

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028271号
(P4028271)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.	F I		
B 4 1 M 5/385 (2006.01)	B 4 1 M 5/26	K	
B 4 1 M 5/39 (2006.01)	B 4 1 M 5/26	L	
B 4 1 M 5/395 (2006.01)	B 4 1 M 5/00	A	
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/26	F	
B 4 1 M 5/382 (2006.01)	B 4 1 M 5/26	1 O 1 Z	
請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-77475 (P2002-77475)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成14年3月20日(2002.3.20)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2003-266956 (P2003-266956A)	(74) 代理人	100111659
(43) 公開日	平成15年9月25日(2003.9.25)		弁理士 金山 聡
審査請求日	平成17年3月16日(2005.3.16)	(72) 発明者	森住 大悟
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(72) 発明者	林 雅史
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		審査官	藤井 勲
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタリック画像付き画像表示媒体及び熱転写シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1. 被転写体上にカラー画像を形成し、
 2. 該カラー画像が形成された被転写体上に、透明樹脂層を画像全面に熱転写して、樹脂保護層を形成し、
 3. 前記カラー画像、樹脂保護層の転写形成された被転写体上に、メタリック画像を形成するという、上記1、2、3のステップを順に行なうメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法において、
 ステップ2で透明樹脂層を画像全面に熱転写するための熱転写シートは、基材の少なくとも片面にガラス転移温度が60～150の熱可塑性樹脂を主体とする感熱転写性透明樹脂層を有するもので、
 ステップ3でメタリック画像を形成するための熱転写シートは、基材フィルムの一方向の面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が60以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成し、該金属薄膜層は、離型層を設けたキャリアシート上に、蒸着によりアルミニウム皮膜を形成し、該アルミニウム皮膜をキャリアシートから剥離して、細分化されて製造されたアルミニウム顔料と、ガラス転移温度が50～150の熱可塑性樹脂の結着材を主体としたものを使用して形成されたものであることを特徴とするメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法。

【請求項2】

前記被転写体表面の60°、45°、20°鏡面光沢度が30%以上であることを特徴とする請求項1に記載するメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法。

【請求項3】

前記カラー画像が形成された被転写体は、基材の少なくとも片面に受容層を設けた熱転写受像シート上に、基材フィルムの少なくとも片面に感熱転写性インク層を有する熱転写シートから、感熱転写性インクを選択的に熱転写してカラー画像を形成したものであることを特徴とする請求項1または2に記載するメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載するメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法により、メタリック画像が形成された画像表面のJIS Z 8741による60°、45°、20°鏡面光沢度が100%以上であり、かつ明度(L*値)が20以上であることを特徴とするメタリック画像付き画像表示媒体。

【請求項5】

前記カラー画像が形成された被転写体は、カラー画像が形成された面と反対側の面に、粘着剤層と剥離シートを順次設けたシールタイプであることを特徴とする請求項4に記載するメタリック画像付き画像表示媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、サーマルヘッドの加熱手段を用いる熱転写プリンターに使用される熱転写シートに関わり、さらに詳しくは、高輝度で明度の高いオンデマンドのメタリックカラーを有する画像表示媒体、及びその画像表示媒体を簡便に得ることができる熱転写シートと被転写体の組み合わせからなる熱転写記録材料を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ノンインパクトプリンティングは、電子写真複写、インクジェット記録、溶融転写記録や昇華転写記録の熱転写記録、感熱発色記録等により、普通紙やプラスチックを基材とした記録シートへ文字、記号や、写真画像などを出力し、ハードコピーとして広く使用されている。また、金属光沢を有した印画物を得る方法として、金属顔料を含有するインキによるスクリーン印刷方法、金属転写箔による箔押し方法、金属蒸着リボン等によるサーマルヘッドを用いた熱転写方式等が実用されている。その中でも、オンデマンドのメタリックカラーの印画物を作成する方法としては、熱転写方式が優れており、種々のアプリケーションが展開されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、高輝度で明度の高いメタリックカラーの画像を有する印画物を得るには、被転写体の表面性、基材、印画方法、印画条件、熱転写シートの層構成等のマッチングが必要で、その組み合わせによっては、輝度が低くなったり、見る角度によっては暗く見えたりと、意匠性等の外観が必ずしも満足する品質のものではないといった問題があった。したがって、上記課題を解決するために、本発明の目的とするところは、高輝度で明度の高いオンデマンドのメタリックカラー画像を有する印画物、及びその印画物を簡便に得ることができる熱転写シートを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、1. 被転写体上にカラー画像を形成し、
2. 該カラー画像が形成された被転写体上に、透明樹脂層を画像全面に熱転写して、樹脂保護層を形成し、
3. 前記カラー画像、樹脂保護層の転写形成された被転写体上に、メタリック画像を形成するという、上記1～3のステップによるメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法に

10

20

30

40

50

において、

ステップ2で透明樹脂層を画像全面に熱転写するための熱転写シートは、基材の少なくとも片面にガラス転移温度が60～150の熱可塑性樹脂を主体とする感熱転写性透明樹脂層を有するもので、

