

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6870198号  
(P6870198)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月19日(2021.4.19)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 4 1 M 5/50 (2006.01)** B 4 1 M 5/50 4 1 0  
**B 4 1 M 5/52 (2006.01)** B 4 1 M 5/52 4 0 0

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2015-14066 (P2015-14066)	(73) 特許権者	000003193
(22) 出願日	平成27年1月28日 (2015.1.28)		凸版印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2016-137646 (P2016-137646A)		東京都台東区台東1丁目5番1号
(43) 公開日	平成28年8月4日 (2016.8.4)	(72) 発明者	佐藤 梓実
審査請求日	平成29年12月20日 (2017.12.20)		東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
前置審査		(72) 発明者	小野 靖方
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	白石 隆司
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	山内 由佳
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写受像シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の一方の面に受容層、他方の面に樹脂層と背面層とが順次積層され、かつ、前記背面層が最表層を構成する熱転写受像シートであって、

前記基材が紙基材にポリエチレンまたはポリプロピレンを被覆して成り、

前記背面層は少なくともバインダ樹脂と架橋剤とを含有する組成物からなり、

前記基材と前記樹脂層との剥離強度が4 N / 10 mm以上であり、

前記背面層側からのナノインデンテーション法で測定された押し込み硬度が0.3 GPa以上であることを特徴とする熱転写受像シート。

【請求項2】

前記架橋剤がアジリジン系化合物であることを特徴とする請求項1に記載の熱転写受像シート。

【請求項3】

前記バインダ樹脂がガラス転移温度60以上のポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項2に記載の熱転写受像シート。

【請求項4】

前記組成物がディスパージョンからなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱転写受像シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【0001】

本発明はサーマルヘッド等を介して昇華性染料を熱転写することにより画像を記録するために用いられる熱転写受像シートに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

デジタルカメラ等で撮影した画像を印刷する方式としては、インクジェット方式、昇華転写記録方式が主流である。昇華転写記録方式はインクジェット方式と比して階調表現に優れるという利点がある。

## 【0003】

昇華転写記録方式においては、基材上に例えばシアン、マゼンダ、イエローの熱昇華性染料層を形成した熱転写シートと、基材上に熱昇華性染料を受容し得る受容層を形成した熱転写受像シートとを対向して重ね合わせ、サーマルヘッドを熱転写シートの染料層を形成していない側に接触させ、画像情報に応じて熱をかけ各昇華性染料を熱転写受像シートに所定量移行させることにより画像を形成する。サーマルヘッドに印加する熱量に応じて染料の転写量を細かく制御することができるため、階調表現に優れた画像を得ることが可能である。

10

## 【0004】

熱転写受像シートは、基材上に少なくとも熱昇華性染料を受容し得る受容層を設けたものである。熱転写受像シートの基材として一般的な合成紙を用いた場合、コシの弱さと耐熱性不足が問題となる。とりわけ耐熱性不足はカール、シワ等の品質不良を引き起こし大きな問題となっていた。

20

## 【0005】

こうした課題を解決するために、例えば特許文献1には比較的安価で熱収縮率が小さいポリエチレンテレフタレートを主成分として含む背面フィルム層を用いる提案がなされている。

## 【0006】

一方、熱転写受像シートの受容層側ともう一方の側に搬送性、裏面筆記性、糊付け性、バックプリント適性等を付与するために背面層が設けられる場合がある（例えば特許文献2～5参照）。

## 【先行技術文献】

30

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開平3-166987号公報

【特許文献2】特開平9-175048号公報

【特許文献3】特許第5239708号公報

【特許文献4】特開2011-104967号公報

【特許文献5】特開2013-71378号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

40

上記特許文献2～5は基材として用いた合成紙上に直接背面層を形成したものであり、基材と背面層の間に背面フィルム層を設けた場合については言及されていない。本発明者らが検討したところ、基材、背面フィルム層、背面層をこの順に積層した熱転写受像シートにおいては、紙送りローラを具備する記録装置に用いた際に紙送り量のズレに起因する染料インクの付着位置ズレが発生することが分かった。インクの付着位置ズレは印画品質を著しく損なうため、解決が急務となっていた。

## 【0009】

本発明は係る事情を鑑みてなされたものであり、基材、背面フィルム層、背面層をこの順に積層した熱転写受像シートにおいて、インクの付着位置ズレを生じない、優れた印画品質を達成するものである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、基材の一方の面に染料受容層、他方の面に樹脂層、背面層が順次積層されてなる熱転写受像シートにおいて、熱転写時のインクの付着位置ズレを防止するためには、樹脂層の剥離強度及び背面層の押し込み硬度を制御することが重要であることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0011】

