

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5624372号
(P5624372)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(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 5/52 (2006.01)

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-129405 (P2010-129405)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成22年6月4日(2010.6.4)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2011-255521 (P2011-255521A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成23年12月22日(2011.12.22)		〇号
審査請求日	平成25年3月15日(2013.3.15)	(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	100118131
			弁理士 佐々木 渉
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写受像シート用樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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熱転写受像シート用樹脂であって、セグメント(A1)が、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合計で80モル%以上含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合して得られ、該アルキレンオキサイドがプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドであり、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとのモル比が98/2~40/60である、熱転写受像シート用樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【請求項2】

セグメント(A1)が、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物(P)及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物(E)を合計で80モル%以上含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合して得られ、(P)と(E)とのモル比が98/2~40/60である、請求項1に記載の熱転写受像シート用樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【請求項3】

セグメント(A2)が、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70重量%以上含有する、請求項1又は2に記載の熱転写受像シート用樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【請求項 4】

セグメント (A 1) の酸価が 5 ~ 4 0 m g K O H / g 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を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【請求項 5】

セグメント (A 1) とセグメント (A 2) との重量比 [セグメント (A 1) / セグメント (A 2)] が 5 5 / 4 5 ~ 9 5 / 5 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を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【請求項 6】

セグメント (A 1) の構成単位の由来する原料モノマーである不飽和脂肪族カルボン酸及び / 又は不飽和脂環式カルボン酸の含有量が、セグメント (A 1) のカルボン酸成分中、5 ~ 3 0 モル % 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を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

10

【請求項 7】

セグメント (A 2) と、セグメント (A 1) の原料モノマーである不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂環式カルボン酸、及び不飽和脂肪族アルコールの合計量との重量比 [セグメント (A 2) / セグメント (A 1) の不飽和基を有する前記成分の合計] が 1 / 1 ~ 1 5 / 1 である、請求項 6 に記載の熱転写受像シート用樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【請求項 8】

更に可塑剤を含有する、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を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

20

【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、及び該樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シートに関する。

【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などを使用し、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、染料を用いることから非常に鮮明であり、且つ透明性に優れているため、中間色の再現性や階調性に優れ、高品質の画像が期待できる。そのため、これらの性能を発揮するために、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。

30

【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また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。

40

特許文献 2 には、染料の染着性、転写シートとの離型性、転写画像性能の改善を目的として、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サイド付加物を 8 0 モル % 以上含有し、かつ該アルキレンオキサイド付加物中における、エチレンオキサイド付加物とプロピレンオキサイド付加物の含有比率がモル比で 5 0 / 5 0 ~ 0 / 1 0 0 であるアルコール成分を用いて得られるポリエステルを分散した樹脂分散液、及び離型剤を含有する染料受容層用樹脂分散液、及び熱転写受像シートが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 4 - 3 1 9 4 8 9 号公報

50

【特許文献2】特開2009-73172号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記印刷は、サーマルヘッドからの加熱による、インクシートから熱転写受像シートへの染料の染着により着色することによって行われることから、目的とする色を発現するために高い染料の染着性が必要とされる。また、着色時に、その加熱によって、インクシートと熱転写受像シートとの間に融着が生じやすいという問題がある。さらに本印刷方法においては、銀塩写真の代わりとして用いられるため、印画紙の表面の面質が重要である。しかし、乾燥時の割れ等の面質の劣化が問題となっている。そこで、高い染料の染着性、及びインクシートとの融着を抑制する離型性、及び面質の優れた熱転写受像シートが望まれている。前記染着性、離型性、及び面質のすべてを向上させるという観点では、特許文献1及び2に記載された熱転写受像シートには未だ改良の余地がある。

10

本発明は、染着性、離型性、及び面質に優れた熱転写受像シートを提供しうる熱転写受像シート用樹脂、及び当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。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、染着性、離型性、及び面質に影響する要因は、染料受容層の樹脂の成膜状態にあると考えて検討を行った。その結果、特定のポリエステル樹脂からなる主鎖セグメントと付加重合系樹脂からなる側鎖セグメントからなるグラフトポリマーを含有する樹脂を染料受容層に用いることにより、熱転写受像シートの染着性、離型性、及び面質を向上できることを見出した。

20

すなわち、本発明は、下記[1]及び[2]を提供する。

[1]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熱転写受像シート用樹脂であって、セグメント(A1)が、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合計で80モル%以上含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合して得られ、該アルキレンオキサイドがプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドであり、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとのモル比が98/2~40/60である、熱転写受像シート用樹脂。

30

[2]上記[1]の熱転写受像シート用樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シート。

【発明の効果】

【0007】

本発明の熱転写受像シート用樹脂は、染着性、離型性及び面質に優れた熱転写受像シートを提供することができる。また、当該樹脂を含む染料受容層を有する熱転写受像シートは、優れた染着性、離型性及び面質を有するため、色濃度の高い画像を形成することができ、印刷時にインクシートとの熱融着が生じにくく、受像シートの表面の面質に優れる。