ステップ3でメタリック画像を形成するための熱転写シートは、基材フィルムの一方向面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が60

以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成し、該金属薄膜層は、離型層を設けたキャリアシート上に、蒸着によりアルミニウム皮膜を形成し、該アルミニウム皮膜をキャリアシートから剥離して、細分化されて製造されたアルミニウム顔料と、ガラス転移温度が50～150の熱可塑性樹脂の結着材を主体としたものを使用して形成されたものであることを特徴とする。

10

【0005】

また、前記被転写体表面の60°、45°、20°鏡面光沢度が30%以上であることを特徴とする。

【0006】

前記カラー画像が形成された被転写体は、基材の少なくとも片面に受容層を設けた熱転写受像シート上に、基材フィルムの少なくとも片面に感熱転写性インク層を有する熱転写シートから、感熱転写性インクを選択的に熱転写してカラー画像を形成したものであることを特徴とする。

【0007】

前記のいずれかに記載するメタリック画像付き画像表示媒体の形成方法により、メタリック画像が形成された画像表面のJIS Z 8741による60°、45°、20°鏡面光沢度が100%以上であり、かつ明度(L^{*}値)が20以上であることを特徴とするメタリック画像付き画像表示媒体である。前記カラー画像が形成された被転写体は、カラー画像が形成された面と反対側の面に、粘着剤層と剥離シートを順次設けたシールタイプであることを特徴とする。

20

【0009】

本発明の作用は、以下の通りである。本発明によれば、被転写体上にカラー画像を形成し、次に該カラー画像が形成された被転写体上に、樹脂保護層として、基材の少なくとも片面にガラス転移温度が60～150の熱可塑性樹脂を主体とする感熱転写性透明樹脂層を有する熱転写シートから、透明樹脂層を画像全面に熱転写して、樹脂保護層を形成し、次に基材フィルムの一方向面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が60以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成した熱転写シートを用いて、前記カラー画像、樹脂保護層の転写形成された被転写体上に、メタリック画像を形成することにより、メタリック画像が形成されている画像表面のJIS Z 8741による60°、45°、20°鏡面光沢度が100%以上であり、かつ明度(L^{*}値)が20以上とすることができ、高輝度で明度の高い、耐擦過性に優れたオンデマンドのメタリックカラー画像を有する印画物となる。

30

【0010】

【発明の実施の形態】

次に、発明の実施の形態について、詳述する。

本発明におけるメタリック画像付き画像表示媒体を作製するための熱転写記録材料として、基材フィルムの一方向面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が60以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成した熱転写シートと、カラー画像が形成された被転写体を使用する。この熱転写シートは被転写体にメタリック画像を形成するためのものである。そして、本発明のメタリック画像付き画像表示媒体は、上記の熱転写記録材料の熱転写シートを画像状に加熱することにより、予めカラー画像が形成された被転写体上に樹脂剥離層、金属薄膜層を画像状に転写して、メタリック画像が形成される。

40

そのメタリック画像が形成されている画像表面のJIS Z 8741による60°、45

50

°、20°鏡面光沢度が100%以上であり、かつ明度(L*値)が20以上である。

【0011】

上記被転写体表面の60°、45°、20°鏡面光沢度が30%以上であることが望ましい。

また、上記のカラー画像が形成された被転写体上に樹脂保護層を設けることができ、該樹脂保護層は、基材の少なくとも片面にガラス転移温度が60~150の熱可塑性樹脂を主体とする感熱転写性透明樹脂層を有する熱転写シートから透明樹脂層を画像全面に熱転写して形成する。

さらに、前記カラー画像が形成された被転写体は、カラー画像が形成された面と反対側の面に、粘着剤層と剥離シートを順次設けたシールタイプであっても良い。

10

【0012】

まず、基材フィルム的一方の面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が60以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成した熱転写シートの説明を以下にする。

(基材フィルム)

本発明で用いる熱転写シートの基材フィルムとしては、従来の熱転写シートに使用されていると同じ基材フィルムがそのまま用いることが出来ると共に、その他のものも使用することが出来、特に制限されない。

好ましい基材フィルムの具体例としては、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、セロハン、ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ナイロン、ポリイミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、塩化ゴム、アイオノマー等のプラスチックフィルム、コンデンサー紙、パラフィン紙等の紙類、不織布等があり、又、これらを複合した基材フィルムであってもよい。特に好ましい基材フィルムはポリエチレンテレフタレートフィルムである。この基材フィルムの厚さは、その強度及び熱伝導性が適切になるように材料に応じて適宜変更することが出来るが、その厚さは、好ましくは、例えば、2~25μmである。

20

【0013】

(樹脂剥離層)

上記基材フィルム的一方の表面に形成する樹脂剥離層は、熱転写時に金属薄膜層の基材フィルムからの剥離性を良くし、転写後は転写画像の表面に少なくとも一部が金属薄膜層と共に転写される。

