(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3781201号
(P3781201)
(45)発行日　平成18年5月31日(2006.5.31)　(24)登録日　平成18年3月17日(2006.3.17)

(51)Int.Cl.　　F I
B41M 5/382 (2006.01)　　B41M 5/26 H
B41M 5/50 (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01)

請求項の数 1　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願平6-97444
(22)出願日　平成6年5月11日(1994.5.11)
(65)公開番号　特開平7-304273
(43)公開日　平成7年11月21日(1995.11.21)
審査請求日　平成13年3月27日(2001.3.27)
審判番号　不服2003-11304(P2003-11304/J1)
審判請求日　平成15年6月19日(2003.6.19)

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　横山　茂樹
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　塚原　次郎
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　立石　朋美
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱転写記録材料

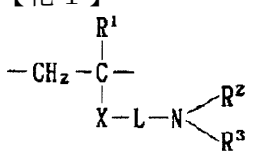
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

色素供与材料と、媒染剤を含有する受像層を支持体上に有する受像材料とからなる熱転写記録材料において、該媒染剤が一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を少なくとも含有する高分子重合体であり、前記受像層が前記高分子重合体を単独で、又は前記高分子重合体とポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、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、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカプロラクトン樹脂及びポリアクリロニトリル樹脂からなる群から選ばれる、スチレン共重合体以外の樹脂の少なくとも一種とを混合して含有することを特徴とする熱転写記録材料。

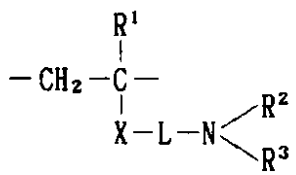
一般式（Ｉ）

【化１】



式中、R^1 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表わし、R^2 、R^3 は互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基又はシクロアルキル基を表わす。Ｘは－ＣＯＯ$(CH_2)_n$－（ここにｎは０～３の整数を表す。以下同じ。）、－ＣＯＮＨ$(CH_2)_n$－を表わし、Ｌはプロピレン基を表わす。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は熱転写記録材料に関するものであり、色素供与材料と、媒染剤を含有する受像材料とからなる新規な熱転写記録材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
熱転写記録方式で使用する色素供与材料は、サーマルヘッドへの負荷を小さくするため、また記録速度を上げるため、出来るだけ熱移行しやすい色素を用いるのが望ましい。しかし、そのため、長期保存中あるいは高温高湿の環境下に置かれた時、記録された受像材料中で色素が移動して画像の鮮鋭度が低下したり、接触物に移行し汚染したりする問題が生じる。
特開昭６１－６４４９２号、特開平１－１８８３９１号、特開平３－８３６８５号には、これらの問題を解決するために、熱移行する色素に解離性色素を用い、又、受像層に媒染剤を含有せしめ、転写した色素を媒染する方法が開示されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記特許明細書で開示された媒染剤の媒染力は十分でなく、上記方法は上記問題に対して十分な解決法とならなかった。更に、これらの媒染剤を含有せしめた受像層を解離性色素を共に用いると得られる転写画像の濃度が低いという別の大きな問題を上記方法は有していた。
本発明の第一の目的は、長期保存中あるいは高温高湿の環境下に置かれても、画像の鮮鋭度の低下がなく、かつ接触物を汚染することのない改良された熱転写記録材料を提供することにある。
本発明の第二の目的は、転写画像の濃度が高い改良された熱転写記録材料を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明の目的は、色素供与材料と、媒染剤を含有する受像層を支持体上に有する受像材料とからなる熱転写記録材料において、該媒染剤が一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を少なくとも含有する高分子重合体であり、前記受像層が前記高分子重合体を単独で、又は前記高分子重合体とポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、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、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカプロラクトン樹脂及びポリアクリロニトリル樹脂からなる群から選ばれる、スチレン共重合体以外の樹脂の少なくとも一種とを混合して含有することを特徴とする熱転写記録材料によって達成された。
一般式（Ｉ）
【０００５】
【化２】



【０００６】
式中、R^1 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表わし、R^2 、R^3 は互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基又はシクロアルキル基を表わす。Ｘは－ＣＯＯ

$(CH_2)_n$－（ここにｎは０～３の整数を表す。以下同じ。）又は－ＣＯＮＨ$(CH_2)_n$－を表わし、Ｌは置換されていてよいプロピレン基を表わす。

【０００７】

本発明の一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を含有する高分子重合体はそのモノマー単位を少なくとも１０質量パーセント有する。

一般式（Ｉ）において、R^1 は水素原子又は炭素数１～４の置換されていてよいアルキル基を表わし、好ましくは、水素原子又はメチル基である。

R^2 、R^3 は互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基又はシクロアルキル基を表わし、これらの基は置換されていてよい。好ましくは炭素数１～６の置換又は無置換アルキル基（例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、ベンジル基、フェニルエチル基等）もしくは炭素数３～６の置換又は無置換シクロアルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、４－メチルシクロヘキシル基等）であり、更に好ましくは炭素数１～４の無置換アルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基）である。