【発明を実施するための形態】

40

【0008】

[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、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熱転写受像シート用樹脂であって、セグメント(A1)が、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合計で80モル%以上含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合して得られ、該アルキレンオキサイドがプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドであり、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとのモル比が98/2~40/60である。

【0009】

50

本発明の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、染着性、離型性及び面質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中のセグメント(A1)を構成する原料モノマーは、アルコール成分として、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サイド付加物を含み、該アルキレンオキサイドがプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとを特定の割合で含む。この化合物は、分子内に2つの芳香環、すなわち染料に似た構造を有するため、染料との親和性が高く、熱転写受像シートの染着性が向上し、また、剛直な構造をしているため、樹脂が硬くなり熱転写受像シートの離型性が向上し、更にプロピレンオキサイド部分とエチレンオキサイド部分を併せ持つことで、成膜時には柔軟性を発現し、熱転写受像シートの表面が割れもなく、平滑な表面となり、面質が向上すると考えられる。なお、このように受像シートの表面が平滑になることで、離型性も向上すると考えられる。

10

また、グラフトポリマー中の付加重合系樹脂からなるセグメント(A2)は、上記特定のポリエステル樹脂からなる主鎖セグメント(A1)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が向上し、染料受容層の表面にインクシートとの親和性に乏しい付加重合系樹脂部分が露出すると考えられる。これにより、熱転写受像シートの離型性が大きく向上すると考えられる。また、このような性質の異なる樹脂が化学的に結合したグラフトポリマーを含有する樹脂を染料受容層に含むことにより、染料受容層全体が均質となり、受像シートの表面の面質も向上すると考えられる。

20

【0010】

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)からな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、熱転写受像シートの染着性、離型性、及び面質向上の観点から、好ましくは80~100モル%、より好ましくは90~100モル%以上、更に好ましくは実質的に100モル%である。

【0011】

(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セグメント(A1)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を合計で80モル%以上含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合して得られ、該アルキレンオキサイドがプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドであり、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとのモル比が98/2~40/60であり、好ましくは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物(P)及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物(E)を合計で80モル%以上含むアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られ、(P)と(E)とのモル比が98/2~40/60であるポリエステル樹脂からなるセグメントである。セグメント(A1)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主鎖である。

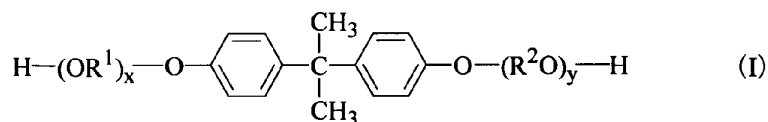
30

40

【0012】

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)で表される化合物である。

【化1】



【0013】

50

一般式 (I) において、 R^1O 、 R^2O はオキシエチレン基及び / 又はオキシプロピレン基である。

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 との和の平均値は、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く、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基の両方を有するものであってもよいが、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、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンのプロピレンオキサイド付加物 (P) 又は 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンのエチレンオキサイド付加物 (E) であることが好ましい。

10

前記 x 個の R^1O 又は y 個の R^2O で表されるアルキレンオキサイドにおける、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとのモル比は、熱転写受像シートの染着性、離型性、及び面質向上の観点から、98 / 2 ~ 40 / 60 であり、好ましくは 95 / 5 ~ 50 / 50、より好ましくは 90 / 10 ~ 70 / 30、更に好ましくは 90 / 10 ~ 80 / 20 である。

【 0 0 1 4 】

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染着性、離型性、及び面質向上の観点から、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンのプロピレンオキサイド付加物 (P) と 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンのエチレンオキサイド付加物 (E) とのモル比 [(P) / (E)] が 98 / 2 ~ 40 / 60 であり、好ましくは 95 / 5 ~ 50 / 50、より好ましくは 90 / 10 ~ 70 / 30、更に好ましくは 90 / 10 ~ 80 / 20 である。

20

【 0 0 1 5 】

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、熱転写受像シートの染着性、離型性、及び面質向上の観点から、アルコール成分中に 80 モル % 以上含有され、好ましくは 90 モル % 以上、より好ましくは 95 モル % 以上、更に好ましくは実質 100 モル % 含有される。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) プロパンにオキシアルキレン基を付加した構造全体を意味するものである。

30

【 0 0 1 6 】

セグメント (A 1) の原料モノマーであるアルコール成分には、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とともに、これ以外のアルコール成分を含有することができる。

具体的には、セグメント (A 1) の構成単位の由来する原料モノマー (以下、単に「セグメント (A 1) の原料モノマー」ともいう) としては、非芳香族性の炭素 - 炭素不飽和結合を有するアルコール、例えば不飽和脂肪族アルコールを含むアルコール成分も用いることができる。不飽和脂肪族アルコール中の炭素 - 炭素不飽和結合の部分は、熱転写シート用樹脂に含有されるグラフトポリマー中では、セグメント (A 2) との結合部分となることができ、その場合、該不飽和結合は、飽和結合となる。非芳香族性の炭素 - 炭素不飽和結合を有するアルコール (不飽和脂肪族アルコール) としては、アリルアルコール等が挙げられる。