本発明は以下のものにより構成される。

## 【0012】

(1) 基材の一方の面に受容層、他方の面に樹脂層と背面層とが順次積層され、かつ、前記背面層が最表層を構成する熱転写受像シートであって、

前記基材が紙基材にポリエチレンまたはポリプロピレンを被覆して成り、

前記背面層は少なくともバインダ樹脂と架橋剤とを含有する組成物からなり、

前記基材と前記樹脂層との剥離強度が4 N / 10 mm以上であり、

前記背面層側からのナノインデンテーション法で測定された押し込み硬度が0.3 GPa以上であることを特徴とする熱転写受像シートである。

## 【0014】

(2) 前記架橋剤がアジリジン系化合物であることを特徴とする(1)に記載の熱転写受像シートである。

## 【0015】

(3) 前記バインダ樹脂がガラス転移温度60 以上のポリエステル樹脂からなることを特徴とする(1)または(2)に記載の熱転写受像シートである。

## 【0016】

(4) 前記組成物がディスパージョンからなることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の熱転写受像シートである。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明の(1)に記載の構成によれば、基材の他方の面に樹脂層と背面層とを順次積層してなる熱転写受像シートにおいて、前記基材と前記樹脂層との剥離強度を4 N以上とすることにより、熱転写受像シートがプリンタに具備された送りローラで搬送される際に、基材と樹脂層との層間の結着の弱さに起因するズレの発生を防ぐことができる。また、さらに前記背面層側からの押し込み硬度を0.3 GPa以上とすることにより、送りローラとの接点でのロール圧による表面変形を防ぐことができ、印画時のズレによる印画品質の低下を抑制することができる。

## 【0018】

(2)に記載の構成によれば、前記背面層をバインダ樹脂と架橋剤とを含有する組成物から形成することで、架橋密度の高い背面層を形成することができる。その結果、背面層の表面硬度が向上し、送りローラとの接点でのロール圧による表面変形を防ぐことができ、印画時のズレによる印画品質の低下を抑制することができる。

## 【0019】

(3)に記載の構成によれば、前記架橋剤にポットライフや反応性に優れたアジリジン系化合物を用いることで、より効率的に架橋密度を高めることができ生産性が向上する。

## 【0020】

(4)に記載の構成によれば、前記バインダ樹脂がガラス転移温度60 以上のポリエステル樹脂からなることで、前記背面層側からの押し込み硬度を0.3 GPa以上とすることにより、送りローラとの接点でのロール圧による表面変形を防ぐことができ、印画時のズレによる印画品質の低下を抑制することができる。

## 【0021】

(5)に記載の構成によれば、前記組成物がディスパージョンからなることにより環境負荷の少ない製造方法で熱転写受像シートを得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【0022】

このように本発明の熱転写受像シートを用いることにより、インクの付着位置ズレが生じない、高品質な画像を得ることが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0023】

【図1】本発明の熱転写受像シートの一実施形態を示す模式的な断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0024】

本発明の詳細な内容を以下に説明する。

## 【0025】

図1に示すように、本発明は基材2の一方の面に染料受容層3、他方の面に樹脂層4と背面層5とが順次積層された熱転写受像シート1であり、特に基材1と樹脂層4との剥離強度が4N以上で、背面層5側からの押し込み硬度が0.3GPa以上であることを特徴とする熱転写受像シート1である。

## 【0026】

## (基材)

基材1としては上質紙、コート紙、各種合成紙、レジンコート紙等を適宜用いることが可能である。とりわけ、セルロース繊維紙の表裏をポリエチレンやポリプロピレン樹脂で被覆したレジンコート紙は白色度、光沢度に優れるため好適に用いられる。

## 【0027】

## (樹脂層)

上記で説明したように熱転写受像シート1の裏面、すなわち基材1の裏面に直接積層する樹脂層4は、熱転写時の熱圧に起因する搬送のズレを抑制するためのものであり、基材1との強い密着性(強い剥離強度)と耐熱性(特に寸法安定性や平滑性等)が要求される。剥離強度は強いほど良いが、 $4\text{N}/10\text{mm}$ 以上の強度を有するものが好ましい。

## 【0028】

例えば、樹脂層4としてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた場合、紙基材との間に押出ラミネーターを用いてポリエチレンやポリプロピレン樹脂を300程度の高温で押し出し、紙基材と熔融積層させることで4N以上の強度を有することができる。またこの熔融押し出しに際しては、基材(紙基材とポリエチレンまたはポリプロピレンとの積層体)との十分な剥離強度を保つために、PETフィルムとしては易接着処理もしくはコロナ処理されたものを用いることが好ましい。とりわけ易接着処理を施したPETフィルムは高い剥離強度を有するため好適に用いられる。