30

したがって、転写画像の状態、金属薄膜層の上に位置するため、金属薄膜層の金属光沢を透視でき、その金属光沢性を阻害しない程度に透明性を有するものである。

【0014】

樹脂剥離層にはメタリックカラーの着色、及び明度を上げる目的として、公知の顔料によるシアン、マゼンタ、イエロー、ブラック及びその他の色の色材を樹脂剥離層の透明性に支障が出ない範囲で、混合することができる。用いられる顔料としては、公知の有機あるいは無機の顔料を使用することができる。具体例としては、ブラック系の着色剤としては、無機系のカーボンブラック、黒鉛、四三酸化鉄、有機系のシアニンブラック等があげられる。イエロー系の顔料としては、無機系の黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタン黄等があげられる。また、有機系顔料としては、モノアゾ顔料として、ピグメントイエロー1、3、65、74、98、97、13、169、ジスアゾ顔料として、ピグメントイエロー12、13、14、17、55、83等、縮合アゾ顔料として、ピグメントイエロー93、94、95等、ベンズイミダゾロン系モノアゾ顔料として、ピグメントイエロー154、151、120、175、156等があげられる。さらにイソインドリノン系顔料として、ピグメントイエロー110、109、137、173等があげられる。その他、スチレン系顔料であるフラバントロン(ピグメントイエロー24)、アントラミリミジン(ピグメントイエロー108)、フタロイルアミド型アントラキノ(ピグメントイエロー123)、ヘリオファストイエロー(ピグメントイエロー99)、金属錯体顔料であるアゾ系ニッケル錯体顔料(ピグメントグリーン10)、ニトロソ系ニッケル顔料(

40

50

ピグメントイエロー 153)、アゾメチン系銅錯体顔料(ピグメントイエロー 117)、さらにキノフタロン顔料であるフタルイミドキノフタロン顔料(ピグメントイエロー 138)等があげられる。

【0015】

マゼンタ系顔料としては、無機系顔料としてカドミウムレッド、弁柄、銀朱、鉛丹、アンチモン朱等があげられる。有機系顔料としては、アゾ顔料のピグメントレッド 57、57:1、53:1、48、49、60、64、51、63、ピグメントオレンジ 17、18等、不溶性アゾ系(モノアゾ、ジスアゾ、縮合アゾ)として、ピグメントレッド 1、2、3、9、112、114、5、150、146、170、187、185、38、166、144、ピグメントオレンジ 5、31、38、36、16、13等があげられる。縮合多環系顔料であるアントラキノン顔料として、ピグメントオレンジ 40、168、ピグメントレッド 177等があげられる。チオインジゴ系顔料として、ピグメントバイオレット 38、36、ピグメントレッド 88等があげられる。さらにペリレン系顔料として、ピグメントレッド 190、123、179、149、178等があげられ、キナクリドン系顔料として、ピグメントレッド 122、206、207、ピグメントバイオレット 19等があげられる。シアン系顔料としては、無機系の群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー等があげられる。有機系顔料としては、フタロシアン系として、ピグメントブルー 15、15:1、15:3、17、ピグメントグリーン 7、36、ピグメントバイオレット 23等があげられ、また、スチレン系顔料であるインダントロブルー(PB-60P、PB-22、PB-21、PB-64)、塩基性染料レーキ顔料等も使用できる。これらの顔料は2種以上を混合して用いることができる。

10

20

【0016】

顔料の混合比としては、熱可塑性樹脂固形分を100とした時の重量比で1~50重量部の範囲が好ましく、特に5~30重量部となるのが好ましい。用いる顔料により差はあるが、顔料が少なすぎると明度が低下し、多すぎると顔料による光散乱、吸収の為にメタリック感が低下してくる。

熱可塑性樹脂としては具体的には、ガラス転移温度が60以上の熱可塑性樹脂を主体として使用でき、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ノルボルネン樹脂、及び例示した樹脂の混合物、共重合体、変性体等が挙げられる。

30

中でも特に、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂等やこれらの混合物は、耐熱性、透明性、基材フィルム側との離型性、印字時の箔切れ性等から好ましい。

樹脂剥離層の厚みは、通常は、固形分の塗工量で0.1~5.0g/m²程度、より好ましくは0.3~1.0g/m²の範囲で設ける。また、例えば、厚みが0.1g/m²未満では剥離層としての剥離機能が安定せず、5.0g/m²を超えると、印字時の箔切れが悪くなり、ハーフトーンの記録が難しくなる。

40

【0017】

(金属薄膜層)

金属薄膜層は、熱転写シートから被転写体へ転写されて、被転写体にメタリック画像の優れた金属光沢性をもたせるものである。

この金属薄膜層は、アルミニウム顔料をバインダー中に分散させた塗工層で形成することができる。

金属顔料をバインダー中に分散させて、塗工して金属薄膜層を形成する場合、樹脂やワックスまたはその混合物からなるバインダーと、金、銀、銅、アルミニウム、クロム等の金属又は合金の粉末である金属顔料を主成分として構成される。バインダーに用いる樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-

50

アクリル酸共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、石油系樹脂、フェノール系樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられる。バインダーに用いるワックスとしては、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロボシュワックス、各種低分子量ポリエチレン、木ロウ、ミツロウ、鯨ロウ、イボタロウ、羊毛ロウ、セラックワックス、キャンデリラワックス、ペトロラクタム、一部変性ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等、種々のワックスが挙げられる。

