

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5715511号
(P5715511)

(45) 発行日 平成27年5月7日 (2015.5.7)

(24) 登録日 平成27年3月20日 (2015.3.20)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/382 (2006.01)

B 4 1 M 5/26 I O 1 H

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 M 5/26 H

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

C O 8 F 283/01

C O 8 F 283/01 (2006.01)

C O 8 L 55/00

C O 8 L 55/00 (2006.01)

請求項の数 13 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2011-141212 (P2011-141212)
 (22) 出願日 平成23年6月24日 (2011.6.24)
 (65) 公開番号 特開2013-6373 (P2013-6373A)
 (43) 公開日 平成25年1月10日 (2013.1.10)
 審査請求日 平成26年3月11日 (2014.3.11)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (74) 代理人 100158481
 弁理士 石原 俊秀
 (72) 発明者 神吉 伸通
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
 式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写受像シート用樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程(1)～(3)を有する、熱転写受像シート用樹脂の製造方法であって、

工程(1)：イタコン酸を4～30モル%、脂環式ジカルボン酸を50モル%以上含むカルボン酸成分と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物を70モル%以上含むアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、150～180の温度で縮重合してポリエステル樹脂(a1)を得る工程

工程(2)：工程(1)で得られたポリエステル樹脂(a1)を水性媒体及び中和剤と混合して、ポリエステル樹脂(a1)の水性分散液を得る工程

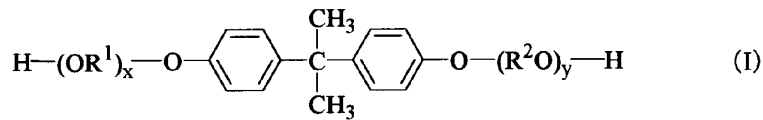
工程(3)：工程(2)で得られたポリエステル樹脂(a1)の水性分散液に、芳香族基を有する付加重合性モノマーを85重量%以上含む付加重合性モノマー(a2)を添加し、重合して、グラフトポリマーの水性分散液を得る工程

ポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー(a2)との重量比[ポリエステル樹脂(a1)/付加重合性モノマー(a2)]が40/60～95/5である、熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

【請求項2】

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物が、下記式(I)で表される化合物である、請求項1に記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

【化 1】



式 (I) において、 R^1O 、 R^2O は、いずれもアルキレンオキシ基であり、 x 及び y は、アルキレンオキサイドの付加モル数に相当し、それぞれ正の数である。

【請求項 3】

前記芳香族基を有する付加重合性モノマーが、スチレンである、請求項 1 又は 2 に記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

10

【請求項 4】

脂環式ジカルボン酸が 6 ～ 12 員環の飽和脂環式ジカルボン酸である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

【請求項 5】

脂環式ジカルボン酸が 1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

【請求項 6】

付加重合性モノマー (a2) と、ポリエステル樹脂 (a1) の原料モノマーであるイタコン酸の重量比 [付加重合性モノマー (a2) / イタコン酸] が 50 / 50 ～ 97 / 3 である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

20

【請求項 7】

ポリエステル樹脂 (a1) の酸価が 15 ～ 40 mg KOH / g である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

【請求項 8】

ポリエステル樹脂 (a1) の数平均分子量が 1,000 ～ 4,000 である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の製造方法で得られる、熱転写受像シート用樹脂。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の熱転写受像シート用樹脂を含有する染料受容層を有する、熱転写受像シート。

30

【請求項 11】

前記染料受容層にポリエーテル変性シリコーンを含有する、請求項 10 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 12】

基材と染料受容層との間に中間層を有する、請求項 10 又は 11 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 13】

下記工程 (1) ～ (5) を有する、熱転写受像シートの製造方法であって、

40

工程 (1) : イタコン酸を 4 ～ 30 モル%、脂環式ジカルボン酸を 50 モル% 以上含むカルボン酸成分と 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンのアルキレンオキサイド付加物を 70 モル% 以上含むアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、150 ～ 180 の温度で縮重合してポリエステル樹脂 (a1) を得る工程

工程 (2) : 工程 (1) で得られたポリエステル樹脂 (a1) を水性媒体及び中和剤と混合して、ポリエステル樹脂 (a1) の水性分散液を得る工程

工程 (3) : 工程 (2) で得られたポリエステル樹脂 (a1) の水性分散液に、芳香族基を有する付加重合性モノマーを由来とする構成単位を 85 重量% 以上含む付加重合性モノマー (a2) を添加し、重合して、グラフトポリマーの水性分散液を得る工程

工程 (4) : 工程 (3) で得られたグラフトポリマーの水性分散液を含有する染料受容

50

層用塗工液を調製する工程

工程(5): 工程(4)で得られた染料受容層用塗工液を用いて染料受容層を設ける工程

ポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー(a2)との重量比[ポリエステル樹脂(a1)/付加重合性モノマー(a2)]が40/60~95/5である、熱転写受像シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱転写受像シート用樹脂の製造方法、及び該製造方法で得られた熱転写受像シート用樹脂、並びに該樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シート及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

昇華性染料を記録剤とし、これを基材に担持させた熱転写シートを用いて、昇華性染料で染着可能な熱転写受像シート上にカラー画像を形成する方法が提案されている。これは加熱手段としてプリンタのサーマルヘッドを使用し、加熱によって染料を受像シートに転写させてカラー画像を得るものである。このようにして形成された画像は、染料そのものを受像シート上に転写しているため、非常に鮮明であり、且つ透明性に優れており、中間色の再現性や階調性に優れ、高品質の画像となる。これらの性能を発揮させるために、受像シートに用いられる樹脂についてあらゆる検討が行われている。なかでも染料を転写する際の性能に優れた樹脂として、ポリエステル樹脂を用いた熱転写受像シートが開発されている。

20

【0003】

特許文献1には、色濃度、鮮鋭度、画像の安定性、色素供給材料に対する付着の改善を目的として、幹として不飽和コポリエステル、枝としてビニル共重合体よりなるグラフトポリマーを含む色素受容層と支持体よりなる熱昇華印刷用の色素受容材料が開示されている。

特許文献2には、高感度画像を得ることを目的として、主鎖が不飽和結合を有するポリエステル、側鎖がラジカル重合性不飽和単量体の重合体であって、 $\tan \delta$ のピーク温度が40以上、ガラス転移温度が15以上、分子量が還元粘度で0.15~1.5であるグラフト生成物を主成分とするポリエステル系樹脂、及び該ポリエステル系樹脂を含有する染着層を有する昇華転写受像体が開示されている。

30

特許文献3には、染料の染着性と熱転写受像シートの離型性の向上を目的として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキシサイド付加物を80モル%以上含むアルコール成分を含有するポリエステルの原料モノマー、スチレン等の付加重合系樹脂の原料モノマー、及びアクリル酸等の両反応性モノマーを付加重合及び縮重合させることにより得られる熱転写受像シート用樹脂が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献1】特開平4-319489号公報

【特許文献2】特開平10-60063号公報

【特許文献3】特開2010-131906号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

熱転写印刷は、前述の通り、鮮明で透明性の高い画像が得られるため、写真の印刷に主に用いられるが、写真には表面の光沢性が求められる。しかしながら、熱転写受像シートの表面を構成する染料受容層は、下地層の形態や染料受容層の原料である樹脂エマルジョ

50

ンの形態がそのまま反映され、表面に凹凸が生じて、光沢を発現することが困難であった。また、目的とする色を発現するためには、より高い染料の染着性が必要とされ、着色時に、インクシートと熱転写受像シートとの間の融着が生じるという問題もあった。