40

その他のアルコール成分としては、水酸基を 2 つ以上有する多価アルコールが挙げられ、例えば、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、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 (炭素数 2 ~ 4) オキサイド付加物 (平均付加モル数 1 ~ 1.6) 等が挙げられる。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。

【 0 0 1 7 】

セグメント (A 1) はポリエステル樹脂であるため、原料モノマーとして、アルコール

50

成分以外にカルボン酸成分が用いられる。

セグメント(A1)の原料モノマーであるカルボン酸成分には、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸、例えば不飽和脂肪族カルボン酸及び/又は不飽和脂環式カルボン酸を含むことが好ましい。該炭素-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、セグメント(A2)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。

【0018】

非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸(不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂環式カルボン酸)としては、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸;テトラヒドロフタル酸等の不飽和脂環式カルボン酸等が挙げられる。反応性の観点から、フマル酸、マレイン酸及びテトラヒドロフタル酸が好ましく、フマル酸がより好ましい。

10

【0019】

カルボン酸成分中、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸の含有量は、好ましくは5~30モル%、より好ましくは7~25モル%、更に好ましくは8~15モル%である。

【0020】

その他のカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸;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の脂肪族ジカルボン酸;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等の脂環族ジカルボン酸;トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらのアルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。熱転写受像シートの染着性の観点から、芳香族ジカルボン酸及び脂環族ジカルボン酸が好ましく、シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸がより好ましい。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸が好ましく、イソフタル酸がより好ましい。前記カルボン酸成分は、単独で又は2種以上が含まれていてもよい。

20

なお、ポリエステル樹脂からなる主鎖セグメント(A1)の構成単位の由来する原料モノマーのうち、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有する原料モノマーとして、不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族アルコールから選ばれる1種以上を含めばよいが、反応性の観点から、不飽和脂肪族カルボン酸及び/又は不飽和脂環式カルボン酸を含むことが好ましく、不飽和脂肪族カルボン酸及び/又は不飽和脂環式カルボン酸のみであることがより好ましい。

30

【0021】

熱転写受像シートの離型性及び保存安定性の観点から、セグメント(A1)の酸価は、好ましくは5~40mg KOH/gであり、より好ましくは5~35mg KOH/g、更に好ましくは5~30mg KOH/gであり、更に好ましくは10~20mg KOH/gである。セグメント(A1)が有する前記範囲の量のカルボキシ基が、分散性に乏しく剛直な構造のポリエステル樹脂よりなるセグメント(A1)及び付加重合系樹脂よりなるセグメント(A2)を液中で均質に分散させ、その結果として染料受容層の表面が平滑になり、離型性及び面質が向上すると考えられる。

40

また、染料受容層に用いた場合の造膜性の観点から、セグメント(A1)の数平均分子量は、好ましくは1,000~10,000、より好ましくは2,000~8,000である。

【0022】

(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)(以下、「モノマー(a2)」ともいう)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る。セグメント(A2)は、前記グラフトポリマーにおける側鎖である。

本発明に用いられる付加重合性モノマー(a2)としては、スチレン、メチルスチレン

50

、 -メチルスチレン、 -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)アクリル酸アルキル(炭素数1~18)、(メタ)アクリル酸ベンジル、(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。

これらの中では、スチレン類及び(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、芳香族基を有する付加重合性モノマーがより好ましく、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更に好ましい。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、スチレンが特に好ましい。

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の観点から、セグメント(A2)中、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、更に好ましくは実質的に100重量%である。芳香族基を有する付加重合性モノマーからなるセグメントは、樹脂との相溶性が低いいため、熱転写受像シートの離型性が向上する。

【0023】

セグメント(A2)と、セグメント(A1)の原料モノマーのうち不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂環式カルボン酸及び不飽和脂肪族アルコールの合計量の重量比[セグメント(A2)/セグメント(A1)の不飽和基を有する前記成分の合計]は、熱転写受像シートの染着性及び離型性の観点から、好ましくは1/1~15/1、より好ましくは1/1~10/1が、更に好ましくは2/1~5/1である。

【0024】

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向上の観点から、好ましくは55/45~95/5、より好ましくは65/35~95/5、更に好ましくは75/25~95/5、更に好ましくは85/15~95/5である。

セグメント(A1)がセグメント(A2)より多く存在することで、微細な相分離構造を形成しながらも、セグメント(A1)の分子構造に由来する染着性を十分に発揮させることができると考えられる。

【0025】

また、熱転写受像シートの離型性及び保存安定性の観点から、本発明の熱転写受像シート用樹脂の軟化点は、80~165℃が好ましい。また、同様の観点から、当該樹脂の酸価は、好ましくは5~40mg KOH/g、より好ましくは5~35mg KOH/g、更に好ましくは10~35mg KOH/gである。

