

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4593497号
(P4593497)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl. F 1
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 13 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2006-65253 (P2006-65253)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成18年3月10日(2006.3.10)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(65) 公開番号	特開2007-237639 (P2007-237639A)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(43) 公開日	平成19年9月20日(2007.9.20)	(72) 発明者	荒井 拓也 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成20年7月17日(2008.7.17)	(72) 発明者	小出 智之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	内藤 潤 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱転写受像シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、アルキルアクリレートの化学構造が異なる少なくとも2種の塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の受容層と中空ポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の断熱層を有し、さらに該断熱層と該支持体との間に該断熱層に接する下地層を有し、かつ該支持体上の該受容層を有する面とは反対の支持体面に、導電性粒子を含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の23 50%RHにおける表面電気抵抗値が $1 \times 10^{11} / \Omega$ 以下であって、該下地層以上(該下地層も含む)の各層がラテックスを含有することを特徴とする感熱転写受像シート。

【請求項2】

前記導電性粒子が、コロイダルシリカを含むことを特徴とする請求項1に記載の感熱転写受像シート。

【請求項3】

前記中空ポリマーラテックスが、粒子サイズが0.1~2μmでポリスチレン樹脂、アクリル樹脂又はスチレン-アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックスであることを特徴とする請求項1又は2に記載の感熱転写受像シート。

【請求項4】

前記中空ポリマーラテックスを含む断熱層がさらに水溶性ポリマーを含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 5】

前記中空ポリマーラテックスを含む断熱層がさらにゼラチンを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 6】

前記断熱層が中空ポリマーラテックスを含有し、バインダー樹脂として前記水溶性ポリマーのみを含有することを特徴とする請求項 4 又は 5 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 7】

前記受容層に、水溶性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 8】

前記水溶性ポリマーを含有する前記受容層及び / 又は前記断熱層に、該水溶性ポリマーを架橋することができる化合物を含有し、該水溶性ポリマーの一部又は全部が架橋されていることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 9】

前記支持体が、原紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆され、かつ該支持体の帯電防止層を有する側のポリエチレン樹脂が高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの混合樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 10】

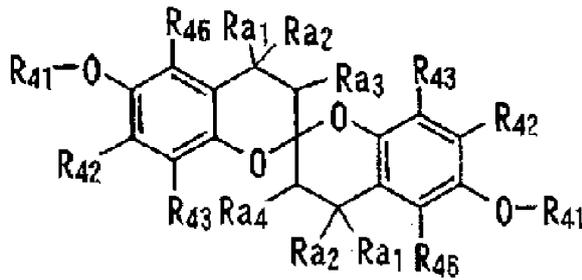
前記受容層が、酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項 11】

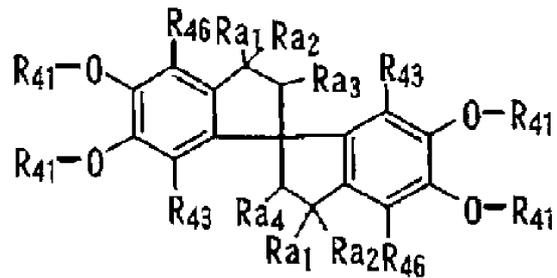
前記受容層が、下記一般式 (E-1) ~ (E-3) のいずれかで表される酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感熱転写受像シート。

【化 1】

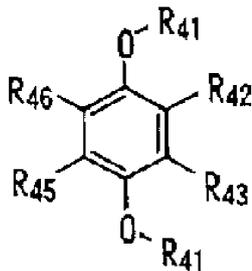
一般式 (E-1)



一般式 (E-2)



一般式 (E-3)



(式中、 R_{41} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、フォスホリル基又は $-Si(R_{47})(R_{48})(R_{49})$ を表す。ここで、 R_{47} 、 R_{48} 及び R_{49} は各々独立

10

20

30

40

50

に脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基またはアリールオキシ基を表す。R₄₂ ~ R₄₆は水素原子または置換基を表す。)

【請求項12】

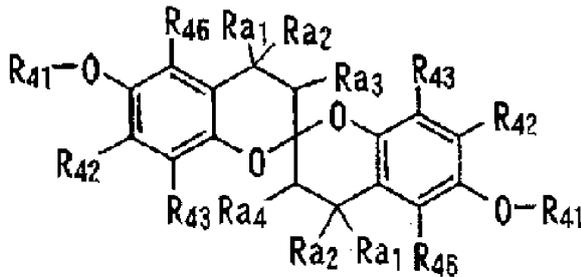
前記断熱層が、酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする請求項1 ~ 11のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

【請求項13】

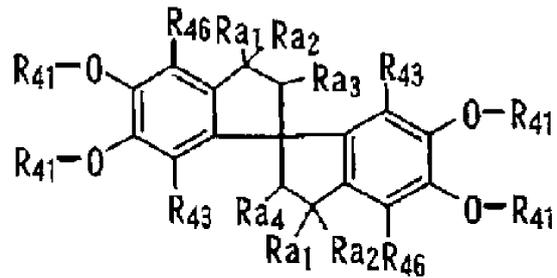
前記断熱層が、下記一般式(E-1) ~ (E-3)のいずれかで表される酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする請求項1 ~ 12のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

【化2】

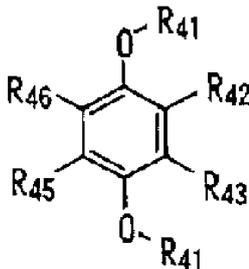
一般式(E-1)



一般式(E-2)



一般式(E-3)



(式中、R₄₁は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、フォスホリル基または-Si(R₄₇)(R₄₈)(R₄₉)を表す。ここで、R₄₇、R₄₈及びR₄₉は各々独立に脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基またはアリールオキシ基を表す。R₄₂ ~ R₄₆は水素原子または置換基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感熱転写記録用受像シートに関し、更に詳しくは帯電防止性に優れた感熱転写記録用受像シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の熱転写記録方法が知られているが、中でも染料拡散転写記録方式は、銀塩写真の画質に最も近いカラーハードコピーが作製できるプロセスとして注目されている(例えば、非特許文献1及び2参照)。しかも、銀塩写真に比べて、ドライであること、デジタルデータから直接可視像化できる、複製作りが簡単であるなどの利点を持っている。

【0003】

この染料拡散転写記録方式では、色素を含有する感熱転写シート（以下、インクシートともいう。）と感熱転写受像シート（以下、受像シートともいう。）とを重ね合わせ、次いで、電気信号によって発熱が制御されるサーマルヘッドによってインクシートを加熱することでインクシート中の色素を受像シートに転写して画像情報の記録を行うものであり、シアン、マゼンタ、イエローの3色を重ねて記録することで色の濃淡に連続的な変化を有するカラー画像を転写記録することができる。

【0004】

この方式の新たな用途として開拓された利用分野の一つとして、例えばPOS（Point Of Sales）システム用の熱転写記録ラベル又は熱転写記録タグが挙げられる。従来の食品用ラベル用途や衣料タグ用途では長期間過酷な条件下で使用されることは比較的稀であったが、配送用ラベルや航空バゲッジタグ等の流通管理用途で使用される機会が増加しており、バーコード等の精密記録が必要で、高画質であることが要望されている。また、記録体が過酷な条件に曝されることがあり、熱転写記録用受像紙の紙力強度の改良が要望されている。

これに対して、例えば特許文献1には、支持体としてクレープ紙またはクルパック紙を用いることが開示されている。しかし、クレープ紙やクルラップ紙を支持体として用いた場合、塗布から乾燥までの間に紙中に水分が吸収されてしまい、しかも乾燥後も紙中に水分が残存して、受容層の経時による鮮鋭性の低下を引き起こすという問題があった。

また、近年昇華型熱転写記録材料、感熱記録材料に用いられる支持体に耐水性が求められ、その支持体としては基体の両面を被覆したコート紙、ラミネート紙が用いられている。しかしながら、コート紙、ラミネート紙を用いた場合、製造工程におけるシートの巻き取り時や熱転写型プリンタ中での画像形成処理時に静電気によるほこりの付着などの問題が生じたり、プリント作製後に重ねて保存する際に集積性が悪いなどの問題が生じたり、熱転写型プリンタ内の搬送路中でジャミングを起こしたりする問題がある。

【特許文献1】特開平9-220863号公報

【非特許文献1】「情報記録（ハードコピー）とその材料の新展開」, (株)東レリサーチセンター発行, 1993年, p. 241-285

【非特許文献2】「プリンター材料の開発」, (株)シーエムシー発行, 1995年, p. 180

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記の画像形成時の走行安定性、ゴミ(異物)付着等による白抜け防止、プリント作成後の重ね合わせにおける付着防止、集積性悪化防止等の問題を解決し、さらに帯電防止性を改良し、より高品位な感熱転写用記録受像シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の受容層と断熱層を有する感熱転写記録用受像シートの裏面に帯電防止層として、帯電防止性に優れた導電性粒子を含有する層を設けることによって、上記課題を解決できることを見出した。本発明はこのような知見に基づきなされるに至ったものである。

【0007】

上記課題は下記的手段により達成された。

(1) 支持体上に、アルキルアクリレートの化学構造が異なる少なくとも2種の塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の受容層と中空ポリマーラテックスを含有する少なくとも1層の断熱層を有し、さらに該断熱層と該支持体との間に該断熱層に接する下地層を有し、かつ該支持体上の該受容層を有する面とは反対の支持体面に、導電性粒子を含有する帯電防止層を有し、該帯電防止層の23〜50%RHにおける表面電気抵抗値が $1 \times 10^{11} / \Omega$ 以下であって、該下地

10

20

30

40

50

層以上（該下地層も含む）の各層がラテックスを含有することを特徴とする感熱転写受像シート。

（2）前記導電性粒子が、コロイダルシリカを含むことを特徴とする（1）項に記載の感熱転写受像シート。

（3）前記中空ポリマーラテックスが、粒子サイズが $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ でポリスチレン樹脂、アクリル樹脂又はスチレン-アクリル樹脂により形成された非発泡型の中空ポリマーラテックスであることを特徴とする（1）又は（2）項に記載の感熱転写受像シート。

（4）前記中空ポリマーラテックスを含む断熱層がさらに水溶性ポリマーを含有することを特徴とする（1）～（3）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

（5）前記中空ポリマーラテックスを含む断熱層がさらにゼラチンを含有することを特徴とする（1）～（4）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

（6）前記断熱層が中空ポリマーラテックスを含有し、バインダー樹脂として前記水溶性ポリマーのみを含有することを特徴とする（4）又は（5）項に記載の感熱転写受像シート。

（7）前記受容層に、水溶性ポリマーを含有することを特徴とする（1）～（6）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

（8）前記水溶性ポリマーを含有する前記受容層及び/又は前記断熱層に、該水溶性ポリマーを架橋することができる化合物を含有し、該水溶性ポリマーの一部又は全部が架橋されていることを特徴とする（4）～（7）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

（9）前記支持体が、原紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆され、かつ該支持体の帯電防止層を有する側のポリエチレン樹脂が高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの混合樹脂であることを特徴とする（1）～（8）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

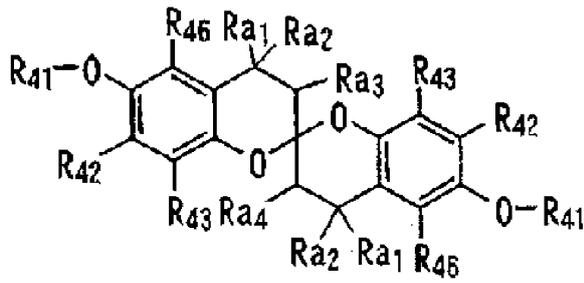
（10）前記受容層が、酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする（1）～（9）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

（11）前記受容層が、下記一般式（E-1）～（E-3）のいずれかで表される酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする（1）～（10）項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

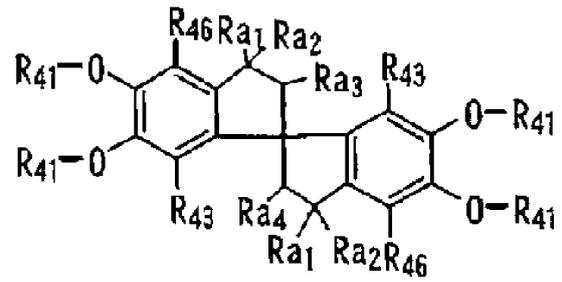
10

20

一般式(E-1)