以上のことから、表面の光沢に優れ、高い染料の染着性を有し、インクシートとの融着を抑制する優れた離型性を有する熱転写受像シートが望まれている。特許文献 1 ～ 3 に記載された熱転写受像シートには、表面の光沢、染着性及び離型性の両立という観点では、未だ改良の余地がある。

【 0 0 0 6 】

本発明は、表面の光沢に優れ、染着性及び離型性にも優れた熱転写受像シートとなり得る熱転写受像シート用樹脂の製造方法、及び当該製造方法で得られた熱転写受像シート用樹脂、並びに該樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シートを提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、表面の光沢、染着性及び離型性に影響する要因は、染料受容層を形成する際及びサーマルヘッドによる加熱時の染料受容層の状態にあると考えて検討を行った。その結果、特定の製造方法によって得られた特定構造のグラフトポリマーの水性分散液を用いて染料受容層を形成することにより、表面の光沢、染着性及び離型性を向上できることを見出した。

すなわち、本発明は、下記 [1] ～ [4] を提供する。

20

[1] 下記工程 (1) ～ (3) を有する、熱転写受像シート用樹脂の製造方法。

工程 (1) : イタコン酸を 4 ～ 3 0 モル % 含むカルボン酸成分とアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、 1 5 0 ～ 1 8 0 の温度で縮重合してポリエステル樹脂 (a 1) を得る工程

工程 (2) : 工程 (1) で得られたポリエステル樹脂 (a 1) を水性媒体と混合して、ポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液を得る工程

工程 (3) : 工程 (2) で得られたポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液に、芳香族基を有する付加重合性モノマーを由来とする構成単位を 8 5 重量 % 以上含む付加重合性モノマー (a 2) を添加し、重合して、グラフトポリマーの水性分散液を得る工程

[2] 上記 [1] の製造方法で得られる、熱転写受像シート用樹脂。

30

[3] 上記 [2] の熱転写受像シート用樹脂を含有する染料受容層を有する、熱転写受像シート。

[4] 下記工程 (1) ～ (5) を有する、熱転写受像シートの製造方法。

工程 (1) : イタコン酸を 4 ～ 3 0 モル % 含むカルボン酸成分とアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、 1 5 0 ～ 1 8 0 の温度で縮重合してポリエステル樹脂 (a 1) を得る工程

工程 (2) : 工程 (1) で得られたポリエステル樹脂 (a 1) を水性媒体と混合して、ポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液を得る工程

工程 (3) : 工程 (2) で得られたポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液に、芳香族基を有する付加重合性モノマーを由来とする構成単位を 8 5 重量 % 以上含む付加重合性モノマー (a 2) を添加し、重合して、グラフトポリマーの水性分散液を得る工程

40

工程 (4) : 工程 (3) で得られたグラフトポリマーの水性分散液を含有する染料受容層用塗工液を調製する工程

工程 (5) : 工程 (4) で得られた染料受容層用塗工液を用いて染料受容層を設ける工程

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明の製造方法により得られる熱転写受像シート用樹脂は、表面の光沢に優れ、染着性及び離型性にも優れた熱転写受像シートとなり得る。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 0 9 】

本発明の熱転写受像シート用樹脂の製造方法は、下記工程（１）～（３）を有する。

工程（１）：イタコン酸を４～３０モル％含むカルボン酸成分とアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、１５０～１８０の温度で縮重合してポリエステル樹脂（ａ１）を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られたポリエステル樹脂（ａ１）を水性媒体と混合して、ポリエステル樹脂（ａ１）の水性分散液を得る工程

工程（３）：工程（２）で得られたポリエステル樹脂（ａ１）の水性分散液に、芳香族基を有する付加重合性モノマーを８５重量％以上含む付加重合性モノマー（ａ２）を添加し、重合して、グラフトポリマーの水性分散液を得る工程

10

【 0 0 1 0 】

本発明の製造方法によって得られる熱転写受像シート用樹脂を染料受容層に有する熱転写受像シートが、表面の光沢、染着性及び離型性に優れる理由は定かではないが、次のように考えられる。

本発明の製造方法によって得られる熱転写受像シート用樹脂は、イタコン酸由来の部分を分岐点とした、主鎖にポリエステル樹脂、側鎖に芳香族基を有する付加重合性樹脂を有するグラフトポリマーである。このグラフトポリマーの付加重合系樹脂部分は、ポリエステル樹脂部分とは相溶しにくいいため、微細な相分離構造を形成し、その界面からの染料の浸透性が高まり、熱転写受像シートの染着性の向上に寄与し、付加重合系樹脂部分はインクシートとの親和性が乏しいため、離型性にも優れる樹脂となるものと考えられる。

20

また、本発明の製造方法は、ポリエステル樹脂（ａ１）を得る際に、イタコン酸を特定量含むカルボン酸成分とアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、１５０～１８０という比較的低い温度で縮重合するものである。ここで、低い温度で縮重合することにより、反応性の高いイタコン酸の副反応を防ぎ、次工程の芳香族基を有する付加重合性モノマーを重合する際の分岐点を形成することが出来ると共に、分子量も適度な範囲に調整することが出来るため、上記効果を有するグラフトポリマーが得られるものと考えられる。

更に、イタコン酸の副反応による高分子量化や架橋構造の発生も抑え得ることから、上記樹脂を含有する染料受容層の形成の際に、グラフトポリマーが成膜性に優れているため、平滑な膜表面を形成できるものと考えられ、そのため、表面の光沢や離型性にも優れる樹脂となるものと考えられる。

30

【 0 0 1 1 】

〔 工程（１） 〕

工程（１）は、イタコン酸を４～３０モル％含むカルボン酸成分とアルコール成分とをエステル化触媒を用いて、１５０～１８０の温度で縮重合してポリエステル樹脂（ａ１）を得る工程である。

【 0 0 1 2 】

（カルボン酸成分）

本発明において、前記カルボン酸成分には、イタコン酸が含まれる。イタコン酸の炭素-炭素不飽和結合の部分は、本発明の熱転写シート用樹脂中では、付加重合系樹脂との結合部分となることが好ましく、その場合、該不飽和結合は、飽和結合となる。

40

イタコン酸の含有量は、表面の光沢や離型性の向上の観点から、カルボン酸成分中、４～３０モル％であるが、好ましくは６～２５モル％、より好ましくは７～２０モル％、更に好ましくは８～１７モル％である。４モル％未満であると、染着性及び離型性が低下するため好ましくない。一方、３０モル％を超えると、染着性及び光沢が低下するため好ましくない。

【 0 0 1 3 】

前記カルボン酸成分には、イタコン酸以外に、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、３価以上の多価カルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、熱転写受像シートの染着性及び耐光性の観点から、脂環式ジカルボン酸が好ましい。なお、カルボン酸成分には、酸無水物や炭素数１～３のアルキルエステルが含まれる。

50

【 0 0 1 4 】

脂環式ジカルボン酸としては、熱転写受像シートの耐光性の観点から、飽和脂環式カルボン酸が好ましい。

また、飽和脂環式ジカルボン酸としては、アルコール成分との反応性、及び得られるポリエステル樹脂の耐熱性の観点から、6～12員環の飽和脂環式ジカルボン酸が好ましく、分岐構造を有さない6～12員環の飽和脂環式ジカルボン酸がより好ましく、シクロヘキサンジカルボン酸類、デカリンジカルボン酸類が更に好ましい。