【0026】

また、本発明の熱転写受像シート用樹脂は、熱転写受像シートの染着性の観点から、可塑剤を含有することが好ましい。

本発明で用いられる可塑剤には、特に制限はなく、樹脂を可塑化する有機化合物を適宜選択することができる。

可塑剤は、樹脂を可塑化し、熱転写受像シートの染着性及び面質を向上させる観点から、融点が30℃未満であることが好ましい。当該融点は、示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、商品名: DSC210)を用いて次の条件で測定して得られる(測定条件: 150℃まで昇温し、その温度から10℃/分で温度を下げ、-100℃としたサンプルを10℃/分で温度を上げて観測される吸熱ピークの温度を融点とする。)。さらに、可塑剤の30℃における粘度は1~500mPa·sであることが好ましい。当該粘度は、B型粘度計により測定することができる。

可塑剤の具体例としては、多価アルコールのエステル、フタル酸エステル、脂肪族二塩

10

20

30

40

50

基酸エステル、リン酸エステル、塩素化パラフィン、アセチルクエン酸エステル、アルキルフェノール等が挙げられ、なかでも多価アルコールのエステル、フタル酸エステル、アセチルクエン酸エステル、アルキルフェノールが好ましく、多価アルコールのエステル、アルキルフェノールがより好ましく、多価アルコールのエステルが更に好ましい。

多価アルコールのエステルとしては、ポリオキシエチレンビスフェノールAの脂肪族カルボン酸ジエステルが挙げられ、ポリオキシエチレンビスフェノールAのラウリン酸ジエステル（融点：-2、30における粘度：350 mPa・s）が好ましい。

【0027】

[熱転写受像シート用樹脂の製造方法]

本発明の熱転写受像シート用樹脂の製造方法としては、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を80モル%以上含むアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するポリエステル樹脂(a1)(以下、樹脂(a1)ともいう)を調製し、該ポリエステル樹脂(a1)の存在下、付加重合性モノマー(a2)を付加重合する方法が好ましい。

10

【0028】

(ポリエステル樹脂(a1))

樹脂(a1)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を合計で80モル%以上含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合して得られ、該アルキレンオキサイドがプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドであり、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとのモル比が98/2~40/60であるポリエステル樹脂である。当該樹脂(a1)は、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有することが好ましい。なお、「非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合」は、例えば、前記した、不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂環式カルボン酸及び不飽和脂肪族アルコールから選ばれる1種以上に由来するものである。

20

【0029】

樹脂(a1)は、原料成分として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物(P)及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物(E)を合計で80モル%以上含み、(P)と(E)のモル比が98/2~40/60であるアルコール成分を用いて得られる。

ここで、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物(P)及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物(E)は、前記セグメント(A1)と同様であり、好適な構造及び好適な含有量も同じである。

30

【0030】

樹脂(a1)の原料成分であるアルコール成分として、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サイド付加物とともに、これ以外のアルコール成分を使用することができる。樹脂(a1)は、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するものが好ましく、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するアルコールを用いることができる。非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するアルコールとしては、アリルアルコール等の不飽和脂肪族アルコール等が挙げられる。

40

その他のアルコールとしては、前記セグメント(A1)の場合と同様である。アルコールは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】

樹脂(a1)は、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するものが好ましく、ポリエステルの原料成分としてのカルボン酸成分として、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸を好ましく用いることができる。

非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸としては、前記セグメント(A1)の場合と同様であり、好適な構造及び好適な含有量も同じであり、フマル酸がより好ましい。

カルボン酸成分中、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸の含有量は

50

、好ましくは5～30モル%、より好ましくは7～25モル%、更に好ましくは8～15モル%である。

その他のカルボン酸としては、前記セグメント(A1)の場合と同様であり、好適な構造及び好適な含有量も同じであり、シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸が好ましく、イソフタル酸がより好ましい。カルボン酸は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】

ポリエステル樹脂(a1)は、例えば、前記アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒を用いて、180～250の温度で縮重合することにより製造することができる。

熱転写受像シートの離型性の観点から、ポリエステルはシャープな分子量分布を有することが好ましく、エステル化触媒を用いて縮重合をすることが好ましい。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、酸化ジブチルスズ、ジオクチル酸スズ、これらの塩等が好ましく用いられる。

また、本発明においては、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸を用いるため、ラジカル重合禁止剤を用いることが好ましい。ラジカル重合禁止剤としては、4-t-ブチルカテコール等が好ましい。

【0033】

熱転写受像シートの離型性及び保存安定性の観点から、樹脂(a1)の軟化点は、好ましくは80～165であり、ガラス転移温度は、好ましくは50～85である。熱転写受像シートの離型性及び保存安定性の観点から、樹脂(a1)の酸価は、好ましくは5～40mg KOH/gであり、より好ましくは5～35mg KOH/g、更に好ましくは5～30mg KOH/gであり、更に好ましくは10～20mg 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り所望のものを得ることができる。

また、染料受容層に用いた場合の造膜性の観点から、樹脂(a1)の数平均分子量は、好ましくは1,000～10,000、より好ましくは2,000～8,000である。

【0034】

(付加重合性モノマー(a2))

本発明に用いられる付加重合性モノマー(a2)は、前記の通りであり、芳香族基を有する付加重合性モノマーを好ましくは55重量%以上、より好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、より好ましくは90重量%以上、更に好ましくは実質的に100重量%含有することが好ましく、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、ベンジルメタクリレート、ベンジリアクリレートが好ましい。これらのなかでも、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、スチレンが好ましい。

