

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-59039
(P2019-59039A)

(43) 公開日 **平成31年4月18日(2019.4.18)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/395 (2006.01)	B 4 1 M 5/395 3 0 0	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/44 (2006.01)	B 4 1 M 5/44 3 1 0	
	B 4 1 M 5/44 3 2 0	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-183605 (P2017-183605)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成29年9月25日 (2017.9.25)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
		(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100120617 弁理士 浅野 真理
		(74) 代理人	100187207 弁理士 末盛 崇明

最終頁に続く

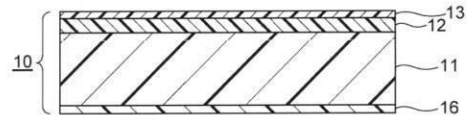
(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】

【課題】 高い印字エネルギーを使用することなく、耐有機溶剤性の高い画像を形成することのできる熱転写シートの提供

【解決手段】 本発明の熱転写シートは、基材と、着色層と、接着層とをこの順に備え、着色層または接着層が、50以上、80以下のガラス転移温度および16000以上の数平均分子量を有する、ポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材と、着色層と、接着層とをこの順に備える熱転写シートであって、前記着色層または前記接着層が、50 以上、80 以下のガラス転移温度および16000以上の数平均分子量を有する、ポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする、熱転写シート。

【請求項 2】

基材と、保護層と、着色層と、接着層とをこの順に備える熱転写シートであって、前記保護層、前記着色層または前記接着層が、50 以上、80 以下のガラス転移温度および16000以上の数平均分子量を有する、ポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする、熱転写シート。

10

【請求項 3】

前記ポリエステル系樹脂が、1.28以上の比重を有する、請求項1または2に記載の熱転写シート。

【請求項 4】

前記ポリエステル系樹脂において、全アルコール成分に対するエチレングリコール成分の含有量が、70モル%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の熱転写シート。

【請求項 5】

前記ポリエステル系樹脂が、親水性極性基を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の熱転写シート。

20

【請求項 6】

前記基材と、前記着色層または前記保護層との間に、剥離層をさらに備える、請求項1～5のいずれか一項に記載の熱転写シート。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は熱転写シートに関し、より詳細には、基材と、着色層と、接着層とを備え、極めて高い耐有機溶剤性を有する画像を形成することが可能な熱転写シートに関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、樹脂フィルム等の基材と、着色剤を含有する着色層と、接着層とを備える熱転写シートに対して、サーマルヘッド等を用いてエネルギーを印加し、紙やプラスチックシート等の被転写体上に、着色層および接着層を転写することにより画像の形成を行う、熱溶融転写方式が知られている。

熱溶融転写方式により形成される画像は、高濃度で鮮鋭性に優れているため、該方式は、文字、線画等の2値画像の記録に適している。また、熱溶融転写方式によれば、宛名、顧客情報、ナンバリング、バーコード等の可変情報を、コンピューターおよび熱転写プリンターを用いて、被転写体に記録することができる。

【0003】

40

このような熱転写シートを用いて形成される画像には、イソプロピルアルコール（IPA）やトルエン等の有機溶剤により消去されない、耐有機溶剤性が求められる。

【0004】

熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性を向上させる方法の一つとして、転写の際の印字エネルギーを高くすることが挙げられる。これにより、被転写体と接着層との密着性を向上させ、有機溶剤のこれら層間への染み込みを防ぐことができる。

しかしながら、該方法では、コストが上昇してしまうと共に、微細な文字等の形成が困難となってしまうという問題があった。

【0005】

また、特許文献1においては、基材と、剥離層と、着色層と、接着層とを備え、接着層

50

が、ガラス転移温度 70 以上、80 以下のポリエステル系樹脂を含む熱転写シートが開示されている。

しかしながら、特許文献 1 において開示される熱転写シートにより形成される画像は、耐有機溶剤性が十分であるとは言えず、改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 11 - 321116 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

今般、本発明者らは、基材と、着色層と、接着層と、所望により保護層と、を備える熱転写シートにおいて、特定の数値範囲内のガラス転移温度および数平均分子量を有するポリエステル系樹脂を着色層、接着層または保護層に含有させることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性を顕著に改善することができるとの知見を得た。

【0008】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、高い印字エネルギーを使用することなく、耐有機溶剤性の高い画像を形成することのできる熱転写シートを提供することである。

