

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5904247号
(P5904247)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30

A

B 4 1 M 5/382 (2006. 01)

B 4 1 M 5/26

1 O 1 Z

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2014-195251 (P2014-195251)
 (22) 出願日 平成26年9月25日 (2014. 9. 25)
 (65) 公開番号 特開2015-91645 (P2015-91645A)
 (43) 公開日 平成27年5月14日 (2015. 5. 14)
 審査請求日 平成27年11月30日 (2015. 11. 30)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-205773 (P2013-205773)
 (32) 優先日 平成25年9月30日 (2013. 9. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 110000958
 特許業務法人 インテクト国際特許事務所
 (74) 代理人 100120237
 弁理士 石橋 良規
 (72) 発明者 矢部 卓
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 冢重 宗典
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護層転写シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の一方の面に、転写性保護層が設けられた保護層転写シートであって、
 前記転写性保護層を構成する層のうち、前記基材から最も近い位置にある保護層は、ガラス転移温度 (T_g) が 100 以上のアクリル系樹脂、ガラス転移温度 (T_g) が 100 以上の共重合体、及びタルクを含有しており、
前記ガラス転移温度 (T_g) が 100 以上の共重合体が、メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体であることを特徴とする保護層転写シート。

【請求項 2】

前記保護層は、当該保護層に含まれる樹脂成分の固形分総質量に対し、前記タルクを 2 質量%以上 10 質量%以下の範囲内で含有しており、
 前記タルクの比表面積が 10 m²/g 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の保護層転写シート。

【請求項 3】

前記保護層は、リン酸エステル、オレフィン・マレイン酸共重合体、アミノポリエーテル変性シリコンオイルの群から選択される 1 種、又は 2 種以上を含有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の保護層転写シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保護層転写シートに関する。

【背景技術】

【0002】

透明性に優れ、中間色の再現性や階調性が高く、従来のフルカラー写真画像と同等の高品質画像が簡易に形成できるという理由から、昇華型熱転写方式により、熱転写画像を形成することが広く行われている。昇華型熱転写方式は、基材の一方の面に染料層が設けられた熱転写シートと、他の基材の一方の面に受容層が設けられた熱転写受像シート、或いは、他の基材の一方の面に当該他の基材から剥離可能に受容層が設けられた中間転写媒体とを組合せて用い、熱転写シートの背面側から熱を印加して染料層に含まれる色材を受容層上に移行させて熱転写画像を形成する方法である（例えば、特許文献1、特許文献2）。

10

【0003】

ところで、昇華型熱転写方式で受容層上に形成される熱転写画像は、階調性に優れるものの、印画物の最表面には受容層が位置することから耐可塑剤性等の耐久性に劣るといった問題がある。

【0004】

このような状況下、基材と当該基材から剥離可能に設けられた保護層（転写性保護層と言う場合もある。）を有する保護層転写シートを用い、熱転写画像が形成された受容層上に保護層を転写させることで、受容層上に、さらに保護層が設けられた印画物とする試みが広くなされている（例えば、特許文献3）。保護層が転写された印画物によれば、受容層に形成された熱転写画像の耐久性を向上させることができる。

20

【0005】

受容層上に保護層が設けられた印画物の形成は、一般的に、保護層転写シートの保護層と、熱転写受像シートの受容層（上記印画物の受容層）とを重ね合わせた後に、プリンタが有するサーマルヘッド等の加熱手段により保護層転写シートの背面側に熱エネルギーを印加し、受容層上に保護層を転写することで行われる。そして、受容層上に保護層が設けられた後の印画物は、プリンタ内の搬送経路を通り排出口から排出される。ここで、受容層上に耐キズ性が低い保護層を転写した場合には、搬送経路を通り排出口に排出されるまでの間に、各種の要因、例えば、搬送ローラとの接触によって、印画物の最表面に位置する保護層にキズがつき、印画物の美観を損ねてしまう問題がある。プリンタの搬送機構によっては、保護層にキズを生じやさせやすいものも多く、耐キズ性に優れた保護層を有する保護層転写シートに対する要求は高いものとなっている。

30

【0006】

耐キズ性に優れた保護層を有する保護層転写シートについては、各種の検討がなされており、例えば、特許文献4には、ポリエステル系樹脂をイソシアネートで架橋した組成物からなる保護層を有する保護層転写シートが提案されている。しかしながら、当該文献に提案がされている保護層を有する保護層転写シート、或いは、現在までに提案がされている保護層を有する保護層転写シートでは、耐キズ性について一定の効果を有するものの、より過酷な状況下での耐キズ性については万全とはいえず、改善の余地が残されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2013-75480号公報

【特許文献2】特開2013-82212号公報

【特許文献3】特開2008-238525号公報

【特許文献4】特開2005-96099号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 8 】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、印画物の表面に極めて良好な耐キズ性を付与することができる保護層転写シートを提供することを主たる課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するための本発明は、基材の一方の面に、転写性保護層が設けられた保護層転写シートであって、前記転写性保護層を構成する層のうち、前記基材から最も近い位置にある保護層は、ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂、ガラス転移温度（ T_g ）が100以上の共重合体、及びタルクを含有しており、前記ガラス転移温度（ T_g ）が100以上の共重合体が、メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体であることを特徴とする。

10

また、一実施形態の発明は、基材の一方の面に、転写性保護層が設けられた保護層転写シートであって、前記転写性保護層を構成する層のうち、前記基材から最も近い位置にある保護層は、ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂、及びタルクを含有していることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

また、前記保護層は、当該保護層に含まれる樹脂成分の固形分総質量に対し、前記タルクを2質量%以上10質量%以下の範囲内で含有しており、前記タルクの比表面積が10 m^2/g 以下であってもよい。

20

【 0 0 1 1 】

また、前記保護層は、前記ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂とともに、メチルメタクリレートと、スチレンのモノマーとの共重合体を含有していてもよい。

【 0 0 1 2 】

また、前記保護層は、リン酸エステル、オレフィン・マレイン酸共重合体、アミノポリエーテル変性シリコンオイルの群から選択される1種、又は2種以上を含有していてもよい。

【発明の効果】

30

【 0 0 1 3 】

本発明の保護層転写シートによれば、印画物の表面に十分な耐キズ性を付与することができ、過酷な状況下に晒された場合であっても転写性保護層が転写された後の印画物にキズが生ずることを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図1】本発明の保護層転写シートの一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の保護層転写シートの一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の保護層転写シートの一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

40

【 0 0 1 5 】

< < 保護層転写シート > >

以下に、本発明の保護層転写シート100について詳細に説明する。図1、図2は、本発明の保護層転写シートの一例を示す概略断面図であり、図1に示す形態では、転写性保護層10は、保護層2のみからなる単層構成を呈しており、図2に示す形態では、転写性保護層10は、保護層2、プライマー層3、接着層4がこの順で積層されてなる積層構成を呈している。また、図1、図2では、基材1の他方の面に任意の背面層5が設けられている。基材1、及び転写性保護層10は、本発明の保護層転写シート100における必須の構成である。以下、本発明の保護層転写シート100の各構成について具体的に説明する。

50

【 0 0 1 6 】

(基 材)