【0035】

(熱転写受像シート用樹脂の製造方法)

本発明の熱転写受像シート用樹脂は、前記樹脂(a1)の存在下、前記付加重合性モノマー(a2)を重合する方法によって得ることができる。その重合方法に制限はなく、樹脂(a1)とモノマー(a2)とを直接混合して重合する方法、樹脂(a1)とモノマー(a2)とを有機溶媒に溶解して重合する方法等が挙げられる。本発明の熱転写受像シート用樹脂は、下記工程(1)及び(2)を有する方法によって得ることが好ましい。

工程(1)：前記ポリエステル樹脂(a1)を水性媒体と混合して、前記ポリエステル樹脂(a1)の水性分散液を得る工程。

工程(2)：前記工程(1)で得られた水性分散液に前記付加重合性モノマー(a2)を添加し、重合して熱転写受像シート用樹脂の水性分散液を得る工程。

【0036】

<工程(1)>

工程(1)は、ポリエステル樹脂(a1)を水性媒体と混合して、前記ポリエステル樹脂(a1)の水性分散液を得る工程である。

前記ポリエステル樹脂(a1)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。環境安全性の観点から、水性媒体中の水の含有量は、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。

10

【0037】

水性媒体中にポリエステル樹脂(a1)を分散させる方法としては、前記ポリエステル樹脂(a1)をケトン系溶媒に溶解させ、後述する中和剤を加えてポリエステル樹脂(a1)のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えて水系に転相する方法、好ましくは水を加えた後にケトン系溶媒を留去して水系に転相する方法が好ましく挙げられる。

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、ケトン系溶媒に溶解したポリエステル樹脂(a1)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系に転相する、好ましくは水を加えた後にケトン系溶媒を留去して水系に転相する。

20

ポリエステル樹脂(a1)のケトン系溶媒への溶解操作、及びその後の中和剤の添加は、通常ケトン系溶媒の沸点以下の温度で行う。用いられる水としては、例えば脱イオン水等が挙げられる。

【0038】

ケトン系溶媒としては、前記のものを用いることができ、ポリエステル樹脂(a1)の溶解性及び溶媒の留去の容易性の観点から、好ましくは、メチルエチルケトンである。

【0039】

また、中和剤としては、例えばアンモニア水、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液；アリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、n-プロパノールアミン、ブタノールアミン、5-アミノ-4-オクタノール、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ネオペンタノールアミン、ジグリコールアミン、エチレンジアミン、ピペラジン等のアミン類等が挙げられる。中和剤の使用量は、少なくともポリエステル樹脂(a1)の酸価を中和できる量であればよい。

30

【0040】

<工程(2)>

工程(2)は、工程(1)で得られた水性分散液に前記付加重合性モノマー(a2)を添加し重合して、熱転写受像シート用樹脂の水性分散液(以下、水性分散液(A)ともいう)を得る工程である。

40

まず、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。添加量は、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[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55/45~95/5、より好ましくは65/35~95/5、更に好ましくは75/25~95/5、更に好ましくは85/15~95/5である。

また、攪拌の効率の点から、水等を更に加えてもよい。

【0041】

次に、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。

50

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。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、過硫酸塩を用いることがより好ましい。

前記のポリエステル樹脂（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。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。

【0042】

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（A）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、該グラフトポリマー（A）の軟化点は、好ましくは80～250、より好ましくは120～220である。

10

前記水性分散液（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20～42重量%、より好ましくは25～42重量%、更に好ましくは30～42重量%である。また、前記水性分散液（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7～9である。

【0043】

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50～800nm、更に好ましくは80～500nmである。ここで「体積中位粒径（D50）」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計算して50%になる粒径を意味する。その測定方法は実施例に記載の通りである。

20

【0044】

[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。

【0045】

(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。

30

これらの基材の厚みは、例えば、10～300μm程度のもので用いることができる。前記の如き基材には、染料受容層との密着力を向上する観点から、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。

40

【0046】

(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（3）～（4）を行うことによって製造することがより好ましい。

工程（3）：工程（2）で得られた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。

50

工程(4)：工程(3)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。

【0047】

<工程(3)>

工程(3)は、工程(2)で得られた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。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組成物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。造膜剤を溶解状態で均一に混合するために、攪拌温度は、好ましくは30～60、より好ましくは40～50である。

【0048】

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、例えば、分散性あるいは水溶性の変性シリコンオイル等を適宜使用することができる。これらの離型剤は、染料受容層用塗工液中に、樹脂100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部含有することができる。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20～40が好ましい。

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、樹脂100重量部に対して0.1～20重量部含有することができる。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。

また、染料受容層用塗工液は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の熱転写受像シート用樹脂以外の他の樹脂を含むことができる。前記他の樹脂の具体例としては、塩化ビニル重合体、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルアクリル共重合体、ポリウレタンが挙げられ、熱転写受像シートの染着性及び耐光性、並びに樹脂分散液の分散性の観点から塩化ビニルアクリル共重合体が好ましい。

