(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2007-182004
(P2007-182004A)

(43)公開日　**平成19年7月19日(2007.7.19)**

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B41M 5/333	***(2006.01)***	B41M	5/18	108	2H026
B41M 5/337	***(2006.01)***	B41M	5/18	101A	
B41M 5/327	***(2006.01)***	B41M	5/18	105	
B41M 5/28	***(2006.01)***	B41M	5/18	F	
B41M 5/30	***(2006.01)***	G09F	3/02	F	

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 23 頁）　最終頁に続く

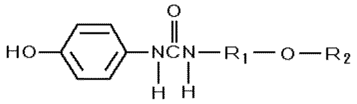
(21)出願番号　特願2006-2097 (P2006-2097)
(22)出願日　平成18年1月10日 (2006.1.10)

(71)出願人　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100105681
弁理士　武井　秀彦
(74)代理人　100119437
弁理士　吉村　康男
(72)発明者　川原　真哉
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　新保　斉
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

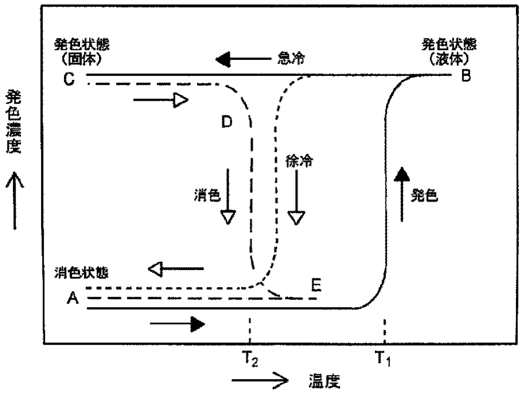
(54)【発明の名称】可逆性感熱記録媒体

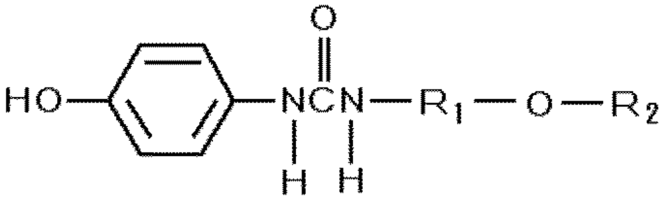
(57)【要約】
【課題】発色感度が良好で高速消色性に優れており、かつ画像部の保存安定性、特に耐熱保存性に優れた可逆性感熱記録媒体を提供すること。
【解決手段】支持体上に、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いにより、相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうる可逆性感熱組成物を含有する可逆性感熱記録層を有する可逆性感熱記録媒体において、該電子受容性化合物として下記一般式［1］で表わされるフェノール化合物を用いることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。



［1］

（式中、R_1 は炭素数２０～４０の脂肪族炭化水素基を、R_2 は炭素数１～６の脂肪族炭化水素基を表わす）
【選択図】図１

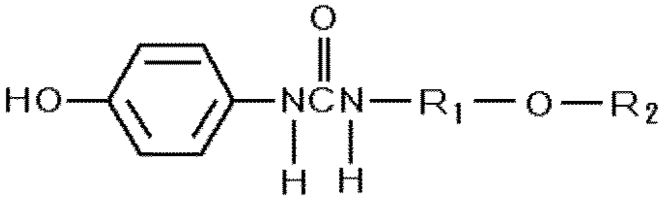


【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体上に、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いにより、相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうる可逆性感熱組成物を含有する可逆性感熱記録層を有する可逆性感熱記録媒体において、該電子受容性化合物として下記一般式［１］で表わされるフェノール化合物を用いることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。
【化１】