基材 1 は本発明の保護層転写シート 1 0 0 における必須の構成であり、転写性保護層 1 0、或いは、基材 1 と転写性保護層 1 0 との間に設けられる任意の層や、基材の他方の面上に任意に設けられる背面層 5 を保持するために設けられる。基材 1 の材料については特に限定されないが、転写性保護層 1 0 を受容層上に熱転写する際に加えられる熱に耐え、取り扱い上支障のない機械的特性を有することが望ましい。このような基材 1 として、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、セルロース誘導体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン・エチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド等の各種プラスチックフィルムまたはシートを挙げることができる。また、基材 1 の厚さは、その強度及び耐熱性が適切になるように材料に応じて適宜設定することができ、2 . 5 ~ 1 0 0 μ m 程度が一般的である。

10

【 0 0 1 7 】

(転 写 性 保 護 層)

図 1 に示すように、基材 1 の一方の面上には転写性保護層 1 0 が設けられている。転写性保護層 1 0 は本発明の保護層転写シート 1 0 0 における必須の構成であり、必須の層として保護層 2 を含んでいる。なお、転写性保護層 1 0 は、図 1 に示すように必須の保護層 2 のみからなる単層構成を呈していてもよく、図 2 に示すように、基材 1 から最も近い層が保護層 2 となるように、保護層 2 を含む 2 つ以上の層が積層されてなる積層構成を呈していてもよい。

20

【 0 0 1 8 】

(保 護 層)

本発明の保護層転写シート 1 0 0 は、転写性保護層 1 0 を構成する保護層 2 が、ガラス転移温度 (T g) が 1 0 0 以上のアクリル系樹脂と、タルクとを含有していることを特徴とする。この特徴を有する本発明の保護層転写シートによれば、保護層 2 に極めて良好な耐キズ性を付与することができる。これにより、転写性保護層 1 0 を転写後の印画物に極めて良好な耐キズ性を付与することができる。具体的には、転写性保護層 1 0 が転写された後の印画物がプリンタの搬送経路を通過して排出されるまでの間や、転写性保護層 1 0 が転写された印画物を過酷な状況に晒した場合において、印画物の表面にキズがつくことを防止することができる。

30

【 0 0 1 9 】

< アクリル系樹脂 >

保護層 2 には、必須の成分としてアクリル系樹脂が含有されている。本願明細書で言うアクリル系樹脂は、アクリル酸、又はメタクリル酸のモノマーの重合体、或いはその誘導体、アクリル酸エステル、又はメタクリル酸エステルのモノマーの重合体、或いはその誘導体、アクリル酸、又はメタクリル酸のモノマーと他のモノマーとの共重合体、或いはその誘導体、アクリル酸エステル、又はメタクリル酸エステルのモノマーと他のモノマーとの共重合体、或いはその誘導体を含むものである。

40

【 0 0 2 0 】

アクリル酸エステルや、メタクリル酸エステルのモノマーとしては、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート等を挙げることができる。具体的には、メチルアクリレート (アクリル酸メチル)、メチルメタクリレート (メタクリル酸メチル)、エチルアクリレート (アクリル酸エチル)、エチルメタクリレート (メタクリル酸エチル)、ブチルアクリレート (アクリル酸ブチル)、ブチルメタクリレート (メタクリル酸ブチル

50

）、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。

【0021】

他のモノマーとしては、例えば、芳香族炭化水素、アリール基含有化合物、アミド基含有化合物、および塩化ビニル等、スチレン、ベンジルスチレン、フェノキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、およびメタクリルアミド等を挙げることができる。

【0022】

また、アクリル系樹脂として、アクリル酸アルキルエステルの1種又は2種以上と、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の分子中にヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルの1種又は2種以上と、必要に応じてスチレン等のその他の重合性モノマー1種又は2種以上を共重合させて得られるアクリル系ポリオール樹脂等を用いることもできる。

【0023】

また、本発明の保護層転写シート100は、転写性保護層10を構成する保護層2が、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂を含有していることを必須の条件としている。なお、本願明細書において、ガラス転移温度とは、Foxの理論計算式に基づき求められる温度（ケルビン（K））を、摂氏（ ）に換算したものである。

【0024】

ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂とともに、後述するタルクを含有する保護層2によれば、当該保護層2に極めて良好な耐キズ性を付与することができる。また、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂は、耐可塑剤性に優れる性質を有することから、当該アクリル系樹脂を含有する保護層2の耐可塑剤性を向上させることができる。なお、保護層が、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂にかえて、ガラス転移温度（ T_g ）が100 未満のアクリル系樹脂を含有している場合には、後述するタルクを併用して含有せしめた場合であっても、耐キズ性を十分に満足させることができない。このことは、保護層が、ガラス転移温度（ T_g ）が100

以上のアクリル系樹脂にかえて、他の樹脂を含有している場合についても同様であり、例えば、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂にかえて、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上の他の樹脂を含有している場合には、後述するタルクを併用して含有せしめた場合であっても、保護層の耐キズ性を十分なものとすることができず、また、耐可塑剤性も満足させることはできない。

【0025】

また、保護層2には、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂として、メチルメタクリレートと他のモノマーとの共重合体が含有されていることが好ましい。特に、保護層2には、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂として、メチルメタクリレートと、アクリル酸、メタクリル酸、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの何れかのモノマーとの共重合体が含有されていることが好ましい。ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂として、メチルメタクリレートと、他のモノマーとの共重合体を含有している保護層2によれば、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上の他のアクリル系樹脂を含有する保護層2と比較して、耐キズ性のさらなる向上を見込むことができる。

【0026】

保護層2の固形分総量に対するガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂の含有量について特に限定はないが、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂の含有量が50質量%未満である場合には、保護層2の耐可塑剤性が低下していく傾向にあり、当該保護層を含む転写性保護層を転写した後に印画物に十分な耐可塑剤性を付与することができない場合が生じ得る。この点を考慮すると、ガラス転移温度（ T_g

）が100 以上のアクリル系樹脂は、保護層2の固形分総量に対し50質量%以上含有されていることが好ましい。

【0027】

また、保護層2は、上記ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂とともに、他の樹脂成分を含有していてもよい。他の樹脂成分としては、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、紫外線吸収性樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、電離放射線硬化性樹脂、紫外線吸収性樹脂等が挙げられる。紫外線吸収性樹脂としては、例えば、反応性紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂又は上記の電離放射線硬化性樹脂に反応、結合させて得た樹脂を使用することができる。より具体的には、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、ニッケルキレート系、ヒンダートアミン系のような従来公知の非反応性の有機系紫外線吸収剤に、付加重合性二重結合（例えばビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基など）、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基のような反応性基を導入したものが挙げられる。

10

【0028】

また、保護層2は、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂とともに、ガラス転移温度（ T_g ）が100 未満のアクリル系樹脂を含有していてもよい。また、保護層2は、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂として、2種以上のアクリル系樹脂を含有していてもよい。

【0029】

20

また、保護層2は、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂とともに、メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体を含有していることが好ましい。メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体を含有する保護層2によれば、当該保護層に光沢感を付与することができ、転写性保護層を転写後の印画物の質感を向上させることができる。なお、メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体は、ガラス転移温度（ T_g ）にかかわらず保護層に光沢感を付与することができ、そのガラス転移温度（ T_g ）について特に限定はない。メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体において、メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合比率はモル比で、5：5～7：3の範囲内であることが好ましい。