これらの他の樹脂は、樹脂の製造過程で、本発明の熱転写受像シート用樹脂とともに有機溶媒に溶解させることにより染料受容層用塗工液に含有させることもできる。また、樹脂分散液としてから、熱転写受像シート用樹脂の水性分散液へ添加して混合することにより染料受容層用塗工液に含有させることもできる。

【0049】

<工程(4)>

工程(4)は、工程(3)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。

形成される染料受容層の厚さは、一般には1～50μmであり、画質及び生産性の観点から、3～15μmであることが好ましい。また、乾燥後の固形分量としては、染料受容

10

20

30

40

50

層 1 m²当たり 3 ~ 15 g であることが好ましい。

【0050】

(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く、中間層は水溶性高分子及び中空粒子を含有することがより好ましい。

<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、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が、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。その粘度は、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 ~ 6.0 mPa · s、より好ましくは 3.0 ~ 5.5 mPa · s である。

中間層における水溶性高分子の含有量は、当該中間層全体の 1 ~ 75 重量% であることが好ましく、1 ~ 50 重量% であることがより好ましい。

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。

【0051】

<中空粒子>

中間層に含有される中空粒子としては、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。例えば、1) 樹脂により形成された粒子隔壁内部に存在する水が、塗布乾燥後、粒子外に蒸発して粒子内部が中空となる非発泡型の中空粒子、2) ブタン、ペンタンなどの低沸点液体を樹脂で被覆した粒子を加熱することにより、粒子内部の低沸点液体が膨張して内部が中空となる中空粒子、3) 前記 2) をあらかじめ加熱発泡させた中空ポリマー粒子、4) 樹脂粒子を形成する重合体に含まれる酸性基の少なくとも一部が中和されることによって形成される中空粒子、等が挙げられる。本発明においては、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、前記 1) 又は 3) の方法により得られるものが好ましく使用できる。

【0052】

前記中空粒子を構成する材料については特に制限はなく、前記 1) ~ 3) の方法に使用される種々の公知の材料、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、スチレン - アクリル共重合体、それらの混合物等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、塩化ビニリデン - アクリルニトリル共重合体等がいずれも使用できる。本発明においては、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、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く用いられる。

【0053】

前記中空粒子の形状は特に限定されず、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、本発明においては、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、実質球状のものであることが好ましい。

また、中空粒子の体積中位粒径 (D50) 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。

【0054】

本発明においては、中空粒子としては、固形分濃度が好ましくは 10 ~ 40 重量%、より好ましくは 15 ~ 35 重量% のものを用いる。

また、前記中空粒子は、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、そのメチルエチルケトン (MEK) 不溶分が、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。本発明において、「MEK 不溶分」とは、25 の MEK 95 重量部に

10

20

30

40

50

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。

前記中空粒子の M E K 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。

【 0 0 5 5 】

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 MH 8 1 0 1」、J S R 株式会社製の「S X 8 7 8 2 (D)」等が挙げられる(いずれも商品名)。

中間層は、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、上記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)が、好ましくは 3 0 / 7 0 ~ 9 0 / 1 0、より好ましくは 4 0 / 6 0 ~ 8 0 / 2 0、更に好ましくは 5 0 / 5 0 ~ 8 0 / 2 0 である。

10

【 0 0 5 6 】

なお、中間層には、そ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、微粉末シリカ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は、熱転写受像シートの白色度の観点から、中間層中に、水溶性高分子 1 0 0 重量部に対して好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 重量部、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量部含有することができる。

中間層には、更に必要に応じて、グリコールエーテル類等の造膜助剤、離型剤、硬化剤、触媒等の添加剤を含有することもできる。

20

【 0 0 5 7 】

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 1 0 ~ 1 0 0 μm 、より好ましくは 2 0 ~ 5 0 μm である。また、乾燥後の固形分量としては、中間層 1 m^2 当たり 7 ~ 7 0 g / m^2 であることが好ましい。

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、ゼラチンを含む水溶性高分子、中空粒子及び必要に応じて用いられる添加剤等を水に溶解して、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りバ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できる。

30

【 0 0 5 8 】

[転写シート]

前記の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に使用できる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、アントラキノン系、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。

40

【 0 0 5 9 】

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 ~ 1 0 0 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 】

50

【 0 0 6 0 】

製造例 1 ~ 7

(ポリエステル樹脂 (a 1) a ~ g の製造)

表 1 に示すフマル酸を除くポリエステル樹脂 (a 1) の原料モノマー及びジオクチル酸スズ (II) 塩を、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 5 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、235 で 5 時間反応させ、更に減圧し、8.3 kPa の圧力下で 1 時間反応した。次いで、210 でフマル酸及び 4 - t - ブチルカテコールを加え、5 時間反応させた後、減圧し、20 kPa の圧力下にて、ASTM D36 - 86 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 ~ g を得た。

10

【 0 0 6 1 】

得られたポリエステル樹脂 (a 1) a ~ g のそれぞれの物性について、以下の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

[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 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm 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。

20

【 0 0 6 3 】

[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 まで昇温し、その温度から降温速度 10 / 分で 0 まで冷却したサンプルを昇温速度 10 / 分で昇温し、吸熱の最大ピーク温度以下の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。