［１］

（式中、R_1 は炭素数２０～４０の脂肪族炭化水素基を、R_2 は炭素数１～６の脂肪族炭化水素基を表わす）
【請求項２】
前記電子受容性化合物が、R_1 が炭素数２５～４０の脂肪族炭化水素基であるフェノール化合物であることを特徴とする請求項１に記載の可逆性感熱記録媒体。
【請求項３】
前記電子受容性化合物が、R_1 が炭素数２７～３７の脂肪族炭化水素基で、R_2 が炭素数１～３の脂肪族炭化水素基であるフェノール化合物であることを特徴とする請求項２に記載の可逆性感熱記録媒体。
【請求項４】
前記電子供与性呈色性化合物として、２－アニリノ－３－メチル－６－ジ（ｎ－ブチル）アミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－３－エトキシプロピルアミノ）フルオランのうち少なくとも１種以上を用いることを特徴とする請求項１又は２に記載の可逆性感熱記録媒体。
【請求項５】
前記支持体と前記可逆性感熱記録層の間に断熱層を有することを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体。
【請求項６】
情報記憶部と可逆表示部を有し、該可逆表示部が少なくとも請求項１乃至５のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体を構成する可逆性感熱記録層からなるものであることを特徴とする情報記録部を有する部材。
【請求項７】
前記情報記憶部を有する部材が、カード、ディスク、ディスクカートリッジ又はテープカセットのいずれかであることを特徴とする請求項６に記載の情報記憶部を有する部材。
【請求項８】
請求項１乃至５のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体を構成する支持体において、可逆性感熱記録層を形成する面とは反対の面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録ラベル。
【請求項９】
請求項８に記載の可逆性感熱記録ラベルを用いて可逆表示部が設けられているものであることを特徴とする請求項６又は７に記載の情報記憶部を有する部材。
【請求項１０】
請求項１乃至５のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体、請求項８に記載の可逆性感熱記録ラベル、又は請求項６、７、９のいずれかに記載の情報記憶部を有する部材において、可逆性感熱記録層を加熱することにより画像の形成及び／又は消去を行なうことを特徴と

する画像処理方法。
【請求項１１】
サーマルヘッドを用いて画像を形成することを特徴とする請求項１０に記載の画像処理方法。
【請求項１２】
サーマルヘッド又はセラミックヒータを用いて画像を消去することを特徴とする請求項１０に記載の画像処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した可逆性感熱発色組成物を用い、熱エネルギーを制御することにより発色画像の形成と消去が可能な可逆性感熱記録媒体に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、電子供与性呈色性化合物（以下、発色剤またはロイコ染料ともいう）と電子受容性化合物（以下、顕色剤ともいう）との間の発色反応を利用した感熱記録媒体は広く知られており、ＯＡ化の進展と共にファクシミリ、ワードプロセッサー、科学計測機などの出力用紙として、また最近ではプリペイドカードやポイントカードなどの磁気感熱カードとしても広く使用されているが、環境問題、リサイクルの視点から、何度でも書き換え可能な可逆性感熱記録媒体の開発が望まれており、本発明者らは特許文献１（特許第２９８１５５８号公報）において顕色剤として長鎖脂肪族炭化水素基をもつ有機リン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物またはフェノール化合物を用い、これらと発色剤であるロイコ染料とを組み合わせることによって、発色と消色を加熱冷却条件により容易に行なわせることができ、その発色状態と消色状態を常温において安定に保持させることが可能であり、しかも発色と消色を繰り返すことが可能な可逆性感熱発色組成物およびこれを記録層に用いた可逆性感熱記録媒体を提案した。その後、長鎖脂肪族炭化水素基をもつフェノール化合物について特定の構造の使用（例えば、特許文献２：特許第３３８０２７７号公報、特許文献３：特許第３５５７０７６号公報、特許文献４：特開２０００－１４１８９３号公報）が提案されている。
【０００３】
しかし、このような材料を用いた記録媒体では、消色速度が遅く書き替えに時間がかかる、消色が不十分、あるいは発色画像の熱安定性が低いなどの問題を有していた。
そこで、さらに本発明者らは特許文献５（特許第３５５７０７７号公報）に記載のフェノール化合物を用いることで、発色と消色のコントラストが高く、高速消去が可能であり、画像部の発色安定性に優れる記録媒体を提案した。このフェノール性化合物を用いた記録媒体は、ホットスタンプやヒートローラー、セラミックヒーターなどの加熱部材による消去が可能であり実用性に優れるものであった。
【０００４】
しかしながら、特許文献５に記載のフェノール化合物は高融点のものが多く、発色および消色の際に高温に加熱する必要があり、高エネルギーの印加が必要であった。高エネルギーの印加をするために、記録時に長時間のパルスの印加が必要であるため書き込み速度が遅い、また、高温になるため記録媒体へのダメージが大きく打痕が発生しやすい、さらには記録装置の電源が大きくなってしまい書き変え装置が大きくなってしまうなどの問題があった。
一方、特許文献２に記載のフェノール化合物には比較的低融点のものも提案されているが、これらの化合物を用いた記録媒体は発色感度は良好なものの、画像の保存性が悪く、実用性の低いものであった。
【０００５】
【特許文献１】特許第２９８１５５８号公報