【0030】

30

また、保護層2は、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂としてメチルメタクリレートと、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの何れかのモノマーとの共重合体を含有するとともに、メチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体を含有していることが好ましい。この場合には、これら全ての共重合体の合計質量に対するメチルメタクリレートとスチレンモノマーとの共重合体の含有量は5質量%以上40質量%の範囲内であることが好ましい。

【0031】

<タルク>

本発明の保護層転写シート100は、転写性保護層10を構成する保護層2が、上記ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂とともに、タルクを含有していることを必須の条件としている。

40

【0032】

この条件を満たす保護層2によれば、当該保護層2の耐キズ性を向上させることができる。保護層2にタルクを含有せしめることで、保護層2の耐キズ性が向上するメカニズムは現在のところ明らかとなっていないが、保護層が、ガラス転移温度（ T_g ）が100

以上のアクリル系樹脂を含有している場合であっても、タルクを含有していない場合、或いは、タルク以外の微粒子を含有している場合には、保護層に、十分な耐キズ性を付与することができない。また、保護層が、タルクを含有している場合であっても、ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上のアクリル系樹脂を含有していない場合にも、保護層に十分な耐キズ性を付与することはできない。つまり、保護層2に付与される極めて高い耐キ

50

ズ性は、ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂と、タルクとの相乗効果によるものと考えられる。このことは、後述する実施例、比較例の結果からも明らかとなっている。

【0033】

また、保護層2には、比表面積（ m^2/g ）が10以下のタルクが含有されていることが好ましい。ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂とともに、比表面積（ m^2/g ）が10以下のタルクを含有する保護層2によれば、保護層2の耐キズ性をより向上させることができる。なお、タルクの比表面積は、BET法で測定される値である。

【0034】

特に、比表面積（ m^2/g ）が10以下のタルクは、保護層2に含有されている樹脂成分の固形分総量に対し、2質量%以上10質量%以下の範囲内で含有されていることが好ましい。2質量%未満である場合には、耐キズ性を十分に満足させることができない場合があり、10質量%を超えると、保護層2が脆くなり耐可塑性が低下していく傾向にある。また、10質量%を超えると、保護層2の光沢性が僅かに低下していく傾向にある。なお、保護層2に含有されている樹脂成分とは、保護層2に、上記ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂とともに、他の樹脂が含有される場合には、これらの合計質量を意味する。

【0035】

（他の任意の成分）

保護層2は、ガラス転移温度（ T_g ）が100以上のアクリル系樹脂、タルクとともに、他の任意の成分を含有していてもよい。例えば、ガラス転移温度（ T_g ）が100未満のアクリル系樹脂、アクリル系樹脂以外の樹脂成分、各種のシリコンオイル、ポリエチレンワックス、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなどの金属石鹸類、脂肪酸アミド、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、パラフィンワックス等の離型剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、トリアジン系、酸化チタン、酸化亜鉛などの公知の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系、Niキレート系などの光安定剤、ヒンダードフェノール系、硫黄系、リン系、ラクトン系などの酸化防止剤等を挙げることができる。これらの任意の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いることもできる。

【0036】

保護層2は、さらに、リン酸エステル、オレフィン・マレイン酸共重合体、アミノポリエーテル変性シリコンオイルの群から選択される1種、又は2種以上を含有していることが好ましい。以下、リン酸エステル、オレフィン・マレイン酸共重合体、アミノポリエーテル変性シリコンオイルの群から選択される1種、又は2種以上を総称して「特定の離型剤」と言う場合がある。

【0037】

上記「特定の離型剤」を、さらに保護層に含有せしめることで、転写性保護層10の熱転写時における基材1からの剥離性、受容層との離型性を良好なものとすることができ、高品質、かつ耐久性に優れた印画物を得ることができる。特に、マット調の外観を得べく、熱転写時に印加される熱エネルギーを高くしていった場合であっても、「特定の離型剤」を含有している保護層とすることで、受容層と転写性保護層とが貼りつくことや、剥離痕が発生することを防止でき、高品質、かつ耐久性に優れたマット調の印画物を得ることができる。なお、「特定の離型剤」にかえて、他の離型剤を保護層2に含有せしめた場合には、「特定の離型剤」を含有している保護層と比較して、基材1からの剥離性や、受容層との離型性は低いものとなる。以下、「特定の離型剤」について具体的に説明する。

【0038】

「リン酸エステル」

リン酸エステルとは、有機リン化合物のうち、リン酸とアルコールが脱水縮合したエステルを意味する。リン酸エステルとしては、例えば、（1）炭素数6～20の飽和又は不

10

20

30

40

50

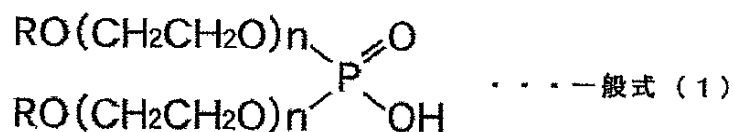
飽和高級アルコールのリン酸モノエステル又はジエステル、(2) ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテルのリン酸モノエステル又はジエステル、(3) 上記飽和又は不飽和高級アルコールのアルキレンオキシド付加物(平均付加モル数1~8)のリン酸モノエステル又はジエステル、(4) 炭素数8~12のアルキル基を有するアルキルフェノール又はアルキルナフトールのリン酸モノエステル又はジエステル等が挙げられる。上記(1)及び(3)における飽和又は不飽和高級アルコールとしては、例えば、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。上記(3)におけるアルキルフェノールとしては、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ジフェニルフェノール等が挙げられる。本発明の塗工液は、1種のリン酸エステルのみを含含有していてもよく、2種以上のリン酸エステルを含含有していてもよい。

【 0 0 3 9 】

具体的には、以下の一般式（１）で示されるリン酸ジエステルや、一般式（２）で示されるリン酸モノエステル、或いは、これらの混合物を例示することができる。

【 0 0 4 0 】

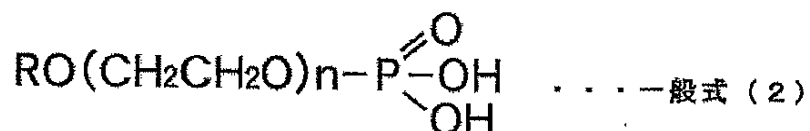
【化 1】



(一般式(1)中のRは、炭素数が1～6のアルキル基であり、nは1～6である。)

【 0 0 4 1 】

【化 2】



(一般式(2)中のRは、炭素数が1～6のアルキル基であり、nは1～12である。)

【 0 0 4 2 】

上記で例示したリン酸エステルの中でも、ポリオキシエチレンアルキル（C₁₂、₁₃）エーテルリン酸エステルは、離型性が、特に良好であり、箔切れ性や、保護層2の耐久性の低下を引き起こしにくい性質を有する点で、好ましく使用することができる。

【 0 0 4 3 】

「オレフィン・マレイン酸共重合体」

オレフィン・マレイン酸共重合体とは、オレフィンモノマーと、マレイン酸モノマーとの共重合体である。オレフィン・マレイン酸共重合体は、ランダム共重合体、ブロック重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。さらに、オレフィン・マレイン酸共重合体には、オレフィンモノマー、マレイン酸モノマーに加え、別のモノマーや、置換基若しくは置換団等が含まれていてもよい。

【 0 0 4 4 】

オレフィン・マレイン酸共重合体としては、数平均分子量（ M_n ）が12000以上20000以下のものを好適に用いることができる。本願明細書で言う数平均分子量（ M_n ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算による分子量である。