【０００８】

Ｘは、$-COO(CH_2)_n-$（ここにｎは０～３の整数を表わす。以下同じ。）又は$-CONH(CH_2)_n-$を表す。但し、Ｘの結合位置については、左方が重合体主鎖の炭素原子と、右方がＬと結合するものとする。Ｌは置換されていてよいプロピレン基を表わし、例えば$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(C_2H_5)CH_2CH_2-$、$-C(CH_3)_2CH_2CH_2-$であり、好ましくは無置換プロピレン（$-CH_2CH_2CH_2-$）である。但し、上記、置換プロピレン基の結合位置については左方がＸと、右方がＮ原子と結合するものとする。

ＸとＬが結合してなる２価の基は、特に好ましくは$-COO(CH_2)_nCH_2CH_2CH_2-$又は$-CONH(CH_2)_nCH_2CH_2CH_2-$であり、最も好ましくは$-COOCH_2CH_2CH_2-$又は$-CONHCH_2CH_2CH_2-$である。

【０００９】

一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテン等のオレフィン類、酢酸ビニル、酢酸アリル等の脂肪酸のエチレン性不飽和エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ｎ－プロピルメタクリルアミド等のメタクリルアミド類、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド等のアクリルアミド類、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、４－ビニルピリジン、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルピロリドン等のモノエチレン性不飽和化合物、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、１，３－プロピレングリコールジアクリレート、トリビニルシクロヘキサン、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等の多エチレン性不飽和化合物等を挙げることができる。

一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位の共重合重量百分率は１０以上１００以下であり、好ましくは３０以上１００以下、更に好ましくは５０以上１００以下である。

【００１０】

一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位と共重合し得る共重合モノマー単位は、１種でもよく、又２種以上であってもよく、上記モノマー群から好ましく選ぶことができる。

【００１１】

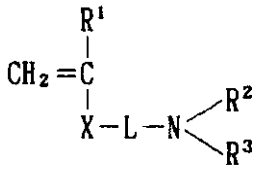
一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を有する本発明の高分子重合体は一般式（II）で表わされるモノマーＭを単独で重合させるか、又は、共重合モノマーとを共重合させるこ

とによって得ることができる。この際、一般式（II）で表わされるモノマーMは２種以上でもよく、共重合モノマーも又、２種以上であってもよい。

一般式（II）

【００１２】

【化３】



【００１３】

ここに、R^1 、R^2 、R^3 、X、Lは既に示したとおりである。

一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を有する本発明の重合体の製造は種々の重合方法、例えば溶液重合、乳化重合、逆相乳化重合、沈澱重合、懸濁重合、塊状重合等によってなされる。また、重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光又は放射線を照射する方法、熱重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二著「高分子合成反応」改訂版（日刊工業新聞社、１９７１）に記載されている。

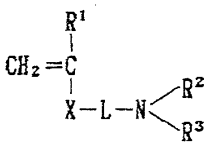
一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を有する本発明の高分子重合体の分子量は３×１０^{3} ～１×１０^{7} が好ましく、更に好ましくは１×１０^{4} ～１×１０^{6} である。

一般式（II）で表わされるモノマーMの例を以下に示す。

【００１４】

【表１】

表1



モノマーNo.	R^1	X	L	R^2	R^3
M－1	H	-CONH-	$-CH_2CH_2CH_2-$	CH_3	CH_3
M－2	CH_3	-COO-	〃	〃	〃
M－3	H	-CONH-	〃	C_2H_5	C_2H_5
M－4	CH_3	-CONH-	〃	C_2H_5	C_2H_5
M－5	CH_3	$-COOCH_2-$	〃	C_4H_9-n	C_4H_9-n
M－6	CH_3	-COO-	〃	〃	〃
M－7	CH_3	-CONH-	〃	〃	〃
M－9	H	$-CONHCH_2-$	〃	CH_3	CH_3
M－10	H	$-COOCH_2-$	〃	〃	〃
M－11	CH_3	$-COO(CH_2)_3-$	〃	〃	〃
M－12	CH_3	$-COOCH_2-$	〃	$CH_2\phi$	$CH_2\phi$

【００１５】
一般式（Ｉ）で表わされるモノマー単位を有する本発明の高分子重合体の例を以下に示す。

【００１６】
【表２】

表2

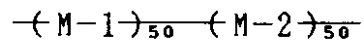
$-(M)_x-(A_1)_{y1}-(A_2)_{y2}$

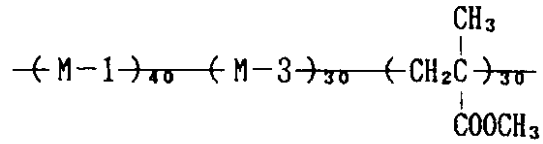
ポリマーNo.	M	x (wt%)	A_1	y_1 (wt%)	A_2	y_2 (wt%)
P－1	M－1	100	—		—	
P－2	〃	70	メチルメタクリレート	30	—	
P－3	〃	50	〃	50	—	
P－4	〃	70	t-ブチルメタクリレート	30	—	
P－5	〃		ベンジルメタクリレート	30	—	
P－6	〃		i-プロピルメタクリレート	30	—	
P－10	〃	70	t-ブチルメタクリレート	25	ヒドロキシエチルメタクリレート	5
P－11	M－2	100	—		—	
P－12	〃	80	メチルメタクリレート	20	—	
P－13	〃	70	酢酸ビニル	30	—	