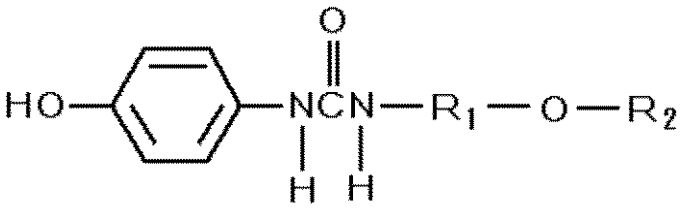
【特許文献２】特許第３３８０２７７号公報
【特許文献３】特許第３５５７０７６号公報
【特許文献４】特開２０００－１４１８９３号公報
【特許文献５】特許第３５５７０７７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の課題は、発色感度が良好で高速消色性に優れており、かつ画像部の保存安定性、特に耐熱保存性に優れた可逆性感熱記録媒体を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、このような発色剤と顕色剤の組成物の可逆的な発色消色現象では、長鎖脂肪族基をもつ顕色剤の発色剤を発色させる能力と分子間の凝集力のバランスが重要であり、さらに発色感度を高めるためには顕色剤の融点を低融点化することが必要であると考え、種々の構造の化合物を検討した。その結果、特定の構造をもつフェノール化合物を顕色剤として用いることにより、上記の課題が解決できることを見出した。
【０００８】
すなわち、上記課題は本発明の（１）～（１２）によって解決される。
（１）「支持体上に、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いにより、相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうる可逆性感熱組成物を含有する可逆性感熱記録層を有する可逆性感熱記録媒体において、該電子受容性化合物として下記一般式［１］で表わされるフェノール化合物を用いることを特徴とする可逆性感熱記録媒体；
【０００９】
【化１】



［１］

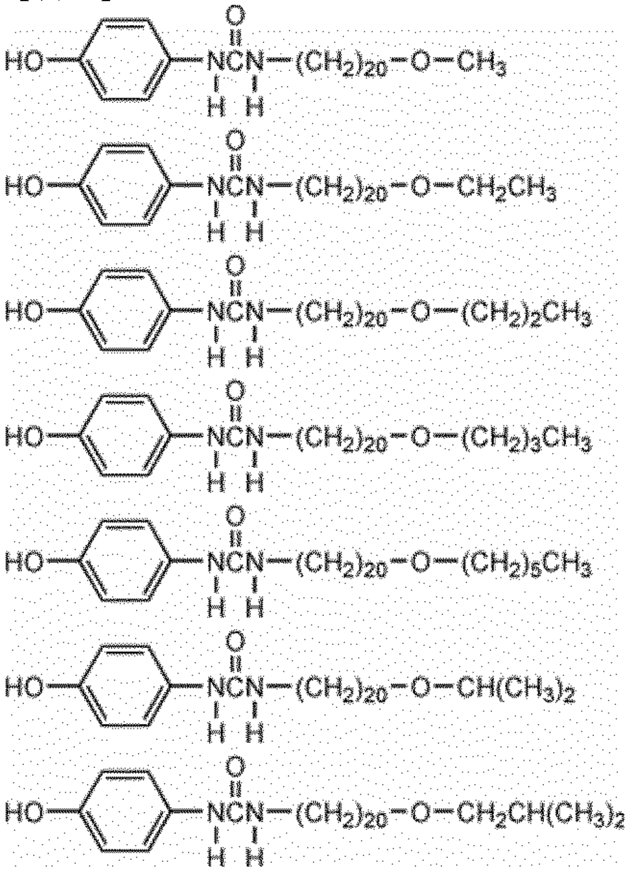
（式中、R_1は炭素数２０～４０の脂肪族炭化水素基を、R_2は炭素数１～６の脂肪族炭化水素基を表わす）」
（２）「前記電子受容性化合物が、R_1が炭素数２５～４０の脂肪族炭化水素基であるフェノール化合物であることを特徴とする前記第（１）項に記載の可逆性感熱記録媒体。」
（３）「前記電子受容性化合物が、R_1が炭素数２７～３７の脂肪族炭化水素基で、R_2が炭素数１～３の脂肪族炭化水素基であるフェノール化合物であることを特徴とする前記第（２）項に記載の可逆性感熱記録媒体。」
（４）「前記電子供与性呈色性化合物として、２－アニリノ－３－メチル－６－ジ（ｎ－ブチル）アミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－３－エトキシプロピルアミノ）フルオランのうち少なくとも１種以上を用いることを特徴とする前記第（１）項又は第（２）項に記載の可逆性感熱記録媒体。」
（５）「前記支持体と前記可逆性感熱記録層の間に断熱層を有することを特徴とする前記第（１）項乃至第（４）項のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体。」
（６）「情報記憶部と可逆表示部を有し、該可逆表示部が少なくとも前記第（１）項乃至第（５）項のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体を構成する可逆性感熱記録層からなるものであることを特徴とする情報記録部を有する部材。」
（７）「前記情報記憶部を有する部材が、カード、ディスク、ディスクカートリッジ又はテープカセットのいずれかであることを特徴とする前記第（６）項に記載の情報記憶部を