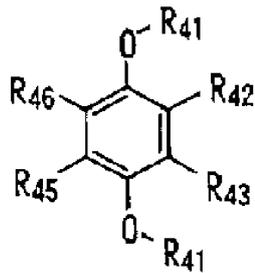


一般式(E-2)



10

一般式(E-3)



20

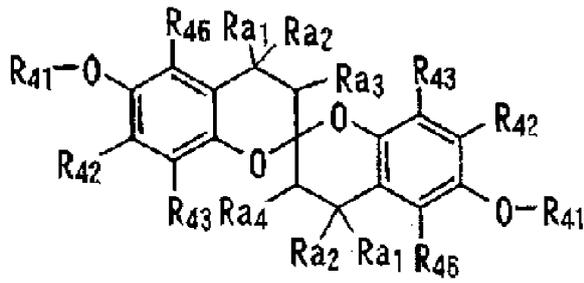
(式中、 R_{41} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、フォスホリル基又は $-Si(R_{47})(R_{48})(R_{49})$ を表す。ここで、 R_{47} 、 R_{48} 及び R_{49} は各々独立に脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基またはアリールオキシ基を表す。 $R_{42} \sim R_{46}$ は水素原子または置換基を表す。)

(12)前記断熱層が、酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする(1)~(11)項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

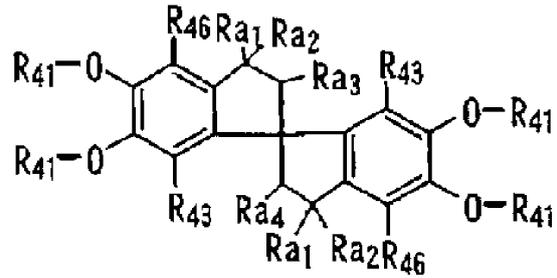
(13)前記断熱層が、下記一般式(E-1)~(E-3)のいずれかで表される酸化防止剤を含有する乳化物を含有することを特徴とする(1)~(12)項のいずれか1項に記載の感熱転写受像シート。

30

一般式(E-1)

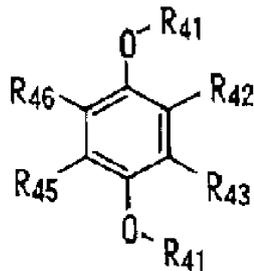


一般式(E-2)



10

一般式(E-3)



20

(式中、 R_{41} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、フォスホリル基または $-Si(R_{47})(R_{48})(R_{49})$ を表す。ここで、 R_{47} 、 R_{48} 及び R_{49} は各々独立に脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基またはアリールオキシ基を表す。 $R_{42} \sim R_{46}$ は水素原子または置換基を表す。)

【発明の効果】

【0008】

画像形成時の走行安定性、ゴミ(異物)付着等による白抜け防止、プリント作成後の重ね合わせにおける付着防止、集積性悪化防止等の問題を解決し、さらに帯電防止性を改良し、より高品位な感熱転写用記録受像シートを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感熱転写受像シートは、支持体上に染料受容層(受容層)と断熱層が形成されており、断熱層と支持体との間には断熱層に接して下地層が形成されており、さらに、支持体の裏面側には帯電防止層が形成されている。受容層と支持体との間には、例えば白地調整層、帯電調節層、接着層、プライマー層が形成されることが好ましい。また、本発明においては、該下地層を含め、下地層より受容層側の上層がいずれもラテックスを含有する。各層の塗布は、ロールコート、バーコート、グラビアコート、グラビアリバースコート等の一般的な方法で行われる。

40

【0010】

(支持体)

本発明では、支持体として耐水性支持体を用いられる。耐水性支持体を用いることで支持体中に水分が吸収されるのを防止して、受容層の経時による性能変化を防止することができる。耐水性支持体としては例えばコート紙やラミネート紙を用いることができる。

【0011】

50

- コート紙 -

前記コート紙は、原紙等のシートに、各種の樹脂、ゴムラテックス又は高分子材料を片面又は両面に塗工した紙であり、用途に応じて、塗工量が異なる。このようなコート紙としては、例えば、アート紙、キャストコート紙、ヤンキー紙等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

前記原紙等の表面に塗工する樹脂としては、熱可塑性樹脂を使用することが適当である。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、以下の(イ)～(チ)の熱可塑性樹脂を例示することができる。

【 0 0 1 3 】

(イ) ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂や、エチレンやプロピレン等のオレフィンと、他のビニルモノマーとの共重合体樹脂や、アクリル樹脂等が挙げられる。

10

(ロ) エステル結合を有する熱可塑性樹脂である。例えば、ジカルボン酸成分(これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基等が置換していてもよい)と、アルコール成分(これらのアルコール成分には水酸基などが置換されていてもよい)との縮合により得られるポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート等のポリアクリル酸エステル樹脂又はポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンアクリレート樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等が挙げられる。

20

具体的には、特開昭59-101395号公報、同63-7971号公報、同63-7972号公報、同63-7973号公報、同60-294862号公報などに記載のものを挙げることができる。

また、市販品としては、東洋紡(株)製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130;花王(株)製のタフトンNE-382、タフトンU-5、ATR-2009、ATR-2010;ユニチカ(株)製のエリーテルUE3500、UE3210、XA-8153、KZA-7049、KZA-1449;日本合成化学(株)製のポリエスターTP-220、R-188;星光化学工業(株)製のハイロスシリーズの各種熱可塑性樹脂(いずれも商品名)等が挙げられる。

30

【 0 0 1 4 】

(ハ) ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

(ニ) ポリアミド樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。

(ホ) ポリスルホン樹脂等が挙げられる。

(ヘ) ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体樹脂等が挙げられる。

(ト) ポリビニルブチラル等の、ポリオール樹脂、エチルセルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂等が挙げられる。

(チ) ポリカプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

40

なお、前記熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 5 】

また、前記熱可塑性樹脂には、増白剤、導電剤、填料、酸化チタン、群青、カーボンブラック等の顔料や染料等を必要に応じて含有させておくことができる。

【 0 0 1 6 】

- ラミネート紙 -

前記ラミネート紙は、原紙等のシートに、各種の樹脂、ゴム又は高分子シート又はフィルム等をラミネートした紙である。前記ラミネート材料としては、例えば、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、ポリイミド、トリアセチルセルロース等が挙げられる。これらの樹

50

脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0017】

前記ポリオレフィンは、一般に低密度ポリエチレンを用いて形成することが多いが、支持体の耐熱性を向上させるために、ポリプロピレン、ポリプロピレンとポリエチレンとのブレンド、高密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンド等を用いるのが好ましい。特に、コストや、ラミネート適性等の点から、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドを用いるのが最も好ましい。

【0018】

前記高密度ポリエチレンと、前記低密度ポリエチレンとのブレンドは、例えば、ブレンド比率（質量比）1/9～9/1で用いられる。該ブレンド比率としては、2/8～8/2が好ましく、3/7～7/3がより好ましい。該支持体の両面に熱可塑性樹脂層を形成する場合、支持体の裏面は、例えば、高密度ポリエチレン、或いは高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドを用いて形成されるのが好ましい。ポリエチレンの分子量としては、特に制限はないが、メルトインデックスが、高密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンのいずれについても、1.0～40g/10分のものであって、押し出し適性を有するものが好ましい。

尚、これらのシート又はフィルムには、白色反射性を与える処理を行ってもよい。このような処理方法としては、例えば、これらのシート又はフィルム中に酸化チタンなどの顔料を配合する方法が挙げられる。

【0019】

前記支持体の厚みとしては、25 μ m～300 μ mが好ましく、50 μ m～260 μ mがより好ましく、75 μ m～220 μ mが更に好ましい。該支持体の剛度としては、種々のものがその目的に応じて使用することが可能であり、写真画質の電子写真用受像シート用の支持体としては、カラー銀塩写真用の支持体に近いものが好ましい。

【0020】

（カール調整層）

支持体そのまま露出していると環境中の湿度・温度により感熱転写受像シートがカールしてしまうことがあるため、支持体の裏面側にカール調整層を形成することが好ましい。カール調整層は、受像シートのカールを防止するだけでなく防水の役割も果たす。カール調整層には、ポリエチレンラミネートやポリプロピレンラミネート等が用いられる。具体的には、例えば特開昭61-110135号公報、特開平6-202295号公報などに記載されたものと同様にして形成することができる。

【0021】

（帯電防止層）

本発明の受像シートにおいては、帯電防止層を受容層とは反対側の支持体上に設ける。該帯電防止層は、帯電防止性に優れた導電性粒子を含有する。また、導電性粒子と併用して、帯電防止性に優れたアニオン性高分子物質を用いても良い。

【0022】

本発明における帯電防止層は、通常、感熱転写用受像シートが使用される、例えば、オフィス、店舗、工場等で実測されるような15～30、30～90%RHの雰囲気下で、表面電気抵抗値を、 $1 \times 10^{12} /$ 以下（好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} /$ ）、より好ましくは $1 \times 10^{10} /$ 以下（好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10} /$ ）にすることが好ましい。本発明の評価では、23～50%RHにおいて表面電気抵抗値を $1 \times 10^{11} /$ 以下（好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11} /$ ）、より好ましくは $1 \times 10^9 /$ 以下（好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 /$ ）にすることが好ましい。

【0023】

上記導電性粒子としては、各種金属、例えばZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、MgO、CoO、CuO、Cu₂O、CaO、SrO、BaO、BaO₂、PbO、PbO₂、MnO₃、SiO₂、ZrO₂、Ag₂O、Y₂O₃、Bi₂O₃、La₂O₃、Ti₂O₃、Sb₂O₃、Sb₂O₅、K₂Ti₆O₁₃、NaCaP₂O₁₈、MgB₂O₅などの酸化物、CuS、ZnS

10

20

30

40

50

などの硫化物、SiC、TiC、ZrC、VC、NbC、MoC、WCなどの炭化物、Si₃N₄、TiN、ZrN、VN、NbN、Ta₂N、Cr₂Nなどの窒化物、TiB₂、ZrB₂、NbB₂、TaB₂、CrB、MoB、WB、LaB₆などの硼化物、TiSi₂、ZrSi₂、NbSi₂、TaSi₂、CrSi₂、MoSi₂、WSi₂などの珪化物、BaCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaSO₄、CaSO₄などの金属塩、Si₃N₄-SiC、9Al₂O₃-2B₂O₃などの複合体或はそれらをドーブしたものが挙げられ、その中でもZnO、TiO₂、SnO₂、In₂O₃、ZrO₂、Y₂O₃、Sb₂O₃、Sb₂O₅、CuS、ZnS、TiC、WC、TiN、TiB₂、ZrB₂、MoSi₂、WSi₂、CaCO₃、BaSO₄などが好ましく、これらを1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0024】

本発明における帯電防止層には、上記導電性粒子の中でも特にSiO₂、Al₂O₃を用いることが好ましく、コロイド状シリカ、アルミナゾルを含有させることが好ましい。該コロイド状シリカとしては、一般に市販されているシリカゾル懸濁液、例えば、ルドックスHS、ルドックスAS等（デュポン社）、及びスノーテックスO、スノーテックスC、スノーテックス20等（日産化学工業社）を挙げることができる。酸化アルミニウムを主成分とするアルミナゾルを製造するには種々の方法があり、既知の方法たとえば特公昭39-20150号公報記載の方法で製造することが出来る。これらのアルミナゾルは市販品からも容易に入手出来る。通常の市販品には、電解質として、塩酸或いは酢酸などの酸を含有している。

10

【0025】

上記アニオン性高分子物質としては、カルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基を含有するポリマー、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、塩化ビニル-マレイン酸モノ(2-エチルヘキシル)共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール、セルロース、ヒドロキシメチルセルロース及びそれらの変性物などが挙げられ、それぞれに対応する官能基の部分あるいは全てがアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩などになったものが挙げられる。その中でもポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩が好ましく、特にポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩が後述する他の樹脂との相溶性、帯電防止性能、溶解性および溶液にした場合の粘度の面から好ましい。

20

【0026】

(受容層)

受容層は、インクシートから移行してくる染料を受容し、形成された画像を維持する役割を果たす。本発明の受像シートは、ポリマーラテックスおよび水溶性ポリマーを含有する少なくとも1層の受容層を有する。ポリマーラテックスと水溶性ポリマーとを含有させることで、染料に染着し難い水溶性ポリマーをポリマーラテックス間に存在させ、ポリマーラテックスに染着した染料が拡散するのを防止することができ、この結果、受容層の経時による鮮鋭性の変化を少なくし、転写画像の経時変化が小さい記録画像を形成することができる。