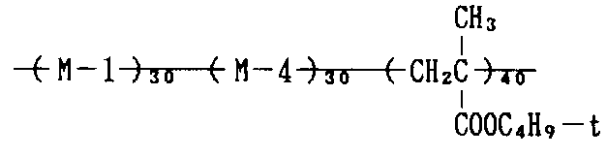
【００１７】
【表３】
表2のつづき

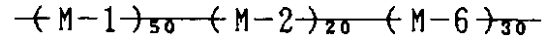
P－14	M－4	50	ジビニルベンゼン	30	メチルメタクリレート	20
P－15	〃	75	t-ブチルアクリレート	25	—	
P－16	M－5	60	n-ヘキシルメタクリレート	40	—	
P－17	〃	90	テトラヒドロフルフリルメタクリレート	10	—	
P－19	M－6	50	ビニルイミダゾール	50	—	
P－20	〃	60	ジエチルアミノエチルメタクリレート	20	メチルメタクリレート	20
P－21	〃	65	メチルメタクリレート	35	—	

【００１８】
【化４】

P－２９　

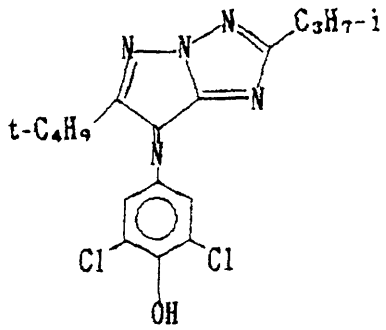
P－３０　

P－３１　

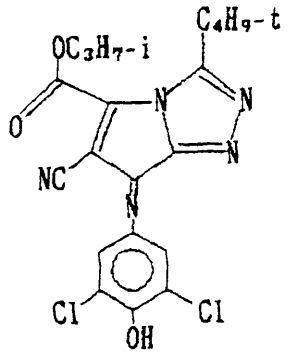
P－３２　

【００１９】
本発明の高分子重合体の合成例を以下に示す。
合成例１　ポリマー例Ｐ－４の合成
１リットル三ツ口フラスコにモノマーＭ－１　１１２ｇ、ｔ－ブチルメタクリレート　４８ｇおよびメチルエチルケトン　３００mlを入れ、７５℃に加熱した。系内を窒素で置換したのち、アゾビスイソブチロニトリル　１．７３ｇを加えた。７５℃にて２時間攪拌を続けたのち、アゾビスイソブチロニトリル　０．８６ｇを追加し、更に２時間攪拌した。室温に冷却後、ｎ－ヘキサン／酢酸エチル（１０／１）３リットルに攪拌しながら滴下して再沈澱させた。上澄み液を捨て、乾燥後、メチルエチルケトン　３００mlに溶解し、ポリマー例Ｐ－４のメチルエチルケトン溶液（濃度３９．０ｗｔ％）３９５ｇを得た。
【００２０】
本発明の高分子重合体は、熱転写受像材料の受像層に含有して用いられる。本発明の高分子重合体は、媒染剤として単独で用いることができ、或いは後述の受像層ポリマーと混合させて用いることができる。これら本発明高分子重合体は、単独或いは他の受像層のポリマーと共に、例えばメチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解させたのち、支持体上に塗布し乾燥させて、本発明の熱転写受像材料を得ることができる。本発明高分子重合体の塗布量は０．２～１５ｇ／m^2が好ましく、更に好ましくは０．５～８ｇ／m^2である。本発明高分子重合体を他の受像層ポリマーと混合して使用する際の混合比（本発明高分子重合体／他の受像層ポリマー重量比）は１０／９０～１００／０が好ましく、更に好ましくは５０／５０～１００／０である。本発明の高分子重合体は、２種以上を混合して使用することもできる。
【００２１】
本発明に用いられる熱移行性色素の少なくとも一つは、受像層に移行したのち本発明の媒染剤に水素イオンを供与して陰イオンとなり得る解離性色素である。該解離性色素のｐＫａは１０以下が好ましく、更に好ましくは８以下である。これら好ましく用いることのできる解離性色素に、例えば、特開昭６１－６５５９２号、特開平１－１８８３９１号、同３－８３６８５号、同３－８３６８７号、同３－８３６８８号、同３－８３６８９号、同３－９０３８７号、同３－９２３８５号、同３－９２３８６号、同３－１１４８９０号、特開昭６４－４８８６２号、同６４－４８８６３号、特開平３－７９３８号、同３－１０３４７７号、同３－１５０１９４号、同３－２７５７６５号、同４－１２８９１号、同４－１３７７４号、同４－７８５８３号、同４－９１９８７号、同４－３６８８８５号、同５－７０７０５号等に記載の解離性色素を挙げることができる他、以下の解離性色素も好ましく用いることができる。
【００２２】
【化５】