【 0 0 1 5 】

シクロヘキサンジカルボン酸類としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられ、デカリンジカルボン酸類としては、2,6-デカリンジカルボン酸等が挙げられる。

10

これらの中でも、熱転写受像シートの耐光性の観点から、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましく、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸がより好ましい。

【 0 0 1 6 】

脂環式カルボン酸の含有量は、熱転写受像シートの染着性、表面の光沢及び耐光性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70～96モル%、更に好ましくは80～90モル%である。

【 0 0 1 7 】

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

20

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、コハク酸、アルキル基及び/又はアルケニル基を有するコハク酸等が挙げられる。

3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

なお、これらのカルボン酸成分は、単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 1 8 】

(アルコール成分)

前記アルコール成分としては、特に制限はないが、熱転写受像シートの染着性及び離型性の観点から、水酸基を2つ以上有する多価アルコールが好ましい。

30

多価アルコールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール(1,2-プロパンジオール)、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらの中でも、熱転写受像シートの離型性及び染着性の観点から、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物が好ましい。

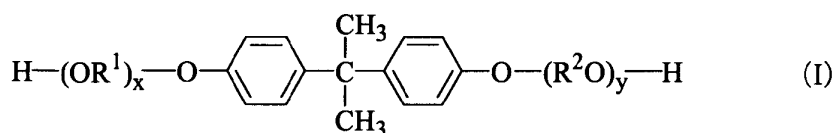
【 0 0 1 9 】

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物は、具体的には下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

40

【 0 0 2 0 】

【化1】



【 0 0 2 1 】

50

一般式(Ⅰ)において、 R^1O 、 R^2O は、いずれもアルキレンオキシ基であり、好ましくはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキレンオキシ基であり、より好ましくはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基である。

x及びyは、アルキレンオキサイドの付加モル数に相当し、それぞれ正の数である。さらに、カルボン酸成分との反応性の観点から、xとyとの和の平均値が、好ましくは2～7、より好ましくは2～5、更に好ましくは2～3である。

また、x個の R^1O 又はy個の R^2O は、各々同一であっても異なってもよいが、熱転写受像シートの染着性及び熱転写受像シートにおける中間層と染料受容層との密着性の観点から、同一であることが好ましく、プロピレンオキシ基であることがより好ましい。

【0022】

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物においては、熱転写受像シートの離型性及び染着性の観点から、前記プロピレンオキシ基の含有量が、前記アルキレンオキシ基中、好ましくは50～100モル%、より好ましくは60～100モル%、より好ましくは70～100モル%、更に好ましくは85～100モル%、より更に好ましくは実質的に100モル%である。

【0023】

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、熱転写受像シートの離型性及び染着性の観点から、アルコール成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%、より更に好ましくは実質100モル%である。50モル%以上であれば、染料との親和性が向上し、熱転写受像シートの染着性が向上すると共に、適度な硬さを有する樹脂となり、熱転写受像シートの離型性が向上する。

なお、本発明において、アルキレンオキサイド付加物とは、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンにアルキレンオキシ基を付加した構造全体を意味するものである。

なお、これらのアルコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

本発明では、熱転写受像シートの離型性の観点から、シャープな分子量分布を有するポリエステル樹脂(a1)を得るために、エステル化触媒を用いて縮重合する。

エステル化触媒としては、スズ触媒、チタン触媒、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、二酸化ゲルマニウム等の金属化合物等が挙げられる。ポリエステル樹脂の合成におけるエステル化反応の反応効率の観点から、スズ触媒が好ましい。スズ触媒としては、同様の観点から、酸化ジブチルスズ、ジ(2 - エチルヘキサン酸)スズが好ましく、ジ(2 - エチルヘキサン酸)スズがより好ましい。

【0025】

本発明における縮重合温度は、得られる熱転写受像シートの光沢や離型性を向上させる観点から、150～180であるが、好ましくは160～180であり、より好ましくは170～180である。150未満であると、縮重合の反応性が劣り、得られる熱転写受像シートの染着性、表面の光沢、及び離型性が劣る。一方、180を超えると、副反応や架橋反応が起こり、所望のポリエステル樹脂が得られず、得られる熱転写受像シートの染着性、表面の光沢、及び離型性が劣る。

【0026】

(ポリエステル樹脂(a1))

前記縮重合によって得られたポリエステル樹脂(a1)(以下、樹脂(a1)ともいう)は、イタコン酸由来の構成単位含むものであり、脂環式ジカルボン酸及び2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物由来の構成単位を含むことが好ましい。

【0027】

樹脂(a1)の軟化点は、熱転写受像シートの離型性、表面の光沢及び保存安定性の観点から、好ましくは75～165、より好ましくは82～110、更に好ましくは8

10

20

30

40

50

5 ~ 95 である。

樹脂 (a 1) のガラス転移温度は、熱転写受像シートの離型性、表面の光沢及び保存安定性の観点から、好ましくは 35 ~ 85 、より好ましくは 40 ~ 65 、更に好ましくは 45 ~ 60 である。

樹脂 (a 1) の酸価は、熱転写受像シートの離型性及び保存安定性、また、熱転写受像シート用樹脂の水性分散液の分散安定性の観点から、好ましくは 5 ~ 40 mg KOH / g 、より好ましくは 15 ~ 35 mg KOH / g 、更に好ましくは 20 ~ 30 mg KOH / g である。

ガラス転移温度、軟化点及び酸価はいずれも用いるモノマーの種類、配合比率、縮重合の温度、反応時間を適宜調節することによって得ることができる。

10

また、樹脂 (a 1) の数平均分子量は、染料受容層に用いた場合、造膜性を向上させ、ひいては離型性及び光沢を向上させる観点から、好ましくは 1,000 ~ 4,000 、より好ましくは 2,000 ~ 3,500 、更に好ましくは 2,200 ~ 3,000 である。

なお、本発明における、軟化点、ガラス転移温度、酸価、及び数平均分子量は、実施例に記載された方法により測定された値を示す (以下同じ)。

【0028】

[工程 (2)]

工程 (2) は、工程 (1) で得られたポリエステル樹脂 (a 1) を水性媒体と混合して、ポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液を得る工程である。

前記ポリエステル樹脂 (a 1) を分散させる水性媒体とは、水を主成分とするもの、すなわち、水の含有量が 50 重量%以上の媒体である。

20

水性媒体中の水の含有量は、環境安全性の観点から、好ましくは 80 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上、更に好ましくは 100 重量%である。

水以外の成分としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等の、水に溶解する有機溶媒が挙げられる。

【0029】

水性媒体中にポリエステル樹脂 (a 1) を分散させる方法としては、前記ポリエステル樹脂 (a 1) を有機溶媒に溶解させ、後述する中和剤を加えてポリエステル樹脂 (a 1) のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えて水相に転相する方法が挙げられ、水を加えた後に有機溶媒を留去して水相に転相する方法が好ましい。

30

より具体的には、例えば、攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた反応器を準備し、有機溶媒に溶解したポリエステル樹脂 (a 1) に、中和剤等を加え、カルボキシル基をイオン化し (すでにイオン化されている場合は不要)、次いで水を加えて水相に転相する方法が挙げられ、水を加えた後に有機溶媒を留去して水相に転相する方法が好ましい。

ポリエステル樹脂 (a 1) の有機溶媒への溶解操作、及びその後の中和剤の添加は、使用する有機溶媒の沸点以下の温度で行うことが好ましい。また、使用する水としては、例えば、脱イオン水等が挙げられる。