上記のバインダーの中でも、ガラス転移温度が50～150の熱可塑性樹脂を用いることが、金属薄膜層の転写性、膜強度等の点で優れているために、好ましい。

10

【0018】

金属顔料としては、色調や光沢性の点からアルミニウム顔料が好ましい。また、そのアルミニウム顔料は、離型層を設けたキャリアシート上に、蒸着によりアルミニウム皮膜を形成し、該アルミニウム皮膜をキャリアシートから剥離して、細分化されて製造されたものを用いることが、金属光沢性に優れ、明度が高い画像形成に優れているため、特に好ましい。上記のように製造されるアルミニウム顔料は、鱗片状のものであり、その蒸着厚さは0.01～0.1 μm 程度であり、平均粒子厚み(短径)が0.01～0.2 μm 、平均粒子径(長径)が1～100 μm 程度の大きさで、表面を樹脂等で処理してあっても良い。上記のような製法で製造された鱗片状アルミ顔料は、従来のアルミペーストに比べアルミ顔料表面の光沢性がアルミ蒸着膜と同等で有るため、アルミ蒸着膜に近い輝度が得られる。さらに、その皮膜は顔料間の不連続相を有するため、皮膜が連続相となる蒸着皮膜に比べて光の乱反射性を有し、明るさを付与することが可能となる。

20

【0019】

また、これらの金属顔料の粒径及び添加量は、印字画像の隠蔽性、転写感度、輝度等を考慮して任意に選択することができる。金属顔料は平均粒子径が大きくなるに従い輝度は増すが、転写性が低下してくる。逆に平均粒子径が小さくなると、低エネルギーでの印字が可能となるが輝度が低下してくるといった問題がある。

したがって、平均粒子径は1～100 μm が好ましく、特に1～50 μm が好ましい。1 μm 以下の場合輝度低下の問題があるし、50 μm 以上の場合、転写性が低下してくる。金属薄膜層中の含有量は、バインダー100重量部に対し10～500重量部の割合で含有されるのが好ましく、特に25～200重量部が好ましい。10部未満の場合、隠蔽性を確保するために厚膜とする必要があり印字時の箔切れ性や、転写感度が低下するといった問題が出てくる。500部を越えて含有する場合、被転写紙への定着性が低下してくるといった問題が出てくる。

30

【0020】

また、金属薄膜層中には金属顔料とバインダーと必要に応じて、分散剤や沈降防止剤等の添加剤を加えることができる。これらの物質を添加することにより、金属薄膜層中での金属顔料の分散性が向上し、印字物の輝度を効果的に向上させることができる。金属薄膜層の形成は、上記金属薄膜層組成物を用いて、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、ロールコート法等により、行なうことができる。金属薄膜層の厚みは、隠蔽性や転写感度を考慮して任意に選択することができるが、0.1～5.0 g/m^2 特に好ましくは0.2～2.0 g/m^2 である。0.1 g/m^2 以下の場合、隠蔽性低下の問題があるし、5.0 g/m^2 以上の場合、転写感度、箔切れ性低下の問題がある。

40

【0021】

本発明における熱転写シートは、基材フィルムの一方向の面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が60以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成した構成で、金属薄膜層が、離型層を設けたキャリアシート上に、蒸着によりアルミニウム皮膜を形成し、該アルミニウム皮膜をキャリアシートから剥離して、細分化されて製造されたアルミニウム顔料と、ガラス転移温度

50

が50～150の熱可塑性樹脂の結着材を主体としたものである。この熱転写シートを用いることにより、被転写体に樹脂剥離層とともに金属薄膜層を転写して、被転写体にメタリック画像を形成し、その画像表面のJIS Z 8741による60°、45°、20°鏡面光沢度が100%以上であり、かつ明度(L*値)が20以上に設定させるものである。

【0022】

上記に説明した熱転写シートの金属薄膜層の上に接着層を設けて、被転写体への転写感度、被転写体への接着性を向上させることができる。

接着層は、従来公知の種々の熱可塑性樹脂を主成分として構成される

熱可塑性樹脂として、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エステル共重合体(EEA)、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリブデン、石油樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、やこれらの変性物、混合物等が挙げられる。特に従来感熱接着剤として使用されているガラス転移温度が60～150のもの

10

が好ましい。

また、転写感度を高める為に、接着層に前記のごときワックス成分を被転写体への接着性を著しく低下させない範囲で添加することも可能であるし、得られる熱転写シートをロール状に巻き取った時にブロッキングを防止するために、ワックス類、高級脂肪酸のアミド、エステル及び塩、フッ素樹脂や無機物質の粉末のようにブロッキング防止剤を添加することもできる。

20

【0023】

接着層の形成は、上記の熱可塑性樹脂と添加剤をホットメルトコートまたは適当な有機溶剤または水に溶解または分散した接着層形成用塗工液を、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、ロールコート等の方法により、乾燥状態で厚さ0.05～5.0g/m²、特に好ましくは0.10～2.0g/m²設けるものである。