## 【0029】

## (背面層)

本発明に係る背面層は樹脂層の上に形成され、押し込み硬度が0.3GPa以上であることを特徴とし、少なくともバインダ樹脂と架橋剤を含有する組成物からなる。前記背面層の押し込み硬度を0.3GPa以上とすることにより、送りローラとの接点でのロール圧による表面変形を防ぐことができ、印画時のズレによる印画品質の低下を抑制することができる。前記組成物は水系、溶剤系の塗布液として用いることが可能であるが、環境負荷の少ない水系塗布液が好ましく用いられる。

## 【0030】

押し込み硬度0.3GPa以上を得るために、バインダ樹脂としてはガラス転移温度が60以上のポリエステル樹脂が好ましく、また、架橋剤としてはイソシアネート系、オキサゾリン系、カルボジイミド系、アジリジン系を用いることができるが、中でもポットライフ、反応性に優れたアジリジン系化合物が好適に用いられる。例えば、60以上のポリエステル樹脂としてはMD-1200(東洋紡社製)等が、また、アジリジン系架橋剤としては、PZ-33(日本触媒社製)等が挙げられる。

## 【0031】

また、背面層にはブロッキング性、インキ定着性を向上させるために各種フィラーを併

10

20

30

40

50

用することが可能である。例えば、フィラーとしてはゲル法シリカ、コロイダルシリカ、更には高分子フィラー等を適宜用いることが可能である。

【0032】

(染料受容層)

本発明の熱転写受像シートにおいては、基材1の一方の面に昇華性染料を受容する染料受容層3が形成される。染料受容層は、例えばバインダ樹脂と離型剤を含有する塗布液を用いて形成される。受容層のバインダ樹脂としてはアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂等を適宜用いることが可能であるが、染料受容性と離型性のバランスに優れた塩化ビニル・アクリル共重合体もしくは塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体が好適に用いられる。

10

【0033】

受容層塗布液に用いる離型剤としては、シリコンオイル、フッ素系化合物、リン酸エステル系化合物等を適宜用いることが可能である。本発明の水系塗布液においてはポリエーテル変性したシリコンオイルがより好適に用いられる。

【0034】

本発明の熱転写受像シートにおいて、染料転写時の熱により基材がダメージを受けることを避けるため、基材と染料受容層の間に中間層を設けることが可能である。中間層としてはバインダ樹脂に中空粒子を分散させたもの、あるいは発泡処理を施した高分子膜、例えば発泡ポリプロピレン等が好適に用いられる。

【実施例】

20

【0035】

以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】

<実施例1>

紙基材の一方の面にポリプロピレンで被覆した積層体の他方の面と、樹脂層として易接着ポリエチレンテレフタレート(東レ社製「ルミラーU34」)とを、押出し機(エクストルーダー)にてポリプロピレンを押出し積層した。なお、押出し加工条件は、加工速度50m/min、樹脂温度320であった。

【0037】

30

次に上記樹脂層の上に、下記組成の背面層形成用組成物を乾燥後の塗布量が1.0g/cm<sup>2</sup>になるようにグラビアコーターで塗布し、90で1分間乾燥させて背面層を形成した。

なお、ポリエステル系ディスパージョンに含まれるポリエステルのガラス転移温度は67である。

[背面層形成用組成物：固形分27%]

・ポリエステル系ディスパージョン： (東洋紡社製「MD 1200」、固形分34%)	100g	
・アジリジン系架橋剤(日本触媒社製「PZ 33」)：	1.7g	
・純水：	30.5g	40

【0038】

次に上記基材の他方の面をコロナ処理した後、その上面に下記組成の染料受容層形成用組成物もちいて、乾燥後の塗布量が2.0g/cm<sup>2</sup>になるようにグラビアコーターで塗布し、90で1分間乾燥させて染料受容層を形成して熱転写受像シートを作製した。

[染料受容層形成用組成物：固形分27%]

・塩化ビニル・アクリル共重合体： (日信化学社製「ピニプラン701」、固形分30%)	100g	
・ポリエーテル変性シリコンオイル： (信越化学社製「KF 354L」)	3.0g	
・純水：	19.2g	50

## 【 0 0 3 9 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

樹脂層としてコロナ処理ポリエチレンテレフタレート（東レ社製「ルミラー S 1 0 5」）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして熱転写受像シートを作製した。