【0009】

20

本発明の熱転写シートは、基材と、着色層と、接着層とをこの順に備え、着色層または接着層が、50 以上、80 以下のガラス転移温度および 16000 以上の数平均分子量を有する、ポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする。

【0010】

本発明の熱転写シートは、基材と、保護層と、着色層と、接着層とをこの順に備え、保護層、着色層または接着層が、50 以上、80 以下のガラス転移温度および 16000 以上の数平均分子量を有する、ポリエステル系樹脂を含むことを特徴とする。

【0011】

一実施形態において、上記ポリエステル系樹脂は、1.28 以上の比重を有する。

【0012】

30

一実施形態において、上記ポリエステル系樹脂におけるエチレングリコール成分の、全アルコール成分に対する含有量は、70 モル%以上である。

【0013】

一実施形態において、上記ポリエステル系樹脂は、親水性基を有する。

【0014】

一実施形態において、本発明の熱転写シートは、着色層または保護層との間に、剥離層をさらに備える。

【発明の効果】

【0015】

本発明の熱転写シートによれば、高い耐有機溶剤性を有する画像を形成することができる。

40

また、本発明によれば、高い耐有機溶剤性を有する画像を形成するために、高印字エネルギーを使用する必要がないため、コストを抑えることができると共に、微細な文字等の形成を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の熱転写シートの一つの実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の熱転写シートの一つの実施形態を示す概略断面図である。

【図 3】本発明の熱転写シートの一つの実施形態を示す概略断面図である。

【図 4】本発明の熱転写シートの一つの実施形態を示す概略断面図である。

50

【図5】耐有機溶剤性試験において印字した p i c k e t バーコードを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

(熱転写シート)

本発明の熱転写シート10は、図1に示すように、基材11と、着色層12と、接着層13とをこの順に備える。

また、一実施形態において、本発明の熱転写シート10は、図2に示すように、基材11と、保護層14と、着色層12と、接着層13とをこの順に備える。

また、一実施形態において、本発明の熱転写シート10は、図3および図4に示すように、基材11と、着色層12または保護層14との間に、剥離層15をさらに備える。 10

また、一実施形態において、本発明の熱転写シート10は、図1～4に示すように、基材11の着色層12が設けられた面とは反対の面に、背面層16をさらに備える。

さらに、一実施形態において、本発明の熱転写シート10は、基材上に離型層やプライマー層をさらに備えていてもよい(図示せず)。

以下、本発明による熱転写シートが備える各層について説明する。

【0018】

(基材)

基材は、熱転写時に加えられる熱エネルギー(例えば、サーマルヘッドによる熱)に耐え得る耐熱性を有し、基材上に設けられる着色層等を支持できる機械的強度や耐溶剤性を有するものであれば、特に制限なく使用することができる。 20

【0019】

基材として、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、1,4-ポリシクロヘキサレンジメチレンテレフタレート、テレフタル酸-シクロヘキサジメタノール-エチレングリコール共重合体等のポリエステル系樹脂、ナイロン6およびナイロン6,6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)およびポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラールおよびポリビニルピロリドン(PVP)等のビニル系樹脂、ポリアクリレート、ポリメタアクリレートおよびポリメチルメタアクリレート等の(メタ)アクリル系樹脂、ポリイミドおよびポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、セロファン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)およびセルロースアセテートブチレート(CAB)等のセルロース系樹脂、ポリスチレン(PS)等のポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー系樹脂等から構成されるフィルム(以下、単に「樹脂フィルム」という。)を使用することができる。 30

上記した樹脂の中でも、耐熱性および機械的強度という観点から、PETおよびPEN等のポリエステル系樹脂が好ましく、PETが特に好ましい。

なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは「アクリル」と「メタアクリル」の両方を包含することを意味する。 40

【0020】

また、上記した樹脂フィルムの積層体を基材として使用することもできる。

樹脂フィルムの積層体は、ドライラミネーション法、ウェットラミネーション法およびエクストリュージョン法等を利用することにより作製することができる。

【0021】

基材が樹脂フィルムである場合、該樹脂フィルムは、延伸フィルムであっても、未延伸フィルムであってもよいが、強度という観点からは、一軸方向または二軸方向に延伸された延伸フィルムを使用することが好ましい。

【0022】

基材の厚さは、2.0μm以上、25.0μm以下であることが好ましく、3.0μm以上、10.0μm以下であることがより好ましい。基材の厚さを上記数値範囲内とする 50