乾燥塗膜の厚さが、0.05g/m²未満の場合、被転写体への転写感度、接着性の向上といった効果がほとんど得られない。また、厚さが5.0g/m²を越えた場合、印字時の転写感度や箔切れ性が低下し、満足のいく印字品質が得られなくなってくる。

【0024】

(耐熱層)

また、本発明においては、サーマルヘッドに接する側の表面に、サーマルヘッドの滑り性を良くし、かつスティッキングを防止するために、基材フィルム上に耐熱層を設けることが好ましい。耐熱層は、耐熱性のある樹脂と熱離型剤または滑剤の働きをする物質とを基本的な構成成分とする。

このような耐熱層を設けることによって、熱に弱いプラスチックフィルムを基材とした熱転写シートにおいても、スティッキングが起こることなく熱印字が可能であって、プラスチックフィルムの持つ切れにくさ、加工のし易さ等のメリットが生かせる。

30

【0025】

この耐熱層は、バインダー樹脂に滑り剤、界面活性剤、無機粒子、有機粒子、顔料等を添加したものを、好適に使用し、形成される。

40

耐熱層に使用されるバインダー樹脂は、例えば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、酢酪酸セルロース、硝化綿などのセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、アクリロニトリル-スチレン共重合体などのビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン変性またはフッ素変性ウレタン樹脂などが、あげられる。

【0026】

これらのなかで、数個の反応性基、例えば、水酸基を有しているものを使用し、架橋剤と

50

して、ポリイソシアネートなどを併用して、架橋樹脂を使用することが好ましい。
耐熱層を形成する手段は、上記のごとき、バインダー樹脂に滑り剤、界面活性剤、無機粒子、有機粒子、顔料等を添加した材料を、適当な溶剤中に溶解または分散させて、塗工液を調製し、この塗工液をグラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバーなどの慣用の塗工手段により、塗工し、乾燥するものである。

耐熱層の厚さは、乾燥状態で、 $0.01 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

【0027】

(被転写体)

本発明で使用する被転写体は、被転写体表面の 60° 、 45° 、 20° 鏡面光沢度が30%以上であれば、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、裏打ち用紙、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、板紙等のセルロース繊維紙、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート等の各種のプラスチックフィルムまたはシート等が使用できる。また、これらの合成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、あるいは基材内部に微細空隙(ミクロポイド)を有するフィルム等も使用でき、特に限定されない。また、上記材料の任意の組合せによる積層体も使用できる。但し、被転写体表面に後述する受容層等を形成する場合に、被転写体上の受容層等を含めたメタリック画像の形成される面において、 60° 、 45° 、 20° 鏡面光沢度が30%以上である。

また上記被転写体の基材の裏面に粘着剤層を設ける等の粘着加工を施し、離型シートと貼り合せた、いわゆるラベルを被転写体として使用することもできる。

上記の被転写体の厚さは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

【0028】

本発明の被転写体は、基材フィルムの一方向の面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形成した熱転写シートでメタリック画像を形成する前に、予めカラー画像と必要に応じて樹脂保護層が形成されている。

そのカラー画像が形成された被転写体は、基材の少なくとも片面に受容層を設けた熱転写受像シート上に、基材フィルムの少なくとも片面に感熱転写性インク層を有する熱転写シートから、感熱転写性インクを選択的に熱転写してカラー画像を形成したものが使用できる。あるいは、カラー画像が形成された被転写体は、基材上に感熱発色層を有する感熱記録媒体を選択的に感熱発色してカラー画像を形成したのもも使用可能である。

【0029】

また、前記カラー画像が形成された被転写体は、基材の少なくとも片面に水性インク受容層を設けたインクジェット受像シート上に、水性インクを選択的に噴射してカラー画像を形成したものが使用できる。

前記カラー画像が形成された被転写体は、基材の少なくとも片面に、トナー定着性をもたせた受容層を設けた電子写真用受像シートに、トナーを選択的に付与し、定着させてカラー画像を形成したものが使用できる。

被転写体上に設ける受容層は、被転写体上に直接または、プライマー層を介して、形成される。受容層は溶融転写や昇華転写の感熱転写記録、インクジェット記録、電子写真記録等の各記録方式の違いにより、受容層の構成が異なる。

本発明の画像表示媒体は、被転写体上にカラー画像及び樹脂保護層が予め形成されていて、さらに被転写体のカラー画像及び樹脂保護層の形成された同一面に、樹脂剥離層、金属薄膜層が転写されてメタリック画像を有するものである。本発明の画像表示媒体は、カラー画像の形成、必要に応じて樹脂保護層の形成、さらにメタリック画像の形成が必要であり、同一の画像形成プリンタで上記3つの画像形成プロセスが実施できる、サーマルヘッドを使用した熱転写記録方式の画像形成方法が好ましく用いられる。