有する部材。」
（８）「前記第（１）項乃至第（５）項のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体を構成する支持体において、可逆性感熱記録層を形成する面とは反対の面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録ラベル。」
（９）「前記第（８）項に記載の可逆性感熱記録ラベルを用いて可逆表示部が設けられているものであることを特徴とする前記第（６）項又は第（７）項に記載の情報記憶部を有する部材。」
（１０）「前記第（１）項乃至第（５）項のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体、前記第（８）項に記載の可逆性感熱記録ラベル、又は前記第（６）項、（７）項、（９）項のいずれかに記載の情報記憶部を有する部材において、可逆性感熱記録層を加熱することにより画像の形成及び／又は消去を行なうことを特徴とする画像処理方法。」
（１１）「サーマルヘッドを用いて画像を形成することを特徴とする前記第（１０）項に記載の画像処理方法。」
（１２）「サーマルヘッド又はセラミックヒータを用いて画像を消去することを特徴とする前記第（１０）項に記載の画像処理方法。」
【発明の効果】
【００１０】
本発明の可逆性感熱記録媒体は発色感度、発色濃度が良好であって、かつ画像保存性に優れた実用性の高い書き換え型記録媒体を得ることができる。可逆性感熱記録媒体においては、発消色感度と耐熱保存性とは一般的に相容れず、一方が高くなると他方が低くなる傾向が強いが、本発明の可逆性感熱記録媒体は、これらを同時に満足するという極めて優れた効果を発揮する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
以下に、本発明について詳細に説明する。
本発明の、フェノール化合物を用いる可逆的感熱記録媒体は、加熱温度および／または加熱後の冷却速度により相対的に発色した状態と消色した状態を形成し得るものである。この基本的な発色・消色現象を説明する。
図１はこの記録媒体の発色濃度と温度との関係を示したものである。はじめ消色状態（Ａ）にある記録媒体を昇温していくと、溶融し始める温度T_1でロイコ染料と顕色剤が溶融混合し、発色が起こり溶融発色状態（Ｂ）となる。溶融発色状態（Ｂ）から急冷すると発色状態のまま室温に下げることができ、固定された発色状態（Ｃ）となる。この発色状態が得られるかどうかは、溶融状態からの降温の速度に依存しており、徐冷では降温の過程で消色が起き、初期と同じ消色状態（Ａ）あるいは急冷発色状態（Ｃ）より相対的に濃度の低い状態が形成される。一方、急冷発色状態（Ｃ）を再び昇温していくと発色温度より低い温度T_2で消色が起き（ＤからＥ）、ここから降温すると初期と同じ消色状態（Ａ）に戻る。実際の発色温度、消色温度は、用いる顕色剤と発色剤の組合せにより変化するので目的に合わせて選択できる。また溶融発色状態の濃度と急冷したときの発色濃度は、必ずしも一致するものではなく、異なる場合もある。
【００１２】
本発明の記録媒体では、溶融状態から急冷して得た発色状態（Ｃ）は顕色剤と発色剤が分子同士で接触反応し得る状態で混合された状態であり、これは固体状態を形成していることが多い。この状態は顕色剤と発色剤が凝集して発色を保持した状態であり、この凝集構造の形成により発色が安定化していると考えられる。一方、消色状態は両者が相分離した状態である。この状態は少なくとも一方の化合物の分子が集合してドメインを形成したり結晶化した状態であり、凝集あるいは結晶化することにより発色剤と顕色剤が分離して安定化した状態であると考えられる。本発明では多くの場合、両者が相分離し顕色剤が結晶化することによってより完全な消色が起きる。図１に示した溶融状態から徐冷による消色および発色状態からの昇温による消色は、いずれもこの温度で凝集構造が変化し、相分離や顕色剤の結晶化が起きている。