30

【0027】

<ポリマーラテックス>

本発明に用いるポリマーラテックスについて説明する。本発明の感熱転写受像シートにおいて、受容層に用いるポリマーラテックスは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なおポリマーラテックスについては、奥田平、稲垣寛編集、「合成樹脂エマルジョン」、高分子刊行会発行(1978年)、杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、「合成ラテックスの応用」、高分子刊行会発行(1993年)、室井宗一著、「合成ラテックスの化学」、高分子刊行会発行(1970年)、三代澤良明監修、「水性コーティング材料の開発と応用」、シーエムシー出版(2004年)および特開昭64-538号公報などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分

40

50

布を持つものでもよい。

【0028】

ポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。本発明のポリマーラテックスのガラス転移温度は、 $-30 \sim 130$ が好ましく、 $0 \sim 100$ がより好ましく、 $10 \sim 80$ がさらに好ましい。

【0029】

ポリマーラテックスの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリエステル類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリオレフィン類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~500000がよい。分子量が小さすぎるものはラテックスを含有する層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスも好ましく使用される。

上記のうち、塩化ビニル系ポリマーラテックスが好ましく、本発明においては、アルキルアクリレートの化学構造が異なる少なくとも2種の塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスを用いる。

【0030】

なお、ポリマーラテックスの合成に用いるモノマーとしては、特に制限はなく、通常のラジカル重合又はイオン重合法で重合可能なものでは、下記に示すモノマー群(a)~(j)を好適に用いることができる。これらモノマーを独立かつ自由に組み合わせて選択し、ポリマーラテックスを合成することができる。

【0031】

- モノマー群(a)~(j) -

(a) 共役ジエン類：1,3-ペンタジエン、イソプレン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1-ナフチル-1,3-ブタジエン、1-ナフチル-1,3-ブタジエン、シクロペンタジエン等。

(b) オレフィン類：エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサン等。

【0032】

(c) 不飽和カルボン酸エステル類：アルキルアクリレート(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等)、置換アルキルアクリレート(例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等)、アルキルメタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等)、置換アルキルメタクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(ポリオキシプロピレンの付加モル数=2ないし100のもの)、3-N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N,N,N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレ

ト、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート等)、不飽和ジカルボン酸の誘導体(例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等)、多官能エステル類(例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,2,4-シクロヘキサントラメタクリレート等)。

【0033】

(d) _____ - 不飽和カルボン酸のアミド類: 例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジン等。

(e) 不飽和ニトリル類: アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(f) スチレン及びその誘導体: スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、_____メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、1,4-ジビニルベンゼン等。

(g) ビニルエーテル類: メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等。

(h) ビニルエステル類: 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニル等。

(i) _____, _____ - 不飽和カルボン酸及びその塩類: アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウム等。

(j) その他の重合性単量体: N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロベニルオキサゾリン、ジビニルスルホン等。

【0034】

ポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、ダイセル化学工業(株)製セビアンA-4635,4718,4601、日本ゼオン(株)製Nipol Lx811,814,821,820,855(P-17:Tg36)、857x2(P-18:Tg43)、大日本インキ化学(株)製Voncoat R3370(P-19:Tg25)、4280(P-20:Tg15)、日本純薬(株)製ジュリマーET-410(P-21:Tg44)、J S R(株)製AE116(P-22:Tg50)、AE119(P-23:Tg55)、AE121(P-24:Tg58)、AE125(P-25:Tg60)、AE134(P-26:Tg48)、AE137(P-27:Tg48)、AE140(P-28:Tg53)、AE173(P-29:Tg60)、東亜合成(株)製アロンA-104(P-30:Tg45)、高松油脂(株)製NS-600X、NS-620X、日信化学工業(株)製ビニブラン2580,2583,2641,2770,2770H,2635,2886,5202C,2706などが挙げられる(いずれも商品名)。

【0035】

ポリエステル類の例としては、大日本インキ化学(株)製FINETEX ES650,611,675,850、イーストマンケミカル社製WD-size,WMS、高松油脂(株)製A-110,A-115GE,A-120,A-

10

20

30

40

50

121、A-124GP、A-124S、A-160P、A-210、A-215GE、A-510、A-513E、A-515GE、A-520、A-610、A-613、A-615GE、A-620、WAC-10、WAC-15、WAC-17XC、WAC-20、S-110、S-110EA、S-111SL、S-120、S-140、S-140A、S-250、S-252G、S-250S、S-320、S-680、DNS-63P、NS-122L、NS-122LX、NS-244LX、NS-140L、NS-141LX、NS-282LX、東亜合成(株)製アロンメルトPE S-1000シリーズ、PES-2000シリーズ、東洋紡(株)製バイロナルMD-1100、MD-1200、MD-1220、MD-1245、MD-1250、MD-1335、MD-1400、MD-1480、MD-1500、MD-1930、MD-1985、住友精化(株)製セボルジョンESなどが挙げられる(いずれも商品名)。

【0036】

ポリウレタン類の例としては、大日本インキ化学(株)製HYDRAN AP10、AP20、AP30、AP40、101H、Vondic 1320NS、1610NS、大日精化(株)製D-1000、D-2000、D-6000、D-4000、D-9000、高松油脂(株)製NS-155X、NS-310A、NS-310X、NS-311X、第一工業製薬(株)製エラストロンなどが挙げられる(いずれも商品名)。

10

【0037】

ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上、大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、LX410、LX430、LX435、LX110、LX415A、LX438C、2507H、LX303A、LX407BPシリーズ、V1004、MH5055(以上日本ゼオン(株)製)などが挙げられる(いずれも商品名)。

【0038】

ポリ塩化ビニル類の例としては、日本ゼオン(株)製G351、G576、日信化学工業(株)製ビニブラン240、270、277、375、386、609、550、601、602、630、660、671、683、680、680S、681N、685R、277、380、381、410、430、432、860、863、865、867、900、900GT、938、950などが挙げられる(いずれも商品名)。ポリ塩化ビニリデン類の例としては、旭化成工業(株)製L502、L513、大日本インキ化学(株)製D-5071など挙げられる(いずれも商品名)。ポリオレフィン類の例としては、三井石油化学(株)製ケミパールS120、SA100、V300(P-40:Tg80)、大日本インキ化学(株)製Voncoat 2830、2210、2960、住友精化(株)製ザイクセン、セボルジョンG、共重合ナイロン類の例としては、住友精化(株)製セボルジョンPA、などが挙げられる(いずれも商品名)。

20

【0039】

ポリ酢酸ビニル類の例としては、日信化学工業(株)製ビニブラン1080、1082、1085W、1108W、1108S、1563M、1566、1570、1588C、A22J7-F2、1128C、1137、1138、A20J2、A23J1、A23J1、A23K1、A23P2E、A68J1N、1086A、1086、1086D、1108S、1187、1241LT、1580N、1083、1571、1572、1581、4465、4466、4468W、4468S、4470、4485LL、4495LL、1023、1042、1060、1060S、1080M、1084W、1084S、1096、1570K、1050、1050S、3290、1017AD、1002、1006、1008、1107L、1225、1245L、GV-6170、GV-6181、4468W、4468Sなどが挙げられる(いずれも商品名)。

30

【0040】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよく、本発明においては、受容層にアルキルアクリレートの化学構造が異なる少なくとも2種の塩化ビニルとアルキルアクリレートとの共重合体のポリマーラテックスを含有することを必須とする。

40

【0041】

本発明では受容層を水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60質量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、オキシエチルフェニルエーテルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

【0042】

乾燥時間に関して特に制限は無いが、製造上短い方が好ましい。具体的には、10秒～

50

20分が好ましく、更に好ましくは30秒～10分である。

【0043】

MFTとは、ポリマーラテックスの最低造膜温度 (Minimum Filmforming Temperature) であり、エマルジョンが平滑透明な連続塗膜を形成するために必要な最低温度である。MFTは -30 ～ 90、より好ましくは 0 ～ 70 程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物 (通常有機溶剤) で、例えば室井宗一著、「合成ラテックスの化学」、高分子刊行会発行 (1970年) に記載されている。好ましい造膜助剤は以下の化合物であるが、本発明で用い得る化合物は以下の具体例に限定されるものではない。

Z-1: ベンジルアルコール

Z-2: 2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-1, 3-モノイソブチレート

Z-3: 2-ジメチルアミノエタノール

Z-4: ジエチレングルコール

【0044】

本発明に用いられるポリマーラテックスの好ましい例としては、ポリ乳酸エステル類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリエステル類、ポリアセタール類、SBR類、ポリ塩化ビニル類を挙げることができ、この中でも、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ塩化ビニル類を含むことが最も好ましい。

【0045】

本発明に用いられるポリマーラテックスは、ポリマーラテックスとともにいかなるポリマーも併用しても良い。併用することのできるポリマーとしては、透明又は半透明で、無色であることが好ましく、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリビニルピロリドン類、カゼイン、デンプン、ポリアクリル酸類、ポリメチルメタクリル酸類、ポリ塩化ビニル類、ポリメタクリル酸類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリビニルアセタール類 (例えば、ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン類、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリ酢酸ビニル類、ポリオレフィン類、ポリアミド類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0046】

本発明に用いられるバインダーは、加工脆性と画像保存性の点でガラス転移温度 (Tg) が -30 ～ 70 の範囲のものが好ましく、より好ましくは -10 ～ 50 の範囲、さらに好ましくは 0 ～ 40 の範囲である。バインダーとして2種以上のポリマーをブレンドして用いることも可能で、この場合、組成成分を考慮し加重平均したTgが上記の範囲に入ることが好ましい。また、相分離した場合やコア-シェル構造を有する場合には加重平均したTgが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0047】

このガラス転移温度 (Tg) は下記式で計算することができる。

$$1/Tg = \sum (Xi / Tgi)$$

ここでは、ポリマーは $i = 1$ から n までの n 個のモノマー成分が共重合しているとする。 X_i は i 番目のモノマーの質量分率 ($\sum X_i = 1$)、 T_{gi} は i 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。ただし \sum は $i = 1$ から n までの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値 (T_{gi}) は「Polymer Handbook (3rd Edition)」(J. Brandrup, E.H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用できる。

【0048】

本発明に用いられるバインダーに用いられるポリマーは、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法、アニオン重合法、カチオン重合等により容易に得ることができる

10

20

30

40

50

が、ラテックスとして得られる乳化重合法が最も好ましい。また、ポリマーを溶液中で調製し、中和するか乳化剤を添加後に水を加え、強制的に攪拌により水分散体を調製する方法も好ましい。乳化重合法は、例えば、水、或いは、水と水に混和し得る有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、アセトン等）との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して5～150質量%のモノマー混合物と、モノマー総量に対して乳化剤と重合開始剤を用い、30～100程度、好ましくは60～90で3～24時間、攪拌下重合させることにより行われる。分散媒、モノマー濃度、開始剤量、乳化剤量、分散剤量、反応温度、モノマー添加方法等の諸条件は、使用するモノマーの種類を考慮し、適宜設定される。また、必要に応じて分散剤を用いることが好ましい。

【0049】

乳化重合法は、一般的には次に示す文献に従って行うことができる。奥田平，稲垣寛編集，「合成樹脂エマルジョン」，高分子刊行会発行（1978年）、杉村孝明，片岡靖男，鈴木聡一，笠原啓司編集，「合成ラテックスの応用」，高分子刊行会発行（1993年）、室井宗一著，「合成ラテックスの化学」，高分子刊行会発行（1970年）。本発明に用いられるポリマーラテックスを合成する乳化重合法において、一括重合法、モノマー（連続・分割）添加法、エマルジョン添加法、シード重合法などを選択することができ、ラテックスの生産性の観点から一括重合法、モノマー（連続・分割）添加法、エマルジョン添加法が好ましい。

【0050】

前記重合開始剤としてはラジカル発生能があればよく、過硫酸塩や過酸化水素などの無機過酸化物、日本油脂（株）「有機過酸化物カタログ」などに記載の過酸化物および和光純薬工業（株）「アゾ重合開始剤カタログ」などに記載のアゾ化合物を用いることができる。その中でも、過硫酸塩などの水溶性過酸化物および和光純薬工業（株）「アゾ重合開始剤カタログ」などに記載の水溶性アゾ化合物が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）塩酸塩、アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、アゾビスシアノ吉草酸がより好ましく、特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過酸化物が画像保存性、溶解性、コストの観点から好ましい。