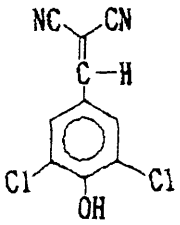
D－2



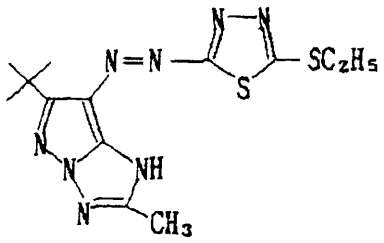
D－6



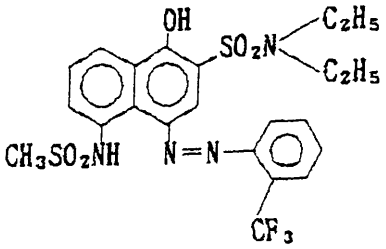
D－16



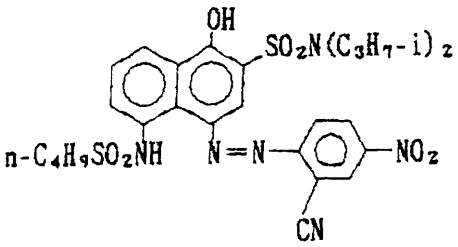
D－22



D－23



D－24



【００２３】

次に本発明に用いられる熱転写色素供与材料について述べる。

熱転写色素供与材料はシート状または連続したロール状もしくはリボン状で使用できる。イエロー色素、マゼンタ色素、及びシアン色素は、通常各々独立な領域を形成するように支持体上に配置される。例えば、イエロー色素領域、マゼンタ色素領域、シアン色素領域を面順次もしくは線順次に一つの支持体上に配置する。また、上記のイエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素を各々別々の支持体上に設けた３種の熱転写色素供与材料を用意し、これらから順次一つの熱転写受像材料に色素の熱転写を行うこともできる。

本発明に用いる色素はバインダー樹脂と共に適当な溶剤に溶解または分散させて支持体上に塗布するか、あるいはグラビア法などの印刷法により支持体上に印刷することができる。これらの色素を含有する色素供与層の厚みは乾燥膜厚で通常約０．２～５μｍ、特に０

．４～２μｍの範囲に設定するのが好ましい。
色素塗布量は０．０３～１ｇ／m^2、より好ましくは０．１～０．６ｇ／m^2である。
上記の色素と共に用いるバインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高く、しかも加熱された場合に色素の移行を妨げないものが選択される。例えば、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、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン－２－アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン－インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。
本発明においてこのようなバインダー樹脂は、例えば色素１００質量部当たり約２０～６００質量部の割合で使用するのが好ましい。
本発明において、上記の色素およびバインダー樹脂を溶解または分散するためのインキ溶剤としては、従来公知のインキ溶剤がいずれも使用できる。

【００２４】
熱転写色素供与材料の支持体としては従来公知のものがいずれも使用できる。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙、セルロースエステル、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルフォン、セロファン等が挙げられる。
熱転写色素供与材料の支持体の厚みは、一般に２～３０μｍである。必要に応じて下塗り層を付与してもよい。
また、サーマルヘッドが色素供与材料に粘着するのを防止するためにスリッピング層を設けてもよい。このスリッピング層はポリマーバインダーを含有したあるいは含有しない潤滑物質、例えば界面活性剤、固体あるいは液体潤滑剤またはこれらの混合物から構成される。
色素供与材料には背面より印字するときにサーマルヘッドの熱によるスティッキングを防止し、滑りをよくする意味で、支持体の色素供与層を設けない側にスティッキング防止処理を施すのがよい。
例えば、▲１▼ポリビニルブチラール樹脂とイソシアネートとの反応生成物、▲２▼リン酸エステルのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、および▲３▼充填剤を主体とする耐熱スリップ層を設けるのがよい。ポリビニルブチラール樹脂としては分子量が６万～２０万程度で、ガラス転移点が８０～１１０℃であるもの、またイソシアネートとの反応サイトが多い観点からビニルブチラール部分の質量％が１５～４０％のものがよい。リン酸エステルのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては東邦化学製のガファックＲＤ７２０などが用いられ、ポリビニルブチラール樹脂に対して１～５０質量％、好ましくは１０～４０質量％程度用いるとよい。
耐熱スリップ層は下層に耐熱性を伴うことが望ましく、加熱により硬化しうる合成樹脂とその硬化剤の組合せ、例えばポリビニルブチラールと多価イソシアネート、アクリルポリオールと多価イソシアネート、酢酸セルロースとチタンキレート剤、もしくはポリエステルと有機チタン化合物などの組合せを塗布により設けるとよい。

【００２５】
色素供与材料には色素の支持体方向への拡散を防止するための親水性バリヤー層を設けることもある。親水性の色素バリヤー層は、意図する目的に有用な親水性物質を含んでいる

。一般に優れた結果がゼラチン、ポリ（アクリルアミド）、ポリ（イソプロピルアクリルアミド）、メタクリル酸ブチルグラフトゼラチン、メタクリル酸エチルグラフトゼラチン、モノ酢酸セルロース、メチルセルロース、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（エチレンイミン）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（ビニルアルコール）とポリ（酢酸ビニル）との混合物、ポリ（ビニルアルコール）とポリ（アクリル酸）との混合物またはモノ酢酸セルロースとポリ（アクリル酸）との混合物を用いることによって得られる。特に好ましいものは、ポリ（アクリル酸）、モノ酢酸セルロースまたはポリ（ビニルアルコール）である。色素供与材料には下塗り層を設けてもよい。本発明では所望の作用をすればどのような下塗り層でもよいが、好ましい具体例としては、（アクリロニトリル－塩化ビニリデン－アクリル酸）共重合体（質量比１４：８０：６）、（アクリル酸ブチル－メタクリル酸－２－アミノエチル－メタクリル酸－２－ヒドロキシエチル）共重合体（質量比３０：２０：５０）、線状／飽和ポリエステル例えばボスティック７６５０（エムハート社、ボスティック・ケミカル・グループ）または塩素化高密度ポリ（エチレン－トリクロロエチレン）樹脂が挙げられる。下塗り層の塗布量には特別な制限はないが、通常０．１～２．０ｇ／m^2の量で用いられる。