【０００１３】
発色状態の安定性は、顕色剤と発色剤の凝集構造が安定であるほど、より安定となると考えられる。そのために、本発明者らは顕色剤分子構造中に水素結合性の会合基の導入を試み、前記のように特許文献３あるいは特許文献５に記載の化合物を提案した。しかしながら、顕色剤分子の水素結合が強くなると顕色剤が高融点となり、発色開始温度が高くなってしまい記録媒体の発色感度特性が低下してしまう。
一方、発色感度を優先して顕色剤の融点を下げてしまうと、発色開始温度の低下に伴い消去時に地肌カブリが発生したり、発色画像の保存安定性が低下してしまう。
【００１４】
そこで本発明者らは、顕色剤の分子構造中に尿素基と長鎖アルキル基を導入し、さらに長鎖アルキル基の末端側に特定の鎖長を有するアルコキシ基を導入することで、顕色剤の高融点化を伴わずに発色の安定性が向上し、発色感度と画像部の保存安定性の両立が可能となり、かつ良好な高速消去性が得られることを見出した。
ここで、本発明において顕色剤として用いられるフェノール化合物は下記式[１]で示されるものである。
【００１５】
【化２】

[1]

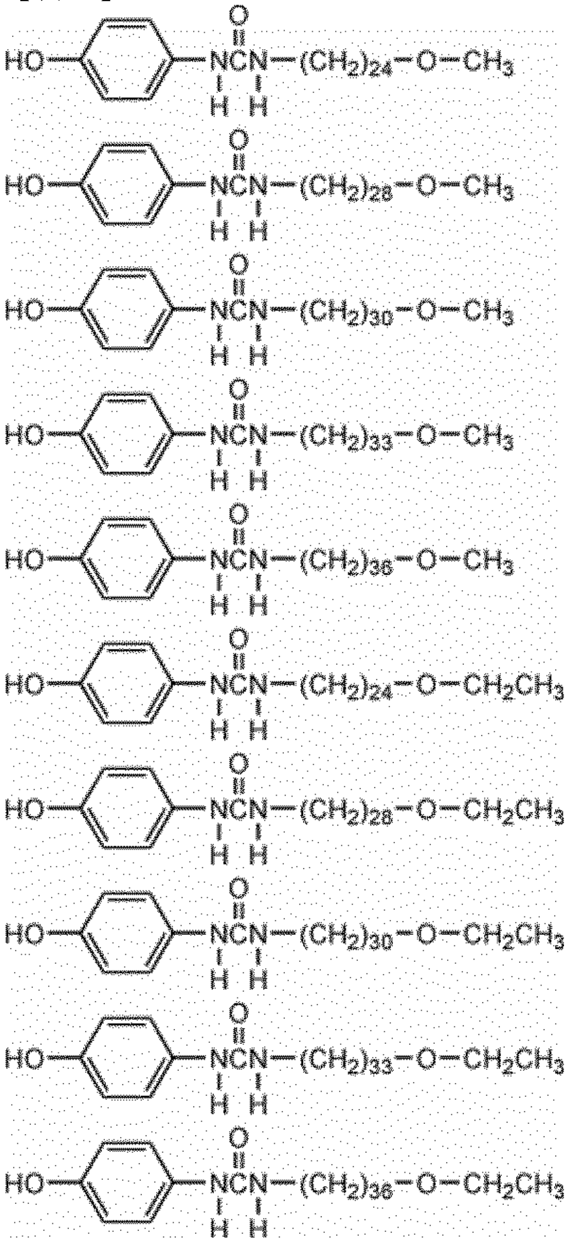
式中、R_1は炭素数２０～４０の脂肪族炭化水素基を表わし、好ましくは炭素数２５～４０の脂肪族炭化水素基を、さらに好ましくは炭素数２７～３７の脂肪族炭化水素基を表わす。また、R_2は炭素数１～６の脂肪族炭化水素基を表わし、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基を表わす。
ここでR_1の炭素数が多いほど発色画像の保存安定化および消去性は向上することから、R_2の炭素数も多くすれば良好な可逆性感熱記録媒体が得られると考えられたが、R_2の炭素数をR_1と同時に多くしていくと、理由は定かではないが、逆に消去性が低下するという予測外の結果が得られた。また、R_2の炭素数が多くなると顕色剤の融点が下がりすぎて消去時に地肌カブリが発生する場合があり、さらに原料が高価で入手が困難になったり、溶剤に対する溶解性の低下により合成が困難になり、実用性にも問題が生じてくる。そこで、上記の範囲の鎖長であることによって、発色濃度、消色濃度、画像の安定性といった記録媒体特性が良好であって、さらに比較的安価に入手可能、あるいは比較的容易に合成が可能となり、実用性の高いものとなる。
以下に本発明の化合物を例示する。
【００１６】