【0051】

前記重合開始剤の添加量としては、重合開始剤がモノマー総量に対して0.3質量%～2.0質量%であることが好ましく、0.4質量%～1.75質量%であることがより好ましく、0.5質量%～1.5質量%であることが特に好ましい。

【0052】

前記重合乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、アニオン性界面活性剤が分散性と画像保存性の観点から好ましく、少量で重合安定性が確保でき、加水分解耐性もあることからスルホン酸型アニオン界面活性剤がより好ましく、ペレックスSS-H（商品名、花王（株））に代表される長鎖アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩がさらに好ましく、パイオニンA-43-S（商品名、竹本油脂（株））のような低電解質タイプが特に好ましい。

【0053】

前記重合乳化剤として、スルホン酸型アニオン界面活性剤がモノマー総量に対して0.1質量%～10.0質量%使用されていることが好ましく、0.2質量%～7.5質量%使用されていることがより好ましく、0.3質量%～5.0質量%使用されていることが特に好ましい。

【0054】

本発明に用いられるポリマーラテックスの合成には、キレート剤を使用するのが好ましい。キレート剤は、鉄イオンなど金属イオンやカルシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンなどの多価イオンを配位（キレート）できる化合物であり、特公平6-8956号、米国特許5053322号、特開平4-73645号、特開平4-127145号、特開平4-247073号、特開平4-3055

10

20

30

40

50

72号、特開平6 - 11805号、特開平5 - 173312号、特開平5 - 66527号、特開平5 - 158195号、特開平6 - 118580号、特開平6 - 110168号、特開平6 - 161054号、特開平6 - 175299号、特開平6 - 214352号、特開平7 - 114161号、特開平7 - 114154号、特開平7 - 120894号、特開平7 - 199433号、特開平7 - 306504号、特開平9 - 43792号、特開平8 - 314090号、特開平10 - 182571号、特開平10 - 182570号、特開平11 - 190892号に記載の化合物を用いることができる。

【0055】

前記キレート剤としては、無機キレート化合物（トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム等）、アミノポリカルボン酸系キレート化合物（ニトリロトリ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸等）、有機ホスホン酸系キレート化合物（Research Disclosure 18170号、特開昭52 - 102726号、同53 - 42730号、同56 - 97347号、同54 - 121127号、同55 - 4024号、同55 - 4025号、同55 - 29883号、同55 - 126241号、同55 - 65955号、同55 - 65956号、同57 - 179843号、同54 - 61125号、及び西独特許1045373号などに記載の化合物）、ポリフェノール系キレート剤、ポリアミン系キレート化合物など好ましく、アミノポリカルボン酸誘導体が特に好ましい。

【0056】

前記アミノポリカルボン酸誘導体の好ましい例としては、「EDTA（-コンプレキサン）の化学-）」（南江堂、1977年）の付表の化合物があげられ、またこれら化合物のカルボキシル基の一部がナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩など置換されてもよい。特に好ましいアミノカルボン酸誘導体としては、イミノ二酢酸、N-メチルイミノ二酢酸、N-（2-アミノエチル）イミノ二酢酸、N-（カルバモイルメチル）イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ-プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ-プロピオン酸、N,N'-エチレン-ビス（*o*-ヒドロキシフェニル）グリシン、N,N'-ジ（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジアセトヒドロキサム酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-プロピレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*d*,1-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、*meso*-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、1-フェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*d*,1-1,2-ジフェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,4-ジアミノブタン-N,N,N',N'-四酢酸、*trans*-シクロブタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*trans*-シクロペンタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*cis*-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、シクロヘキサン-1,3-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、シクロヘキサン-1,4-ジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*o*-フェニレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、*cis*-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'-四酢酸、*trans*-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'-四酢酸、*trans*-1,4-ジアミノ-*o*-キシレン-N,N,N',N'-四酢酸、2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、2,2'-オキシ-ビス（エチルイミノ二酢酸）、2,2'-エチレンジオキシ-ビス（エチルイミノ二酢酸）、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ-プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ-プロピオン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラプロピオン酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'',N'''-五酢酸、トリエチレントトラミン-N,N,N',N'',N''',N''''-六酢酸、1,2,3-トリアミノプロパン-N,N,N',N'',N''',N''''-六酢酸が挙げられ、またこれら化合物のカルボキシル基の一部がナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩など置換されたものも挙げることができる。

【0057】

前記キレート剤の添加量は、モノマー総量に対して0.01質量%～0.4質量%であることが好ましく、0.02質量%～0.3質量%であることがより好ましく、0.03質量%～0.15質量%であることが特に好ましい。キレート剤量が0.01質量%未満

10

20

30

40

50

であると、ポリマーラテックスの製造工程で混入する金属イオンの捕捉が不十分となり、ラテックスの凝集に対する安定性が低下し、塗布性を悪化させる。また、0.4質量%を超えると、ラテックスの粘度が上昇し塗布性を低下させる。

【0058】

本発明に用いられるポリマーラテックスの合成には、連鎖移動剤を使用することが好ましい。連鎖移動剤としては、「Polymer Handbook, 第3版」(Wiley-Interscience, 1989)に記載されているものが好ましい。硫黄化合物は連鎖移動能が高く、少量で用いることで済むことからより好ましい。tert-ドデシルメルカプタンやn-ドデシルメルカプタン等疎水的なメルカプタン系の連鎖移動剤が特に好ましい。

【0059】

前記連鎖移動剤量は、モノマー総量に対して0.2質量%~2.0質量%が好ましく、0.3質量%~1.8質量%がより好ましく、0.4質量%~1.6質量%が特に好ましい。

【0060】

乳化重合では、上記化合物以外に、電解質、安定化剤、増粘剤、消泡剤、酸化防止剤、加硫剤、凍結防止剤、ゲル化剤、加硫促進剤など合成ゴムハンドブック等に記載の添加剤を使用してもよい。

【0061】

本発明に用いられるポリマーラテックスは、その塗布液における溶媒として、水系溶媒を用いることができるが、水混和性の有機溶媒を併用してもよい。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミド等を挙げることができる。これら有機溶媒の添加量は、溶媒の50質量%以下、より好ましくは30質量%以下であることが好ましい。

【0062】

また、本発明に用いられるポリマーラテックスは、ポリマー濃度がラテックス液に対して10~70質量%であることが好ましく、さらに20~60質量%、特に30~55質量%であることが好ましい。

ポリマーラテックスの添加量は、ポリマーラテックスの固形分が受容層中の全ポリマーの50~95質量%であることが好ましく、70~90質量%であることがより好ましい。

なお、本発明の受像シートにおけるポリマーラテックスは、塗布後に溶媒の一部を乾燥させることにより形成されるゲルまたは乾燥皮膜の状態を含む。

本発明においては、水溶性ポリマーを用いることが好ましく、受容層や断熱層に好ましく使用される。

【0063】

<水溶性ポリマー>

本発明に用いることのできる水溶性ポリマーは、天然高分子(多糖類系、微生物系、動物系)、半合成高分子(セルロース系、デンプン系、アルギン酸系)および合成高分子系(ビニル系、その他)であり、以下に述べるポリビニルアルコールを始めとする合成ポリマーや、植物由来のセルロース等を原料とする天然あるいは半合成ポリマーが本発明で使用できる水溶性ポリマーに該当する。

【0064】

本発明に用いることのできる水溶性ポリマーのうち、天然高分子および半合成高分子について詳しく説明する。植物系多糖類としては、アラビアガム、 α -カラギーナン、 β -カラギーナン、 γ -カラギーナン、グアガム(Squalon製Supercolなど)、ローカストビーンガム、ペクチン、トラガント、トウモロコシデンプン(National Starch & Chemical Co.製Purity-21など)、リン酸化デンプン(National Starch & Chemical Co.製National 78-1898など)など、微生物系多糖類としては、キサンタンガム(Kelco製Keltrol Tなど)、デキストリン(National Starch & Chemical Co.製Nadex360など

10

20

30

40

50

)など、動物系天然高分子としては、ゼラチン(Croda製Crodyne B419など)、カゼイン、コンドロイチン硫酸ナトリウム(Croda製Cromoist CSなど)などが挙げられる。セルロース系としては、エチルセルロース(I.C.I.製Cellofas WLDなど)、カルボキシメチルセルロース(ダイセル製CMCなど)、ヒドロキシエチルセルロース(ダイセル製HECなど)、ヒドロキシプロピルセルロース(Aqualon製Klucelなど)、メチルセルロース(Henkel製Viscontranなど)、ニトロセルロース(Hercules製Isopropyl Wetなど)、カチオン化セルロース(Croda製Crodacel QMなど)などが挙げられる(いずれも商品名)。デンプン系としては、リン酸化デンプン(National Starch & Chemical製National 78-1898など)、アルギン酸系としては、アルギン酸ナトリウム(Kelco製Keltoneなど)、アルギン酸プロピレングリコールなど、その他の分類として、カチオン化グアガム(Alcolac製Hi-care1000など)、ヒアルロン酸ナトリウム(Lifecare Biomedial製Hyalureなど)が挙げられる(いずれも商品名)。

【0065】

本発明に用いることのできる水溶性ポリマーのうち、合成高分子について詳しく説明する。アクリル系としてはポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド共重合体、ポリジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級塩またはその共重合体など、ビニル系としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン共重合体、ポリビニルアルコールなど、その他としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルホン酸又はその共重合体、ナフタレンスルホン酸縮合物塩、ポリビニルスルホン酸又はその共重合体、ポリアクリル酸又はその共重合体、アクリル酸又はその共重合体等、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸又はその共重合体、など)、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライドまたはその共重合体、ポリアミジンまたはその共重合体、ポリイミダゾリン、ジシアンシアミド系縮合物、エピクロルヒドリン・ジメチルアミン縮合物、ポリアクリルアミドのホフマン分解物、水溶性ポリエステル(互応化学(株)製: プラスコートZ-221、Z-446、Z-561、Z-450、Z-565、Z-850、Z-3308、RZ-105、RZ-570、Z-730、RZ-142(いずれも商品名))などである。

【0066】

また、米国特許第4,960,681号明細書、特開昭62-245260号公報等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO₃M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H(商品名))も使用することができる。

【0067】

本発明に用いることのできる水溶性合成高分子のうち、ポリビニルアルコールについてさらに詳しく説明する。完全けん化物としては、PVA-105[PVA含有率94.0質量%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%以下、揮発分5.0質量%以下、粘度(4質量%、20℃)5.6±0.4CPS]、PVA-110[PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)11.0±0.8CPS]、PVA-117[PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)28.0±3.0CPS]、

【0068】

PVA-117H[PVA含有率93.5質量%、けん化度99.6±0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)29.0±3.0CPS]、PVA-120[PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20℃)39.5±4.5CPS]、PVA-124[PVA含有率94.0

10

20

30

40

50

質量%、けん化度 98.5 ± 0.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 60.0 ± 6.0 CPS]、

【0069】

PVA-124H [PVA含有率 93.5 質量%、けん化度 99.6 ± 0.3 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.85 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 61.0 ± 6.0 CPS]、PVA-CS [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 97.5 ± 0.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 27.5 ± 3.0 CPS]、PVA-CST [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 96.0 ± 0.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 27.0 ± 3.0 CPS]、PVA-HC [PVA含有率 90.0 質量%、けん化度 99.85 モル%以上、酢酸ナトリウム含有率 2.5 質量%、揮発分 8.5 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 25.0 ± 3.5 CPS] (以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)など、

【0070】

部分けん化物としては、PVA-203 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 3.4 ± 0.2 CPS]、PVA-204 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 3.9 ± 0.3 CPS]、PVA-205 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 5.0 ± 0.4 CPS]、

【0071】

PVA-210 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 9.0 ± 1.0 CPS]、PVA-217 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 22.5 ± 2.0 CPS]、PVA-220 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 30.0 ± 3.0 CPS]、

【0072】

PVA-224 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 44.0 ± 4.0 CPS]、PVA-228 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 65.0 ± 5.0 CPS]、PVA-235 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 95.0 ± 15.0 CPS]、

【0073】

PVA-217EE [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 23.0 ± 3.0 CPS]、PVA-217E [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 23.0 ± 3.0 CPS]、PVA-220E [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 31.0 ± 4.0 CPS]、

【0074】

PVA-224E [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 88.0 ± 1.0 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4質量%、 20°C) 45.0 ± 5.0 CPS]、PVA-403 [PVA含有率 94.0 質量%、けん化度 80.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 質量%、揮発分 5.0 質量%、粘度(4