40

【0030】

本工程に用いられる有機溶媒としては、前述のものを用いることができるが、ポリエステル樹脂 (a 1) の溶解性及び溶媒の留去の容易性の観点から、ケトン系溶媒が好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。

【0031】

また、中和剤としては、アルカリ水溶液、アミン類が挙げられ、中和効率の観点から、アルカリ水溶液が好ましい。アルカリ水溶液としては、アンモニア水、アルカリ金属の水酸化物水溶液が挙げられ、同様の観点から、アンモニア水が好ましい。

【0032】

ポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液の固形分濃度は、樹脂粒子の分散性及び生産性

50

の観点から、好ましくは20～60重量%、より好ましくは30～50重量%、更に好ましくは40～50重量%である。

また、ポリエステル樹脂(a1)の水性分散液の25におけるpHは、水性分散液(A)の保存安定性の観点から、好ましくは5～10、より好ましくは6～9、更に好ましくは7～8である。

水性分散液(A)中の樹脂粒子の体積中位粒径(D_{50})は、熱転写受像シートを得る際の造膜性の観点から、好ましくは20～1000nm、より好ましくは50～500nm、更に好ましくは100～300nmである。なお、本発明において、「体積中位粒径(D_{50})」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から50%になる粒径を意味し、測定方法は実施例に記載の通りである。

10

【0033】

[工程(3)]

工程(3)は、工程(2)で得られたポリエステル樹脂(a1)の水性分散液に、芳香族基を有する付加重合性モノマーを85重量%以上含む付加重合性モノマー(a2)を添加し、重合して、グラフトポリマーの水性分散液(以下、水性分散液(A)ともいう)を得る工程である。

付加重合性モノマー(a2)を重合して得られた付加重合系樹脂部分は、本発明の熱転写受像シート用樹脂に含有されるグラフトポリマーにおける側鎖となる。

【0034】

芳香族基を有する付加重合性モノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸又はその塩等のスチレン類；(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、モノマーの原料価格、熱転写受像シートの離型性及び保存安定性の観点からは、スチレン、メチルスチレン、ベンジルメタクリレート及びベンジルアクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

20

【0035】

芳香族基を有する付加重合性モノマーの含有量は、熱転写受像シートの離型性及び染着性の観点から、本工程で用いられる付加重合性モノマー(a2)中、85重量%以上であるが、好ましくは90重量%以上、より好ましくは実質的に100重量%である。85重量%未満であると、熱転写受像シートの離型性及び染着性が劣るため好ましくない。

30

【0036】

その他の付加重合性モノマー(a2)としては、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～18)、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；ポリエチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のハロゲン化ビニリデン；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物等が挙げられる。なお、本発明において、例えば(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸及びアクリル酸の双方を示す。

【0037】

付加重合性モノマー(a2)をポリエステル樹脂(a1)の水性分散液に添加する際の添加量は、熱転写受像シートの染着性、及び表面の光沢の向上の観点から、ポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー(a2)の重量比[ポリエステル樹脂(a1)/付加重合性モノマー(a2)]で、好ましくは40/60～95/5、より好ましくは50/50～90/10、更に好ましくは60/40～87/13、より更に好ましくは70/30～85/15である。

40

【0038】

また、付加重合性モノマー(a2)と、ポリエステル樹脂(a1)の原料モノマーであるイタコン酸の重量比[付加重合性モノマー(a2)/イタコン酸]は、熱転写受像シートの染着性、離型性及び光沢の観点から、好ましくは50/50～97/3、より好まし

50

くは75/25~95/5、更に好ましくは80/20~95/5、より更に好ましくは、85/15~93/7である。

また、添加の際には、攪拌の効率の点から、水を更に加えることが好ましい。

【0039】

付加重合性モノマー(a2)を添加した後、ポリエステル樹脂(a1)の存在下、付加重合性モノマー(a2)を重合する。

重合には、公知のラジカル重合開始剤、架橋剤等を必要に応じて添加することが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤を用いることが好ましく、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩を用いることがより好ましい。

また、ポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー(a2)とを含有する混合液を加熱することで重合反応を進行させることができる。重合温度は、用いられる重合開始剤の種類にもよるが、例えば、過硫酸ナトリウムを用いる場合には、重合反応を効率的に行う観点から、好ましくは60~100、より好ましくは70~90である。

【0040】

以上のようにして得られた水性分散液(A)中のグラフトポリマーのガラス転移温度は、その保存安定性、並びに熱転写受像シートの保存安定性及び染着性の観点から、好ましくは40~80、より好ましくは50~80、更に好ましくは60~80である。

また、グラフトポリマーの軟化点は、同様の観点から、好ましくは80~250、より好ましくは120~220である。

【0041】

水性分散液(A)の固形分濃度は、樹脂粒子の分散性及び生産性の観点から、好ましくは20~45重量%、より好ましくは25~40重量%、更に好ましくは30~38重量%である。

また、水性分散液(A)の25におけるpHは、水性分散液(A)の保存安定性の観点から、好ましくは5~10、より好ましくは6~9、更に好ましくは6.8~8.5である。

【0042】

水性分散液(A)中の樹脂粒子の体積中位粒径(D₅₀)は、熱転写受像シートを得る際の造膜性の観点から、好ましくは20~1000nm、より好ましくは50~500nm、更に好ましくは100~300nmである。

【0043】

[熱転写受像シート用樹脂]

本発明の熱転写受像シート用樹脂は、前記の本発明の製造方法によって得られるものであり、ポリエステル樹脂からなる主鎖セグメント(以下、「セグメント(A1)」ともいう)及び付加重合系樹脂からなる側鎖セグメント(以下、「セグメント(A2)」ともいう)から構成されるグラフトポリマーを含有する。

【0044】

本発明の熱転写受像シート用樹脂に含有されるグラフトポリマーを構成するセグメント(A1)とセグメント(A2)との重量比[セグメント(A1)/セグメント(A2)]は、熱転写受像シートの染着性、及び表面の光沢の向上の観点から、好ましくは40/60~95/5、より好ましくは50/50~90/10、更に好ましくは60/40~87/13、より更に好ましくは70/30~85/15である。

また、セグメント(A2)と、セグメント(A1)の原料モノマーであるイタコン酸の重量比[セグメント(A2)/イタコン酸]は、熱転写受像シートの染着性、離型性及び光沢の観点から、好ましくは50/50~97/3、より好ましくは75/25~95/5、更に好ましくは80/20~95/5、より更に好ましくは85/15~93/7である。

【0045】

また、本発明の熱転写受像シート用樹脂の酸価は、熱転写受像シートの離型性及び分散液の分散安定性の観点から、好ましくは5~40mg KOH/g、より好ましくは15~

10

20

30

40

50

35 mg KOH / g、更に好ましくは15 ~ 30 mg KOH / gである。

【0046】

本発明の熱転写受像シート用樹脂は、ポリエステル樹脂からなる主鎖セグメント(A1)及び付加重合系樹脂からなる側鎖セグメント(A2)から構成されるグラフトポリマーを含有する。本発明の熱転写受像シート用樹脂における前記グラフトポリマーの含有量は、好ましくは80 ~ 100モル%、より好ましくは90 ~ 100モル%、更に好ましくは実質的に100モル%である。

【0047】

(ポリエステル樹脂からなる主鎖セグメント(A1))