【 0 0 6 4 】

[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。

30

【 0 0 6 5 】

[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 0.5 g / 100 ml になるように、結着樹脂をクロロホルムに溶解させた。次いで、この溶液をポアサイズ 2 μm 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

40

溶解液としてテトラヒドロフランを毎分 1 ml の流速で流し、40 の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに試料溶液 100 μl 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))、ジエー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)

【 0 0 6 6 】

50

【表1】

表1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	
ポリエステル樹脂(a1)		a	b	c	d	e	f	g	
原料 モノマー	アルコール 成分 (g)	BPA-PO ^(*1)	2192 (80)	1918 (70)	2466 (90)	1390 (50)	2181 (80)	—	2740 (100)
		BPA-EO ^(*2)	509 (20)	445 (30)	255 (10)	1291 (50)	506 (20)	2648 (100)	—
	カルボン酸 成分 (g)	イソフタル酸	1209 (93)	1209 (93)	1209 (93)	1227 (93)	1268 (98)	1258 (93)	1209 (93)
		フマル酸	91 (10)	91 (10)	91 (10)	92 (10)	45 (5)	95 (10)	91 (10)
ラジカル 重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール (g)	20	18	20	20	20	20	20	
触媒	ジオクチル酸スズ(II)塩 (g)	20	20	20	20	20	20	20	
ポリエステル 樹脂(a1)の 物性	軟化点(°C)		118	116	119	115	118	112	113
	ガラス転移温度(°C)		70	69	70	67	71	63	67
	酸価(mgKOH/g)		15	15	15	15	15	14	18
	数平均分子量		3467	4258	3456	3822	3958	4516	3812

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)

(*2): ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
(ポリオキシエチレンの付加モル数: 2.0モル)

【0067】

製造例8～16

(ポリエステル樹脂(a1)の水性分散液(i)～(ix)の製造: 工程(1))

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(a1)a～g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(a1)の水性分散液(i)～(ix)をそれぞれ得た。なお、可塑剤として用いたポリオキシエチレンビスフェノールAラウリン酸エステル(エキセパールBP-DL(商品名、花王(株)製))は、その構造中に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン部分を含有し、融点は-2、30における粘度は350 mPa・sである。

得られた水性分散液(i)～(ix)のそれぞれの物性について、以下の方法により測定した。結果を表2に示す。

【0068】

[水性分散液中の樹脂粒子の体積中位粒径(D50)]

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、測定用セルに各樹脂の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(D50)を測定した。

【0069】

[水性分散液の固形分濃度]

赤外線水分計(株式会社ケツト科学研究所製、商品名: FD-230)を用いて、水性分散液5gを乾燥温度150、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 - W₀) / W] × 100

W: 測定前の試料重量(初期試料重量)

W₀: 測定後の試料重量(絶対乾燥重量)

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

[水性分散液のpH]

pHメーター（東亜ディーケーケー株式会社製、商品名：HM-20P）により、25で測定した。

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

表2

		製造例 8	製造例 9	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
ポリエステル樹脂(a1)を含む 水性分散液		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)
ポリエステル 樹脂(a1)	種類	a	b	c	d	e	f	g	g	g
	配合量(g)	400	400	400	400	400	400	2500	2500	2500
ポリオキシエチレンビスフェノールA ラウリン酸エステル(g)		40	40	40	40	40	40	0	250	500
メチルエチルケトン(g)		400	400	400	400	400	400	2500	2500	2500
25%アンモニア水(g)		4.63	5.67	4.63	4.92	4.7	4.75	37.12	37.12	37.12
脱イオン水(g)		933	933	933	933	933	933	5833	5833	5833
ポリエステル樹脂 (a1)を含む 水性分散液 の物性	体積中位粒径 (nm)	145	101	122	97	162	100	96	94	95
	固形分濃度 (重量%)	37.5	44	40.2	42.6	38.3	49.5	40.1	41.9	39.5
	pH	6.8	6.7	6.7	6.8	7.1	6.9	6.9	7.1	7.1

10

20

【 0 0 7 2 】

製造例 17 ~ 25

（熱転写受像シート用樹脂の水性分散液（I）～（IX）の製造：工程（2））

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、30分間攪拌を行った。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。室温まで冷却後、200メッシュの金網で濾過し、熱転写受像シート用樹脂の水性分散液（I）～（IX）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におけるポリエステル樹脂セグメント（A1）と付加重合系樹脂セグメント（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。

30

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

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表3

		製造例 17	製造例 18	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
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)
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)	1173	454	1094	1033	1148	384	798	764	810
脱イオン水 (g)		92	120	171	232	117	162	265	299	253
付加重合性モノマー (a2)	スチレン (g)	110	50	110	110	110	47.5	80	80	80
過硫酸ナトリウム (g)		0.86	0.39	0.86	0.83	0.86	0.36	0.62	0.62	0.62
セグメント(A2)/フマル酸 ^{(*)3} (重量比)		11.0/1	9.8/1	11.0/1	10.9/1	22.2/1	10.5/1	11.1/1	11.1/1	11.1/1
セグメント(A1)/セグメント(A2) ^{(*)4} (重量比)		80/20	80/20	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	体積中位粒径(nm)	148	116	105	109	157	101	95	94	99
	固形分濃度(重量%)	40.3	39.5	40.0	39.8	39.6	40.1	43.5	45.2	42.8
	pH	6.5	6.5	6.5	6.6	6.5	6.4	6.4	6.5	6.5

