ウレタン樹脂に以上のような脂肪族ポリエステルポリオール又は脂肪族ポリカーボネートポリオールを用いた場合には、より優れた発色濃度、耐光性を得ることができる。また、ウレタン樹脂が、脂肪族ポリエステルポリオール及び/又は脂肪族ポリカーボネートジオール、カルボキシル基含有の脂肪族ポリオールとイソシアネート化合物からなる場合には、印刷時の剥離、耐光性がより優れたものとなる。

【0048】

また、(B)のウレタン樹脂には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールやトリメチロールプロパンなど従来公知の鎖伸長剤を適宜用いることができる。

【0049】

アクリル樹脂とウレタン樹脂の平均分子量は、アクリル樹脂の平均分子量は、5万~20万、より好ましくは7万~15万である。ウレタン樹脂の平均分子量は、0.5万~10万、より好ましくは、2万~7万である。アクリル樹脂とウレタン樹脂の平均分子量をそれぞれ5万、0.5万以上とすることによって、染料受容層3の膜強度が劣らず、傷が付きにくく、被熱転写シート1を重ねて保存した時に、重ね合う被熱転写シート1の裏面と染料受容層3とでブロッキングが発生する等の問題が発生することを防止できるため好ましい。

【0050】

(A)のアクリル樹脂を含むコア部と、(B)のウレタン樹脂を含むシェル部とのコア/シェル比(質量比)は、8/2~4/6、より好ましくは7/3~5/5である。コア/シェル比が8/2を超えて9/1等とした場合には、アクリル樹脂(コア部)の比率が高過ぎて発色濃度が低下したり、耐光性が劣る場合があるため好ましくない。他方、コア/シェル比が4/6を超えて3/7等とした場合には、アクリル樹脂(コア部)の比率が低すぎて印刷時の剥離性や長期保存した後の画像滲みが劣る場合があるため好ましくない。

【0051】

ここで、コア部に含有されるアクリル樹脂は、シェル部に含有されるウレタン樹脂よりも、ガラス転移温度が高いものを用いることが好ましい。例えば、アクリル樹脂としては、ガラス転移温度が50 程度のものを用い、ウレタン樹脂としては、ガラス転移温度が40 程度のものを用いることが好ましい。コア/シェル比が4/6を超えて3/7等とした場合には、ガラス転移温度が低いウレタン樹脂が多く含まれるようになるため、印刷時の剥離性が悪くなってしまう。

【0052】

コア/シェル型ラテックスの調製方法としては、例えば、ウレタン樹脂で構成された樹脂粒子を含むラテックスの存在下、アクリル樹脂を構成する各モノマーやオリゴマー等の成分を添加して乳化重合する方法等を用いることができる。例えば、ウレタン樹脂とアクリル樹脂を構成するモノマーやオリゴマーの混合溶液を乳化重合する方法を用いることができる。また、ウレタン樹脂で構成された樹脂粒子の存在下でアクリル樹脂を構成するモノマーやオリゴマーとウレタン樹脂との混合溶液を乳化重合する方法等を用いることができる。なお、アクリル樹脂を構成するモノマーやオリゴマー、又はこれらとウレタン樹脂との混合溶液を予め乳化して用いることもできる。

【0053】

更に、重合方法としては、混合溶液やアクリル樹脂を構成するモノマーやオリゴマーなどを一括して添加し重合させる方法や一部を添加して重合を進めた後に残部を添加して重合を進めるなどの方法を用いることもできる。なお、コア/シェル型ラテックスの調製方法としては、上述した方法に限らず、従来公知の合成方法のいずれも好適に用いることが

できる。

#### 【 0 0 5 4 】

上記の乳化重合には、従来公知の乳化剤のいずれも用いることができるが、乳化剤の種類やその添加量によっては長期保存した後の画像滲みを助長する場合があるため、このような弊害を招かない範囲とすることが好ましい。乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマーなどのノニオン系界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、または、ポリビニルアルコールや各種水溶性ポリマーなどの保護コロイドを用いることができる。