ことにより、基材の機械的強度と、熱転写時の熱エネルギーの伝達を良好なものとすることができる。

なお、本発明において、熱転写シートが備える各層の厚さは、樹脂包埋法を利用して測定した。

具体的には、エポキシ樹脂で、カットした熱転写シート（試験片）を包埋した後、超薄切片法（ミクロトームとダイヤモンドカッターによるカット）により、試験片の厚さ方向に切断面を形成し、この切断面をイオンスパッタリング（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：E-1045、ターゲット：Pt、電流：15mA、10秒）した後、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：S-4800TYPE I、加速電圧：3.0kV、エミッション電流：10 μ A、作動距離：8mm、検出器：Mix）を使用することにより、試験片の断面画像を取得し、この画像から計測した。

10

【0023】

（着色層）

一実施形態において、着色層は、着色剤、およびガラス転移温度（T_g）が50以上、80以下であり、数平均分子量（M_n）が16000以上である、ポリエステル系樹脂X（以下、単に「ポリエステル系樹脂X」という。）を含んでなる。着色層が、ポリエステル系樹脂Xを含むことにより、該着色層を備える熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性を顕著に向上させることができる。

ポリエステル系樹脂XのT_gは、50以上、70以下であることが好ましく、52以上、67以下であることがより好ましい。ポリエステル系樹脂XのT_gを上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

20

なお、本発明において、ガラス転移温度は、JIS K 7121（2012年）に準拠して、DSC（示差走査熱量測定）による熱量変化の測定（DSC法）に基づき求めた値である。

【0024】

ポリエステル系樹脂XのM_nは、16000以上、40000以下であることが好ましく、16000以上、20000以下であることがより好ましい。ポリエステル系樹脂XのM_nを上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

30

なお、本発明において、数平均分子量は、JIS K 7252-1（2008年）に準拠して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン換算にて得られた値である。

【0025】

ポリエステル系樹脂Xの比重は、1.28以上であることが好ましく、1.30以上であることがより好ましい。

また、ポリエステル系樹脂Xの比重は、1.40以下であることが好ましい。

ポリエステル系樹脂Xの比重を上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

なお、本発明において、ポリエステル系樹脂Xの比重は、JIS K 7112（1999年）に準拠した方法により測定することができる。

40

【0026】

本発明において、「ポリエステル系樹脂」とは、多価カルボン酸と、多価アルコールとを重縮合することにより得られるエステル基を含むポリマーを意味する。

多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメット酸、ピロメット酸、無水フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。

50

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、デカンジオール、2-エチル-ブチル-1-プロパンジオール、ビスフェノールA等が挙げられる。

さらに、本明細書において、ポリエステル系樹脂には、その変性物も含まれる。ポリエステル系樹脂の変性物としては、例えば、ウレタン変性ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

【0027】

ポリエステル系樹脂Xにおいて、全アルコール成分に対するエチレングリコール成分の含有量は、70モル%以上であることが好ましい。エチレングリコール成分含有量を上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる

10

【0028】

ポリエステル系樹脂Xは、親水性極性基を有していることが好ましく、親水性極性基としては、例えば、スルホン酸金属塩基、カルボン酸金属塩基、リン酸金属塩基、ホスホン酸金属塩基、3級アミン塩基、4級アミン塩基等が挙げられる。ポリエステル系樹脂Xが親水性極性基を有していることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

【0029】

着色層におけるポリエステル系樹脂Xの含有量は、30質量%以上、90質量%以下であることが好ましく、40質量%以上、70質量%以下であることがより好ましい。着色層におけるポリエステル系樹脂Xの含有量を上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

20

着色層は、ポリエステル系樹脂Xを2種以上含んでなるものあってもよい。

【0030】

着色層に含まれる着色剤としては、要求される色調等に応じ、カーボンブラック、無機顔料、有機顔料および染料から適宜選択して使用することができる。例えば、バーコード印字の場合には、特に十分な黒色濃度を有し、光や熱等により変色または褪色しないものが好ましい。このような着色剤としては、例えば、ランプブラック等のカーボンブラック、グラファイトおよびニグロシン染料等が挙げられる。また、カラー印字が要求される場合には、他の有彩色の染料または顔料が用いられる。

30

【0031】

着色層における着色剤の含有量は、30質量%以上、90質量%以下であることが好ましく、40質量%以上、70質量%以下であることがより好ましい。着色剤の含有量を上記数値範囲内とすることにより、良好な濃度の画像を形成することができる。