【 0 0 4 5 】

「アミノポリエーテル変性シリコンオイル」

アミノポリエーテル変性シリコンオイルとは、ポリシロキサンに、アミノ基、及びポ

リエーテル基を導入したシリコンオイルである。アミノポリエーテル変性シリコンオイルは、ポリシロキサンの片末端にアミノ基を、別の片末端にポリエーテル基を導入した両末端型シリコンオイルであってもよく、ポリシロキサンの側鎖に、アミノ基、及びポリエーテル基を導入した側鎖型シリコンオイルであってもよい。またこれ以外の形態をとるものであってもよい。

【0046】

アミノポリエーテル変性シリコンオイルとしては、その25における粘度が $3000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $10000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものを好適に用いることができる。

【0047】

「特定の離型剤」は、保護層2が含有している樹脂成分の固形分総量に対し、0.5質量%以上10質量%以下の範囲内で含有されていることが好ましく、0.5質量%以上9質量%以下の範囲内で含有されていることがより好ましく、0.8質量%以上5質量%以下の範囲内で含有されていることが特に好ましい。「特定の離型剤」の含有量が、0.5質量%未満である場合には、転写性保護層10の離型性が低下していく傾向にあり、一方、10質量%を超えると、保護層2の耐久性、特に、化学的耐久性の1つである耐可塑性が低下していく傾向にある。

【0048】

また、保護層2は、分散剤を含有していてもよい。換言すれば、保護層2が、ガラス転移温度(T_g)が100以上のアクリル系樹脂、タルク、及び分散剤を含有する保護層用塗工液によって形成されたものであってもよい。タルクの含有量によっては、保護層2が脆くなり耐可塑性が低下していく傾向にあるものの、分散剤を含有する保護層2によれば、保護層2中にタルクを均一に分散させることができ、耐可塑性が低下していくことを防止することができる。つまり、タルクとともに、分散剤を含有する保護層2によれば、耐可塑性を良好なものとしつつ、耐キズ性のさらなる向上を見込むことができる。

【0049】

分散剤について特に限定はなく、従来公知の分散剤を適宜選択して用いることができる。分散剤は市販品を用いることもでき、例えば、ビックケミー・ジャパン製のBYKシリーズ(BYK111、102、180、142)等を用いることができる。好ましい分散剤の一例としては、例えば、アルキロールアンモニウム塩等を挙げることができる。分散剤の含有量について特に限定はなく、保護層2に含有されるタルクの固形分総量に対し、1質量%程度である。

【0050】

保護層2の形成方法については特に制限はなく、必須の成分であるガラス転移温度(T_g)が100以上のアクリル系樹脂、タルクに加え、任意の成分である「特定の離型剤」や、分散剤などを、適当な溶剤に溶解または分散させた保護層用塗工液を調製し、この保護層用塗工液を、基材1、又は基材1上に任意に設けられる層上に、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の公知の手段を用い塗布、乾燥させて形成することができる。

【0051】

保護層2の厚みについて特に限定はないが、好ましくは、0.5 μm 以上10 μm 以下の範囲内である。

【0052】

(接着層)

図2に示すように、保護層2上に、接着層4を設けてもよい。接着層4は、転写性保護層10を構成する任意の層であり、「ヒートシール層」と称される場合もある。

【0053】

接着層4を構成するバインダー樹脂について特に限定はなく、保護層転写シート100の接着層として従来公知のものを適宜選択して用いることができる。例えば、接着層4のバインダー樹脂として、紫外線吸収剤共重合樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ブチラー

10

20

30

40

50

ル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂などを挙げることができる。

【0054】

接着層4の形成方法としては、上記で例示したバインダー樹脂と、必要に応じて添加される紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、無機あるいは有機のフィラー成分、界面活性剤、離型剤等を適当な溶媒に分散ないし溶解した接着層用塗工液を調製し、これを保護層2上に、グラビアコート、グラビアリバースコートなどの方法で塗工・乾燥して形成することができる。接着層の厚みについて特に限定はないが、 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $0.8\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0055】

また、基材1と転写性保護層10との間、すなわち、基材1と保護層2との間に、離型層(図示しない)を設けてもよい。離型層は、転写性保護層10を構成しない層であり、転写性保護層10の転写時において、基材1側に残る層である。離型層を設けることで、転写性保護層10の転写時における基材1からの転写性保護層10の剥離性を良好なものとすることができる。

【0056】

離型層を形成する樹脂としては、従来公知の離型性に優れた樹脂がいずれも使用でき、例えば、ワックス類、シリコンワックス、シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、フッ素樹脂、フッ素変性樹脂、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、熱架橋性エポキシ-アミノ樹脂および熱架橋性アルキッド-アミノ樹脂などが挙げられる。これらの離型性樹脂は単独でも混合物としても使用できる。また離型層は、離型性に優れた樹脂に加え、イソシアネート化合物等の架橋剤、錫系触媒、アルミニウム系触媒等の触媒を併用して形成することもできる。離型層の厚みは $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 程度が一般的である。離型層形成方法としては、上記樹脂を適当な溶剤により、溶解または分散させて離型層用塗工液を調製し、これを基材1上にグラビア印刷法、スクリーン印刷法またはグラビア版を用いたリバースコーティング法等の従来公知の手段により塗布、乾燥して形成することができる。

【0057】

(プライマー層)

図2に示すように、保護層2と接着層4との間に、プライマー層3を設けてもよい。プライマー層3は、転写性保護層10を構成する任意の層である。プライマー層を設けることで、保護層2と接着層4との密着性を良好なものとするすることができる。プライマー層の材料としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレンアクリレート系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール系樹脂等が挙げられる。

【0058】

また、プライマー層は、コロイド状無機顔料超微粒子を含有しているいてもよい。コロイド状無機顔料超微粒子としては、例えば、シリカ(コロイダルシリカ)、アルミナ或はアルミナ水和物(アルミナゾル、コロイダルアルミナ、カチオン性アルミニウム酸化物又はその水和物、凝ベーマイト等)、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン等が挙げられる。特に、コロイダルシリカ、アルミナゾルが好ましく用いられる。これらのコロイド状無機顔料超微粒子の大きさは、一次平均粒径で 100nm 以下、好ましくは 50nm 以下で用いることが好ましい。

【0059】

(耐可塑剤性層)

また、保護層2と接着層4との間に耐可塑剤性層(図示しない)を設けてもよい。耐可塑剤性層を設けることで、転写性保護層10が転写された印画物により優れた耐可塑剤性を付与することができる。耐可塑剤性層としては、可塑剤成分を弾く材料や、可塑剤成分

10

20

30

40

50

が受容層に形成された熱転写画像に到達しにくい材料を好ましく使用することができる。可塑剤成分を弾く材料としては、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等を挙げることができる。可塑剤成分が熱転写画像に到達しにくい材料としては、カチオン性のウレタンエマルジョン等のカチオン性樹脂を挙げることができる。これらの材料は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることもできる。

【0060】

また、可塑剤成分を弾く材料として例示したポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂は、ケン化度が30～100%のものが好ましく、60～100%のものが更に好ましい。ケン化度がこの範囲のポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を耐可塑剤性層に含有させることで、転写層の耐可塑剤性を更に向上させることができる。なお、本発明におけるケン化度とは、ポリマー中のビニルアルコール構造のモル数を、ポリマー中の全モノマーのモル数で割った値をいう。可塑剤成分を弾く材料や、可塑剤成分が画像に到達しにくい材料は、耐可塑剤性層の固形分総量に対し20質量%～100質量%の範囲内で含有されていることが好ましい。