10

#### 【 0 0 5 5 】

また、乳化重合には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素など従来公知の各重合開始剤を用いることができる。乳化重合には、アクリル樹脂やウレタン樹脂の分子量を調整する目的で、例えば、カテコールなどのアルコール類、チオール類、メルカプタン類など従来公知の各連鎖移動剤を用いることができる。重合温度は、重合開始剤の種類に応じて、30～100 程度の範囲で適宜調整することができる。さらに、コア/シェル型のラテックスは、pHを調整することができ、pH 5～10、より好ましくはpH 6～9程度の中性～弱アルカリ性領域である。

20

#### 【 0 0 5 6 】

アクリル樹脂とウレタン樹脂のコア/シェル型ラテックスの平均粒子径は、0.001～5 μm、好ましくは0.01～2 μm程度であり、水分散安定性、成膜性や密着性などを損なわない範囲で適宜調整することができる。

#### 【 0 0 5 7 】

樹脂組成物に含有させる架橋剤としては、シェル部に含まれるウレタン樹脂に含有されているカルボキシル基と反応性を有するものであれば、従来公知のいずれの架橋剤を好適に用いることができる。架橋剤は、ウレタン樹脂に含有されたカルボキシル基と反応することによって、染料受容層3の水分の吸収を抑えることができる。

30

#### 【 0 0 5 8 】

このような架橋剤としては、例えば、水分散ポリイソシアネートやブロック型ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリコールポリグリシジルエーテル、ポリグリコールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールポリグリシジルエーテルなどのポリエポキシ化合物、ポリアリアルアミンなどのポリアミン化合物等を挙げることができる。

40

#### 【 0 0 5 9 】

架橋剤としては、水を主溶媒とするコア/シェル型ラテックスと共に樹脂組成物に添加され、後述するような各種コーターを用いて基材2上に樹脂組成物が塗設され、最終的に高品位な染料受容層3を形成するには、次のよう架橋剤が特に好ましい。架橋剤としては、2,2'-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス(3-(1-アジリジニル)プロパネート)、4,4'-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のアジリジン基を含有する化合物が特に好ましい。また、架橋剤としては、オキサゾリン基を含有する化合物やカルボジイミド基を含有する化合物を用いることが特に好ましい。これにより、樹脂組成物は、ポットライフ及びカルボキシル基との架橋性が良好となり、且つ長期保存後の画像にじみを抑制することができる高品位な画像を形成することができ

50

る染料受容層3を得ることができる。

【0060】

以上のような架橋剤の樹脂組成物中への添加量は、コア/シェル型ラテックスのシェル部を構成するウレタン樹脂が有するカルボキシル基に対して、架橋剤が有する架橋基の量換算で5～300mol%、より好ましくは10～200mol%である。架橋剤の添加量を5mol%以上とすることによって、十分に架橋され、染料受容層3の膜強度が低下せず膜の接着が劣ることや耐傷性、耐水性等が低下をすることを防止でき、更に長期保存後に画像にじみが発生することも防止でき好ましい。また、架橋剤の添加量を300mol%以下とすることによって、カルボキシル基と未反応の架橋剤が多くなり、耐光性が劣ることや長期保存後に画像がにじむことを防止でき、好ましい。また、染料受容層3では、架橋剤が含有されていることによって、軟化が抑えられ、剥離性が良好となる。

10

【0061】

コア/シェル型のラテックスの溶媒としては、水を主体とし、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の有機溶剤を添加することができる。他の有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのグリコール誘導体、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類である。

【0062】

20

樹脂組成物及び染料受像層3には、本発明の目的を阻害しない範囲で、例えば、剥離剤、滑剤、可塑剤、顔料、湿潤剤、消泡剤、分散剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、架橋剤などの各種添加剤を添加することもできる。

【0063】

被熱転写シート1には、必要に応じて基材2上に、例えば、ビニル系、ビニリデン系等の中空樹脂微粒子やガラス質からなるマイクロバルーンをバインダー樹脂に添加したクッション層等を設けてもよい。クッション層を設けた場合には、このクッション層により、印刷時の白抜けや濃度ムラを抑制でき、より再現性の良好な転写画像を得ることができる。一概には言えないが、このようなクッション層の密度は、概ね0.3～0.8cc/g、塗工量は、乾燥固形分で1～50g/m<sup>2</sup>程度である。ここで、一般的にクッション層を設けた場合には、クッション層が多孔質であるため、染料受容層3を塗設すると浸透するなどして不都合を生じることがある。被熱転写シート1では、この不都合が生じることが防止するために、クッション層と染料受容層3の間に従来公知のいずれのバリアー層を設けることもできる。