## 【 0 0 4 0 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

背面層の乾燥後の塗布量が  $2.0 \text{ g/cm}^2$  としたこと以外は実施例 1 と同様にして熱転写受像シートを作製した。

## 【 0 0 4 1 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

下記の背面層形成用組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして熱転写受像シートを作製した。

## [ 背面層形成用組成物 ]

- ・ポリエステル系エマルジョン： 1 0 0 g  
（東洋紡社製「MD 1 2 0 0」、固形分 3 4 %）
- ・アジリジン系架橋剤（日本触媒社製「PZ 3 3」）： 1 . 7 g
- ・コロイダルシリカ： 8 5 g  
（ADEKA社製「AT - 5 0」、固形分 4 0 %）
- ・純水 7 1 . 4 g

## 【 0 0 4 2 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

樹脂層として標準グレードのポリエチレンテレフタレート（東レ社製「ルミラー S 1 0」）を用いた以外は実施例 1 と同様にして熱転写受像シートを作製した。

## 【 0 0 4 3 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

下記の背面層形成用組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして熱転写受像シートを作製した。

ポリエステル系エマルジョン（東洋紡社製「MD 1 2 0 0」、固形分 3 4 %） 1 0 0 g

純水 2 5 . 9 g

## 【 0 0 4 4 】

## &lt; 評価 &gt;

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 で得られた熱転写受像シートを用いて、剥離強度、押し込み硬度、印画の測定、評価を以下の方法にて行った。結果は以下の表 1 に記す。

## 【 0 0 4 5 】

## （剥離強度評価）

引張強度試験機（島津製作所社製「EZ LX」）を用い、試験速度  $1000 \text{ mm/min}$  にて剥離試験を行い背面フィルム層の剥離強度を調べた。

## 【 0 0 4 6 】

## （押し込み硬度評価）

押し込み硬度試験機（MTS社製「ナノインデントーDCM」）にバーコピッチ圧子を装着し、背面層の押し込み硬度試験を行った。深さ  $800 \text{ nm}$  の硬度から押し込み硬度を算出した。

## 【 0 0 4 7 】

## （印画評価）

熱転写昇華型プリンタを  $40 \sim 80 \% \text{ RH}$  の恒温恒湿槽に設置し、グレーベタ画像を 1 0 枚連続で印画した。色ズレが 1 枚も発生しなかったものを○、1 枚以上発生したものを×とした。

## 【 0 0 4 8 】

## &lt; 比較評価結果 &gt;

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 4 で得られた本発明の熱転写受像シートは、いずれも基材と樹脂層との剥離強度が  $4 \text{ N} / 10 \text{ mm}$  以上であり、かつ、背面層の押し込み強度が  $0.3 \text{ GPa}$  以上を示し、色ズレ発生のない良好な印画特性が得られた。一方、比較例 1 で得られた比較例品は、標準の未処理 PET フィルムを用いた為に剥離強度が  $2.0 \text{ N} / 10 \text{ mm}$  と低く、また、比較例 2 で得られた比較例品は背面層に架橋剤を用いないことから背面層の押し込み強度が  $0.23 \text{ GPa}$  と低く、印画時に色ズレが発生した。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
背面フィルム層剥離強度 ( $\text{N} / 10 \text{ mm}$ )	5.4	4.2	4.8	5.1	2.0	5.2
背面層押し込み強度 ( $\text{GPa}$ )	0.38	0.36	0.32	0.41	0.36	0.23
印画評価	○	○	○	○	×	×

10

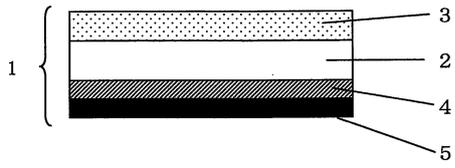
【符号の説明】

【 0 0 5 0 】

- 1 . . . 熱転写受像シート
- 2 . . . 基材
- 3 . . . 染料受容層
- 4 . . . 樹脂層
- 5 . . . 背面層

20

【図 1】



---

フロントページの続き

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 特開平06 - 270560 (JP, A)  
特開昭63 - 239086 (JP, A)  
特表2004 - 533345 (JP, A)  
特開平10 - 217622 (JP, A)  
特開2009 - 172975 (JP, A)  
特開平07 - 096680 (JP, A)  
特開2013 - 071377 (JP, A)  
特開2013 - 071378 (JP, A)  
特開平06 - 255276 (JP, A)  
特開平03 - 275386 (JP, A)  
特開2002 - 274068 (JP, A)  
特開2000 - 118158 (JP, A)  
特開平11 - 286182 (JP, A)  
米国特許第07364777 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/382 - 5/52