10

【0061】

また、耐可塑剤性層には、必要に応じて、例えば、滑剤、可塑剤、充填剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、染料、顔料等の着色剤、蛍光増白剤、その他の添加材等を添加してもよい。

20

【0062】

必要に応じて設けられる耐可塑剤性層は、上記で例示した材料の1種又は2種以上と、必要に応じて添加される各種材料を適当な溶剤により溶解または分散させて耐可塑剤性層用塗工液を調製し、これを基材1上、あるいは保護層2上に塗工・乾燥して形成することができる。耐可塑剤性層の厚さについて特に限定はないが、通常は乾燥後の厚みで0.1μm～50μmであり、好ましくは1μm～20μm程度である。

【0063】

(背面層)

図1、図2に示すように、基材1の保護層2が設けられている面とは異なる面上に、耐熱性、及び印画時におけるサーマルヘッドの走行性等を向上させるための背面層5を設けてもよい。なお、背面層5は本発明の保護層転写シート10における任意の構成である。

30

【0064】

背面層5は、従来公知の熱可塑性樹脂等を適宜選択して形成することができる。このような、熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、スチレンアクリレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルクロリド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂等の熱可塑性樹脂、これらのシリコン変性物等が挙げられる。中でも、耐熱性等の点から、ポリアミドイミド系樹脂又はそのシリコン変性物等を好ましく用いることができる。

40

【0065】

また、背面層5には、上記熱可塑性樹脂に加え、スリップ性を向上させる目的で、ワックス、高級脂肪酸アミド、リン酸エステル化合物、金属石鹸、シリコンオイル、界面活性剤等の離型剤、フッ素樹脂等の有機粉末、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム等の無機粒子等の各種添加材が含有されていることが好ましく、リン酸エステル又は金属石鹸の少なくとも1種が含有されていることが特に好ましい。

【0066】

背面層5は、例えば、上記熱可塑性樹脂、必要に応じて添加される各種添加材を適当な

50

溶媒に分散又は溶解させた塗工液を、基材 1 上に、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたりバースロールコーティング印刷法等の公知の手段により、塗布し、乾燥することにより形成することができる。背面層 5 の厚みは、耐熱性等の向上等の点から、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $0.3\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0067】

以上、本発明の保護層転写シート 100 について説明を行ったが、本発明の保護層転写シートは本発明の趣旨を妨げない範囲内での種々の態様をとることができる。例えば、図 3 に示すように、基材 1 の転写性保護層 10 が設けられた面と同一面上に、染料層を面順次に設けた染料層一体型の保護層転写シートとすることもできる。この染料層は単一の染料層であってもよく、例えば、イエロー染料層 7Y、マゼンタ染料層 7M、シアン染料層 7C がこの順で面順次に設けられた構成とすることもできる。

10

【実施例】

【0068】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下、特に断りのない限り、部または % は質量基準である。

【0069】

(実施例 1)

基材として厚さ $5\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この基材の一方の面に下記組成の保護層用塗工液 1 を乾燥時塗布量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し保護層を形成した。次いで、保護層上に下記組成のプライマー層用塗工液を乾燥時塗布量が $0.1\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布しプライマー層を形成した。次いで、プライマー層上に下記組成の接着層用塗工液を乾燥時塗布量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し接着層を形成した。また、基材の他方の面に下記組成の背面層用塗工液を乾燥時塗布量が $0.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し背面層を形成することで、実施例 1 の保護層転写シートを得た。

20

【0070】

< 保護層用塗工液 1 >

- ・ アクリル系樹脂 (Tg : 105°C) 100 部
(BR-87 三菱レイヨン(株))
- ・ タルク (比表面積 : $8\text{m}^2/\text{g}$) 2 部 30
(P-3 日本タルク(株))
- ・ メチルエチルケトン 306 部

【0071】

< プライマー層用塗工液 >

- ・ アルミナゾル (平均 1 次粒子径 $10 \times 100\text{nm}$ (固形分 10%)) 30 部
(アルミナゾル 200 日産化学工業(株))
- ・ ポリビニルピロリドン樹脂 3 部
- (K-90 ISP 社)
- ・ 水 50 部
- ・ イソプロピルアルコール 17 部 40

【0072】

< 接着層用塗工液 >

- ・ ポリエステル樹脂 20 部
- (バイロン 200 東洋紡(株))
- ・ 紫外線吸収剤共重合樹脂 10 部
- (UVA-635L BASF 社)
- ・ メチルエチルケトン/トルエン (質量比 1 : 1) 80 部

【0073】

< 背面層用塗工液 >

- ・ ポリビニルブチラル樹脂 13.6 部 50

(エスレック B X - 1 積水化学工業(株))		
・ポリイソシアネート硬化剤	0 . 6 部	
(タケネート D 2 1 8 武田薬品工業(株))		
・リン酸エステル	0 . 8 部	
(プライサーフ A 2 0 8 S 第一工業製薬(株))		
・メチルエチルケトン	4 2 . 5 部	
・トルエン	4 2 . 5 部	
【 0 0 7 4 】		
(実施例 2)		
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 2 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 2 の保護層転写シートを得た。		10
【 0 0 7 5 】		
< 保護層用塗工液 2 >		
・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)	1 0 0 部	
(B R - 8 7 三菱レイヨン(株))		
・タルク (比表面積 : 8 m ² / g)	1 0 部	
(P - 3 日本タルク(株))		
・メチルエチルケトン	3 3 0 部	
【 0 0 7 6 】		
(実施例 3)		20
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 3 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 3 の保護層転写シートを得た。		
【 0 0 7 7 】		
< 保護層用塗工液 3 >		
・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)	1 0 0 部	
(B R - 8 7 三菱レイヨン(株))		
・タルク (比表面積 : 8 m ² / g)	3 部	
(P - 3 日本タルク(株))		
・分散剤	0 . 5 部	
(B Y K - 1 8 0 ビックケミー・ジャパン社 固形分 8 1 %)		30
・メチルエチルケトン	3 1 0 部	
【 0 0 7 8 】		
(実施例 4)		
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 4 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 4 の保護層転写シートを得た。		
【 0 0 7 9 】		
< 保護層用塗工液 4 >		
・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)	6 0 部	
(B R - 8 7 三菱レイヨン(株))		
・スチレンアクリル樹脂 (T g : 1 0 5)	4 0 部	40
(B R - 5 2 三菱レイヨン(株))		
・タルク (比表面積 : 8 m ² / g)	3 部	
(P - 3 日本タルク(株))		
・分散剤	0 . 5 部	
(B Y K - 1 8 0 ビックケミー・ジャパン社)		
・メチルエチルケトン	3 1 0 部	
【 0 0 8 0 】		
(実施例 5)		
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 5 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 5 の保護層転写シートを得た。		50

【 0 0 8 1 】

< 保護層用塗工液 5 >

- ・ アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5) 9 0 部
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))
- ・ スチレンアクリル樹脂 (T g : 1 0 5) 1 0 部
(B R - 5 2 三菱レイヨン (株))
- ・ タルク (比表面積 : $8 \text{ m}^2 / \text{g}$) 3 部
(P - 3 日本タルク (株))
- ・ 分散剤 0 . 5 部
(B Y K - 1 8 0 ビックケミー・ジャパン社) 10
- ・ メチルエチルケトン 3 1 0 部