【００２６】

熱転写色素供与材料と組合わせて用いられる熱転写受像材料は、支持体上に、供与材料から移行してくる色素を受容する受像層を設けたものである。この受像層に、本発明の高分子重合体を単独で又は以下に示すポリマーと混合して用いることができる。熱転写色素供与材料から移行してきた色素は、受像層において、水素イオンを本発明の高分子重合体媒染剤）に供与して陰イオンとなり、一方本発明高分子重合体は水素イオンを得てアンモニウム陽イオンとなって、移行した色素は強固に受像層に染着される。本発明の高分子重合体と混合して用いることのできるポリマーには次のものが挙げられる。

（イ）エステル結合を有するもの

テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸などのジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン基、カルボキシル基などが置換していてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールＡなど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などのポリアクリル酸エステル樹脂また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：ビニルトルエンアクリレート樹脂など。具体的には特開昭５９－１０１３９５号、同６３－７９７１号、同６３－７９７２号、同６３－７９７３号、同６０－２９４８６２号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、花王製のＡＴＲ－２００９、ＡＴＲ－２０１０などが使用できる。

（ロ）ウレタン結合を有するもの

ポリウレタン樹脂など。

（ハ）アミド結合を有するもの

ポリアミド樹脂など。

（ニ）尿素結合を有するもの

尿素樹脂など。

（ホ）スルホン結合を有するもの

ポリスルホン樹脂など。

（ヘ）その他極性の高い結合を有するもの

ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂など。

上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体なども使用できる。

【００２７】

熱転写受像材料中、特に受像層中には、高沸点有機溶剤または熱溶剤を含有させることができる。

高沸点有機溶剤および熱溶剤の具体例としては特開昭６２－１７４７５４号、同６２－２４５２５３号、同６１－２０９４４４号、同６１－２００５３８号、同６２－８１４５号、同６２－９３４８号、同６２－３０２４７号、同６２－１３６６４６号に記載の化合物を挙げることができる。

本発明の熱転写受像材料の受像層は、熱移行性色素を受容しうる物質を水溶性バインダーに分散して担持する構成としてもよい。この場合に用いられる水溶性バインダーとしては公知の種々の水溶性ポリマーを使用しうるが、硬膜剤により架橋反応しうる基を有する水溶性のポリマーが好ましい。

受像層は２層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層にはガラス転移点の低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤を用いて色素に対する染着性を高めた構成にし、最外層にはガラス転移点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで表面のベタツキ、他の物質との接着、転写後の他の物質への再転写、熱転写色素供与材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にすることが望ましい。本発明高分子重合体の層と、前記ポリマーの層とを分離して使用してもよい。

受像層の厚さは全体で０．５～５０μｍ、特に３～３０μｍの範囲が好ましい。２層構成の場合最外層は０．１～２μｍ、特に０．２～１μｍの範囲にするのが好ましい。

【００２８】

本発明の熱転写受像材料は、支持体と受像層の間の中間層を有してもよい。

中間層は構成する材質により、クッション層、多孔層、色素の拡散防止層のいずれか又はこれらの２つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。色素の拡散防止層は、特に熱移行性色素が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の受像層のバインダーとして挙げた水溶性バインダー、特にゼラチンが好ましい。

多孔層は、熱転写時に印加した熱が受像層から支持体へ拡散するのを防止し、印加された熱を有効に利用する役目を果たす層である。

本発明の熱転写受像材料を構成する受像層、クッション層、多孔層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

本発明の熱転写受像材料に用いる支持体は転写温度に耐えることができ、平滑性、白色性、滑り性、摩擦性、帯電防止性、転写後のへこみなどの点で要求を満足できるものならばどのようなものでも使用できる。例えば、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系などの合成紙）、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂また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、セルロース繊維紙、ポリオレフィンコート紙（特にポリエチレンで両面を被覆した紙）などの紙支持体、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、メタクリレート、ポリカーボネート等の各種のプラスチックフィルムまたはシートとこのプラスチックに白色反射性を与える処理をしたフィルムまたはシート、また上記の任意の組合せによる積層体も使用できる。

【００２９】

透過観察用の受像材料の支持体としては、熱転写処理に耐える程度の耐熱性と、転写画像が観察できる程度の透明性を有していれば、一般に知られている支持体を用いることができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、アセチルセルローズ、セルローズエステル、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンサルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂フィルムが用いられる。