(*)3:「セグメント(A2)/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)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フマル酸との重量比を表す。

(*)4:「(A1)/(A2)重量比」は、熱転写受像シート用樹脂におけるポリエステル樹脂セグメント(A1)と付加重合系樹脂セグメント(A2)との重量比を表す。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5

(熱転写受像シートの製造；工程(3)、(4))

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。この塗工液を合成紙(ユポ・コーポレーション社製、商品名：YUPO FGS-250、厚さ 250 μm、坪量 200 g/m²)にワイヤーバーにより乾燥後に 20.0 g/m² になるように塗布し、25、5分で乾燥させて中間層塗工シートを得た。

なお、中間層の調製には、中空粒子として以下のスチレンアクリル共重合体、バインダーとして以下のゼラチンを用いた。

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：Nipol MH8101、中空率 = 50%、固形分濃度 = 26重量%)

ゼラチン(新田ゼラチン株式会社製、商品名：G0723K、粘度 4.4 mPa·s)

【 0 0 7 5 】

次に、表 4 及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 A1 ~ J1 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ンを用いた。

ゼラチン(新田ゼラチン株式会社製、商品名：G0723K、粘度 4.4 mPa·s)

ポリエーテル変性シリコン(信越化学工業株式会社製、商品名：KF-615A)

前記染料受容層用塗工液の各々を前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/m² になるように塗布し、50、2分で乾燥させて熱転写受像シートを得た。

【 0 0 7 6 】

<評価>

(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、MEGAPIXEL III)を用いて黒(K)の階調パターンを印画し、高濃度印画(18階調目(L=0:最高濃度))での転写色濃度をグレッタグ濃度計(GRETAG-M

10

20

30

40

50

A C B E T H社製)で測定し、染着性を評価した。濃度の値が大きいほど、染着性に優れる。結果を表4に示す。

【0077】

(離型性)

作製した熱転写受像シートに5×5cm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。結果を表4に示す。

- AA: 異音はなく、剥離できる。
- A: わずかに異音があるが、剥離できる。
- B: 明らかな異音があるが、剥離できる。
- C: 熱融着しており、剥離が困難で画像に欠けが見られる。
- D: 熱融着しており、剥離できない

10

【0078】

(面質)

作製した熱転写受像シートの印画していない印画紙表面を光学顕微鏡(倍率:100倍)にて観察し、下記基準で面質(割れ)を評価した。結果を表4に示す。

- A: 割れが見られない。
- B: 割れが見られるが、印画紙の1/2以下の面積である。
- C: 印画紙の1/2以上の面積にワレが見られる。

20

【0079】

【表4】

表4

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
中間層塗工液	中空粒子	スチレンアクリル共重合体 (g)	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	
	水性高分子	ゼラチン (g)	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
	水	脱イオン水 (g)	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	染料受容層塗工液		A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	H1	I1	J1	
	水性分散液 (A)	水性分散液の種類	製造例 17	製造例 18	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 14	
			(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(vii)	
		[EO/PO]*5	81/19	72/28	91/9	52/48	81/19	100/0	0/100	0/100	0/100	0/100	
		使用量*6 (g)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	造膜剤	ゼラチン (g)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
		脱イオン水 (g)	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	
	離型剤	ポリエーテル変性シリコーン (g)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	評価	染着性	1.96	1.91	1.92	1.90	1.89	1.92	1.83	1.83	1.88	—*7	
		離型性	AA	AA	AA	A	B	C	AA	AA	C	D	
面質		A	A	A	A	A	A	C	C	C	A		

30

40

*5:EO/POは、ポリエステル樹脂(a1)を構成する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中のプロピレンオキサイド部分(PO)とエチレンオキサイド部分(EO)とのモル比を表す。

*6:熱転写受像シート用樹脂水性分散液(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。

*7:インクリボンが剥離できなかったため測定できなかった。

【0080】

表4から明らかなように、比較例1~5の熱転写受像シートに比べて、実施例1~5の

50

熱転写受像シートはいずれも、高濃度印画時の最高濃度が高く染着性に優れ、かつ、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、更に印画紙表面に全く割れが見られず、面質が優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明の熱転写受像シートは、染着性、離型性及び面質のいずれにも優れ、熱転写受像シートとして好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (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
- (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 向井 敬
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 野田 定文

- (56)参考文献 特開2007-334232(JP,A)
特開2007-333955(JP,A)
特開2008-007527(JP,A)
特開2004-170934(JP,A)
特開2003-043729(JP,A)
特開2006-301390(JP,A)
特開2009-073172(JP,A)
特開2009-280765(JP,A)
特開2009-262337(JP,A)
特開2009-073171(JP,A)
特開2010-006976(JP,A)
特開平04-319489(JP,A)
特開平10-060063(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00 - 5/52
C08F 283/01