本発明の熱転写受像シート用樹脂に含有されるグラフトポリマーを構成する主鎖セグメント(A1)は、前記ポリエステル樹脂(a1)と同様の構造を有しており、脂環式ジカルボン酸及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物由来の構成単位を含むことが好ましい。なお、ポリエステル樹脂(a1)において含まれるイタコン酸由来の構成単位の炭素-炭素不飽和結合は、付加重合性モノマー(a2)と反応することにより、一部又は全部が飽和結合となる。

【0048】

セグメント(A1)の酸価は、熱転写受像シートの離型性及び分散液の分散安定性の観点から、好ましくは5 ~ 40 mg KOH / g、より好ましくは15 ~ 35 mg KOH / g、更に好ましくは20 ~ 30 mg KOH / gである。

また、セグメント(A1)の数平均分子量は、染料受容層に用いた場合の造膜性を向上させ、ひいては離型性及び光沢を向上させる観点から、好ましくは1,000 ~ 4,000、より好ましくは2,000 ~ 3,500、更に好ましくは2,200 ~ 3,000である。

【0049】

(付加重合系樹脂からなる側鎖セグメント(A2))

本発明の熱転写受像シート用樹脂に含有されるグラフトポリマーを構成するセグメント(A2)は、付加重合性モノマー(a2)に由来する構成単位からなる付加重合系樹脂からなるセグメントであり、芳香族基を有する付加重合性モノマーを由来とする構成単位を85重量%以上含有する。セグメント(A2)は、本発明の熱転写受像シート用樹脂に含有されるグラフトポリマーにおける側鎖である。

【0050】

芳香族基を有する付加重合性モノマーとしては、モノマーの原料価格、熱転写受像シートの離型性及び保存安定性の観点から、スチレン類、(メタ)アクリル酸ベンジルが好ましく、スチレン、メチルスチレン、ベンジルメタクリレート及びベンジルアクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

芳香族基を有する付加重合性モノマーを由来とする構成単位の含有量は、熱転写受像シートの離型性及び染着性の観点から、セグメント(A2)中、85重量%以上であり、好ましくは90重量%以上、より好ましくは実質的に100重量%である。

【0051】

[熱転写受像シート]

本発明の熱転写受像シートは、基材上に、前記熱転写受像シート用樹脂を含む染料受容層を有する。また、本発明の熱転写受像シートは、基材と染料受容層の間に中間層を有するシートであることが好ましい。

【0052】

(基材)

基材としては、例えば合成紙(ポリオレフィン系、ポリスチレン系等)、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂又はエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等、セルロース繊維紙、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、ポリカーボネート等の各種の紙又は樹脂のフィルム又はシート等が使用でき、また、

これらの樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルムあるいは発泡させた発泡シート等も使用できる。また、前記基材を組み合わせた積層体も使用できる。

これらの基材の厚みは、特に制限はないが、例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。前記の如き基材には、染料受容層との密着力を向上させる観点から、その表面にプライマー処理やコロナ放電処理を施すことが好ましい。

【0053】

(染料受容層)

本発明の熱転写受像シートにおける染料受容層は、本発明の熱転写受像シート用樹脂を含有する。

染料受容層は、樹脂を有機溶媒に溶解して得られた塗工液形態、又は樹脂の各々を有機溶媒や水に分散させて得られた樹脂分散液を含む塗工液形態で用いて製造することができ、環境安全性等の観点から、後者が好ましく、下記の工程(4)及び(5)を有する方法によって製造することがより好ましい。

工程(4): 工程(3)で得られたグラフトポリマー(熱転写受像シート用樹脂)の水性分散液を含有する染料受容層用塗工液を調製する工程

工程(5): 工程(4)で得られた染料受容層用塗工液を用いて染料受容層を設ける工程

【0054】

<工程(4)>

工程(4)は、工程(3)で得られたグラフトポリマー(熱転写受像シート用樹脂)の水性分散液を含有する染料受容層用塗工液を調製する工程である。

染料受容層用塗工液は、造膜剤を含有することが好ましい。造膜剤としては、ブチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、ゼラチン等が挙げられる。これらの中でも、染料受容層の強度及び離型性の観点から、ゼラチンが好ましい。

造膜剤の粘度としては、熱転写受像シートの離型性及び造膜性の観点から、JIS K 6503-2001で測定した粘度(60)が、好ましくは $2.5 \sim 6.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $3.0 \sim 5.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

造膜剤の含有量は、染料受容層用塗工液中の熱転写受像シート用樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。

【0055】

また、造膜剤を均一に溶解させる観点から、予め造膜剤を水に溶解しておくことが好ましく、前記熱転写受像シート用樹脂の水性分散液と造膜剤の水溶液とを混合し、攪拌して塗工液を得ることがより好ましい。好適に用いられる攪拌機としては、ボールミル等が挙げられる。この際の攪拌温度は、造膜剤を溶解状態で均一に混合する観点から、好ましくは $30 \sim 60$ 、より好ましくは $40 \sim 50$ である。

【0056】

また、染料受容層用塗工液は、熱転写時における熱転写受像シートの離型性を更に良好にする観点から、離型剤を含有することが好ましい。離型剤としては、分散性あるいは水溶性の変性シリコンオイルが好ましく、ポリエーテル変性シリコンがより好ましい。

これらの離型剤は、染料受容層用塗工液中の熱転写受像シート用樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~15重量部である。これらの離型剤の市販品としては、信越化学工業株式会社製の「KF-615A」(商品名)等を好ましく用いることができる。

離型剤を均一に分散又は溶解するために、ボールミル等の攪拌機を用いることが好ましく、分散又は溶解する温度は、好ましくは $20 \sim 40$ である。

【0057】

染料受容層用塗工液は、更に、染料受容層の白色度を向上させて転写画像の鮮明度を高める観点から、酸化チタン、酸化亜鉛、カオリンクレー、炭酸カルシウム等の顔料や充填剤を含有することができる。これらの顔料や充填剤の含有量は、本発明の熱転写受像シートの白色度の観点から、染料受容層用塗工液中の熱転写受像シート用樹脂100重量部に

10

20

30

40

50

対して、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。なお、染料受容層用塗工液には、更に必要に応じて、例えば、触媒、硬化剤等の他の添加剤を含有することもできる。

【0058】

<工程(5)>

工程(5)は、工程(4)で得られた染料受容層用塗工液を用いて染料受容層を設ける工程である。

本発明の熱転写受像シートにおける染料受容層は、基材の一方の面に塗工液を塗布及び乾燥して形成することによって得られ、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等により塗布することが好ましい。また、後述するように基材と染料受容層との間に中間層を有する場合は、基材の一方の面に中間層用塗工液及び染料受容層用塗工液を重層塗布及び乾燥して中間層及び染料受容層をそれぞれ設けることもできる。

10

形成される染料受容層の厚さは、特に制限はないが、画質及び生産性の観点から、好ましくは1～50 μm 、より好ましくは3～15 μm である。また、乾燥後の固形分量としては、染料受容層1 m^2 当たり、好ましくは3～15 g/m^2 、より好ましくは4～10 g/m^2 である。

【0059】

(中間層)

本発明の熱転写受像シートは、基材と染料受容層との間に中間層を有することが好ましい。中間層には、水溶性高分子及び中空粒子を含有することが好ましい。

20

<水溶性高分子>

水溶性高分子は、中空粒子を固定するバインダーとして用いられるものであり、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。これらの中でも、10～30の室温付近に水溶液のゲル化温度を有するという熱特性の観点から、ゼラチンが好ましい。