透明性、屈曲性、耐熱性等を考慮した場合、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のフィルムが好ましい。なかでもポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートのフィルムが特に好ましい。
これらの樹脂フィルムは単独で用いてもよいし、積層フィルムの形で使用してもよい。
これらの支持体の厚みは、通常２５μｍ～３６０μｍ、好ましくは７５μｍ～２００μｍ程度である。
【００３０】
熱転写受像材料には蛍光増白剤を用いてもよい。その例としては、K.Vevnkataraman 編「The Chemistry of Synthetic Dyes 」第５巻第８章、特開昭６１－１４３７５２号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物、２，５－ジベンゾオキサゾールチオフェン系化合物などが挙げられる。
蛍光増白剤は褪色防止剤と組み合わせて用いることができる。
本発明において、熱転写色素供与材料と熱転写受像材料との離型性を向上させるために、色素供与材料および／または受像材料を構成する層中、特に好ましくは両方の材料が接触する面に当たる最外層に離型剤を含有させるのが好ましい。
離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固形あるいはワックス状物質：弗素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系、シリコーン系、弗素系のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できるが、特にシリコーンオイルが好ましい。
シリコーンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性等の変性シリコーンオイルを用いることができる。その例としては、信越シリコーン（株）発行の「変性シリコーンオイル」技術資料の６～１８Ｂ頁に記載の各種変性シリコーンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコーンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコーンオイル（例えば信越シリコーン（株）製：商品名Ｘ－２２－３７１０）が有効である。
【００３１】
本発明に用いる熱転写色素供与材料および熱転写受像材料を構成する層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。
有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭６１－１９９９９７号、同５８－２１５３９８号等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。
水溶性ポリマーの硬化には、米国特許第４，６７８，７３９号第４１欄、特開昭５９－１１６６５５号、同６２－２４５２６１号、同６１－１８９４２号等に記載の硬膜剤が使用に適している。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（Ｎ，Ｎ′－エチレン－ビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタンなど）、Ｎ－メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭６２－２３４１５７号などに記載の化合物）が挙げられる。
【００３２】
熱転写色素供与材料や熱転写受像材料には褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。
酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭６１－１５９６４４号記載の化合物も有効である。
紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第３，５３３，７９４号

など）、４－チアゾリドン系化合物（米国特許第３，３５２，６８１号など）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭５６－２７８４号など）、その他特開昭５４－４８５３５号、同６２－１３６６４１号、同６１－８８２５６号等に記載の化合物がある。また、特開昭６２－２６０１５２号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。
金属錯体としては、米国特許第４，２４１，１５５号、同４，２４５，０１８号第３～３６欄、同４，２５４，１９５号第３～８欄、特開昭６２－１７４７４１号、同６１－８８２５６号（２７）～（２９）頁、同６３－１９９２４８号、特開平１－７５５６８号、同１－７４２７９号等に記載されている化合物がある。
有用な褪色防止剤の例は特開昭６２－２１５２７２号（１２５）～（１３７）頁に記載されている。
受像材料に転写された色素の褪色を防止するための褪色防止剤は予め受像材料に含有させておいてもよいし、色素供与材料から転写させるなどの方法で外部から受像材料に供給するようにしてもよい。
上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

【００３３】
熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。
例えば、サポニン（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類）、グリシドール誘導体（例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤：アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、Ｎ－アシル－Ｎ－アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのカルボキシ基、スルホ基、フォスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤：アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸あるいはリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミンオキシド類などの両性界面活性剤：アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第４級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複数環第４級アンモニウム塩類、および脂肪族あるいは複数環を含むフォスフォニムあるいはスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭６２－１７３４６３号、同６２－１８３４５７号等に記載されている。
また、熱移行性色素を受容しうる物質、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭５９－１５７６３６号の３７～３８頁に記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

【００３４】
熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭５７－９０５３号第８～１７欄、特開昭６１－２０９４４号、同６２－１３５８２６号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。
熱転写色素供与材料や熱転写受像材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭６１－８８２５６号（２９）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート

樹脂ビーズ、ＡＳ樹脂ビーズなどの特開昭６３－２７４９４４号、同６３－２７４９５２号記載の化合物がある。

【００３５】

本発明においては、熱転写色素供与材料を熱転写受像材料と重ね合わせ、いずれかの面から、好ましくは熱転写色素供与材料の裏面から、例えばサーマルヘッド等の加熱手段により画像情報に応じた熱エネルギーを与えることにより、色素供与層の色素を熱転写受像材料に加熱エネルギーの大小に応じて転写することができ、優れた鮮明性、解像性の階調のあるカラー画像を得ることができる。

加熱手段はサーマルヘッドに限らず、レーザー光（例えば半導体レーザ）、赤外線フラッシュ、熱ペンなどの公知のものが使用できる。

レーザーを用いるシステムでは、色素供与材料は、レーザ光線を強く吸収する材料を含有する。色素供与材料にレーザ光線を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換してすぐに近くの色素にその熱を伝達し、色素を受像材料に転写するためその熱移行温度まで加熱する。この吸収性材料は色素の下部に層をなして存在し及び／又は色素と混合される。レーザビームは、元の画像の形状及び色を表わす電気信号で変調され、元の対象の色を再構成するため色素供与材料上に存在する必要ある域の色素のみが加熱されて熱移行する。本プロセスの更に詳しい説明は英国特許２，０８３，７２６Ａ号に記載されている。本発明において、熱転写色素供与材料は熱転写受像材料と組合せることにより、熱印字方式の各種プリンターを用いた印字、ファクシミリ、あるいは磁気記録方式、光記録方式等による画像のプリント作成、テレビジョン、ＣＲＴ画面からのプリント作成等に利用できる。