【表１】



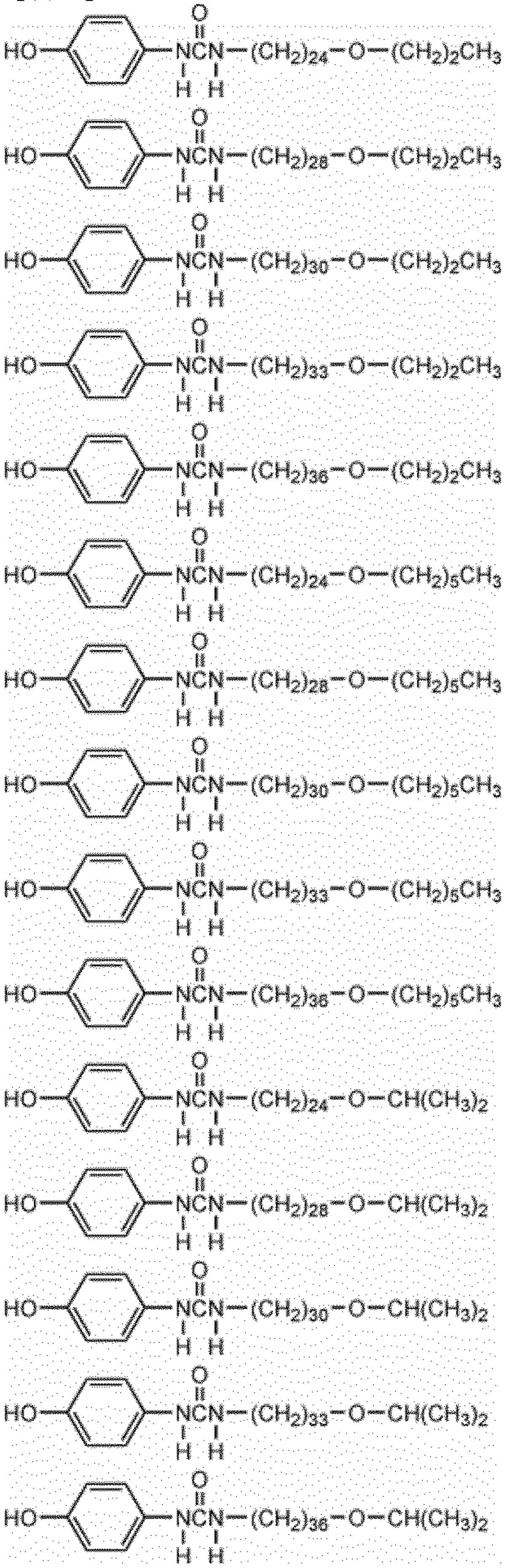
【００１７】

【表２】



【００１８】

【表３】



【００１９】

これらの顕色剤は、各種溶媒中、対応するアルコキシアルキルイソシアネート化合物と４－アミノフェノールとを反応させることにより合成することが可能である。

【００２０】

また、本発明において用いられるロイコ染料は、単独又は混合して用いることができ、例えば、フタリド化合物、アザフタリド化合物、フルオラン化合物など公知の染料前駆体である。