30

【0064】

バリアー層は、有機・無機の各種微粒子、帯電防止剤、滑剤、防腐剤、湿潤剤、消泡剤、分散剤、蛍光増白剤、架橋剤やバインダー樹脂などからなり、塗工量は乾燥固形分で0.1～5g/m<sup>2</sup>程度である。

【0065】

また、被熱転写シート1には、染料受像層3と反対側の面には、熱転写プリンタの搬送性を改善したり、筆記性を付与したり、または不透明度を高めたりする目的で従来公知のいずれのバックコート層を設けることもできる。バックコート層は、有機・無機の各種微粒子、帯電防止剤、滑剤、防腐剤、湿潤剤、消泡剤、分散剤、蛍光増白剤、架橋剤やバインダー樹脂などからなり、塗工量は乾燥固形分で0.1～5g/m<sup>2</sup>程度である。

40

【0066】

3. 被熱転写シートの製造方法

以上のような構成からなる被熱転写シート1の製造方法は、少なくとも基材2の片面2aに、上述した樹脂組成物を以下のような方法により塗布し、所定温度、所定時間、乾燥させることで、染料受容層3を形成し、被熱転写シート1を製造することができる。

【0067】

50

樹脂組成物を基材 2 上に塗布する方法としては、カーテンコーター、ダイコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ゲートルールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、グラビアコーター等を使用して塗布する方法がある。なお、塗布方法は、従来公知であるいずれの技術を使用してもよい。クッション層やバリアー層も設ける場合には、クッション層となる材料、バリアー層となる材料、染料受容層 3 となる樹脂組成物をダイコーター等で積層流体とし、基材 2 上に一度に塗工するようにしてもよい。この方法を用いた場合には、経済的で効率が良く、被熱転写シート 1 の製造方法として好ましい形態である。また、被熱転写シート 1 の製造方法では、必要に応じて、基材 2 上にコロナ放電処理やプラズマ処理などの易接着性処理を施して、基材 2 と染料受容層 3 との接着性を向上させるようにしてもよい。

10

#### 【0068】

染料受容層 3 を形成する樹脂組成物の塗工量は、乾燥固形分で  $0.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。一概には言えないが、塗工量が  $0.5 \text{ g/m}^2$  以上では、染料を受けるのに十分であり、発色濃度が高く、耐光性や画像滲みが悪化することを防止できる。他方、 $30 \text{ g/m}^2$  以下では、発色濃度が低下する等不都合が生じることを防止でき好ましく、経済的である。したがって、樹脂組成物の塗工量を乾燥固形分で  $0.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$  とすることによって、経済的で、発色濃度及び耐光性が高く、画像滲みを防止できる。

#### 【0069】

被熱転写シート 1 の製造方法では、各種紙、合成紙、合成樹脂フィルム等の基材 2 の表面には水性のコート層が形成されており、クッション層等を設けずに、染料受容層 3 を形成する樹脂組成物をコート層上に塗布する場合がある。この場合、被熱転写シート 1 の製造方法では、トルエン等の有機溶剤を媒体とする従来の樹脂組成物を用いた場合よりも、水を媒体とする本発明の樹脂組成物を用いる場合の方が経済的であり、製造工程を簡略化することができる。

20

#### 【0070】

以上のように、被熱転写シート 1 は、基材 2 上の染料受容層 3 を (A) のアクリル樹脂を含有するコア部と、(B) を含有するシェル部とから構成されるコア/シェル型のラテックスと、シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物によって形成されている。これにより、被熱転写シート 1 は、染料受容層 3 中において、特定のコア/シェル型のラテックスと、架橋剤が含有されていることによって、高速印刷を行った場合であっても、熱転写記録リボン 4 との剥離性が優れ、発色濃度及び耐光性が高く、高温多湿な環境に長期保存した後でも画像滲みを抑制することができる。