熱転写記録方法の詳細については、特開昭６０－３４８９５号の記載を参照できる。

本発明の好ましい実施態様では、色素供与材料はポリエチレンテレフタレート支持体をシアン色素、マゼンタ色素およびイエロー色素の逐次繰返し域で塗布したものからなり、前記工程を各色毎に逐次実施して三色の転写画像を形成する。勿論、この工程を単色で実施した際には、モノクロームの転写画像が得られる。色素供与材料から受像材料に色素を熱転写するのに、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザ、銅、金及びカドミウムのような金属蒸気レーザ、ルビーやＹＡＧのような固体レーザ、又は７５０～８７０nmの赤外域で放出するガリウムーヒ素のような半導体レーザなど数種のレーザが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザが有利である。

本発明の熱転写記録材料は、更に、カラーフィルターアレイ素子、熱転写記録型ＩＤカードにも使用することができる。

【００３６】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。

実施例１

〔熱転写色素供与材料の作成〕

片面に熱硬化アクリル樹脂からなる耐熱滑性層を設けた厚さ６μｍ、巾９５㎜のポリエステルフィルムを支持体とし、この支持体の耐熱滑性層を設けた側と反対側の面に、墨版用グラビアインクにて２０㎜の長の検知マークと下記組成の色素供与層形成用インク組成物を乾燥後の塗布量が１．２ｇ／m^2となるように長さ１７０㎜で面順次に塗布して色素供与材料１を作成した。

【００３７】

（熱転写色素供与層塗布用インク組成物）

解離性色素（特開平３－９０３８７色素例Ｄｙｅ（３０））　３ｇ

ポリビニルブチラール樹脂　３ｇ

（電気化学製デンカブチラール５０００Ａ）

シリコーンオイル（信越化学製ＫＦ－９６）　０．０５ｍｌ

トルエン　５０ｍｌ

メチルエチルケトン　５０ｍｌ
ポリイソシアネート　０．０５ｍｌ
（武田薬品製タケネートＤ１１０Ｎ）
〔熱転写受像材料の作成〕
表３に示した支持体上に下記組成の色素受像層塗布液組成物において、色素受容性の樹脂を表４に示すように種々かえて、ワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが８μｍとなるように塗布して本発明および比較用熱転写色素受像材料１～１３を作製した。サンプルサイズは１００ｍｍ×１４０ｍｍにカットした。
【００３８】
【表４】

表３

厚さ０．２μｍのゼラチン層
厚さ１５μｍの低密度ポリエチレン層 密度０．９２３の低密度 ポリエチレン　８９．６重量% TiO_2　１０重量% 群青　０．４重量% からなる層
上質紙（厚さ１７０μｍ）
厚さ１５μｍの高密度ポリエチレン層 （密度０．９６の高密度ポリエチレン層からなる層）
厚さ０．２μｍのゼラチン層 （ゼラチン、シリカ、アルミナからなる層）

【００３９】
（熱転写受像材料塗布用組成物）
樹脂〔表４〕　２５ｇ
硬化剤（大日本インキ化学製ポリイソシアネートＫＰ－９０）　４ｇ
離型剤（信越シリコーン製シリコーンオイルＫＦ－８５７）　０．０５ｇ
メチルエチルケトン　８５ｇ
トルエン　８５ｇ
【００４０】
【表５】

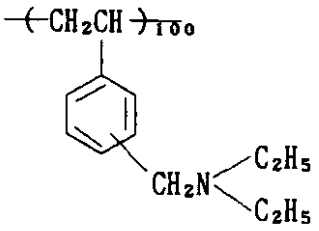
表4

受像材料No.	ポリマー No.（重量比）	備考
1	P－4	本発明
2	P－4／ポリビニルアセタール (50／50)	〃
3	P－3	〃
4	P－12	〃
5	P－12／ポリエステル（日本合成化学製TP－220） (80／20)	〃
6	P－15	〃
7	P－15／ポリ酢酸ビニル (60／40)	〃
9	P－1／ポリビニルアセタール (70／30)	〃
10	比較ポリマーP－51	比　較
11	〃　P－51／ポリビニルアセタール (50／50)	〃
12	〃　P－52	〃
13	〃　P－52／ポリビニルアセタール (50／50)	〃