本発明において用いられるロイコ染料の具体例としては、以下のものが挙げられる。

２－アニリノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－ジ（ｎ－ブチル）アミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－ｎ－プロピル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－イソプロピル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－イソブチル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－ｎ－アミル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－ｓｅｃ－ブチル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－ｎ－アミル－Ｎ－エチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－ｉｓｏ－アミル－Ｎ－エチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－ｎ－プロピル－Ｎ－イソプロピルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－３－エトキシプロピル）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）フルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－メチル－ｐ－トルイジノ）フルオラン、２－（ｍ－トリクロロメチルアニリノ）－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（ｍ－トリフロロメチルアニリノ）－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（ｍ－トリクロロメチルアニリノ）－３－メチル－６－（Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、２－（２，４－ジメチルアニリノ）－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（３－トルイジノ）－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－３－メチル－６－（Ｎ－エチルアニリノ）フルオラン、２－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－３－メチル－６－（Ｎ－プロピル－ｐ－トルイジノ）フルオラン、２－アニリノ－６－（Ｎ－ｎ－ヘキシル－Ｎ－エチルアミノ）フルオラン、２－キシリジノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（ｏ－クロロアニリノ）－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（ｏ－クロロアニリノ）－６－ジブチルアミノフルオラン、２－（ｍ－トリフロロメチルアニリノ）－６－ジエチルアミノフルオラン、２，３－ジメチル－６－ジメチルアミノフルオラン、３－メチル－６－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）フルオラン、２－クロロ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－ブロモ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－クロロ－６－ジプロピルアミノフルオラン、３－クロロ－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、３－ブロモ－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、２－クロロ－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）フルオラン、２－クロロ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－クロロ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（ｏ－クロロアニリノ）－３－クロロ－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、２－（ｍ－トリフロロメチルアニリノ）－３－クロロ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（２，３－ジクロロアニリノ）－３－クロロ－６－ジエチルアミノフルオラン、１，２－ベンゾ－６－ジエチルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－（ｍ－トリフロロメチルアニリノ）フルオラン、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－７－アザフタリド、３－（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－７－アザフタリド、３－（１－エチル－

２－メチルインドール－３－イル）－３－（４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（４－Ｎ－ｎ－アミル－Ｎ－メチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－メチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－ヘキシルオキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３，３－ビス（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３，３－ビス（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－７－アザフタリド等が挙げられる。

中でも、特にロイコ染料として２－アニリノ－３－メチル－６－ジ（ｎ－ブチル）アミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－３－エトキシプロピル）フルオランのうち少なくとも１種以上を用いることで、高い発色濃度および画像部の保存安定性を維持したまま画像の消去特性を向上させることが可能であり、かつ発色色調が純黒色で鮮明な印字画像が得られる。

ここで、発色剤と顕色剤はマイクロカプセル中に内包して用いることもできる。

【００２１】

本発明の可逆性感熱記録層の形成に用いられるバインダー樹脂としては、たとえばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類などがある。これらのバインダー樹脂の役割は、組成物の各材料が記録消去の熱印加によって片寄ることなく均一に分散した状態を保つことにある。したがって、バインダー樹脂には耐熱性の高い樹脂を用いることが好ましい。たとえば、熱、紫外線、電子線などで、バインダー樹脂を架橋させてもよい。

【００２２】

本発明に用いられる架橋状態にある樹脂としては、具体的にはアクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリウレタンポリオール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、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など架橋剤と反応する基を持つ樹脂、または架橋剤と反応する基を持つモノマーとそれ以外のモノマーを共重合した樹脂などが挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【００２３】

更に、本発明において好ましくは、水酸基価７０（ＫＯＨｍｇ／ｇ）以上の樹脂が用いられ、水酸基価７０（ＫＯＨｍｇ／ｇ）以上の樹脂としては、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリウレタンポリオール樹脂などが用いられるが、特に発色の安定性が良好で、消色性が良好であることから、アクリルポリオール樹脂が好ましく用いられる。水酸基価としては７０（ＫＯＨｍｇ／ｇ）以上であり、特に好ましくは９０（ＫＯＨｍｇ／ｇ）以上である。水酸基価の大小は架橋密度に影響するため塗膜の耐化学薬品性、物性などを左右し、水酸基価が７０（ＫＯＨｍｇ／ｇ）以上で耐久性、塗膜表面硬度、ワレ抵抗性が向上する。水酸基価７０（ＫＯＨｍｇ／ｇ）以上の樹脂が用いられた可逆性感熱記録材料であるか否かは、残存水酸基の量やウレタン結合の量を分析すること等により確認することができる。

【００２４】

また、アクリルポリオール樹脂においては構成の違いによってその特性に違いがあり、水酸基モノマーとしてヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）、ヒドロキシプロピルアクリレート（ＨＰＡ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（ＨＰＭＡ）、２－ヒドロキシブチルモノアクリレート（２－ＨＢＡ）、１，４－ヒドロキシブチルモノアクリレート（１－ＨＢＡ）などが用いられるが、特に第１級水酸基をもつモノマーを使用した方が塗膜のワレ抵抗性や耐久性が良いことから、２－ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましく用いられる。