水溶性高分子の粘度としては、熱転写受像シートの離型性及び造膜性の観点から、JISK6503-2001で測定した粘度(60)が、好ましくは2.5～6.0 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは3.0～5.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。

中間層における水溶性高分子の含有量は、当該中間層全体に対して、好ましくは1～75重量%、より好ましくは1～50重量%である。

30

また、中間層に含まれる水溶性高分子は、アルデヒド類、エポキシ類、ビニルスルホン類、トリアジン類、カルボジイミド類等の架橋剤により架橋されていることが好ましい。

【0060】

<中空粒子>

中空粒子としては、少なくとも一部に空孔を有するポリマー粒子であれば、特に制限はない。

前記中空粒子を構成する材料は、特に制限はなく、種々の公知の材料を用いることができるが、熱転写受像シートの染着性、及び熱転写受像シートにおける中間層と染料受容層との密着性の観点から、スチレン-アクリル共重合体、塩化ビニリデン-アクリルニトリル共重合体等が好ましい。

40

前記中空粒子の形状は、特に制限されず、球状はもちろん球状以外のいかなる形状のものであってもよいが、熱転写受像シートにおける中間層と染料受容層の密着性の観点から、実質球状のものが好ましい。

また、中空粒子の体積中位粒径(D_{50})は、熱転写受像シートにおける中間層と染料受容層との密着性の観点から、好ましくは0.1～5 μm 、より好ましくは0.3～3 μm 、更に好ましくは0.3～1 μm である。この値は、電界放射型走査電子顕微鏡(株式会社日立製作所製、商品名:S-4800型)により測定することができる。

【0061】

中空粒子の固形分濃度は、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～35重

50

量%である。

また、中空粒子のメチルエチルケトン不溶分は、熱転写受像シートの染着性、及び熱転写受像シートにおける中間層と染料受容層との密着性の観点から、好ましくは70重量%以下、より好ましくは10～70重量%、更に好ましくは30～70重量%である。なお、本発明における「メチルエチルケトン不溶分」とは、25のメチルエチルケトン95重量部に対して、中空粒子2.0重量部を溶解させた場合の、中空粒子が有する不溶な中空粒子成分の重量割合で定義されるものである。また、中空粒子のメチルエチルケトン不溶分は、例えば、これを構成する樹脂の架橋度を制御すること等により調整することができる。

なお、中空粒子の中空率は、好ましくは40～60%、より好ましくは45～55%である。

【0062】

本発明において、中空粒子は、水性媒体中の分散液として使用することが好ましく、好ましく使用できる市販の中空粒子として、例えば、日本ゼオン株式会社製の「Nipol MH8101」、JSR株式会社製の「SX8782(D)」等が挙げられる(いずれも商品名)。

中間層における中空粒子と水溶性高分子との重量比(中空粒子/水溶性高分子)は、染料の染着性及び熱転写受像シートにおける中間層と染料受容層との密着性の観点から、好ましくは30/70～90/10、より好ましくは40/60～80/20、更に好ましくは50/50～75/25である。

【0063】

中間層は、熱転写受像シートの基材の少なくとも一方の面に、水溶性高分子及び必要に応じて用いられる各種添加剤を有機溶媒や水に分散あるいは溶解して、塗布し乾燥して形成することができる。

中間層の厚みは、クッション性、断熱性の観点から、好ましくは10～100 μm 、より好ましくは20～50 μm である。また、乾燥後の固形分量としては、中間層1 m^2 当り、好ましくは7～70 g/m^2 、より好ましくは10～50 g/m^2 である。

中間層は、例えば、熱転写受像シートの基材の少なくとも一方の面に、水溶性高分子、中空粒子及び任意の添加剤等を水に溶解、あるいは水に分散して得られた塗工液を、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリパースロールコーティング法等により塗布し乾燥して形成することが好ましい。

【0064】

[転写シート]

本発明の熱転写受像シートを使用して熱転写を行う際に使用する転写シート(インクリボン)は、通常、紙やポリエステルフィルム上に昇華性染料を含む染料層、及び染料を受像して得られた画像上に転写される保護層等からなるラミネート層を設けたものであり、任意の転写シートをいずれも使用することができる。

本発明の熱転写受像シートに好適な昇華性染料としては、例えば、イエロー染料では、ピリドンアゾ系、ジシアノスチリル系、キノフタロン系、メロシアニン系；マゼンタ染料では、ベンゼンアゾ系、ピラゾロンアゾメチン系、イソチアゾール系、ピラゾロトリアゾール系；シアン染料では、アントラキノ系、シアノメチレン系、インドフェノール系、インドナフトール系が挙げられる。

【0065】

熱転写時の熱エネルギーの付与手段としては、任意の付与手段がいずれも使用でき、例えば、サーマルプリンター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、5～1000 mJ/mm^2 程度の熱エネルギーを付与することによって行うことができる。

【実施例】

【0066】

以下に示す製造例で得られた樹脂及び水性分散液の各物性は、以下の方法で測定したも

10

20

30

40

50

のである。

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター（株式会社島津製作所製、商品名：CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度6 /分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

【0067】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計（Perkin Elmer社製、商品名：Pyris 6 DSC）を用いて200 /分まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 /分まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、ベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

【0068】

〔樹脂の酸価〕

測定溶媒を、エタノールとエーテルとの混合溶媒から、アセトンとトルエンとの混合溶媒（アセトン：トルエン＝1：1（容量比））に変更したこと以外は、JIS K0070に従って測定した。

【0069】

〔樹脂の数平均分子量〕

以下の方法により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量分布を測定し、数平均分子量を算出した。

（1）試料溶液の調製

濃度が0.5g / 100mlになるように、樹脂をテトラヒドロフランに溶解させた。次いで、この溶液をポアサイズ2μmのフッ素樹脂フィルター（住友電気工業株式会社製、商品名：FP-200）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。

（2）分子量測定

溶解液としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、40 /分の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに試料溶液100μlを注入して測定を行った。試料の数平均分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出した。検量線は、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー株式会社製の単分散ポリスチレン； 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 （重量平均分子量）、ジーエルサイエンス株式会社製の単分散ポリスチレン； 2.10×10^3 、 7.00×10^3 、 5.04×10^4 （重量平均分子量））を標準試料として用いて作成した。

測定装置：CO-8010（商品名、東ソー株式会社製）

分析カラム：GMHXL + G3000HXL（いずれも商品名、東ソー株式会社製）

【0070】

〔水性分散液中の樹脂粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）〕

レーザー回折型粒径測定機（株式会社堀場製作所製、商品名：LA-920）を用いて、測定用セルに水性分散液及び蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で、体積中位粒径（ D_{50} ）を測定した。

【0071】

〔水性分散液の固形分濃度〕

赤外線水分計（株式会社ケット科学研究所製、商品名：FD-230）を用いて、水性分散液5gを乾燥温度150 /分、測定モード96（監視時間2.5分 / 変動幅0.05 %）の条件にて乾燥させ、水性分散液のウェットベースの水分（重量 %）を測定した。固形分濃度は下記の式に従って算出した。