【0030】

溶融転写記録と昇華転写記録の受容層は、加熱により熱転写シートから転写される色材を受容する働きを有するもので、特に、色材が昇華性染料の場合には、それを受容し、発色

10

20

30

40

50

させると同時に、一旦受容した染料を再昇華させないことが望まれる。この受容層は、受容層樹脂を主体として構成される。受容層樹脂は、例えば、エステル結合を有する樹脂、ウレタン結合を有する樹脂、アミド結合を有する樹脂、尿素結合を有する樹脂、その他極性の高い結合を有する樹脂、あるいは、これらの混合物や共重合体樹脂など、多くの樹脂を使用できる。この受容層は、上記の樹脂に有機または無機の充填剤などを必要に応じて、添加することができる。さらに、昇華転写記録の場合、熱転写シートとの熱離型性を向上させるため、離型剤を添加することができる。溶融転写記録と昇華転写記録の受容層の厚みは、乾燥時で通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0031】

インクジェット記録の受容層は、大別すると、2種の受容層があり、1つは、親水性樹脂と無機微粒子と充填剤とを主体に構成されるもの、他の1つは、水溶性高分子樹脂と水不溶性高分子樹脂の混合物を主体に構成するものである。親水性樹脂と無機微粒子と充填剤とを主体に構成するものは、親水性樹脂として、少なくとも常温では水に不溶であるがインキ透過性を有する樹脂である。このような樹脂としては、例えば、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール系樹脂、アクリル酸、メタクリル酸あるいはそれらのエステル類などから合成される親水性アクリル樹脂、水性ポリエステル樹脂などがあげられる。また、上記の受容層の無機微粒子は、コロイダルシリカなどで知られる無水ケイ酸、含水ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウムなどのホワイトカーボン、アルミナゾルなどがあげられる。また、上記の受容層の充填剤は、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、水酸化アルミニウム、クレー、タルク、ベントナイト、酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、フッ素樹脂などのビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂、ポリベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂からなる有機微粒子などがあげられる。

【0032】

インクジェット記録の受容層の水溶性高分子樹脂と水不溶性高分子樹脂の混合物を主体に構成したものは、水溶性高分子樹脂として、常温で水に可溶性な高分子を意味し、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体、ポリヒドロキシエチル、メタアクリレートおよびその共重合体、デンプン類、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体などの水溶性高分子を好ましく用いることができる。また、水不溶性高分子樹脂とは、皮膜形成後に常温の水に不溶である高分子を意味し、常温の水に膨潤することはかまわない。水不溶性高分子樹脂は、水溶性高分子樹脂が流動しないように固定する作用を奏し、インキの皮膜上での偏在を防止するものである。水不溶性高分子樹脂は、水分散タイプ、または水溶性タイプの高分子樹脂である。また、アルコール可溶性の高分子樹脂でもよい。例えば、水分散型ポリエステル共重合体、水分散型アクリル共重合体、水分散型ポリウレタン、メトキシメチル化ナイロン樹脂、セルロースエステル類などがあげられる。

上記の大別される2種類のインクジェット記録の受容層の厚みは、いずれも乾燥時で $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

【0033】

電子写真記録では、受容層を形成する樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、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、アイオノマー、エチルセルロース、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート樹脂等があげられ、特に好ましいのは、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体樹脂である。受容層の厚さは、乾燥状態で通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0034】

カラー画像の形成された被転写体が、基材上に感熱発色層を有する感熱記録媒体を選択的に感熱発色させたものの場合、例えば、富士写真フィルム株式会社から提供している、感熱感光記録方式のT A (サーモオートクローム)紙を用いることができる。これは染料前駆体であるジアゾニウム塩を内包させた熱応答性カプセルを熱で制御することで、内包物とカプセル外に準備された顕色剤、有機塩基化合物との接触を制御、すなわち、反応を制御し、染料の形成を制御するものである。つぎに紫外線を照射することで染料前駆体を分解し、カプラーとの反応によって発色しなくすることで定着するものである。フルカラーを得るために熱応答性カプセルとジアゾニウム塩に工夫がなされたものである。

【0035】

本発明で使用する被転写体には、樹脂保護層が形成されているが、この樹脂保護層は上記に説明したカラー画像上に設けて、カラー画像の耐擦過性等の耐久性を向上させるものである。この樹脂保護層は基材の少なくとも片面に感熱転写性透明樹脂層を有する熱転写シートから透明樹脂層を画像上に熱転写して形成することが好ましい。

樹脂保護層を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、これらの各樹脂をシリコン変性させた樹脂、これらの各樹脂の混合物、電離放射線硬化性樹脂、紫外線遮断性樹脂等を例示することができる。

【0036】

紫外線遮断性樹脂を含有する樹脂保護層は、画像形成物に特に耐光性を付与することが可能である。紫外線遮断性樹脂としては、例えば、反応性紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂又は上記の電離放射線硬化性樹脂に反応、結合させて得た樹脂を使用することができる。より具体的には、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、ニッケルキレート系、ヒンダートアミン系のような従来公知の非反応性の有機系紫外線吸収剤に、付加重合性二重結合(例えばビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基など)、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基のような反応性基を導入したものを例示することができる。

上記の樹脂保護層の中でも、被転写体への転写性、保護層としての耐擦過性等の耐久性付与の点から、ガラス転移温度が60~150の熱可塑性樹脂を主体に用いることが望ましい。樹脂保護層は、その保護層形成用樹脂の種類にもよるが、通常は0.5~10 μ m程度の厚さに形成する。