30

#### 【0071】

##### 4. 熱転写リボン

ここで、上述した被熱転写シート 1 に染料を転写する熱転写記録リボン 4 としては、従来公知のいずれの熱転写記録リボンを好適に用いることができる。具体的には、熱転写記録リボン 4 は、図 2 に示すように、支持体 5 上に、イエロー、マゼンタ、シアン色染料層 6 Y、6 M、6 C (単に染料層 6 ともいう。) が並設されている。熱転写記録リボン 4 は、印刷時に、被熱転写シート 1 の染料受容層 3 に、染料層 6 に含有された染料を熱転写させる。

40

#### 【0072】

熱転写記録リボン 4 の染料層 6 を塗設する支持体 5 としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、アラミドフィルムなどのプラスチックフィルム、紙、合成紙などを挙げることができる。この支持体 5 の厚みとしては、通常  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  程度である。

#### 【0073】

イエロー染料としては、例えば、アゾ系染料、ジスアゾ系染料、メチン系染料、スチリル系染料、ピリドン・アゾ系染料等、又はそれらの混合物等を挙げることができる。マゼ

50

ンタ染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、スチリル系染料、複素環系アゾ系色素等、又はそれらの混合物等を挙げることができる。シアン染料としては、アントラキノン系染料、ナフトキノン系染料、複素環系アゾ色素、インドアニリン系染料等、又はそれらの混合物等を挙げることができる。

【0074】

染料層6には、上記の各染料を保持して、当該染料層6を形成するバインダー樹脂が含まれている。バインダー樹脂としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレンなどのビニル系樹脂、ウレタン系樹脂等を挙げ

10

【0075】

熱転写記録リボン4の構造は、図2に示すように、支持体5の片面5aに、イエロー色染料層6Y、マゼンタ色染料層6M及びシアン色染料層6C、場合によっては図示しないブラック色染料層を隣接させるように連続して設ける。また、熱転写記録リボン4には、熱転写プリンタ装置が該熱転写記録リボン4の位置を検出するためのセンサーマークを設けてもよい。熱転写記録リボン4には、各染料を染料受容層3に転写して画像形成した後に、該画像を保護するための透明な転写保護層を設けてもよい。支持体5の染料層6と反対側の面5bには、熱転写プリンタ装置内における熱転写記録リボン4の搬送性を改善したり、サーマルヘッドとの焼き付きを防止するための耐熱滑性層7を設けることもできる

20

【0076】

以上のような被熱転写シート1及び熱転写記録リボン4を用いて、熱転写プリンタ装置で印刷する場合には、イエロー色染料層6Yと染料受容層3とを対向させ、イエロー色染料層6を加熱し、染料受容層3にイエローの染料を熱転写する。被熱転写シート1では、染料受容層3が上述のコア/シェル型のラテックスと、シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物によって形成されているため、イエロー染料が染料受容層3に十分に拡散、定着する。そして、マゼンタの染料を被熱転写シート1に転写するため、マゼンタ色染料層6Mとサーマルヘッド及びプラテンが対向するように熱転写記録リボン4を搬送すると共に、被熱転写シート1と剥離する。この被熱転写シート1

30

では、染料受容層3が上述した樹脂組成物によって形成されていることによって剥離性が高く、不具合が生じることなく、熱転写記録リボンを剥離することができる。マゼンタの染料を転写した後、同様にして、シアンの染料を被熱転写シート1に転写して、画像等を形成することができる。この際にも、マゼンタ及びシアンの染料が染料受容層3に十分に拡散、定着し、熱転写記録リボン4との剥離性が良好である。

【0077】

以上より、被熱転写シート1では、高速印刷であっても、染料受容層3をコア/シェル型のラテックスと、シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とが含有された樹脂組成物で形成することによって、転写された各色の染料が十分に拡散及び定着する。これにより、被熱転写シート1では、高い発色濃度及び耐光性を有する画像を得ること

40

【0078】

また、被熱転写シート1では、染料受容層3を樹脂組成物で形成することによって、高温多湿な環境に長期保存した場合であっても画像渗みを抑制することができる。更に、被熱転写シート1では、剥離性に優れ、熱転写記録リボン4と剥離する際に不具合が発生することを防止できる。

【0079】

したがって、被熱転写シート1では、通常の方法の印刷の場合だけではなく、高速印刷を行った場合であっても、熱転写記録リボン4との剥離性が優れている。また、被熱転写シート1では、発色濃度及び耐光性が高く、高温多湿な環境に長期保存しても画像渗みを