【 0 0 8 2 】

(実施例 6)

保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 6 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 6 の保護層転写シートを得た。

【 0 0 8 3 】

< 保護層用塗工液 6 >

- ・ アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5) 9 5 部
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))
- ・ スチレンアクリル樹脂 (T g : 1 0 5) 5 部 20
(B R - 5 2 三菱レイヨン (株))
- ・ タルク (比表面積 : $8 \text{ m}^2 / \text{g}$) 3 部
(P - 3 日本タルク (株))
- ・ 分散剤 0 . 5 部
(B Y K - 1 8 0 ビックケミー・ジャパン社)
- ・ メチルエチルケトン 3 1 0 部

【 0 0 8 4 】

(実施例 7)

保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 7 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 7 の保護層転写シートを得た。 30

【 0 0 8 5 】

< 保護層用塗工液 7 >

- ・ アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5) 6 0 部
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))
- ・ スチレンアクリル樹脂 (T g : 1 0 5) 4 0 部
(B R - 5 2 三菱レイヨン (株))
- ・ タルク (比表面積 : $8 \text{ m}^2 / \text{g}$) 1 5 部
(P - 3 日本タルク (株))
- ・ 分散剤 0 . 5 部
(B Y K - 1 8 0 ビックケミー・ジャパン社) 40
- ・ メチルエチルケトン 3 1 0 部

【 0 0 8 6 】

(実施例 8)

保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 8 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 8 の保護層転写シートを得た。

【 0 0 8 7 】

< 保護層用塗工液 8 >

- ・ アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5) 1 0 0 部
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))
- ・ タルク (比表面積 : $2 5 \text{ m}^2 / \text{g}$) 3 部 50

(S G 1 0 0 日本タルク (株))		
・メチルエチルケトン	3 0 9 部	
【 0 0 8 8 】		
(実施例 9)		
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 9 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 9 の保護層転写シートを得た。		
【 0 0 8 9 】		
< 保護層用塗工液 9 >		
・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)	1 0 0 部	10
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))		
・タルク (比表面積 : 8 m ² / g)	2 部	
(P - 3 日本タルク (株))		
・リン酸エステル	1 部	
(プライサーフ A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株))		
・メチルエチルケトン	2 0 6 部	
・トルエン	2 0 6 部	
【 0 0 9 0 】		
(実施例 1 0)		
保護層用塗工液 1 にかえて、保護層用塗工液 9 のリン酸エステル (A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株)) 1 部を、リン酸エステル (G D - 1 9 R センカ (株)) 1 部に変更した保護層用塗工液 1 0 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 0 の保護層転写シートを得た。		20
【 0 0 9 1 】		
(実施例 1 1)		
保護層用塗工液 1 にかえて、保護層用塗工液 9 のリン酸エステル (A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株)) 1 部を、オレフィン・マレイン酸共重合体 (数平均分子量 1 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0) (G D - 7 0 S R センカ (株)) 1 部に変更した保護層用塗工液 1 1 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 1 の保護層転写シートを得た。		
【 0 0 9 2 】		
(実施例 1 2)		30
保護層用塗工液 1 にかえて、保護層用塗工液 9 のリン酸エステル (A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株)) 1 部を、アミノポリエーテル変性シリコーン (X - 2 2 - 3 9 3 9 A 信越シリコーン (株)) 1 部に変更した保護層用塗工液 1 2 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 2 の保護層転写シートを得た。		
【 0 0 9 3 】		
(実施例 1 3)		
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 1 3 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 3 の保護層転写シートを得た。		
【 0 0 9 4 】		
< 保護層用塗工液 1 3 >		40
・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)	6 0 部	
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))		
・スチレンアクリル樹脂 (T g : 1 0 5)	4 0 部	
(B R - 5 2 三菱レイヨン (株))		
・タルク (比表面積 : 8 m ² / g)	3 部	
(P - 3 日本タルク (株))		
・リン酸エステル	1 部	
(プライサーフ A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株))		
・分散剤	0 . 5 部	
(B Y K - 1 8 0 ビックケミー・ジャパン社)		50

・メチルエチルケトン

3 1 0 部

【 0 0 9 5 】

(実施例 1 4)

保護層用塗工液 1 にかえて、保護層用塗工液 1 3 のリン酸エステル (A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株)) 1 部を、リン酸エステル (G D - 1 9 R センカ (株)) 1 部に変更した保護層用塗工液 1 4 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 4 の保護層転写シートを得た。

【 0 0 9 6 】

(実施例 1 5)

保護層用塗工液 1 にかえて、保護層用塗工液 1 3 のリン酸エステル (A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株)) 1 部を、オレフィン・マレイン酸共重合体 (数平均分子量 1 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0) (G D - 7 0 S R センカ (株)) 1 部に変更した保護層用塗工液 1 5 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 5 の保護層転写シートを得た。

10

【 0 0 9 7 】

(実施例 1 6)

保護層用塗工液 1 にかえて、保護層用塗工液 1 3 のリン酸エステル (A 2 0 8 N 第一工業製薬 (株)) 1 部を、アミノポリエーテル変性シリコーン (X - 2 2 - 3 9 3 9 A 信越シリコーン (株)) 1 部に変更した保護層用塗工液 1 6 を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 1 6 の保護層転写シートを得た。

【 0 0 9 8 】

20

(比較例 1)

保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 A を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして比較例 1 の保護層転写シートを得た。

【 0 0 9 9 】

< 保護層用塗工液 A >

・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))

1 0 0 部

・メチルエチルケトン

3 1 0 部

【 0 1 0 0 】

(比較例 2)

30

保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 B を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして比較例 2 の保護層転写シートを得た。

【 0 1 0 1 】

< 保護層用塗工液 B >

・アクリル系樹脂 (T g : 1 0 5)
(B R - 8 7 三菱レイヨン (株))

1 0 0 部

・シリコーン樹脂微粒子 (比表面積 : 2 0 m ² / g)

3 部

(トスパール 1 4 5 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社)

・メチルエチルケトン

3 0 9 部

40

【 0 1 0 2 】

(比較例 3)

保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 C を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして比較例 3 の保護層転写シートを得た。

【 0 1 0 3 】

< 保護層用塗工液 C >

・アクリル系樹脂 (T g : 7 5)
(B R - 6 0 三菱レイヨン (株))

1 0 0 部

・タルク (比表面積 : 8 m ² / g)

3 部

(P - 3 日本タルク (株))