10

20

30

40

50

質量%、20) 3.1 ± 0.3 CPS]、PVA - 405 [PVA含有率94.0質量%、けん化度81.5 ± 1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20) 4.8 ± 0.4 CPS]、

【0075】

PVA - 420 [PVA含有率94.0質量%、けん化度79.5 ± 1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%]、PVA - 613 [PVA含有率94.0質量%、けん化度93.5 ± 1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20) 16.5 ± 2.0 CPS]、L - 8 [PVA含有率96.0質量%、けん化度71.0 ± 1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%(灰分)、揮発分3.0質量%、粘度(4質量%、20) 5.4 ± 0.4 CPS] (以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)などがある。

10

【0076】

なお、上記の測定値はJISK - 6726 - 1977に準じて求めたものである。

【0077】

変性ポリビニルアルコールについては、長野浩一ら共著、「ポパール」(高分子刊行会発行)に記載のものが用いられる。カチオン、アニオン、-SH化合物、アルキルチオ化合物、シラノールによる変性がある。

【0078】

このような変性ポリビニルアルコール(変性PVA)としては、CポリマーとしてC - 118、C - 318、C - 318 - 2A、C - 506(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HLポリマーとしてHL - 12E、HL - 1203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HMポリマーとしてHM - 03、HM - N - 03(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、KポリマーとしてKL - 118、KL - 318、KL - 506、KM - 118T、KM - 618(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MポリマーとしてM - 115(クラレ(株)製の商品名)、MPポリマーとしてMP - 102、MP - 202、MP - 203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MPKポリマーとして、MPK - 1、MPK - 2、MPK - 3、MPK - 4、MPK - 5、MPK - 6(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、RポリマーとしてR - 1130、R - 2105、R - 2130(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、VポリマーとしてV - 2250(クラレ(株)製の商品名)などがある。

20

30

【0079】

ポリビニルアルコールは、その水溶液に添加する微量の溶剤あるいは無機塩類によって粘度調整をしたり粘度安定化させたりすることが可能であって、詳しくは上記文献、長野浩一ら共著、「ポパール」、高分子刊行会発行、144~154頁記載のものを使用することができる。その代表例としてホウ酸を含有させることで塗布面質を向上させることができ、好ましい。ホウ酸の添加量は、ポリビニルアルコールに対し0.01~40質量%であることが好ましい。

【0080】

好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゴム類、ポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリビニルピロリドン類、デンプン、ポリアクリル酸類、ポリメチルメタクリル酸類、ポリ塩化ビニル類、ポリメタクリル酸類、スチレン - 無水マレイン酸共重合体類、スチレン - アクリロニトリル共重合体類、スチレン - ブタジエン共重合体類、ポリビニルアセタール類(例えば、ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン類、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリ酢酸ビニル類、ポリオレフィン類、セルロースエステル類、ポリアミド類であって水溶性のものである。

40

【0081】

本発明においては、水溶性ポリマーがポリビニルアルコール類、ゼラチンが好ましく、ゼ

50

ラチンが最も好ましい。

水溶性ポリマーの添加量は、受容層中の全ポリマーの50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、0.005～10質量%がさらに好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

【0082】

<離型剤>

また、受容層には、画像形成時に熱転写シートとの熱融着を防ぐために、離型剤を配合することもできる。離型剤は、シリコンオイル、リン酸エステル系可塑剤フッ素系化合物、ワックスエマルジョンを用いることができるが、特にワックスエマルジョンが好ましく用いられる。本発明に用いられるワックスエマルジョンはワックスを乳化したものである。そのワックスとしては、例えばパラフィンワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライトワックス、モンタンワックス、セレシンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム、フィッシャー・トリブッシュワックス、ポリエチレンワックス、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、硬化ひまし油、流動パラフィン、ステアリン酸アミドなどが挙げられ、特にパラフィンワックスが好ましく用いられる。また、これらワックスエマルジョンを調整する方法は公知の方法でよく、例えばワックス、樹脂、及び流動化剤などを混合過熱するなどして溶解し、これに乳化剤を加えて乳化すればよい。樹脂としては、例えば多価アルコール、多価アルコールのエステル化物などが用いられる。これらの混合物は溶解後、例えば、アニオン、カチオン、ノニオンなどの界面活性剤、或いは、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性化合物、有機アミン、スチレン-マレイン酸共重合体などを添加し乳化することによりワックスエマルジョンとすることができる。離型剤の添加量は、染料(色素)を受容するポリマー(ポリマーラテックス等)100質量部に対して0.2～30質量部が好ましい。

【0083】

<架橋剤>

受容層(もしくは断熱層)に含まれる前記水溶性ポリマーは、その一部又は全部が架橋剤により架橋されていることが好ましい。

架橋剤としては、アミノ基やカルボキシル基あるいはヒドロキシル基などと反応する基を分子内に複数含有すればよく、水溶性ポリマーの種類に応じて適宜選択して用いられ、架橋剤の種類については特に限定されない。T.H.James著, "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊), 77～87頁に記載の各方法や、米国特許第4,678,739号明細書第41欄、特開昭59-116665号公報、同62-245261号公報、同61-18942号公報等に記載の架橋剤が使用に適している。無機化合物の架橋剤(例えば、クロムみょうばん、ホウ酸及びその塩)および有機化合物の架橋剤のいずれも好ましい。また、特開2003-231775号公報記載のpHが1～7であるキレート化剤とジルコニウム化合物とを含む混合水溶液からなる架橋剤を使用してもよい。

【0084】

架橋剤の具体例としては、例えばエポキシ系化合物(ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、特開平6-329877号公報、および特開平7-309954号公報等記載の化合物、またはディックファインEM-60(商品名、大日本インキ化学工業(株))等);アルデヒド系化合物(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等);活性ハロゲン系化合物(2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-s-トリアジン、米国特許第3,325,287号明細書に記載の化合物等);

【0085】

活性ビニル系化合物(1,3,5-トリスアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン

10

20

30

40

50

、ビスビニルスルホニルメチルエーテル、N, N' - エチレン - ビス(ビニルスルホニルアセタミド)エタン、特公昭53 - 41220号、同53 - 57257号、同59 - 162546号、同60 - 80846号公報等に記載の化合物等) ; ムコハロゲン酸化合物(ムコクロル酸など) ; N - カルバモイルピリジニウム塩化合物((1 - モルホリノカルボニル - 3 - ピリジニオ)メタンスルホナートなど) ; ハロアミジニウム塩化合物(1 - (1 - クロロ - 1 - ピリジノメチレン)ピロリジニウム、2 - ナフタレンスルホナートなど) ; N - メチロール系化合物(ジメチロールウレア、メチロールジメチルヒダントイン等) ;

【0086】

カルボジイミド化合物(特開昭59 - 187029号公報および特公平5 - 27450号公報に記載のイソホロンジイソシアネート由来のポリカルボジイミド、特開平7 - 330849号公報記載のテトラメチルキシリレンジイソシアネート由来のカルボジイミド化合物、特開平10 - 30024号公報記載の他分岐型カルボジイミド化合物、および特開2000 - 7642号公報記載のジシクロヘキシルメタンジイソシアネート由来のカルボジイミド化合物、またはカルボジライトV - 02、V - 02 - L2、V - 04、V - 06、E - 01、E - 02(いずれも商品名、日清紡(株))など) ; オキサゾリン化合物(特開2001 - 215653号公報記載のオキサゾリン化合物、またはエポクロスK - 1010E、K - 1020E、K - 1030E、K - 2010E、K - 2020E、K - 2030E、WS - 500、WS - 700(いずれも商品名、日本触媒(株))など) ;

【0087】

イソシアネート化合物(特開平7 - 304841号公報、特開平8 - 277315号公報、特開平10 - 45866号公報、特開平9 - 71720号公報、特開平9 - 328654号公報、特開平9 - 104814号公報、特開2000 - 194045号公報、特開2000 - 194237号公報、および特開2003 - 64149号公報記載の分散性イソシアネート化合物、またはデュラネートWB40 - 100、WB40 - 80D、WT20 - 100、WT30 - 100(いずれも商品名、旭化成(株))、CR - 60N(商品名、大日本インキ化学工業)など) ; 高分子硬膜剤(特開昭62 - 234157号公報などに記載の化合物) ; ホウ酸及びその塩 ; ホウ砂 ; アルミみょうばん等が挙げられる。

【0088】

架橋剤として好ましい化合物は、エポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、活性ハロゲン系化合物、活性ビニル系化合物、N - カルバモイルピリジニウム塩化合物、N - メチロール系化合物(ジメチロールウレア、メチロールジメチルヒダントイン等)、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物、高分子硬膜剤(特開昭62 - 234157号公報などに記載の化合物)、ホウ酸及びその塩、ホウ砂、アルミみょうばん等を挙げることができる。より好ましくは、エポキシ系化合物、活性ハロゲン系化合物、活性ビニル系化合物、N - カルバモイルピリジニウム塩化合物、N - メチロール系化合物(ジメチロールウレア、メチロールジメチルヒダントイン等)、高分子硬膜剤(特開昭62 - 234157号公報などに記載の化合物)、ホウ酸等を挙げることができる。これらの架橋剤を1種類単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0089】

本発明に用いられる架橋剤は、水溶性ポリマー溶液にあらかじめ混合した状態で添加してもよく、また塗布液の調製過程の最後に添加されてもよく、あるいは塗布する直前に添加することもできる。

【0090】

受容層中の水溶性ポリマーは、架橋剤の種類によっても異なるが、水溶性ポリマーに対して、0.1 ~ 20質量%架橋されていることが好ましく、1 ~ 10質量%架橋されていることがより好ましい。

本発明に用いられる架橋剤の使用量としては、水溶性バインダーや架橋剤の種類により変化するが、概ね含まれる構成層の水溶性ポリマー100質量部に対して0.1 ~ 50質量部であることが好ましく、0.5 ~ 20質量部であることがより好ましく、さらには1

10

20

30

40

50

～ 10 質量部であることがより好ましい。

【 0 0 9 1 】

< 乳化物 >

滑剤、酸化防止剤などの疎水性添加剤は米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号明細書に記載の方法などの公知の方法により受像シートの層中に導入することができる。この場合には、米国特許第 4, 5 5 5, 4 7 0 号、同第 4, 5 3 6, 4 6 6 号、同第 4, 5 3 6, 4 6 7 号、同第 4, 5 8 7, 2 0 6 号、同第 4, 5 5 5, 4 7 6 号、同第 4, 5 9 9, 2 9 6 号、特公平 3 - 6 2 2 5 6 号の公報または明細書などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点 5 0 ～ 1 6 0 の低沸点有機溶媒と併用して用いることができる。またこれら滑剤や酸化防止剤、高沸点有機溶媒などは 2 種以上併用することができる。

10

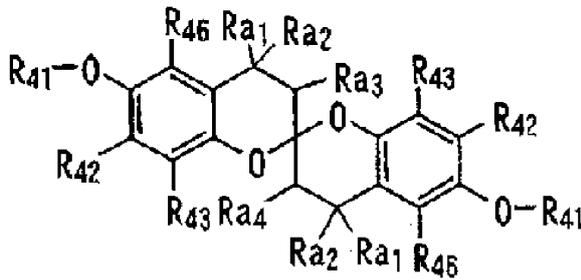
【 0 0 9 2 】

酸化防止剤（以下に本明細書ではラジカル捕捉剤とも称す）としては下記一般式（E - 1）～（E - 3）のいずれかで表される化合物が好ましく用いられる。

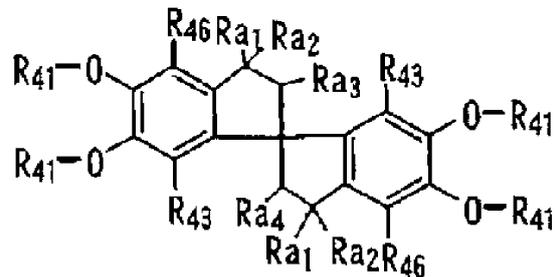
【 0 0 9 3 】

【 化 1 】

一般式（E - 1）

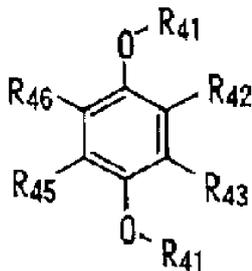


一般式（E - 2）



20

一般式（E - 3）



30

【 0 0 9 4 】

R₄₁は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、フォスホリル基または-Si(R₄₇)(R₄₈)(R₄₉)を表す。ここで、R₄₇、R₄₈及びR₄₉は各々独立に脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基またはアリールオキシ基を表す。R₄₂～R₄₆は水素原子または置換基を表す。ここで、該置換基としては、後述の一般式（7）におけるR⁵₁が挙げられる。R_{a1}～R_{a4}は各々独立に、水素原子または脂肪族基（例えばメチル、エチル）を表す。