50

抑制することができ、高品位な画像等を形成することができる。

【実施例】

【0080】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果をもとに詳細に説明する。本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明の内容はこれらに限定されるものではない。また、実施例において示す「部」及び「%」は、いずれも質量部及び質量%を示す。

【0081】

まず、コア/シェル型のラテックスの作製と樹脂組成物の調整について説明する。以下の表1及び表2に示す各化合物と組成にて計22種類のコア/シェル型ラテックス(A~V)を作製した。各ラテックスの諸特性についても表1及び表2に併記する。ラテックスの粘度及びpHは、25℃環境下で測定している。

10

【0082】

例えば、樹脂組成物Aは、次のようにして作製することができる。環流冷却器を備えた反応器に、エリーテル3320(表1中UE3320)(ユニチカ製)35部、プラクセル220A(表1中220AL)(ダイセル化学工業製)25部、2,2-ジメチロールプロピオン酸(表1中DMPA)10部、メチルエチルケトン20部を入れて90℃で均一になるまで攪拌した。

【0083】

次に、溶剤の環流を確認後、イソホロンジイソシアネート(表1中IPDI)30部を添加して重合し、ウレタンプレポリマーを合成した。更に、25℃条件下でエチレンジアミン2.75部、イオン交換水170部をホモジナイザーを用いて攪拌し、これにウレタンプレポリマーを投入した後、鎖延長が完了するまで攪拌した。これを40℃、減圧条件下で攪拌しながら脱溶剤及び脱水を行い、ウレタン分散体(35%固形)を得た。このウレタン分散体290gとイオン交換水60gを環流冷却器を備えた反応器に仕込んで攪拌し、75℃まで昇温した。これにPEMA(フェノキシエチルメタクリレート)100部と過硫酸カリウム触媒水溶液とイオン交換水100gを2時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌を続けて樹脂組成物Aに用いるラテックスを作製した。なお、樹脂組成物B~Vに用いるラテックスも同様にして作製することができる。

20

【0084】

30

【表 1】

	樹脂組成物	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
		100		62	100	100	100	100	100	100	100	80	80	80	80	80	80	80
コア	PEMA	100																
	PEO2MA		100															
	2HEMA											20	20	20	20	20	20	20
	2EHA			38														
	St																	
ラテックス	BZ																	
	St																	
	2EHA																	
	AA																	
	PTMG2000			60								60						
	NS2400							53	55					60		55		
	P1010														47			
	T5652									67	55						60	55
	UE3320	35	35		35	35	35						35					
	220AL	25	25		25	25	25						25					
	NPG							5	5		5				2	5		5
	DMPA	10	10	10	10	10	10	5	5	5	5	10	10	10	10	5	10	5
	IPDI	30	30	30	30	30	30		35		35	30	30	30	41	35	30	35
	H12MDI							37		28								
	コアシエル比	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/6	4/6	4/6	4/6	7/3	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
架橋剤	コア	15	15	15	15	15	15	10	10	10	10	10	15	15	15	10	15	10
	シエル	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2	2	2	2	2	1.4	1.4	1.4	2	1.4	2
	固形分(%)	36.6	38.9	36.8	36.6	36.6	36.6	41.8	38.9	39.3	39.2	48.8	39.6	40.2	35.5	48.8	40.2	48.8
	粘度 (mPa.s)	22	33	13	22	22	22	22.5	28	17.5	56	38	35	16	15	31	16	31
	pH	7.2	6.9	7.2	7.2	7.2	7.2	7.4	7.7	7.4	7.7	6.2	8.1	7.5	6.6	7.4	7.5	7.4
架橋剤	WB40-100	*	*	*				*		*		*		*			*	
	DZ22E				*													
	K2030E					*			*		*		*		*	*		*
	E01						*											*