50

・メチルエチルケトン	3 0 9 部	
【 0 1 0 4 】		
（ 比較例 4 ）		
保護層用塗工液 1 にかえて、下記組成の保護層用塗工液 D を使用した以外は、全て実施例 1 と同様にして比較例 4 の保護層転写シートを得た。		
【 0 1 0 5 】		
＜ 保護層用塗工液 D ＞		
・フェノキシ系樹脂（ T g : 8 4 ）	1 0 0 部	
（ P K H B I n C h e m 社 ）		
・タルク（ 比表面積 : 8 m ² / g ）	3 部	10
（ P - 3 日本タルク（ 株 ） ）		
・メチルエチルケトン	3 0 9 部	
【 0 1 0 6 】		
（ 印画物の形成 ）		
下記の方法で作成した熱転写受像シートの受容層上に、下記記載のサーマルプリンタ 1 を用いて、イエロー、マゼンタ、シアンの染料からなる黒ベタ画像を印画し、印画物を得た。イエロー、マゼンタ、シアンの染料としては、下記の方法で作成した熱転写シートを用いた。		
【 0 1 0 7 】		20
（ 熱転写受像シートの作成 ）		
多孔質ポリエチレンフィルム（ トヨパール - S S P 4 2 5 5 東洋紡績（ 株 ） 厚さ 3 5 μ m ）からなる多孔質フィルム層上に、下記組成の中間層用塗工液、受容層用塗工液をグラビアリバースコート方式で、順次塗布、乾燥して、中間層、受容層を形成した。その中間層、受容層の設けられた面と反対面の多孔質ポリエチレンフィルムに、下記組成の接着層用塗工液を用いて、グラビアリバースロールコート方式で塗布、乾燥して、接着層を形成し、 R C 原紙（ 1 5 5 g / m ² 、厚さ 1 5 1 μ m ）（ 三菱製紙（ 株 ） ）と貼り合わせ熱転写受像シートを作製した。上記の各々の塗工量は、全て固形分で、中間層は 1 . 5 g / m ² 、受容層は 5 . 0 g / m ² 、接着層は 5 g / m ² であった。		
【 0 1 0 8 】		30
＜ 中間層用塗工液 ＞		
・ポリエステル樹脂	5 0 部	
（ ポリエスター W R - 9 0 5 日本合成化学工業（ 株 ） ）		
・酸化チタン	2 0 部	
（ T C A 8 8 8 （ 株 ） トーケムプロダクツ ）		
・蛍光増白剤	1 . 2 部	
（ ユビテックス B A C チバ・スペシャリティーケミカルズ（ 株 ） ）		
・水 / イソプロピルアルコール = 1 / 1	2 8 . 8 部	
【 0 1 0 9 】		
＜ 受容層用塗工液組成 ＞		
・塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体	6 0 部	40
（ ソルバイン C , 日信化学工業（ 株 ） ）		
・エポキシ変性シリコーン	1 . 2 部	
（ X - 2 2 - 3 0 0 0 T、信越化学工業（ 株 ） ）		
・メチルスチル変性シリコーン	0 . 6 部	
（ X - 2 4 - 5 1 0 , 信越化学工業（ 株 ） ）		
・メチルエチルケトン / トルエン（ 質量比 1 / 1 ）	5 部	
【 0 1 1 0 】		
＜ 接着層用塗工液 ＞		
・ウレタン樹脂	3 0 部	
（ タケラック A - 9 6 9 V 三井武田ケミカル（ 株 ） ）		50

・イソシアネート	1 0 部	
（タケネート A - 5 三井武田ケミカル（株））		
・酢酸エチル	1 0 0 部	
【 0 1 1 1 】		
（熱転写シートの作成）		
<p>基材として厚さ 4 . 5 μm の易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この上に、下記組成の耐熱滑性層用塗工液を乾燥時 0 . 8 g / m² になるように塗工し、耐熱滑性層を形成した。次いで、基材の他方の面に、イエロー染料層用塗工液、マゼンタ染料層用塗工液、シアン染料層用塗工液をそれぞれ、乾燥時塗工量が 0 . 6 g / m² となるように面順次に塗工して、染料層を形成し、熱転写シートを得た。</p>		
【 0 1 1 2 】		10
（耐熱滑性層用塗工液）		
・ポリビニルアセタール樹脂（水酸基価 1 2 質量 %）	6 0 . 8 部	
（エスレック K S - 1 積水化学工業（株））		
・ポリイソシアネート（NCO = 1 7 . 3 質量 %）	4 . 2 部	
（バーノック D 7 5 0 大日本インキ化学工業（株））		
・フィラー（ステアリルリン酸亜鉛）	1 0 部	
（L B T 1 8 3 0 精製 堺化学工業（株））		
・フィラー（ステアリン酸亜鉛）	1 0 部	
（S Z - P F 堺化学工業（株））		20
・フィラー（ポリエチレンワックス）	3 部	
（ポリワックス 3 0 0 0 東洋アドレ（株））		
・フィラー（エトキシ化アルコール変性ワックス）	7 部	
（ユニットックス 7 5 0 、東洋アドレ（株））		
・トルエン	2 0 0 部	
・メチルエチルケトン	1 0 0 部	
【 0 1 1 3 】		
（イエロー染料層用塗工液）		
・Disperse Yellow 2 0 1	4 . 0 部	
・ポリビニルアセタール樹脂	3 . 5 部	30
（エスレック K S - 5 積水化学工業（株））		
・ポリエチレンワックス	0 . 1 部	
・メチルエチルケトン	4 5 . 0 部	
・トルエン	4 5 . 0 部	
【 0 1 1 4 】		
（マゼンタ染料層用塗工液）		
・Disperse Red 6 0	1 . 5 部	
・Disperse Violet 2 6	2 . 0 部	
・ポリビニルアセタール樹脂	4 . 5 部	
（エスレック K S - 5 積水化学工業（株））		40
・ポリエチレンワックス	0 . 1 部	
・メチルエチルケトン	4 5 . 0 部	
・トルエン	4 5 . 0 部	
【 0 1 1 5 】		
（シアン染料層用塗工液）		
・Solvent Blue 6 3	2 . 0 部	
・Disperse Blue 3 5 4	2 . 0 部	
・ポリビニルアセタール樹脂	3 . 5 部	
（エスレック K S - 5 積水化学工業（株））		
・ポリエチレンワックス	0 . 1 部	50

- ・メチルエチルケトン 45.0部
- ・トルエン 45.0部

【0116】

<サーマルプリンタ1>

階調制御方式；1ライン周期を256に等分割したパルス長をもつ分割パルス数を0から255個まで可変できるマルチパルス方式

サーマルヘッド；KEE-57-12GAN2-S-T-A（京セラ（株））

発熱体平均抵抗値；3303（ Ω ）

主走査方向印字密度；300dpi

副走査方向印字密度；300dpi

印画電圧；22.5（V）

1ライン周期；3.0（msec.）

印字開始温度；35（ $^{\circ}$ C）

パルスデューティー；85%

【0117】

（保護層の転写）

各実施例、及び比較例の保護層転写シートを用い、上記印画物の形成で得られた印画物の受容層上に下記のサーマルプリンタ2を用いて保護層を含む転写性保護層を転写し、最表面に保護層が位置するように印画物上に転写性保護層が転写された各実施例、及び比較例の画像形成物を得た。

【0118】

<サーマルプリンタ2>

階調制御方式；1ライン周期を256に等分割したパルス長をもつ分割パルス数を0から255個まで可変できるマルチパルス方式

サーマルヘッド；KEE-57-12GAN2-S-T-A（京セラ（株））

発熱体平均抵抗値；3303（ Ω ）

主走査方向印字密度；300dpi

副走査方向印字密度；300dpi

印画電圧；18（V）

1ライン周期；3.0（msec.）

印字開始温度；35（ $^{\circ}$ C）

パルスデューティー；85%

【0119】

（耐キズ性評価）

上記で得られた各実施例、比較例の画像形成物の保護層面と、紙やすり（番手#1200）を重ね合わせ、その上から5g/cm²の荷重をかけた状態で、紙やすりを4000mm/minで引っ張り、その後の画像形成物の保護層の表面状態を目視で確認し、以下の評価基準に基づいて耐キズ性評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0120】