固形分濃度（重量 %）＝100 - M

M：水性分散液のウェットベース水分（重量 %）＝ $[(W - W_0) / W] \times 100$

W：測定前の試料重量（初期試料重量）

W_0 ：測定後の試料重量（絶対乾燥重量）

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

[水性分散液の p H]

p Hメーター（東亜ディーケーケー株式会社製、商品名：H M - 2 0 P ）により、2 5 で測定した。

【 0 0 7 3 】

製造例 1 ~ 9

（ポリエステル樹脂（a 1）- a ~ i の製造：工程（1））

表 1 に示すイタコン酸又はフマル酸を除くポリエステル樹脂（a 1）- a ~ i の原料モノマー、及びジ（2 - エチルヘキサン酸）スズを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した内容積 1 0 リットルの四つ口フラスコに入れ、マントルヒーター中で、窒素雰囲気下、2 3 5 で 5 時間反応させ、更に減圧し、8 . 3 k P a の圧力下で 1 時間反応した。次いで、表 1 に示す反応温度でイタコン酸又はフマル酸を加え、5 時間反応させた後、減圧し、2 0 k P a の圧力下にて、A S T M D 3 6 - 8 6 に従って、測定した軟化点が表 1 に示す温度に達するまで反応させて、ポリエステル樹脂（a 1）- a ~ i を得た。

得られたポリエステル樹脂（a 1）- a ~ i のそれぞれの物性について、測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 1】

表1

製造例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリエステル樹脂(a1)		a	b	c	d	e	f	g	h	i
原料 モノマー	アルコール成分 (g)	6663 (100)	6690 (100)	6717 (100)	6772 (100)	6690 (100)	6981 (100)	6690 (100)	6690 (100)	6708 (100)
	BPA-PO ^(*)									
	1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸	3212 (98)	3061 (93)	2908 (88)	2598 (78)	3061 (93)	1415 (41.2)	3061 (93)	3061 (93)	3069 (93)
	カルボン酸成分(g)	124 (5)	249 (10)	375 (15)	629 (25)	249 (10)	1604 (61.8)	249 (10)	249 (10)	-
触媒	イタコン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	222 (10)
	フマル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	カルボン酸成分中の イタコン酸(フマル酸)のモル比(モル%)	4.85	9.71	14.56	24.27	9.71	60.00	9.71	9.71	9.71 (フマル酸)
ポリエステル 樹脂(a1)の 物性	ジ(2-エチルヘキサン酸)スズ (g)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	縮重合の反応温度(°C)	180	180	180	180	160	180	140	200	180
	軟化点(°C)	94	92	88	77	91	57	89	114	91
	ガラス転移温度(°C)	54	52	49	40	51	24	49	69	51
括弧内の数字は、アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル比を示す。 (*)1:ポリオキシプロピレン(2. 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ポリオキシプロピレンの付加モル数:2. 2モル)	酸価(mgKOH/g)	20	21	23	32	23	44	28	19	27
	数平均分子量	2800	2900	2500	2200	2500	1200	3500	5000	2500

製造例 10 ~ 18

(ポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液 (i) ~ (ix) の製造 : 工程 (2))

窒素導入管、還流冷却管、攪拌器及び熱電対を装備した四つ口フラスコに、表 2 に示す種類及び配合量でポリエステル樹脂 a ~ i を入れ、25 でメチルエチルケトンに溶解させた。次いで、25 % アンモニア水を添加して、攪拌下で脱イオン水を加えた後、減圧下 60 でメチルエチルケトンを留去した。室温まで冷却後、200 メッシュの金網で濾過し、ポリエステル樹脂 (a 1) の水性分散液 (i) ~ (ix) を得た。

得られた水性分散液 (i) ~ (ix) の物性について、測定した結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

表2

		製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13	製造例 14	製造例 15	製造例 16	製造例 17	製造例 18
ポリエステル 樹脂(a1)の 水性分散液	種類	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)
	配合量 (g)	a	b	c	d	e	f	g	h	i
メチルエチルケトン (g)		2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
25%アンモニア水 (g)		48	51	56	97	49	133	61	46	57
脱イオン水 (g)		5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830
ポリエステル 樹脂(a1)の 水性分散液 の物性	体積中位粒径 (D ₅₀) (nm)	150	130	270	250	260	10800	17000	680	100
	固形分濃度 (質量%)	36	41	44	38	37	34	34	38	35
	pH	8.0	7.1	7.1	7.3	7.2	7.2	7.3	6.8	6.8

製造例 19 ~ 31

(熱転写受像シート用樹脂の水性分散液(I)~(XIII)の製造：工程(3))

窒素導入管、還流冷却管、滴下ロート、攪拌器及び熱電対を装備した内容積2リットルの四つ口フラスコに、表3に示す種類及び配合量でポリエステル樹脂の水性分散液、脱イオン水、付加重合性モノマー(a2)であるスチレンを仕込み(製造例25、30、31では、更にメタクリル酸メチルを仕込み)、30分間攪拌を行った。次に、窒素気流下、過硫酸ナトリウムを加え、80℃で6時間反応させた。その後、室温まで冷却し、200メッシュの金網で濾過し、熱転写受像シート用樹脂(グラフトポリマー)の水性分散液(I)~(XIII)を得た。なお、各材料の配合量は、得られる水性分散液中の熱転写受像シート用樹脂の原料であるポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー(a2)との重量比が表3に示すようになるように決定された。

10

得られた熱転写受像シート用樹脂の水性分散液(I)~(XIII)のそれぞれの物性について、測定した結果を表3に示す。

【0078】

【表 3】

表3

製造例		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
熱転写受像シート用樹脂 の水性分散液		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)
ポリエステル樹脂(a1) の水性分散液	種類	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(ii)	(ii)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(ii)	(ii)
	配合量 (g)	487	487	455	526	540	430	487	588	588	526	571	487	487
脱イオン水 (g)		93	176	209	138	124	283	176	76	76	138	93	176	176
付加重合性 モノマー(a2)	スチレン(St) (g)	44	50	50	50	50	116	45.2	50	50	50	50	25	35.4
	メタクリル酸メチル(MMA) (g)	-	-	-	-	-	-	4.8	-	-	-	-	25	14.6
	付加重合性スチレン(a2)中の スチレン(St)含有量 (重量%)	100	100	100	100	100	100	90.4	100	100	100	100	50.0	70.8
過硫酸ナトリウム (g)		0.17	0.20	0.2	0.19	0.19	0.45	0.20	0.2	0.2	0.19	0.2	0.2	0.2
付加重合性モノマー(a2)/イタコン酸(フマル酸) (重量比)		95/5	91/9	87/13	80/20	91/9	96/4	91/9	61/39	91/9	91/9	91/9 (フマル酸)	91/9	91/9
ポリエステル樹脂(a1)/付加重合性モノマー(a2) (重量比)		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	60/40	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
熱転写受像 シート用樹脂の 水性分散液の 物性	固形分濃度 (重量%)	35	35	34	35	35	34	34	33	31	34	36	35	35
	体積中位粒径 (D ₅₀) (nm)	140	130	250	250	180	130	120	110	660	690	270	120	110
	pH	7.7	6.9	7.0	7.2	7.0	7.1	6.9	7.2	7.3	6.9	7.9	7.0	6.7

(*)3:「付加重合性モノマー(a2)/イタコン酸(フマル酸)」は、熱転写受像シート用樹脂における付加重合系樹脂セグメント(A2)の原料モノマーである付加重合性モノマー(a2)と、ポリエステル樹脂セグメント(A1)の原料モノマーであるイタコン酸(製造例29のみフマル酸)との重量比を表す。

(*)4:「ポリエステル樹脂(a1)/付加重合性モノマー(a2)」は、ポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー(a2)との重量比を表す。

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 6

(熱転写受像シートの製造)