40

一般式（E - 1）～（E - 3）のいずれかで表わされる化合物について、本発明の効果の点での好ましい置換基について述べる。

一般式（E - 1）～（E - 3）において、R₄₁は脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはフォスホリル基であって、R₄₂、R₄₃、R₄₅及びR₄₆は各々独立に、水素原子、脂肪族基、脂肪族オキシ基またはアシルアミノ基

50

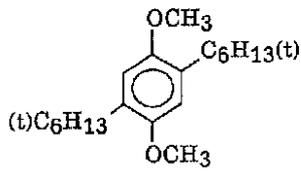
である場合が好ましく、 R_{41} は脂肪族基であって、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{45} 及び R_{46} は各々独立に、水素原子または脂肪族基である場合はさらに好ましい。

以下に、一般式(E-1)~(E-3)のいずれかで表される好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0095】

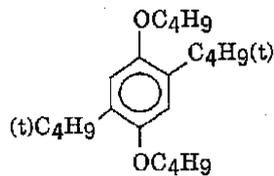
【化2】

EB-1

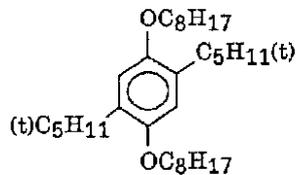


10

EB-2



EB-3

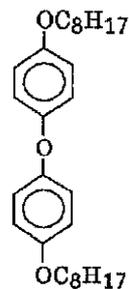


20

【0096】

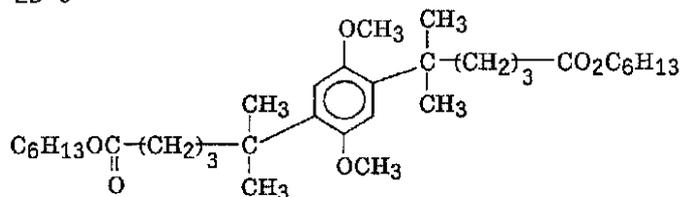
【化3】

EB-4



30

EB-5

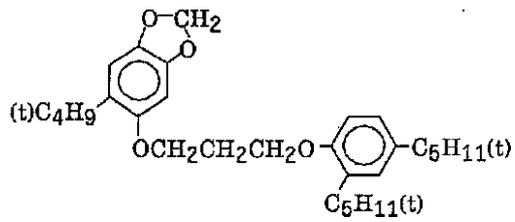


40

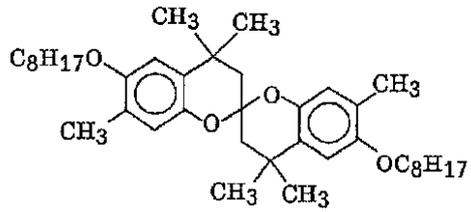
【0097】

【化4】

EB-6

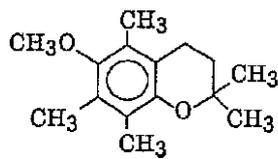


EB-7



10

EB-8

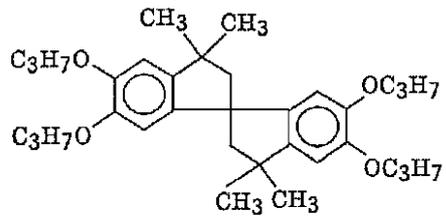


20

【0098】

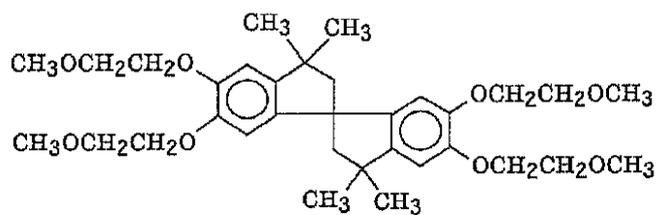
【化5】

EB-9



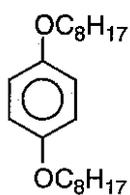
30

EB-10



40

EB-11



50

【 0 0 9 9 】

これらの酸化防止剤の含有量はポリマーラテックスの固形分に対して好ましくは 1.0 ~ 10 質量%である。

滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロン（登録商標）パウダー等の固形ワックス類；シリコンオイル、リン酸エステル系化合物、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびその他当該技術分野で公知の離型剤を使用することができ、フッ素系界面活性剤等に代表されるフッ素系化合物、シリコン系界面活性剤、シリコンオイル及び/又はその硬化物等のシリコン系化合物が好ましく用いられる。

滑剤の含有量はポリマーラテックスの固形分に対して好ましくは 1.0 ~ 10 質量%である。

10

【 0 1 0 0 】

シリコンオイルとしては、ストレートシリコンオイル、および変性シリコンオイルやその硬化物が使用できる。ストレートシリコンオイルには、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイルがあり、ジメチルシリコンオイルとしては、KF96-10、KF96-100、KF96-1000、KF96H-10000、KF96H-12500、KF96H-100000（いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等を挙げられ、ジメチルシリコンオイルとしては、KF50-100、KF54、KF56（いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられる。

20

【 0 1 0 1 】

変性シリコンオイルは、反応性シリコンオイルと非反応性シリコンオイルに分類できる。反応性シリコンオイルには、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、ヒドロキシ変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、片末端反応性・異種官能基変性がある。アミノ変性シリコンオイルとしては、KF-393、KF-857、KF-858、X-22-3680、X-22-3801C、KF-8010、X-22-161A、KF-8012（いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられ、エポキシ変性シリコンオイルとしては、KF-100T、KF-101、KF-60-164、KF-103、X-22-343、X-22-3000T（いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられる。カルボキシル変性シリコンオイルとしては、X-22-162C（商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられ、ヒドロキシ変性シリコンオイルとしては、X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003、X-22-170DX、X-22-176DX、X-22-176D、X-22-176DF（いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられ、メタクリル変性シリコンオイルとしては、X-22-164A、X-22-164C、X-24-8201、X-22-174D、X-22-2426（いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられる。

30

【 0 1 0 2 】

反応性シリコンオイルとしては、硬化させて使用することもでき、反応硬化型、光硬化型、触媒硬化型等に分類できる。このなかで反応硬化型のシリコンオイルが特に好ましく、反応硬化型シリコンオイルとしては、アミノ変性シリコンオイルとエポキシ変性シリコンオイルとを反応硬化させたものが好ましい。また、触媒硬化型あるいは光硬化型シリコンオイルとしては、KS-705F-PS、KS-705F-PS-1、KS-770-PL-3〔触媒硬化型シリコンオイル：いずれも商品名、信越化学工業(株)製〕、KS-720、KS-774-PL-3〔光硬化型シリコンオイル：いずれも商品名、信越化学工業(株)製〕等が挙げられる。これら硬化型シリコンオイルの添加量は受容層を構成する樹脂の 0.5 ~ 30 質量%が好ましい。

40

【 0 1 0 3 】

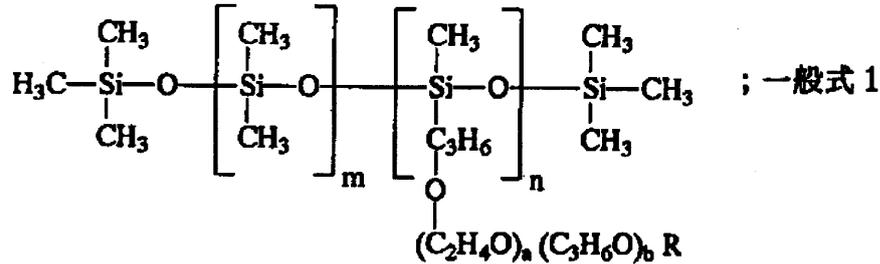
非反応性シリコンオイルとしては、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、親水性特殊変性、高級アルコキシ変性、フッ素変性等

50

がある。ポリエーテル変性シリコーン（KF-6012、商品名、信越化学工業(株)製）が挙げられ、メチルシル変性シリコーンシリコーンオイルとしては、（24-510、KF41-410、いずれも商品名、信越化学工業(株)製）等が挙げられる。また、下記一般式1～3のいずれかで表される変性シリコーンも使用することができる。

【0104】

【化6】



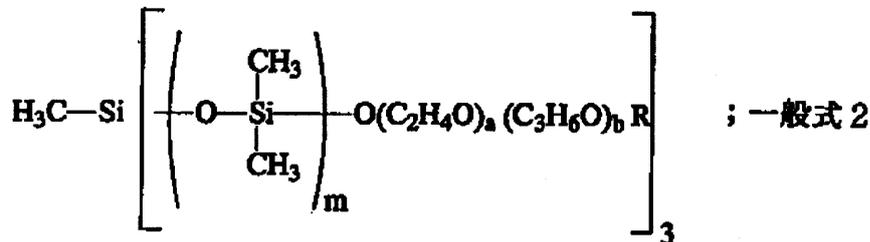
10

【0105】

一般式1中、Rは水素原子、またはアリール基、若しくはシクロアルキル基で置換されても良い直鎖または分岐のアルキル基を表す。m、nは2000以下の整数を表し、a、bは30以下の整数を表す。

【0106】

【化7】



20

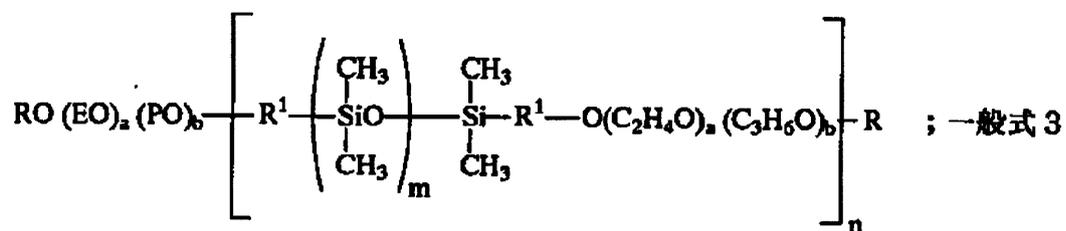
【0107】

一般式2中、Rは水素原子、またはアリール基、若しくはシクロアルキル基で置換されても良い直鎖または分岐のアルキル基を表す。mは2000以下の整数を表し、a、bは30以下の整数を表す。

30

【0108】

【化8】



40

【0109】

一般式3中、Rは水素原子、またはアリール基、若しくはシクロアルキル基で置換されても良い直鎖または分岐のアルキル基を表す。R¹は単結合または2価の連結基を表し、Eは置換基を有してもよいエチレン基を表し、Pは置換基を有してもよいプロピレン基を表す。m、nは2000以下の整数を表し、a、bは30以下の整数を表す。

【0110】

上記のようなシリコーンオイルは「シリコーンハンドブック」（日刊工業新聞社刊）に記載されており、硬化型シリコーンオイルの硬化技術として、特開平8-108636号公報や特開2002-264543号公報に記載の技術が好ましく使用できる。

【0111】

50

高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等）、リン酸またはホスホン酸エステル類（リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル等）、脂肪酸エステル類（コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等）、安息香酸エステル類（安息香酸2-エチルヘキシル、安息香酸ドデシル等）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジメチルオレインアミド等）、アルコールまたはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール等）、アニリン類（N,N-ジブチル-2-プトキシ-5-tert-オクチルアニリン等）、塩素化パラフィン類、炭化水素類（ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン等）、カルボン酸類（2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸等）が挙げられる。

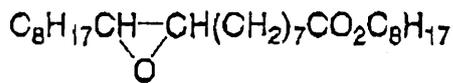
10

好ましくは以下の化合物が用いられる。

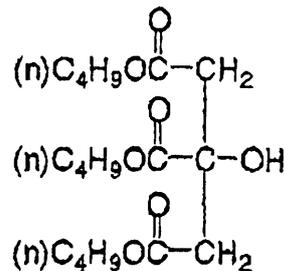
【0112】

【化9】

(Solv-1)

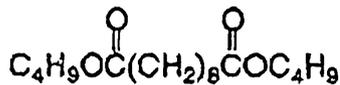


(Solv-2)



20

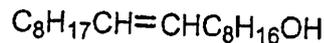
(Solv-3)