【0032】

着色層は、本発明の特性を損なわない範囲において、上記ポリエステル系樹脂以外の樹脂を含んでいてもよく、例えば、上記TgおよびMnの数値条件を満たさないポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロース系樹脂、メラミン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー系樹脂等が挙げられる。

40

着色層におけるこれらその他の樹脂の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。なお、着色層は、これらその他の樹脂を含有しないことが特に好ましい。

【0033】

一実施形態において、着色層は、上記したワックスを含む。また、着色層は、本発明の特性を損なわない範囲において、充填材、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、無機微粒子、有機微粒子、離型剤、分散剤等の添加材を含んでいてもよい。

【0034】

50

着色層の厚さは、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0035】

着色層は、上記材料を水または適当な溶媒へ分散または溶解して、ロールコート法、リバースロールコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バーコート法およびロッドコート法等の公知の手段により、基材等の上に塗布して塗膜を形成させ、これを乾燥させることにより形成することができる。

【0036】

(接着層)

本発明の熱転写シートは、着色層上に接着層を備える。熱転写シートが接着層を備えることにより、着色層の被転写体に対する接着性を向上させることができる。

10

【0037】

一実施形態において、接着層は、ポリエステル系樹脂Xを含む。接着層が、ポリエステル系樹脂Xを含むことにより、該接着層を備える熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

ポリエステル系樹脂Xの好ましいTg、Mn、比重、エチレングリコール成分含有量等については上記した通りである。

【0038】

接着層におけるポリエステル系樹脂Xの含有量は、30質量%以上、90質量%以下であることが好ましく、40質量%以上、70質量%以下であることがより好ましい。接着層におけるポリエステル系樹脂Xの含有量を上記数値範囲内とすることにより、被転写体との密着性および熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

20

【0039】

一実施形態において、接着層は、加熱することにより軟化し、接着性を発揮する熱可塑性樹脂を含んでなる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、メラミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。

【0040】

接着層における熱可塑性樹脂の含有量は、10質量%以上、70質量%以下であることが好ましく、30質量%以上、60質量%以下であることがより好ましい。

30

【0041】

接着層の厚さは、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

接着層の厚さを上記数値範囲内とすることにより、転写性を維持しつつ、被転写体に対する密着力を良好なものとすることができる。

【0042】

接着層は、上記材料を水または適当な溶媒へ分散または溶解して、ロールコート法、リバースロールコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バーコート法およびロッドコート法等の公知の手段により、着色層等の上に塗布して塗膜を形成させ、これを乾燥させることにより形成することができる。

40

着色層との相互作用を防止するという観点から、接着層は、上記材料を水に分散または溶解して形成した水系塗布膜であることが好ましい。

【0043】

(保護層)

一実施形態において、本発明の熱転写シートは、基材と着色層との間に保護層を備える。

【0044】

一実施形態において、保護層は、上記ポリエステル系樹脂Xを含む。保護層が、ポリエ

50

ステル系樹脂 X を含むことにより、該保護層を備える熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性を顕著に向上させることができる。

ポリエステル系樹脂 X の好ましい T g、M n、比重、エチレングリコール成分含有量等については上記した通りである。

【 0 0 4 5 】

保護層におけるポリエステル系樹脂 X の含有量は、70 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましい。保護層におけるポリエステル系樹脂 X の含有量を上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートにより形成される画像の耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

【 0 0 4 6 】

一実施形態において、保護層は、(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、熱硬化性樹脂、活性光線硬化樹脂等の樹脂材料を含んでも良い。

【 0 0 4 7 】

一実施形態において、保護層は、フィラーを含む。フィラーとしては、有機フィラー、無機フィラーおよび有機 - 無機のハイブリッド型のフィラーが挙げられる。また、フィラーは、粉体であっても、ゾル状のものであってもよいが、塗工液を調整する際の溶剤の選択性が広いため、粉体のものを用いることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

保護層に含有されるフィラーは、平均粒子径が 1 nm 以上、200 nm 以下であることが好ましく、1 nm 以上、50 nm 以下であることがより好ましく、7 nm 以上、25 nm 以下であることがさらに好ましい。フィラーの平均粒子径を上記数値範囲内とすることにより、転写性を向上させることができる。

なお、本発明において、「平均粒子径」とは、体積平均粒子径を意味し、粒度分布・粒径分布測定装置(日機装(株)製、ナノトラック粒度分布測定装置)を用いて公知の方法により測定することができる。