【 0 0 8 5 】

10

20

30



【表 2】

		樹脂組成物	R	S	T	U	V
ラ テ ク ス	コア	PEMA	80			100	
		PEO2MA					
		2HEMA	20				
		2EHA		30	25		15
		St		70	75		
		BZ					85
	シェル	St	62				
		2EHA	10				
		AA	28				
		PTMG2000					
		NS2400					
		P1010		47	47		47
		T5652					
		UE3320				35	
		220AL				25	
		NPG		2	2		2
		DMPA		10	10	10	10
		IPDI		41	41	30	41
		H12MDI					
	コアシェル比		7/3	5/5	5/5	5/5	5/5
	Mw(×10 <sup>4</sup> )	コア	10	15	15	15	15
		シェル	0.8	1.4	1.4	1.4	1.4
	固形分(%)		42.5	35.8	36.8	36.6	35.7
	粘度(mPa.s)		40	22	17	22	17
	pH		6.9	6.7	7.1	7.2	6.7
	架橋剤	WB40-100	*	*	*		
		DZ22E					
		K2030E					
		E01					

## 【 0 0 8 6 】

表 1 中、PEMA (フェノキシエチルメタクリレート、化学式 1 に相当)、PEO2MA (フェノキシエチレンオキサイド (2 モル) 変性メタクリレート、化学式 2 に相当)、2HEMA (2 - ヒドロキシエチルメタクリレート)、2EHA (2 - エチルヘキシルアクリレート)、St (スチレン)、CHMA (シクロヘキシルメタクリレート)、BZ (ベンジルメタクリレート)、MMA (メチルメタクリレート)、AA (アクリル酸)、NPG (ネオペンチルグリコール)、DMPA (ジメチロールプロピオン酸、カルボキシル基含有脂肪族ポリオール)、IPDI (イソホロンジイソシアネート)、H12MDI (4, 4' - メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート)、PTMG2000 (ポリテトラメチレングリコール (Mw 2000) 三菱化学製)、NS2400 (1, 5 - ペンタンジオール + アジピン酸ポリエステル (Mw 2000) 旭電化工業製、脂肪族ポリエステルポリオール)、P1010 (1, 5 - ペンタンジオール + アジピン酸ポリエステル (Mw 1000) クラレ製 クラレポリオール、脂肪族ポリエステルポリオール)、T5652 (1, 6 - ヘキサンジオール系ポリカーボネート (Mw 1000) 旭化成製 デュラノール、脂肪族ポリカーボネートポリオール)、UE3320 (フタル酸系ポリエステルジ

オール (Mw 2000) ユニチカ製 エリーテル)、220AL (カプロラクトンジオール (Mw 1800) ダイセル化学製 プラクセル)、WB40-100 (水分散ポリイソシアネート 旭化成製 デュラネート)、DZ22E (アジリジン基含有化合物 日本触媒製 ケミタイト)、K2030E (オキサゾリン基含有ポリマー 日本触媒製 エポクロス)、E01 (カルボジイミド基含有ポリマー 日清紡ケミカル製 カルボジライト) である。

#### 【0087】

次に、上記の各ラテックスを用い、表1、表2に示した各種架橋剤をDMPA (ジメチロールプロピオン酸) のカルボキシル基に対して当モル量になるように添加し、次いで離型剤としてX22-4272 (変性シリコンオイル、信越シリコン製) を0.5部 (対ラテックス固形) 添加し、さらに純水を加えて固形分12%の各樹脂組成物A~Vを調整した。なお、表1、表2中の架橋剤の覧の\*印は、その種類の架橋剤を用いたことを示すものである。

10

#### 【0088】

上記のようにして調整した表1、表2に記載の各樹脂組成物A~Vをメイヤーバーにて、乾燥後の塗工量が $2.5 \text{ g/m}^2$ になるように基材上に塗工し、100 × 1分間乾燥させて染料受容層を形成し、実施例1~17及び比較例1~5の各熱転写記録紙を得た。ここで、基材には、坪量 $130 \text{ g/m}^2$ の原紙の表裏にLDPE (低密度ポリエチレン) を $30 \text{ g/m}^2$ 被覆したRC紙の片面にコロナ放電して親水処理を行った後、その上に次の組成 (固形) の断熱層を乾燥塗工量で $15 \text{ g/m}^2$ 塗設したものをを用いている。