<評価基準>

- ・・・キズが目立たない。
- ・・・細かいキズが入るが、使用上問題ないレベルである。
- ×・・・キズが目立つ。

【0121】

（耐可塑剤性評価）

可塑剤入り軟質塩化ビニルシート（三菱化学（株） アルトロン#480 厚み400 μ m）と画像形成物の保護層転写面を重ね合わせ、1kgの重りをのせた状態で50環境下に24時間保存し、可塑剤による印画物の画像の劣化状態を目視により観察し、下記基準で保護層の耐可塑剤性を評価した。耐可塑剤性の評価結果を表1に併せて示す。

【0122】

< 評価基準 >

- ・・・・可塑剤による画像のとられがない。
- ・・・・僅かに画像のとられがあるが使用上問題ないレベルである。

×・・・可塑剤による画像のとられが発生している。

【 0 1 2 3 】

(光沢度評価)

上記保護層の転写によって得られた各実施例、比較例の画像形成物の光沢度を、G l o s s M e t e r V G 2 0 0 0 (日本電色社製)を用いて、反射角 2 0 ° で測定し、以下の評価基準に基づいて光沢性の評価を行った。評価結果を表 1 に併せて示す。

【 0 1 2 4 】

10

< 評価基準 >

- ・・・・光沢度が 5 0 ° 以上である。
- ・・・・光沢度が 4 0 ° 以上 5 0 ° 未満である。
- ・・・・光沢度が 3 5 ° 以上 4 0 ° 未満である。

×・・・光沢度が 3 5 ° 未満である。

【 0 1 2 5 】

(貼りつき評価)

次に、「特定の離型剤」を含有している保護層の離型性を検証すべく、実施例 9 ~ 1 6 の保護層転写シートについて、上記印画物の形成で得られた印画物の受容層上に下記のサーマルプリンタ 3 を用いて、印画電圧を 1 6 . 6 V 1 7 . 7 V 1 8 . 9 V 2 0 . 7 V と上昇させながら 2 5 5 / 2 5 5 階調の条件で保護層を転写し、受容層と保護層とが貼りつきを起こしたときの電圧を測定した。なお、1 6 . 6 V 以上の印画電圧をかけることで、マット調の外観を有する印画物を得ることができる。受容層と保護層とが貼りつきを起こした印画電圧値を表 1 に併せて示す。

20

【 0 1 2 6 】

< サーマルプリンタ 3 >

階調制御方式 ; 1 ライン周期を 2 5 6 に等分割したパルス長をもつ分割パルス数を 0 から 2 5 5 個まで可変できるマルチパルス方式サーマルヘッド ; K E E - 5 7 - 1 2 G A N 2 - S T A (京セラ (株))

発熱体平均抵抗値 ; 3 3 0 3 ()

30

主走査方向印字密度 ; 3 0 0 d p i

副走査方向印字密度 ; 3 0 0 d p i

1 ライン周期 ; 3 . 0 (m s e c .)

印字開始温度 ; 3 5 ()

パルスデューティ ; 8 5 %

【 0 1 2 7 】

(剥離音評価)

サーマルプリンタ 3 を用い、上記貼りつき評価と同様の印画条件において印画電圧を 1 6 . 6 V としたときに剥離音が生ずるか否かを確認し、下記の評価基準に基づいて剥離音の評価を行った。評価結果を表 1 に併せて示す。

40

【 0 1 2 8 】

< 評価基準 >

- ・・・・剥離音の発生がない。

×・・・剥離音が発生した。

【 0 1 2 9 】

(貼りつき・破断評価)

サーマルプリンタ 3 を用い、上記貼りつき評価と同様の印画条件において印画電圧を 1 6 . 6 V としたときに保護層の破断、受容層と保護層との貼りつきが生ずるかを目視にて確認し、下記の評価基準に基づいて貼りつき・破断評価を行った。評価結果を表 1 に併せて示す。

50

【 0 1 3 0 】

< 評価基準 >

- ・ ・ ・ 受容層と保護層との貼りつきがなく、保護層に破断が生じていない。
- × ・ ・ ・ 受容層と保護層との貼りつきが生じた。又は、保護層に破断が生じた。

【 0 1 3 1 】

(離型性総合評価)

- ・ ・ ・ 1 6 . 6 Vでの剥離音の発生、保護層の貼りつき、破断が生じていない。
- ・ ・ ・ 1 6 . 6 Vでの剥離音の発生はあるが、保護層の貼りつき、破断が生じていない。
- 。
- × ・ ・ ・ 1 6 . 6 Vでの剥離音の発生、保護層の貼りつき、破断の2つ以上が生じている
- 。

10

【 0 1 3 2 】

【表 1】

	耐キズ性 評価	耐可塑性 評価	光沢度 評価	離型性評価			
				貼りつき エネルギー	16.6Vでの 剥離音	16.6Vでの 貼りつき・破断	総合評価
実施例1	○	○	○	評価せず			
実施例2	○	○	○				
実施例3	○	○	○				
実施例4	○	○	◎				
実施例5	○	○	◎				
実施例6	○	○	○				
実施例7	○	△	○				
実施例8	△	○	○				
実施例9	○	○	○	18.9V	○	○	◎
実施例10	○	○	○	18.9V	○	○	◎
実施例11	○	○	○	18.9V	○	○	◎
実施例12	○	○	○	17.7V	×	○	○
実施例13	○	○	◎	18.9V	○	○	◎
実施例14	○	○	◎	18.9V	○	○	◎
実施例15	○	○	◎	18.9V	○	○	◎
実施例16	○	○	◎	17.7V	×	○	○
比較例1	×	○	○	評価せず			
比較例2	×	○	○				
比較例3	×	○	○				
比較例4	×	○	○				

【符号の説明】

【0133】

100...保護層転写シート

1...基材

2...保護層

3...プライマー層

4...接着層

5...背面層

10

20

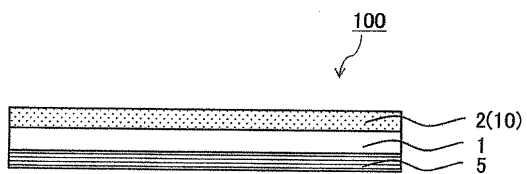
30

40

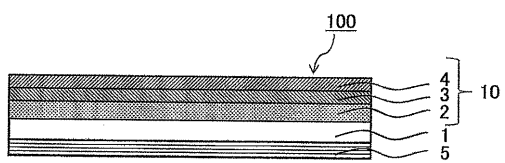
50

1 0 ... 転写性保護層

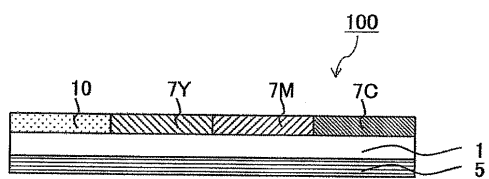
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 前田 和政
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 原田 朋宏
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特開2008-18645(JP,A)
特開2001-291469(JP,A)
特開平10-297192(JP,A)
特開2010-30200(JP,A)
特開平3-207694(JP,A)
特開平3-100027(JP,A)
国際公開第2012/043748(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00-43/00
B41M5/035
B41M5/26-5/48