【 0 0 4 9 】

粉体の有機フィラーとしては、非架橋アクリル系粒子、架橋アクリル系粒子等のアクリル系粒子、ポリアミド系粒子、フッ素系粒子、ポリエチレンワックス等を挙げることができる。また、粉体の無機フィラーとしては、炭酸カルシウム粒子、シリカ粒子、酸化チタン等の金属酸化物粒子等を挙げることができる。また、有機 - 無機のハイブリッド型のフィラーとしては、アクリル樹脂にシリカ粒子をハイブリッドしたもの等が挙げられる。さらに、ゾル状のフィラーとしては、シリカゾル系、オルガノゾル系のもの等を挙げることができる。これらのフィラーは、単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 5 0 】

保護層の厚さは、0.2 μm 以上、2.0 μm 以下であることが好ましく、0.2 μm 以上、1.0 μm 以下であることが好ましい。保護層の厚さを上記数値範囲内とすることにより、保護層転写シートの耐久性および転写性を良好なものとすることができる。

【 0 0 5 1 】

保護層は、上記材料を水または適当な溶媒へ分散または溶解して、ロールコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、リバースグラビアコーター、バーコーターおよびロッドコーター等の公知の手段により、基材上等上に塗布して形成することができる。

【 0 0 5 2 】

(剥離層)

一実施形態において、本発明の熱転写シートは、基材と着色層との間に剥離層を備える。

また、熱転写シートが保護層を備える場合は、基材を保護層との間に剥離層を備え、熱転写シートが、離型層を備える場合は、離型層と基材または保護層との間に剥離層を備え

10

20

30

40

50

る。

離型層は、転写層を構成する層であり、熱転写シートが該層を備えることにより、転写層の転写性を向上させることができる。

【0053】

一実施形態において、剥離層は、例えば、セルロース系樹脂、ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコンワックス、フッ素変性樹脂やワックス等を含んでなる。これらの中でも、熱転写シートの転写性を向上させることができることから、剥離層は、ワックスを含むことが好ましく、融点または軟化点が70以上、120以下のワックスを含むことがより好ましい。

【0054】

ワックスとしては、例えば、蜜蝋、鯨蝋、木蝋、米ぬか蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックスおよびモンタンワックス等の天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックス、オゾケライト、セレシン、エステルワックスおよびポリエチレンワックス等の合成ワックス、マルガリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フロイン酸およびベヘニン酸等の高級飽和脂肪酸、ステアリルアルコールおよびベヘニルアルコール等の高級飽和一価アルコール、ソルビタンの脂肪酸エステル等の高級エステル、ステアリン酸アミド並びにオレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0055】

また、剥離層は、イソプレンゴム、ブチルゴムおよびニトリルゴム等のゴム類を含むことができる。剥離層がゴム類を含むことにより、剥離層の弾力性を向上させることができ、熱転写シートと被転写体との密着性を向上させることができる。

【0056】

さらに、剥離層は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体およびエチレン - エチルアクリレート共重合体等の樹脂を含むことができる。剥離層がこのような樹脂を含むことにより、箔落ちの発生をさらに防止することができる。

【0057】

剥離層の厚さは、乾燥状態で、0.1 μm以上、5.0 μm以下であることが好ましい。剥離層の厚さを上記数値範囲内とすることにより、熱転写シートの転写性を向上させることができる。

【0058】

剥離層の形成は、剥離層形成用塗工液を、従来公知のホットメルトコート、ホットラッカーコート、グラビアダイレクトコート、グラビアリバーコート、ナイフコート、エアコートおよびロールコート等の方法により行うことができる。

【0059】

(背面層)

一実施形態において、本発明の熱転写シートは、着色層等が設けられていない基材の面に、背面層を備える。熱転写シートが背面層を備えることにより、熱転写時の加熱によるスティッキングやシワ等の発生を防止することができる。

【0060】

一実施形態において、背面層は、バインダー樹脂を含む。バインダー樹脂としては、例えば、セルロース系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン変性ウレタン系樹脂、フッ素変性ウレタン系樹脂および(メタ)アクリル系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、スチレン系樹脂、具体的には、スチレン - アクリロニトリル共重合体の使用がサーマルヘッドと背面層の焼き付き、カスの発生防止の観点から好ましい。