【0037】

【実施例】

次に実施例及び比較例をあげて、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

(実施例1)

基材フィルムとして、厚さ6.0 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向の面に、下記組成の樹脂剥離層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.5g/m²になるように塗布、乾燥して樹脂剥離層を形成する。さらに、その樹脂剥離層の上に、下記組成の金属薄膜層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.5g/m²になるように塗布、乾燥して金属薄膜層を形成し、熱転写シートを作製する。尚、上記の基材フィルムの他方の面に、予め下記組成の耐熱層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.3g/m²になるように塗布、乾燥して、耐熱層を形成しておく。

【0038】

[樹脂剥離層用塗工液]

赤顔料 (Pigment Red 122)	5部	
アクリル樹脂 (三菱レイヨン(株)製、商品名:BR-87)	10部	
塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂	10部	50

分散剤	0.5部	
トルエン	3.5部	
メチルエチルケトン	3.5部	
【0039】		
[金属薄膜層用塗工液]		
リーフィング型アルミニウム粉	4部	
(AVERY DENNISON製、商品名: Metalure)		
アクリル樹脂	6部	
(三菱レイヨン(株)製、商品名: BR-75)		
酢酸エチル	4.0部	10
イソプロピルアルコール	4.0部	
トルエン	1.0部	
【0040】		
[耐熱層用塗工液]		
スチレンアクリロニトリル共重合体樹脂	1.1部	
線状飽和ポリエステル樹脂	0.3部	
ジンクステアarylホスフェート	6部	
メラミン樹脂粉末	3部	
メチルエチルケトン	8.0部	
【0041】		20
被転写体として、フィルム基材として、厚さ125 μ mの白色ポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、その一方の面に下記組成の受容層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が3.0g/m ² になるように塗布、乾燥して受容層を形成した。		
得られた被転写体表面のJIS Z8741による60°、45°、20°鏡面光沢度は30%以上であった。		
[受容層用塗工液]		
塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂	3.0部	
シリコンオイル	1.5部	
トルエン	3.5部	
メチルエチルケトン	3.5部	30
【0042】		
上記のように受容層を設けた被転写体に対し、イエロー、マゼンタ、シアン各染料層を有する昇華転写用の熱転写シートを用いて、サーマルヘッドを有する昇華型熱転写プリンタでフルカラーの画像を形成した。		
また、厚さ4.5 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの基材フィルムの一方の面に、上記で使用した耐熱層用塗工液で、グラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.3g/m ² になるように塗布、乾燥して、耐熱層を形成しておく。その基材フィルムの他方の面に、下記組成の離型層をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が1.0g/m ² になるように塗布、乾燥して離型層を形成し、さらに離型層の上に、下記組成の樹脂保護層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が1.0g/m ² になるように		
塗布、乾燥して樹脂保護層を形成した。		
【0043】		40
[離型層用塗工液]		
塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂	1.5部	
シリコン変性アクリル樹脂	1.5部	
トルエン	3.5部	
メチルエチルケトン	3.5部	
【0044】		
[樹脂保護層用塗工液]		
アクリル樹脂	3.0部	50

トルエン 3 5 部
メチルエチルケトン 3 5 部

【 0 0 4 5 】

上記のように用意した樹脂保護層を設けた熱転写シートを用いて、予めカラー画像の形成された被転写体のカラー画像全面に樹脂保護層を、上記と同じ熱転写プリンタを用いて、熱転写した。

次に、以上のカラー画像及び樹脂保護層が形成された被転写体上に、上記に用意した金属薄膜層を有する熱転写シートを用いて、上記と同じ熱転写プリンタを用いて、カラー画像の上を含めて、被転写体上にメタリック画像を転写した。

その結果、高輝度で明度の高いオンデマンドのピンク色のメタリックカラー画像を有する画像表示媒体を得ることができた。この画像表示媒体のメタリック画像が形成されている画像表面の J I S Z 8 7 4 1 による 6 0 °、4 5 °、2 0 ° 鏡面光沢度が 1 0 0 % 以上であり、かつ明度 (L * 値) が 2 0 以上であった。

尚、6 0 °、4 5 °、2 0 ° 鏡面光沢度と、明度 (L * 値) の詳細データは表 1 の通りである。

【 0 0 4 6 】

(実施例 2)

上記の実施例 1 で使用した樹脂剥離層を下記組成に変更し、グラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0 . 5 g / m² になるように塗布形成し、金属薄膜層上に下記組成の接着層をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0 . 3 g / m² になるように塗布形成した他は実施例 1 と同様にして、熱転写シートを作製した。

[樹脂剥離層用塗工液]

青顔料 5 部

(P i g m e n t B l u e 1 5 : 6)

アクリル樹脂 1 0 部

(三菱レイヨン (株) 製、商品名 : B R - 8 7)

塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂 1 0 部

分散剤 0 . 5 部

トルエン 3 5 部

メチルエチルケトン 3 5 部

【 0 0 4 7 】

[接着層用塗工液]