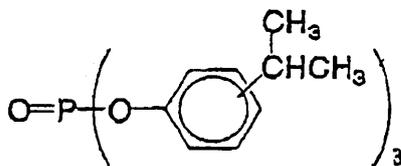
(Solv-4)



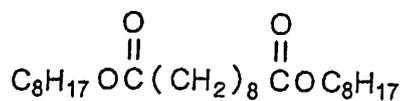
(Solv-6)



(Solv-5)

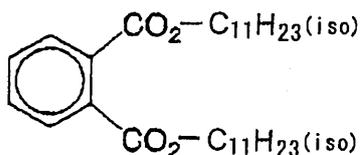


(Solv-7)

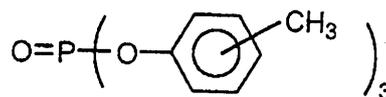


30

(Solv-8)



(Solv-9)



40

【0113】

また、補助溶媒として沸点が30以上160以下の有機溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブアセテート等）を併用しても良い。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g~0.1gである。また、バインダー1gに対して1ミリリットル以下、更には0.5ミリリットル以下、特に0.3ミリリットル以下が

50

適当である。

【0114】

特公昭51-39853号、特開昭51-59943号の各公報に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30242号公報等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。

疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号公報の37~38頁に記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特開平7-56267号、同7-228589号、西独公開特許第1,932,299A号の公報または明細書に記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用することができる。

10

【0115】

<紫外線吸収剤>

また、本発明では耐光性を向上するために受容層に紫外線吸収剤が添加してもよい。このとき、紫外線吸収剤を高分子量化することで受容層に固定でき、インクシートへの拡散や加熱による昇華・蒸散などを防ぐことができる。

紫外線吸収剤としては、情報記録分野において広く知られている各種紫外線吸収剤骨格を有する化合物を使用することができる。具体的には、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール型紫外線吸収剤、2-ヒドロキシベンゾトリアジン型紫外線吸収剤、2-ヒドロキシベンゾフェノン型紫外線吸収剤骨格を有する化合物を挙げることができる。紫外線吸収能(吸光係数)・安定性の観点では、ベンゾトリアゾール型、トリアジン骨格を有する化合物が好ましく、高分子量化・ラテックス化の観点ではベンゾトリアゾール型、ベンゾフェノン型の骨格を有する化合物が好ましい。具体的には、特開2004-361936号公報などに記載された紫外線吸収剤を用いることができる。

20

【0116】

紫外線吸収剤は、紫外域に吸収をもち、可視領域に吸収端がかからないことが好ましい。具体的には、受容層に添加して感熱転写受像シートを形成したとき、370nmの反射濃度がAbs0.5以上になることが好ましく、380nmの反射濃度がAbs0.5以上になることが更に好ましい。また、400nmの反射濃度がAbs0.1以下であることが好ましい。なお、400nmを超える範囲での反射濃度が高いと画像が黄ばむため好ましくない。

30

【0117】

本発明では、紫外線吸収剤は高分子量化され、質量平均分子量10000以上が好ましく、質量平均分子量100000以上が更に好ましい。高分子量化する手段としては、紫外線吸収剤をポリマーにグラフトすることが好ましい。主鎖となるポリマーとしては、併用する受容ポリマーより色素の染着性が劣るポリマー骨格を有することが好ましい。また、製膜した際に十分な皮膜強度を有することが好ましい。ポリマー主鎖に対する紫外線吸収剤のグラフト率は、5~20質量%が好ましく、8~15質量%がより好ましい。

【0118】

また、紫外線吸収剤をグラフトしたポリマーはラテックス化することが更に好ましい。ラテックス化することにより水分散系の塗布液を塗布製膜することにより受容層を形成することができる。製造コストを軽減することが可能である。ラテックス化する方法は例えば特許第3450339号明細書などに記載された方法を用いることができる。ラテックス化された紫外線吸収剤としては、例えば一方社油脂工業株式会社製ULS-700、ULS-1700、ULS-1383MA、ULS-1635MH、XL-7016、ULS-933LP、ULS-935LH、新中村化学製New Coat UVA-1025W、New Coat UVA-204W、New Coat UVA-4512M(いずれも商品名)など市販の紫外線吸収剤を使用することもできる。

40

紫外線吸収剤をグラフトしたポリマーをラテックス化する場合、前記の染着性受容ポリマーのラテックスと混合してから塗布することで紫外線吸収剤が均一に分散した受容層を

50

形成することができる。

【0119】

紫外線吸収剤をグラフトしたポリマー又はそのラテックスの添加量は、受容層を形成する染色性受容ポリマーラテックスに対して5～50質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。

【0120】

(断熱層)

断熱層は、サーマルヘッドを用いた加熱転写時における熱から支持体を保護する役割を果たす。また、高いクッション性を有するので、基材として紙を用いた場合であっても、印字感度の高い熱転写受像シートを得ることができる。断熱層は1層でも2層以上でも良い。断熱層は、受容層より支持体側に設けられる。

10

【0121】

本発明の受像シートにおいて、断熱層は中空ポリマーラテックス(以下単に中空ポリマーと称す)を含有する。

本発明における中空ポリマーとは粒子内部に独立した気孔を有するポリマー粒子であり、例えば、1)ポリスチレン、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂等により形成された隔壁内部に水が入っており、塗布乾燥後、粒子内の水が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、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステルのいずれか又はそれらの混合物もしくは重合体よりなる樹脂で覆っており、塗工後、加熱により粒子内部の低沸点液体が膨張することにより内部が中空となる発泡型マイクロバルーン、3)上記の2)をあらかじめ加熱発泡させて中空ポリマーとしたマイクロバルーンなどが挙げられる。

20

【0122】

これらの中空ポリマーは、中空率が20～70%程度のものが好ましく、必要に応じて2種以上混合して使用することができる。前記1)の具体例としてはローアンドハース社製ローベイク1055、大日本インキ社製ボンコートPP-1000、JSR社製SX866(B)、日本ゼオン社製ニッポールMH5055(いずれも商品名)などが挙げられる。前記2)の具体例としては松本油脂製薬社製のF-30、F-50(いずれも商品名)などが挙げられる。前記3)の具体例としては松本油脂製薬社製のF-30E、日本フェライト社製エクспанセル461DE、551DE、551DE20(いずれも商品名)が挙げられる。なお、本発明においては、断熱層に用いられる中空ポリマーはラテックス化されている。

30

【0123】

中空ポリマーを含む断熱層中にはバインダー樹脂として水分散型樹脂または水溶解型樹脂をバインダーとして含有することが好ましい。本発明で使用されるバインダー樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂、セルロース誘導体、カゼイン、デンプン、ゼラチンなどの公知の樹脂を用いることができる。またこれらの樹脂は単独又は混合して用いることができる。

40

【0124】

断熱層における中空ポリマーの固形分含有量は、バインダー樹脂の固形分含有量を100質量部としたとき5～2000質量部の間であることが好ましい。また、中空ポリマーの固形分の塗工液に対して占める質量比は、1～70質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。中空ポリマーの比率が少なすぎると十分な断熱性を与えることができず、中空ポリマーの比率が多すぎると中空ポリマー同士の結着力が低下し、処理中に粉落ち、または膜はがれなどの問題を生じる。

50

中空ポリマーの粒子サイズは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が特に好ましい。また、中空ポリマーのガラス転移温度 (T_g) は 70 以上であることが好ましく、 100 以上であることがより好ましい。

【0125】

本発明の受像シートは、断熱層に、中空ポリマー以外に、有機溶剤に耐性の無い樹脂の水分散液を含まない。有機溶剤に耐性の無い樹脂（色素染着性樹脂）を断熱層に含むと、画像転写後の画像にじみが増大するため好ましくない。これは、断熱層に色素染着性樹脂および中空ポリマーが存在することで、転写後、受容層に染着した色素が、経時で、隣接した断熱層を介して色素の移動が起こるためであると考えられる。

ここで、「有機溶剤に耐性の無い」とは、有機溶剤（メチルエチルケトン、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）への溶解度が 1 質量%以下、好ましくは 0.5 質量%以下であることをいう。例えば前記ポリマーラテックスは、「有機溶剤に耐性の無い樹脂」に含まれる。

【0126】

また、断熱層は前記の水溶性ポリマーを含有することが好ましい。好ましく用いることができる化合物は前記と同様である。

断熱層における水溶性ポリマーの添加量は、当該断熱層全体の $1 \sim 75$ 質量%であることが好ましく、 $1 \sim 50$ 質量%であることがより好ましい。

【0127】

断熱層には、ゼラチンを含むことが好ましい。断熱層のゼラチンの塗工液に占める量は $0.5 \sim 14$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 6$ 質量%が特に好ましい。また、断熱層における前記中空ポリマーの塗布量は $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0128】

また、断熱層に含まれる水溶性ポリマーは、架橋剤により架橋されていることが好ましい。好ましく用いることができる架橋剤およびその使用量の好ましい範囲は前記と同様である。

断熱層中の水溶性ポリマーは、架橋剤の種類によっても異なるが、水溶性ポリマーに対して、 $0.1 \sim 20$ 質量%架橋されていることが好ましく、 $1 \sim 10$ 質量%架橋されていることがより好ましい。

【0129】

中空ポリマーを含む断熱層の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

(下地層)

本発明においては、断熱層と支持体との間には、断熱層に接して下地層が形成されている。

本発明においては、下地層以外にも、例えば白地調整層、帯電調節層、接着層、プライマー層が形成されていてもよく、これらの層については、例えば特許第3585599号明細書、特許第2925244号明細書などに記載されたものと同様にして形成することができる。

【0130】

以下、本発明の感熱転写受像シートの製造方法について説明する。

本発明の感熱転写受像シートは、各層をロールコート、バーコート、グラビアコート、グラビアリバースコート等の一般的な方法で塗布し、これを乾燥させることで作製することができる。

また、本発明の感熱転写受像シートは、受容層および断熱層を支持体上に同時重層塗布することでも形成することができる。

支持体上に複数の機能の異なる複数の層（気泡層、断熱層、中間層、受容層など）からなる多層構成の受像シートを製造する場合、特開2004-106283号、同2004

10

20

30

40

50

- 181888号、同2004-345267号等の各公報に示されている如く各層を順次塗り重ねていくか、あらかじめ各層を支持体上に塗布したものを張り合わせるにより製造することが知られている。一方、写真業界では例えば複数の層を同時に重層塗布することにより生産性を大幅に向上させることが知られている。例えば特開米国特許第2,761,791号、同第2,681,234号、同第3,508,947号、同第4,457,256号、同第3,993,019号、特開昭63-54975号、特開昭61-278848号、同55-86557号、同52-31727号、同55-142565号、同50-43140号、同63-80872号、同54-54020号、特開平5-104061号、同5-127305号、特公昭49-7050号の公報または明細書や Edgar B. Gutoffら著,「Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems」, John Wiley & Sons社, 1995年, 101~103頁などに記載のいわゆるスライド塗布(スライドコーティング法)、カーテン塗布(カーテンコーティング法)といわれる方法が知られている。

10

本発明では、上記同時重層塗布を多層構成の受像シートの製造に用いることにより、生産性を大幅に向上させると同時に画像欠陥を大幅に減少させることができる。

【0131】

本発明においては複数の層は樹脂を主成分として構成される。各層を形成するための塗布液は水分散ラテックスであることが好ましい。各層の塗布液に占めるラテックス状態の樹脂の固形分量は5~80%の範囲が好ましく20~60%の範囲が特に好ましい。上記水分散ラテックスに含まれる樹脂の平均粒子サイズは5 μ m以下であり1 μ m以下が特に好ましい。上記水分散ラテックスは必要に応じて界面活性剤、分散剤、バインダー樹脂など公知の添加剤を含むことができる。

20

本発明では米国特許2,761,791号明細書に記載の方法で支持体上に複数の層の積層体を形成した後速やかに固化させることが好ましい。一例として樹脂により固化する多層構成の場合、支持体上に複数の層を形成した後すばやく温度を上げることが好ましい。またゼラチンなど低温でゲル化するバインダーを含む場合には支持体上に複数の層を形成した後すばやく温度を下げることも好ましい場合もある。

本発明においては多層構成を構成する1層あたりの塗布液の塗布量は1g/m²~500g/m²の範囲が好ましい。多層構成の層数は2以上で任意に選択できる。受容層は支持体から最も遠く離れた層として設けられることが好ましい。