【0061】

また、一実施形態において、背面層は、イソシアネート化合物等との併用により硬化する2液硬化型の樹脂をバインダー樹脂として含む。このような樹脂としては、ポリビニルアセタール系樹脂やポリビニルブチラール系樹脂等が挙げられる。

10

20

30

40

50

イソシアネート化合物としては、特に制限なく従来公知のイソシアネート化合物を使用できるが、その中でも、芳香族系イソシアネートのアダクト体を使用することが望ましい。芳香族系ポリイソシアネートとしては、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、または、2, 4 - トルエンジイソシアネートと2, 6 - トルエンジイソシアネートの混合物、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、trans - シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェートが挙げられ、特に2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、または、2, 4 - トルエンジイソシアネートと2, 6 - トルエンジイソシアネートの混合物が好ましい。

10

【0062】

一実施形態において、背面層は、無機または有機の微粒子を含む。背面層が、このような微粒子を含むことにより、熱転写時の加熱によるスティッキングやシワ等の発生をより防止することができる。

【0063】

無機微粒子としては、例えば、タルクおよびカオリン等の粘土鉱物、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム等の水酸化物、硫酸カルシウム等の硫酸塩、シリカ等の酸化物、グラファイト、硝石、並びに窒化ホウ素等の無機微粒子が挙げられる。

有機微粒子としては、(メタ)アクリル系樹脂、テフロン(登録商標)樹脂、シリコーン系樹脂、ラウロイル系樹脂、フェノール系樹脂、アセタール系樹脂、スチレン系樹脂およびポリアミド系樹脂等からなる有機樹脂微粒子、またはこれらを架橋材と反応させた架橋樹脂微粒子等が挙げられる。

20

上記した微粒子の中でも、熱転写時の加熱によるスティッキングやシワ等の発生をより顕著に防止することができるため、タルクが特に好ましい。

【0064】

背面層の厚さは、0.1 μm以上、2.0 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以上、1.0 μm以下であることがより好ましい。背面層の厚さを上記数値範囲内とすることにより、熱転写時の熱エネルギーの伝達性を維持しつつ、スティッキングやシワの発生等を防止することができる。

30

【0065】

背面層は、上記材料を水または適当な溶媒へ分散または溶解して、ロールコート法、リバースロールコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バーコート法およびロッドコート法等の公知の手段により、基材上に塗布して塗膜を形成させ、これを乾燥させることにより形成することができる。

【0066】

(離型層)

一実施形態において、本発明の熱転写シートは、基材上に離型層を備える、より具体的には、基材と着色層との間、基材と保護層との間、基材と剥離層との間等に該離型層を備える。また、該離型層は、熱転写時に基材側に留まる層である。

40

【0067】

一実施形態において、離型層は、(メタ)アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオール系樹脂、セルロース系樹脂等、シリコーン系樹脂のバインダー樹脂を含む。

上記した材料の中でもシリコーン系樹脂が特に好ましい。

【0068】

また、一実施形態において、離型層は、シリコーンオイル、リン酸エステル系可塑剤、フッ素系化合物、ワックス、金属石鹸、およびフィラー等の離型材を含む。

【0069】

離型層の厚さは、0.2 μm以上、2.0 μm以下であることが好ましく、0.2 μm

50

以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0070】

離型層は、上記材料を水または適当な溶媒へ分散または溶解して、ロールコート法、リバースロールコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バーコート法およびロッドコート法等の公知の手段により、基材等の上に塗布して塗膜を形成させ、これを乾燥させることにより形成することができる。

【0071】

(プライマー層)

一実施形態において、本発明の熱転写シートは、基材の一方の面または両面にプライマー層を備える。基材がプライマー層を備えることにより、基材と隣接する層との密着性をより向上させることができる。

10

【0072】

プライマー層は、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、セルロース系樹脂等を含むことができる。

【0073】

プライマー層の厚さは、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0074】

プライマー層は、上記材料を水または適当な溶媒へ分散または溶解して、ロールコート法、リバースロールコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バーコート法およびロッドコート法等の公知の手段により、基材上に塗布して塗膜を形成させ、これを乾燥させることにより形成することができる。

20

【実施例】

【0075】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0076】

実施例 1

厚さ $4.5\ \mu\text{m}$ の易接着処理済みのPETフィルムを準備し、これの未処理PETフィルム面に、下記組成の剥離層形成用塗工液を塗布、乾燥し、厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ の剥離層を形成させた。

30

(剥離層形成用塗工液)