まず、表 4 に示す組成及び配合量で、45 で混合し中間層用塗工液を作製した。この中間層用塗工液を合成紙(ユポ・コーポレーション社製、商品名: Y U P O F G S - 250、厚さ 250 μm 、坪量 200 g/m^2)にワイヤーバーにより乾燥後に 20.0 g/m^2 になるように塗布し、25 で 5 分間乾燥させて、中間層塗工シートを得た。

なお、中間層用塗工液の調製には、中空粒子として以下のスチレンアクリル共重合体、水溶性高分子として以下のゼラチンを用いた。

・中空粒子: スチレンアクリル共重合体(日本ゼオン株式会社製、商品名: N i p o l M H 8 1 0 1、中空率 = 50%、固形分濃度 = 26 重量%、メチルエチルケトン不溶分 = 50%、体積中位粒径 (D_{50}) = 420 nm)

・水溶性高分子: ゼラチン(新田ゼラチン株式会社製、商品名: G 0 8 6 6 K、粘度 4.4 mPa $\cdot$ s (J I S K 6 5 0 3 - 2 0 0 1 で測定した粘度 (60)))

【0080】

次に、表 4 に示す組成及び配合量で、25 で混合し染料受容層用塗工液 A 1 ~ M 1 を作製した。なお、染料受容層用塗工液の作製に用いた熱転写受像シート用樹脂の水性分散液は、固形分濃度を 30 重量%に調整し、25%アンモニア水溶液で pH を 9.0 に調整した。また、染料受容層の調製には、造膜剤として以下のゼラチン、離型剤として以下のポリエーテル変性シリコーンを用いた。

・造膜剤: ゼラチン(新田ゼラチン株式会社製、商品名: G 0 8 6 6 K、粘度 4.4 mPa $\cdot$ s)

・離形剤: ポリエーテル変性シリコーン(信越化学工業株式会社製、商品名: K F - 6 1 5 A)

この染料受容層用塗工液の各々を、上述の中間層塗工シートにワイヤーバーにより、乾燥後に 5.0 g/m^2 になるように塗布し、50 で 2 分間乾燥させて、熱転写受像シートを得た。

【0081】

<熱転写受像シートの評価>

得られた熱転写受像シートについて、下記の方法により評価を行った。結果を表 4 に示す。

(染着性)

作製した熱転写受像シートに、市販の昇華型プリンタ(アルテック株式会社製、商品名: M E G A P I X E L I I I)を用いて黒(K)の階調パターン(L 値を 0 から 255 まですべて 15 刻みで変化させた 0.6 cm 四方のベタ画像)を印画し、高濃度印画(L = 0)での転写色濃度をグレッタグ濃度計(G R E T A G - M A C B E T H 社製)で測定し、染着性(最高濃度)を評価した。最高濃度の値が高いほど、染着性に優れる。

【0082】

(離型性)

作製した熱転写受像シートに 25 ~ 50% RH (相対湿度)環境下で、5 $\times$ 5 cm の黒ベタを印画し、黒ベタ連続印画時のインクリボンと熱転写受像シートとの剥離音から、下記基準で離型性(熱融着性)を評価した。

A: 異音はなく、融着も見られず、剥離できる。

B: 明らかな異音があり、わずかに融着が見られるが、剥離できる。

C: 熱融着しており、剥離できない。

【0083】

(光沢)

実施例及び比較例で作製した熱転写受像シートの表面を目視で観察し、下記基準で光沢を評価した。

A: 全体に光沢感がある。

B: 部分的には光沢感がある

10

20

30

40

50

C : 全く光沢感がない。

【 0 0 8 4 】

【 表 4 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
中間層 塗工液	中空 粒子	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
	水性 高分子	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	中空粒子／水性高分子 (重量比)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
	水	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
染料 受容層 塗工液	染料受容層塗工液													
	水性 分散液 (A)	製造例 19	製造例 20	製造例 21	製造例 22	製造例 23	製造例 24	製造例 25	製造例 26	製造例 27	製造例 28	製造例 29	製造例 30	製造例 31
		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	
		使用量 ⁽⁴⁷⁾ (g)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
造膜剤	ゼラチンG0866K ⁽⁴⁶⁾ (g)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	イオン交換水	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
離型剤	KF-615A ⁽⁴⁸⁾ (g)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性	カルボン酸成分中のイタコン酸(フマル酸)のモル比(モル%)													
	工程(1)の縮重合の反応温度(℃)	180	180	180	180	160	180	180	180	140	200	180	180	180
	付加重合性モノマー ^(a2) ⁽⁴⁹⁾	St	St	St	St	St	St	St/MMA	St	St	St	St	St/MMA	St/MMA
	付加重合性モノマー中のSt含有量(重量%)	100	100	100	100	100	100	90.4	100	100	100	100	100	50.0
評価	付加重合性モノマー ^(a2) /イタコン酸(フマル酸) ^(a3) (重量比)	95/5	91/9	87/13	80/20	91/9	96/4	91/9	61/39	91/9	91/9	91/9	91/9	91/9
	ポリエステル樹脂(a1)/付加重合性モノマー ^(a2) ⁽⁴⁴⁾ (重量比)	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	60/40	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
	染着性	1.88	1.97	1.94	1.95	1.95	1.90	1.86	1.37	1.68	1.88	1.78	1.44	1.74
	離型性	B	A	A	A	A	A	B	A	C	C	B	C	C
光沢	A	A	A	B	A	B	B	C	C	C	C	C	A	A

(*)3: 「付加重合性モノマー^(a2) / イタコン酸(フマル酸)」は、熱転写受像シート用樹脂に於ける付加重合系樹脂セグメント(A2)の原料モノマーである付加重合性モノマー^(a2)と、ポリエステル樹脂セグメント(A1)の原料モノマーであるイタコン酸(製造例29のみフマル酸)との重量比を表す。

(*)4: 「ポリエステル樹脂(a1) / 付加重合性モノマー^(a2)」は、ポリエステル樹脂(a1)と付加重合性モノマー^(a2)との重量比を表す。

(*)5: 日本ゼオン株式会社製、中空粒子; 中空率=50%、固形分濃度=26.5重量%、メチルエチルケトン不溶分50%、体積中位粒径(D₅₀)=420nm

(*)6: 新田ゼラチン株式会社製、粘度4.4mPa・s

(*)7: 熱転写受像シート用樹脂分散液(A)は固形分濃度30重量%に調整した後、25%アンモニア水溶液でpHを9.0に調整し、表に記載の使用量を使用した。

(*)8: 信越化学工業株式会社製、成分: ポリエーテル変性シリコーン

(*)9: St(スチレン)、MMA(メタクリル酸メチル)

【 0 0 8 5 】

表 4 から明らかなように、実施例 1 ~ 7 の熱転写受像シートはいずれも、比較例 1 ~ 6 の熱転写受像シートに比べて、高濃度印画時の最高濃度が高く染着性に優れ、黒ベタ連続印画時においてインクリボンと受像シートとが熱融着することなく離型性に優れ、かつ、シート表面の光沢にも優れ、これら全ての性能を両立していることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法で得られた熱転写受像シート用樹脂は、熱転写受像シートの染料受容層に含まれる樹脂として好適に用いることができる。該樹脂を含有する染料受容層を有する熱転写受像シートは、表面の光沢に優れ、染着性及び離型性にも優れる。

フロントページの続き

- (72)発明者 伴 佳明
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 松本 雄大
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開2005-206781(JP,A)
特開平04-319489(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------|
| B41M | 5/26 |
| C08L | 55/00 |
| C08F283 | /01 |