30

【0132】

本発明の感熱転写受像シートを用いた画像形成方法において、熱転写画像形成の際に、上述した本発明の感熱転写受像シートと併せて使用される感熱転写シート(インクシート)は支持体上に拡散転写染料を含む色素層を設けたものであり、任意のインクシートを使用することができる。熱転写時の熱エネルギーの付与手段は、従来公知の付与手段のいずれも使用することができ、例えば、サーマルプリンター(例えば、日立製作所製、商品名、ビデオプリンターVY-100)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、5~100mJ/mm²程度の熱エネルギーを付与することによって所期の目的を十分に達成することができる。

また、本発明の感熱転写受像シートは、支持体を適宜選択することにより、熱転写記録可能な枚葉またはロール状の感熱転写受像シート、カード類、透過型原稿作成用シート等の各種用途に適用することもできる。

40

【0133】

本発明は、感熱転写記録方式を利用したプリンター、複写機などに利用することができる。なお、実施例中で、部または%とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

【実施例】

【0134】

参考例

(インクシートの作製)

厚さ6.0 μ mのポリエステルフィルム(ルミラー、商品名、(株)東レ製)を基材フィ

50

ルムとして用いた。そのフィルム背面側に耐熱スリップ層（厚み $1 \mu\text{m}$ ）を形成し、かつ表面側に下記組成のイエロー、マゼンタ、シアン組成物を、それぞれ単色に塗布（乾膜時の塗布量 $1 \text{g} / \text{m}^2$ ）した。

イエロー組成物

染料（マクロレックスイエロー 6 G、商品名、バイエル社製）	5.5 質量部
ポリビニルブチラル樹脂 （エスレック B X - 1、商品名、積水化学工業（株）製）	4.5 質量部
メチルエチルケトン/トルエン（質量比 1 / 1）	9.0 質量部

マゼンタ組成物

マゼンタ染料（ディスパーズレッド 60）	5.5 質量部
ポリビニルブチラル樹脂 （エスレック B X - 1、商品名、積水化学工業（株）製）	4.5 質量部
メチルエチルケトン/トルエン（質量比 1 / 1）	9.0 質量部

シアン組成物

シアン染料（ソルベントブルー 63）	5.5 質量部
ポリビニルブチラル樹脂 （エスレック B X - 1、商品名、積水化学工業（株）製）	4.5 質量部
メチルエチルケトン/トルエン（質量比 1 / 1）	9.0 質量部

【0135】

受像シート作成実施例

（受像シートの作成）

（比較例 101）

（受像シート 101 の作製）

（支持体の作製）

アカシアからなる L B K P（広葉樹晒クラフトパルプ）50 質量部及びアスペンからなる L B K P 50 質量部をそれぞれディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス 300 ml に叩解しパルプスラリーを調製した。

次いで、上記で得られたパルプスラリーに、対パルプ当り、カチオン変性でんぷん（日本 NSC（株）製 C A T 0 3 0 4 L）1.3%、アニオン性ポリアクリルアミド（星光 PMC（株）製 D A 4 1 0 4）0.15%、アルキルケテンダイマー（荒川化学（株）製 サイズパイン K）0.29%、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.29%、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン（荒川化学（株）製：アラフィックス 100）0.32%を加えた後、消泡剤 0.12%を加えた。

【0136】

上記のようにして調製したパルプスラリーを長網抄紙機で抄紙し、ウェットのフェルト面をドラムドライヤーシリンダーにドライヤーカンバスを介して押し当てて乾燥する工程において、ドライヤーカンバスの引張り力を $1.6 \text{kg} / \text{cm}$ に設定して乾燥を行なった後、サイズプレスにて原紙の両面にポリビニルアルコール（（株）クラレ製：K L - 118）を $1 \text{g} / \text{m}^2$ 塗布して乾燥し、カレンダー処理を行った。なお、原紙の坪量は $157 \text{g} / \text{m}^2$ で抄造し、厚さ $160 \mu\text{m}$ の原紙（基紙）を得た。

【0137】

得られた基紙のワイヤー面（裏面）側に、コロナ放電処理を行なった後、熔融押出機を用いて MFR（メルトフローレート；以下同様） $16.0 \text{g} / 10 \text{分}$ 、密度 $0.96 \text{g} / \text{cm}^3$ の高密度ポリエチレン（ハイドロタルサイト（商品名 D H T - 4 A、協和化学工業（株）製）250 ppm と、二次酸化防止剤（トリス（2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル）フォスファイト、商品名：イルガフォス 168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、200 ppm を含有）と、MFR

$4.0 \text{g} / 10 \text{分}$ 、密度 $0.93 \text{g} / \text{cm}^3$ の低密度ポリエチレンと、を 75 / 25（質量比）の割合で配合した樹脂組成物を、厚さ $21 \text{g} / \text{m}^2$ となるようにコーティングし、マット面からなる熱可塑性樹脂層を形成した（以下、この熱可塑性樹脂層面を「裏面」と

10

20

30

40

50

称する。)。続いて表面にコロナ処理し10質量%の酸化チタンを有するMFR
4.0g/10分、密度0.93g/m²の低密度ポリエチレンを27g/m²になるよう
に溶融押出機を用いてコーティングし、鏡面からなる熱可塑性樹脂層を形成した。

【0138】

(乳化物の作成)

乳化分散物Aを以下の手順で調製した。化合物EB-9を高沸点溶媒(Solv-5)
42g及び酢酸エチル20mlに溶解し、この液を1gのドデシルベンゼンスルホン酸
ナトリウムを含む20質量%ゼラチン水溶液250g中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー
)で乳化分散し、水を加えて380gの乳化物Aの調整を行った。

化合物EB-9の添加量は乳化物A中に30mmolとなるようにした。

10

【0139】

上記のように作成した支持体上に下層から順に下地層、断熱層、受容層の構成の多層構
成塗布物を作成した。塗工液の組成と塗布量を以下に示す。

【0140】

下地層塗工液

(組成)

スチレンブタジエンラテックス (日本エイアンドエル(株)社製 SR103)	60質量部	
PVA 6% 水溶液 NaOHでpHを8に調節 (塗布量) 11ml/m ²	40質量部	20

【0141】

断熱層塗工液

(組成)

中空ポリマーラテックス (日本ゼオン(株)製 MH5055)	60質量部	
10%ゼラチン水溶液 先に調製した乳化物A NaOHでpHを8に調節 (塗布量) 45ml/m ²	20質量部 20質量部	30

【0142】

受容層用塗工液

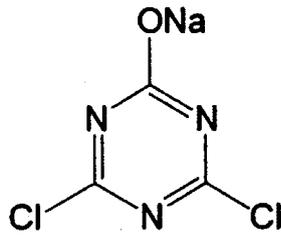
(組成)

塩化ビニル系ポリマーラテックス (日信化学(株)社製 ビニブラン900)	50質量部	
塩化ビニル系ポリマーラテックス (日信化学(株)社製 ビニブラン270)	20質量部	
10%ゼラチン水溶液 先に調製した乳化物A マイクロクリスタリンワックス (EMUSTAR-042X、商品名、日本精蠟(株)) 水 NaOHでpHを8に調節 (塗布量) 18ml/m ²	10質量部 10質量部 5質量部 5質量部	40

【0143】

【化10】

化合物 (A)



10

【0144】

上記受容層塗布液に、塗布直前に、化合物A（架橋剤）を添加した。化合物Aの添加量は、断熱層と受容層のゼラチンの合計の質量に対して、2質量%となるように添加した。

【0145】

(比較例102)

(受像シート102の作製)

受像シート101の支持体の裏面側の熱可塑性樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、下記組成からなる帯電防止層形成用塗工液を、ワイヤーバーコーティング法により乾燥質量が0.2g/m²となるように塗布した。支持体に帯電防止層を塗布したこと以外は比較例101と同様に作製した。

20

【0146】

帯電防止層形成用塗工液1

(組成)

ポリエステル（東洋紡（株）製：バイロン290）	9質量部
カチオン界面活性剤（日本油脂（株）製：カチオンAB）	1質量部
メチルエチルケトン	40質量部
トルエン	40質量部

30

【0147】

(比較例103)

(受像シート103の作製)

受像シート102の帯電防止層の代わりに下記組成のものを用いた以外は受像シート102と同様に作製した。

【0148】

帯電防止層形成用塗工液2

(組成)

ポリビニルアルコール （日本合成化学（株）製：ゴーセノールGL-05）	6.5質量部
カチオン界面活性剤（日本油脂（株）製：カチオンAB）	3.5質量部
蒸留水	90質量部

40

【0149】

(実施例104)

(受像シート104（SBR+コロイダルシリカ）の作製)

受像シート102の帯電防止層の代わりに下記組成のものを用いた以外は受像シート102と同様に作製した。

【0150】

帯電防止層形成用塗工液3

(組成)

50

コロイダルシリカ（日産化学（株）製：スノーテックスO）	20 質量部
スチレンブタジエンラテックス（日本エイアンドエル社製SN307）	40 質量部
ポリエチレンスルホン酸ソーダ（三洋化成製ケミスタットSA-9）	10 質量部
蒸留水	30 質量部

【0151】

(実施例105)

(受像シート105（アルミナゾル）の作製）

受像シート102の帯電防止層の代わりに下記組成のものを用いた以外は受像シート102と同様に作製した。

【0152】

帯電防止層形成用塗工液4

(組成)

アルミナゾル（日産化学（株）製：アルミナゾル-100）	70 質量部
蒸留水	30 質量部

【0153】

(実施例106)

(受像シート106（アルミナゾル+コロイダルシリカ）の作製）

受像シート102の帯電防止層の代わりに下記組成のものを用いた以外は受像シート102と同様に作製した。

【0154】

帯電防止層形成用塗工液5

(組成)

コロイダルシリカ（日産化学（株）製：スノーテックスO）	20 質量部
アルミナゾル（日産化学（株）製：アルミナゾル-100）	40 質量部
蒸留水	40 質量部

【0155】

(画像形成)

参考例のインクシートおよび前記試料101～106の受像シートを、日本電産コパル（株）社製昇華型プリンターDPB1500（商品名）に装填可能なように加工し、高速プリントモードで最高濃度を得られる設定で黒色ベタの画像を出力した。

【0156】

<評価方法>

(1) 表面電気抵抗：前記受像シート101～106を23 / 50%において、試料裏面の表面固有抵抗を測定した。測定は、JIS2151(1990)に記載の方法で行った。

(2) プリンター内搬送性：上記方法で画像が出力される際のジャミングの有無を調べた。

評価ランク

：問題なくプリントが排出される

×：ジャミングが発生し、プリントが排出されない

(3) 画像欠陥：上記の条件で得られた黒画像上に目視で検知できる、ゴミ（異物）付着起因の白抜け画像欠陥の個数を測定した。直径0.5mm以上の白抜け画像欠陥の個数を数えて、12cm×10cmサイズの画像1枚あたりの個数に基づいて画像欠陥を評価した。

評価ランク

：12cm×10cmに1個以下

：12cm×10cmに2個以上10個未満

×：12cm×10cmに10個以上

(4) プリント集積性：上記方法で出力された画像を18 / 30%RHおよび27 / 70%RHのもとでL版サイズで50枚集積させた。

10

20

30

40

50

評価ランク

：50枚全て良好に集積された

：多少のつかかりが発生するが特に問題となるレベルでない

×：集積不良

【0157】

【表1】

表1

受像シート	表面電気抵抗 [Ω/□]	プリンター内 搬送性	画像欠陥	プリント 集積性
比較例 101	1×10^{14}	○	×	×
比較例 102	1×10^{14}	×	×	×
比較例 103	1×10^{13}	○	△	×
実施例 104	1×10^9	○	○	○
実施例 105	1×10^9	○	○	○
実施例 106	1×10^8	○	◎	◎

10

20

【0158】

上記表1から明らかなように、本発明の試料104～106はいずれも搬送性、プリント集積性に優れ、画像欠陥も実質的に認められない。

フロントページの続き

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特開2005-335115(JP,A)
特開平02-235792(JP,A)
特開平10-291364(JP,A)
特開平07-017149(JP,A)
特開平04-107186(JP,A)
特開平01-291990(JP,A)
特開2003-237248(JP,A)
特開平01-171887(JP,A)
特開昭63-056489(JP,A)
特開昭63-087286(JP,A)
特開平10-052980(JP,A)
特開2005-283654(JP,A)
特開2003-072227(JP,A)
特開平04-366688(JP,A)
特開2003-001926(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/382-5/42
B41M 5/50
B41M 5/52