・カルナバワックス	300質量部
・水	175質量部
・イソプロピルアルコール(IPA)	525質量部

【0077】

上記のようにして形成させた剥離層上に、下記組成の保護層形成用塗工液を塗布、乾燥し、厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の保護層を形成させた。

(保護層形成用塗工液)

・ポリエステル系樹脂 X 1 ($T_g: 54$ 、 $M_n: 20000$ 、樹脂比重： 1.36 、エチレングリコール成分比率： 80 モル%)	450質量部
・水	137.5質量部
・IPA	412.5質量部

40

【0078】

上記のようにして形成させた保護層上に、下記組成の着色層形成用塗工液を塗布、乾燥し、 $0.7\ \mu\text{m}$ の着色層を形成させ、熱転写シートを作製した。

(着色層形成用塗工液の組成)

・カーボンブラック	400質量部
-----------	--------

50

・ポリエステル系樹脂	400	質量部
・水	80	質量部
・IPA	60	質量部
・変性エタノール	60	質量部

【0079】

PETフィルムの易接着処理面に、下記組成の背面層形成用塗工液を塗布、乾燥し、厚さ0.3μmの背面層を形成させた。

<背面層形成用塗工液>

・スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂	11	質量部
・線状飽和ポリエステル系樹脂	0.3	質量部
・ジンクステアリルホスフェート	6	質量部
・メラミン樹脂粉末	3	質量部
・メチルエチルケトン	80	質量部

10

【0080】

比較例1

保護層に含まれるポリエステル系樹脂X1を、ポリエステル系樹脂Y1(Tg:67、Mn:15000、樹脂比重:1.27、エチレングリコール比率:50%)に変更した以外は、実施例1と同様にして、熱転写シートを作製した。

【0081】

比較例2

保護層に含まれるポリエステル系樹脂X1を、ポリエステル系樹脂Y2(Tg:60、Mn:8000、樹脂比重:1.25、エチレングリコール比率:43%)に変更した以外は、実施例1と同様にして、熱転写シートを作製した。

【0082】

比較例3

保護層に含まれるポリエステル系樹脂Xを、ポリエステル系樹脂Y3(Tg:51、Mn:3500、樹脂比重:1.22、エチレングリコール比率:52%)に変更した以外は、実施例1と同様にして、熱転写シートを作製した。

【0083】

<<耐有機溶剤性試験-1>>

実施例および比較例において作製した熱転写シートを用いて、白色のPETラベル(Avery社製、商品名:72825)にpicketバーコード(図5参照)を印字し、印画物を得た。

バーコードの印字には、マキー・エンジニアリング(株)製のZebra105SLプリンターを、印字スピード4IPS、印字エネルギー12の条件において使用した。

印画物の耐IPA性を、染色堅ろう度摩擦試験機FR-2S型(スガ試験機(株)製、JISL0849(2013年)の摩擦試験機II形に準拠したもの)を使用し、バーコードが印字された面を、IPAを0.5cc染み込ませた綿布により、荷重800gで100往復の擦過し、バーコードチェッカーQuick Check 850(Honeywell社製)により、残存率(擦過後のパターンpixel数/擦過前パターンpixel数×100)を算出した。

40

また、印字エネルギーを18および24に変更して、上記した方法により、残存率を算出した。これらの算出結果を表1にまとめた。

【0084】

<<耐有機溶剤性試験-2>>

IPAを工業用ガソリン(和光純薬工業(株)社製、商品名:石油ベンジン)に変更した以外は、耐有機溶剤性試験-1と同様にして、残存率を算出した。算出結果を表1にまとめた。

【0085】

【表 1】

表1	ポリエステル系樹脂				耐有機溶剤性-1			耐有機溶剤性-2		
	Tg(°C)	Mn	樹脂比重	エチレングリコール比(%)	12	18	24	12	18	24
実施例1	61	20000	1.36	80	95%	98%	98%	97%	99%	99%
比較例1	67	15000	1.27	50	95%	98%	98%	72%	91%	97%
比較例2	60	8000	1.25	43	95%	98%	99%	63%	90%	93%
比較例3	51	3500	1.22	52	95%	98%	99%	76%	86%	94%

【 0 0 8 6 】

参考例

厚さ4.5 μmの易接着処理済みのPETフィルムを準備し、これの未処理PETフィルム面に、下記組成の塗工液Aを塗布、乾燥し、厚さ0.5 μmの水系塗布膜を形成し、積層体Aを作製した。