20

#### 【0089】

##### <断熱層>

ローム&ハース製 ローペーク ウルトラE (中空粒子)	100部
クラレ製 PVA117 (バインダー樹脂)	20部
グリオキザール (架橋剤)	3部

#### 【0090】

上記のようにして作製した実施例と比較例の各被熱転写シートについて、次の評価を行った。

#### 【0091】

##### <剥離性>

30

ソニー株式会社製の昇華型熱転写プリンタ (UP-DR200) と、本プリンタの純正熱転写記録リボン (2UPC-R204) (プリントサイズ $4 \times 6$ ) を用い、35 50% RHの環境下で、実施例と比較例の各被熱転写シートに、黒ベタのチャートを連続10枚プリントした時の剥離性を評価した。35 環境下で本評価を行った理由は、環境温度が高い場合、熱転写記録紙と熱転写記録リボンが剥離する際に十分冷却されず剥離不良が発生し易い傾向にあるためである。すなわち、より剥離に厳しい環境で評価を行った。なお、プリント開始時のプリンタ内の温度を35 一定とし、プリント開始時の条件をあわせている。

#### 【0092】

：良好な剥離性を示し、10枚とも品質に全く問題ない。剥離音も発生しない。

40

：剥離音が多少発生するものの、10枚とも品質に全く問題ない。

：大きな剥離音が発生し、プリント後半のプリント物に剥離線が確認された。

×：激しい剥離音が発生し、いずれのプリント物にも剥離線が確認された。

#### 【0093】

##### <発色濃度>

上記の昇華型熱転写プリンタと熱転写記録リボンを用い、常温湿環境下で実施例と比較例の各被熱転写シートに、黒ベタのチャートをプリントした。この黒ベタ部の反射濃度をマクベスTR924にて測定した。本試験も蓄熱による発色濃度への影響を回避するために、プリント開始時のプリンタ内温度を25 一定としている。発色濃度は、1.90以上が好ましい。

50

## 【0094】

## &lt;耐光性&gt;

上記の昇華型熱転写プリンタと熱転写記録リボンを用い、常温湿環境下で実施例と比較例の各被熱転写シートに、発色濃度が $1.0 \pm 0.1$ の範囲に入るグレーパッチをプリントした。このプリント物を次の条件下で耐光性試験に供した。耐光性試験の条件は、光源：キセノン、フィルター：UVカットフィルター 370nm、照度：6万ルクス、槽内温湿度：22℃、55%RH、BP温度：40℃、暴露時間：120時間である。なお、本試験では、スガ試験機製 XL75を用いている。暴露前後の色差を次の条件で測定した。測定条件は、光源：D65、視野角：2度、フィルター：ASNI Aである。なお、本測定には、グレッタグマクベス製 スペクトロリノを用いている。耐光性は、3.5

10

## 【0095】

## &lt;画像滲み&gt;

上記の昇華型熱転写プリンタと熱転写記録リボンを用い、常温湿環境下で実施例と比較例の各被熱転写シートに、黒ベタの格子状細線をプリントした。このプリント物を35度95%RH環境下に1ヶ月間保管した後に取り出し、該格子状細線の滲み具合を目視観察して評価した。

## 【0096】

：滲みは発生せず、格子状細線ははっきりと元のままである。

：ほとんど滲みは発生せず、格子状細線はくっきりとしている。

：滲みが発生しており、格子状細線が崩れてぼやけている。

×：激しい滲みが発生しており、格子状細線がほとんど判らない。

20

## 【0097】

以上の評価結果を表3に示す。

## 【0098】

【表 3】

実施例および比較例		樹脂組成物	剥離性	発色濃度	耐光性 $\Delta E^*$	画像滲み
実施例	1	A	○	1.91	3.5	○
	2	B	○	1.93	3.1	○
	3	C	○	1.94	2.8	○
	4	D	○	1.91	2.9	◎
	5	E	○	1.94	3.3	◎
	6	F	○	1.96	3.9	◎
	7	G	◎	1.95	2.0	○
	8	H	◎	1.95	1.9	◎
	9	I	◎	1.93	1.9	○
	10	J	◎	1.92	2.0	◎
	11	K	○	2.04	1.7	○
	12	L	○	2.03	1.7	◎
	13	M	◎	2.04	1.6	○
	14	N	◎	2.03	1.7	◎
	15	O	◎	2.05	1.5	◎
	16	P	◎	2.12	1.2	○
	17	Q	◎	2.10	1.5	◎
比較例	1	R	△	1.77	3.8	△
	2	S	△	1.80	6.6	△
	3	T	△	1.79	5.8	△
	4	U	×	1.85	3.6	×
	5	V	—	—	9.1	×