【００４１】

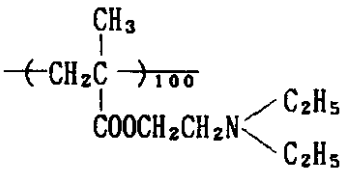
【化６】

Ｐ－５１



特開平１－１８８３９１　ポリマー固定剤例（２）

Ｐ－５２



特開平３－９０３８７　媒染剤具体例Ｐ－１

【００４２】
上記のようにして得られた色素供与材料１と色素受像材料１～１３を各々色素供与層と受像層が接するように重ね合わせて、熱転写色素供与材料の支持体側から、サーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力０．２５Ｗ／ドット、パルス幅０．１～５ｍｓｅｃ、ドット密度６ドット／ｍｍの条件で加熱を行い、受像材料の受容層に色素を像状に染着させた。このとき得られた記録済みの受像材料の最大濃度部分（D_{max}）を、反射型濃度計（Ｘ　Ｒｉｔｅ　Ｉｎｃ．製、ステータスＡフイルター内蔵）を用いて画像の反射濃度を測定した。
【００４３】
そして、記録済みの受像材料を６０℃のオーブンに２週間放置した後の画像のにじみの程度を観察した。判定基準は、画像が２００倍前後の光学顕微鏡で観て保存前とほとんど変化しないものを◎、少しにじむが目視では殆どボケていると感じないものを○、少しにじんでいると目視で感じるものを△、非常ににじんでぼけるものを×で表示した。
記録済みの受像材料の最高濃度部分を、使用前の受像シートの表面及び裏面と重ね、受像材料が完全に重なる様に３ｇ／cm^2 の重りをのせ、６０℃のオーブンに１週間放置した後で色移りの程度を観察した。判定基準は、画像の１０％以下の面に色移りが生じたものを○、画像の５０％以下の面に色移りが生じたものを△、全面に色移りが生じたものを×で表示した。
結果を下記表５に示した。
【００４４】
【表６】

表5

色素供与材料 No.	色素 No.	受像材料 No.	ポリマー No.	転写濃度	画像のにじみ	色移り 表面	色移り 裏面	備考
1	D－12	1	P－4	1.9	◎	○	○	本発明
〃	〃	2	〃	1.7	◎	○	○	〃
〃	〃	3	P－3	1.8	◎	○	○	〃
〃	〃	4	P－12	2.0	◎	○	○	〃
〃	〃	5	〃	1.8	◎	○	○	〃
〃	〃	6	P－15	1.9	◎	○	○	〃
〃	〃	7	〃	1.7	◎	○	○	〃
〃	〃	9	P－1	1.8	◎	△	○	〃
〃	〃	10	P－51	1.0	△	×	×	比較
〃	〃	11	〃	0.9	△	△	×	〃
〃	〃	12	P－52	1.0	△	×	×	〃
〃	〃	13	〃	0.8	×	△	△	〃

【００４５】
表５から明らかなように、本発明の高分子重合体を受像層に含有させた熱転写材料の転写濃度は高く、又、転写画像は強制経時条件下でも、ほとんど滲むことなく、かつ接触物を汚染することがほとんどないことが分かる。一方、比較用の高分子重合体を含有させた熱転写材料の転写濃度は低く、又、転写画像は強制経時条件下で滲んだり、接触物を汚染してしまうことが分かる。
【００４６】
実施例２
実施例１において、解離性色素Ｄ－１２に代え、解離性色素Ｄ－２、Ｄ－６、Ｄ－１６、Ｄ－２２又はＤ－２４を用いて熱転写色素供与材料２～７を同様に作成し本発明および比較用熱転写受像材料１～１３に同様に熱転写させ同様に評価した結果を表６に示す。
【００４７】
【表７】

表6

色素供与材料 No.	色素 No.	受像材料 No.	ポリマー No.	転写濃度	画像のにじみ	色移り 表面	色移り 裏面	備考
2	D－2	1	P－4	1.8	◎	○	○	本発明
〃	〃	2	〃	1.6	◎	○	○	〃
3	D－6	6	P－15	2.0	◎	○	○	〃
4	D－16	9	P－1	2.2	◎	○	○	〃
5	D－22	5	P－12	1.9	◎	○	○	〃
7	D－24	4	P－12	1.6	◎	○	○	〃
2	D－2	10	P－51	0.9	△	×	×	比較
〃	〃	11	〃	0.8	△	△	×	〃
3	D－6	12	P－52	1.0	△	×	×	〃
4	D－16	13	〃	1.3	×	×	×	〃
5	D－22	11	P－51	0.9	△	△	×	〃
6	D－23	10	〃	1.0	△	×	×	〃
7	D－24	12	P－52	0.8	△	×	×	〃

【００４８】
表６から明らかなように、本発明の高分子重合体を受像層に含有させた熱転写材料は、何れの解離性色素を用いた場合でも、実施例１と同様の効果が得られることが分かる。
【００４９】
実施例３
実施例１および２において熱転写受像材料の支持体を表３に示した上質紙に代え、厚み１５０μｍの透明ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて、同様にして、透過型熱転写受像材料を作成し、熱転写させ、同様にして転写濃度と画像の滲みを評価したところ、実施例１および２と同様の効果が得られた。
【００５０】
【発明の効果】
本発明の高分子重合体を受像層に含有させた熱転写受像材料と、水素イオンを放出して陰イオンとなり得る解離性色素を含有させた色素供与材料を用いることによって、高い転写濃度の転写画像が得られ、又その転写画像は経時で滲むことかなく、接触物を汚染することがない。

フロントページの続き

合議体
審判長　岡田　和加子
審判官　前田　佳与子
審判官　山口　由木

(56)参考文献　特開平５－３０５７７７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－５７８３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１２２９４０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２６０４７７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－２０１８８（ＪＰ，Ａ）
特開平３－８３６８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B41M5/38-40