(塗工液A)

・ポリエステル系樹脂 X 1 150 質量部
(Tg: 61、Mn: 20000、樹脂比重: 1.36、エチレングリコール成分比率: 80モル%)

・水 212.5 質量部
・IPA 637.5 質量部

【0087】

厚さ4.5 μmの易接着処理済みのPETフィルムを準備し、これの未処理PETフィルム面に、下記組成の塗工液Bを塗布、乾燥し、厚さ0.5 μmの有機溶剤系塗布膜を形成し、積層体Bを作製した。

(塗工液B)

・ポリエステル系樹脂 100 質量部
(Tg: 60、Mn: 15000)

・トルエン 450 質量部
・MEK 450 質量部

【0088】

<<耐有機溶剤性試験 - 1>>

学振型摩擦堅牢試験器AB-301(テスター産業(株)製、JIS L 0849(2013年)の摩擦試験機II形に準拠したもの)を使用し、積層体Aの水系塗布膜および積層体Bの有機溶剤系塗布膜を、IPAを0.5cc染み込ませた綿布により、荷重200gで400往復の擦過し、バーコードチェッカーQuick Check 850(Honeywell社製)により、残存率(擦過後のパターンpixel数/擦過前パターンpixel数×100)を算出した。算出結果を表2にまとめた。

【0089】

<<耐有機溶剤性試験 - 2>>

IPAをエチルアルコールに変更した以外は、耐有機溶剤性試験 - 1と同様にして、残存率を算出した。算出結果を表2にまとめた。

【0090】

<<耐有機溶剤性試験 - 3>>

IPAをMEKに、往復回数を50に変更した以外は、耐有機溶剤性試験 - 1と同様にして、残存率を算出した。算出結果を表2にまとめた。

【0091】

<<耐有機溶剤性試験 - 4>>

IPAをトルエンに、往復回数を50に変更した以外は、耐有機溶剤性試験 - 1と同様にして、残存率を算出した。算出結果を表2にまとめた。

【0092】

<<耐有機溶剤性試験 - 5>>

IPAをキシレンに、往復回数を50に変更した以外は、耐有機溶剤性試験 - 1と同様にして、残存率を算出した。算出結果を表2にまとめた。

【0093】

10

20

30

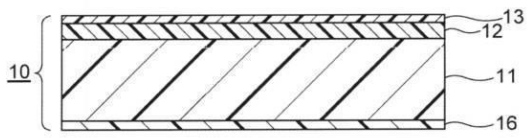
40

【表 2】

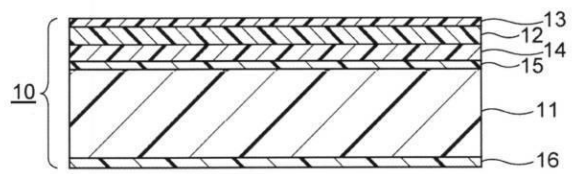
表 2	ポリエステル系樹脂		耐有機溶剤性-1	耐有機溶剤性-2	耐有機溶剤性-3	耐有機溶剤性-4	耐有機溶剤性-5
	Tg(°C)	Mn					
積層体 A	61	20000	97.6%	96.4%	77.3%	86.9%	96.1%
積層体 B	60	15000	97.6%	97.6%	48.5%	2.4%	24.1%

- 【 0 0 9 4 】
- 1 0 : 熱転写シート
- 1 1 : 基材
- 1 2 : 着色層
- 1 3 : 接着層
- 1 4 : 保護層
- 1 5 : 剥離層
- 1 6 : 背面層

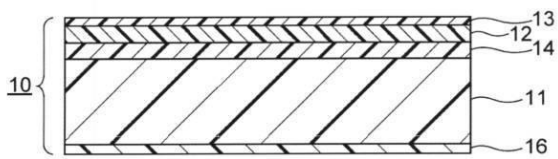
【 図 1 】



【 図 4 】



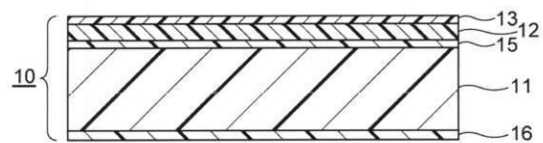
【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 青 島 有 佑

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 石 田 忠 宏

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 長谷川 昌

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 2H111 AA26 BA02 BA03 BA07 BA08 BA34 BA53 BA75 BB06