## 【0099】

表 3 に示した通り、本発明の樹脂組成物及びこれを基材上に塗設した染料受容層を有する実施例 1 ～ 17 の被熱転写シートであれば、プリント時の剥離性に優れ、発色濃度が高く、耐光性が良好で且つ画像滲みが抑制されることが判る。特に、実施例 7 ～ 10 及び実施例 13 ～ 17 は、本発明のラテックスのシェル部に特定のポリオール類を用いているため剥離性と耐光性により優れたものとなった。本評価に用いたプリンタは、4 × 6 サイズのフルカラープリント物をおおよそ 8 秒で連続プリントするもので昨今の高速化された昇華型熱転写プリンタであると言える。このような高速プリンタを用い、且つ上記したような高温環境下で印加エネルギーが最大となる黒ベタプリントを連続して行っても、本発明を適用した実施例 1 ～ 17 の被熱転写シートでは良好な剥離性を実現することができた。

## 【0100】

また、実施例 11 ～ 17 は、本発明のラテックスのコア部にヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを共重合させたことから、発色濃度と耐光性がさらに改善された。実施例 4 ～ 6、8、10、12、14、15 及び 17 は、アジリジン基を含有する化合物、オキサゾリン基を含有する化合物、カルボジイミド基を含有する化合物の架橋剤を用いたため画像滲みがより抑制されている。

## 【0101】

他方、比較例 1 は、シェル部が本発明にかかるウレタン樹脂ではなくアクリル樹脂から構成されているため発色濃度が大きく劣り、剥離性や画像滲みも悪かった。比較例 2 及び 3 は、コア部が本発明にかかるアクリル樹脂ではないことから全ての評価項目が劣った。比較例 4 は、架橋剤を用いていないため、特に剥離性と画像滲みが劣った。比較例 5 は、コア部が本発明にかかるアクリル樹脂でなく、且つ架橋剤を用いていないため、画像滲みが酷かった。なお、比較例 5 においては、剥離性と発色濃度の評価結果を示していない。これは、プリント時に熱転写記録紙と熱転写記録リボンが融着を起したため評価できなかったためである。

#### 【 0 1 0 2 】

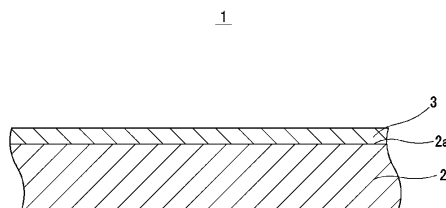
以上より、被熱転写シートでは、染料受容層を実施例 1 ～ 17 のように、特定のコア / シェル型のラテックスと、シェル部に含有されたカルボキシル基と反応する架橋剤とを含む樹脂組成物によって形成することにより、プリント時の剥離性に優れている。また、被熱転写シートは、発色濃度が高く、耐光性が良好で且つ画像滲みが抑制され、銀塩写真に匹敵するような、高品位な画像を形成することができる。

#### 【符号の説明】

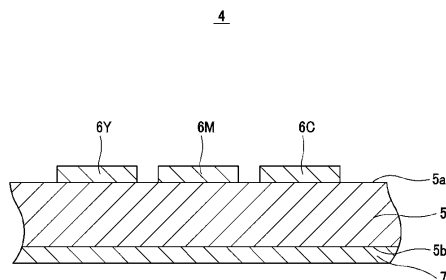
#### 【 0 1 0 3 】

1 被熱転写シート、2 基材、3 染料受容層、4 熱転写記録リボン、5 支持体、6 染料層、7 耐熱滑性層

#### 【図 1】



#### 【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 関口 英樹  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開平10-337971(JP,A)  
特開2000-086862(JP,A)  
特開平10-330609(JP,A)  
特開平05-032065(JP,A)  
特開平06-024152(JP,A)  
国際公開第2009/057800(WO,A1)  
特開2004-122522(JP,A)  
特開平08-224967(JP,A)  
特開2011-016293(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M	5 / 3 8 2
B 4 1 M	5 / 5 0
B 4 1 M	5 / 5 2