ポリエステル樹脂 3 0 部

(東洋紡績 (株) 製、商品名 : バイロン 7 0 0)

トルエン 3 5 部

メチルエチルケトン 3 5 部

【 0 0 4 8 】

また、上記に用意した熱転写シートと、実施例 1 で使用したカラー画像及び樹脂保護層が形成された被転写体を用いて、実施例 1 と同様にカラー画像の上を含めて、被転写体上にメタリック画像を転写した。

その結果、高輝度で明度の高いオンデマンドの青色のメタリックカラー画像を有する画像表示媒体を得ることができた。この画像表示媒体のメタリック画像が形成されている画像表面の J I S Z 8 7 4 1 による 6 0 °、4 5 °、2 0 ° 鏡面光沢度が 1 0 0 % 以上であり、かつ明度 (L * 値) が 2 0 以上であった。

尚、6 0 °、4 5 °、2 0 ° 鏡面光沢度と、明度 (L * 値) の詳細データは表 1 の通りである。

【 0 0 4 9 】

(比較例 1)

上記の実施例 1 で使用した耐熱層付き基材フィルムと同じものに、下記組成の樹脂剥離層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0 . 5 g / m² になるように塗布

10

20

30

40

50

、乾燥して樹脂剥離層を形成する。さらに、その樹脂剥離層の上に、真空蒸着法により膜厚350 のアルミ蒸着層で金属薄膜層を形成した。次に、その金属薄膜層の上に、実施例2と同じ接着層用塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.3 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成して、熱転写シートを作製した。

〔樹脂剥離層用塗工液〕

赤染料 3部

アクリル樹脂 30部

(三菱レイヨン(株)製、商品名:BR-87)

トルエン 30部

メチルエチルケトン 30部

10

【0050】

また、上記に用意した熱転写シートと、実施例1で使用したカラー画像及び樹脂保護層が形成された被転写体を用いて、実施例1と同様にカラー画像の上を含めて、被転写体上にメタリック画像を転写した。

その結果、高輝度ではあるが、見る角度によっては暗い印象のあるオンデマンドの青色のメタリックカラー画像を有する画像表示媒体となった。この画像表示媒体のメタリック画像が形成されている画像表面のJIS Z8741による 60° 、 45° 、 20° 鏡面光沢度が100%以上であったが、明度(L^* 値)は3であった。尚、 60° 、 45° 、 20° 鏡面光沢度と、明度(L^* 値)の詳細データは表1の通りである。

【0051】

20

尚、各実施例及び比較例におけるメタリック画像付き画像表示媒体における 60° 、 45° 、 20° 鏡面光沢度と、明度(L^* 値)は下記条件にて測定した。

・鏡面光沢度

日本電色工業(株)製

GLOSS METER VGS-1001DP (JIS-Z8741(1983)に準拠)

・明度(L^* 値)

ミノルタ(株)製

色彩色差計 CR-221 (JIS-Z8722定義の45-0方に準拠)

【0052】

30

【表1】

	光沢度 (%)			明度 L^* 値
	60°	45°	20°	
受像紙	75	81	49	—
実施例1	285	225	175	37.1
実施例2	146	111	129	24.4
比較例1	※600以上	※600以上	※600以上	2.4

※比較例の光沢度 (%) は輝度が高すぎて測定可能範囲外となった。

40

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、被転写体上にカラー画像を形成し、次に該カラー画像が形成された被転写体上に、樹脂保護層として、基材の少なくとも片面にガラス転移温度が $60 \sim 150$ の熱可塑性樹脂を主体とする感熱転写性透明樹脂層を有する熱転写シートから、透明樹脂層を画像全面に熱転写して、樹脂保護層を形成し、次に基材フィルムの方の面に耐熱層を設け、該基材フィルムの他方の面に少なくとも顔料及びガラス転移温度が 60 以上の熱可塑性樹脂を主体とする樹脂剥離層、金属薄膜層をこの順に形

50

成した熱転写シートを用いて、前記カラー画像、樹脂保護層の転写形成された被転写体上に、メタリック画像を形成することにより、メタリック画像が形成されている画像表面の J I S Z 8 7 4 1 による 6 0 °、4 5 °、2 0 ° 鏡面光沢度が 1 0 0 % 以上であり、かつ明度 (L * 値) が 2 0 以上とすることができ、高輝度で明度の高い、耐擦過性に優れたオンデマンドのメタリックカラー画像を有する印画物となった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
B 4 1 M	5/42	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	Z
B 4 1 M	5/28	(2006.01)	G 0 3 C	11/08	
B 4 1 M	5/30	(2006.01)	G 0 3 C	11/12	
G 0 3 C	11/08	(2006.01)			
G 0 3 C	11/12	(2006.01)			

- (56) 参考文献 特開昭 6 3 - 2 9 0 7 8 9 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 0 9 1 8 5 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 0 8 6 0 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 6 4 1 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 1 1 7 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 4 1 9 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 7 9 4 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 1 4 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 9 4 8 4 5 (J P , A)

- (58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B41M 5/382 - 5/52