【００２５】
本発明に用いられる硬化剤としては、従来公知のイソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ化合物等が挙げられる。その中でもイソシアネート系硬化剤が好ましく用いられる。ここで用いられるイソシアネート系化合物は、公知のイソシアネート単量体のウレタン変性体、アロファネート変性体、イソシアヌレート変性体、ビュレット変性体、カルボジイミド変性体、ブロックドイソシアネートなどの変性体から選択される。また、変性体を形成するイソシアネート単量体としては、トリレンジイソシアネートＴＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ナフチレンジイソシアネートＮＤＩ）、パラフェニレンジイソシアネート（ＰＰＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、イソフォロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、リジンジイソシアネート（ＬＤＩ）、イソプロピリデンビス（４ －シクロヘキシルイソシアネート）（ＩＰＣ）、シクロヘキシルジイソシアネート（ＣＨＤＩ）、トリジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）等が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【００２６】
更に、架橋促進剤としてこの種の反応に用いられる触媒を用いてもよい。架橋促進剤としては、例えば１，４－ジアザービシクロ［２，２，２］オクタンなどの３級アミン類、有機すず化合物などの金属化合物などが挙げられる。また、硬化剤は添加した全量が架橋反応をしていても、していなくても良い。すなわち、未反応硬化剤が存在していても良い。この種の架橋反応は経時的に進行するため、未反応の硬化剤が存在していることは架橋反応が全く進行していないことを示すのではなく、未反応の硬化剤が検出されたとしても、架橋状態にある樹脂が存在しないということにはならない。また、本発明におけるポリマーが架橋状態にあるのか非架橋状態にあるのかを区別する方法として、塗膜を溶解性の高い溶媒中に浸すことによって区別することができる。すなわち、非架橋状態にあるポリマーは、溶媒中に該ポリマーが溶け出し溶質中には残らなくなるため、溶質のポリマー構造の有無を分析すればよい。

【００２７】
可逆性感熱記録層の乾燥・硬化方法は塗布・乾燥後、必要に応じて硬化処理を行なう。恒温槽等を用いて比較的高温で短時間でも良く、また、比較的低温で長時間かけて熱処理しても良い。架橋反応の具体的な条件としては反応性の面から３０℃～１３０℃程度の温度条件で１分～１５０時間程度加温することが好ましい。より好ましくは４０℃～１００℃の温度条件で２分～１２０時間程度加温することが好ましい。また、製造では生産性を重視するので、架橋が充分完了するまで時間をかけるのは困難である。したがって、乾燥過程とは別に架橋工程を設けてもよい。架橋工程の条件としては４０℃～１００℃の温度条件で２分～１２０時間程度加温することが好ましい。
可逆性感熱記録層の膜厚は１～２０μｍの範囲が好ましく、より好ましくは３～１５μｍである。
また、本発明の可逆性感熱記録層には、必要に応じて可逆性感熱記録層の塗布特性などを改善したりするために従来公知の添加剤を用いることができる。これらの添加剤には、たとえば界面活性剤、導電剤、充填剤、酸化防止剤、光安定化剤、発色安定化剤などがある。

【００２８】
発色剤と顕色剤の割合は、使用する化合物の組み合わせにより適切な範囲が変化するが、おおむねモル比で発色剤１に対し顕色剤が０．１～２０の範囲であり、好ましくは０．２～１０の範囲である。この範囲より顕色剤が少なくても多くても発色状態の濃度が低下し問題となる。また、消色促進剤の割合は顕色剤に対し０．１重量％～３００重量％が好ましく、より好ましくは３重量％～１００重量％が好ましい。また、発色剤と顕色剤はマイクロカプセル中に内包して用いることもできる。可逆性感熱記録層中の発色成分と樹脂の割合は、発色成分１に対して０．１～１０が好ましく、これより少ないと可逆性感熱記

録層の熱強度が不足し、これより多い場合には発色濃度が低下して問題となる。
【００２９】
記録層の形成には、前記の顕色剤、発色剤、種々の添加剤、硬化剤及び架橋状態にある樹脂ならびに塗液溶媒よりなる混合物を均一に混合分散させて調製した塗液を用いる。
塗液調製に用いられる溶媒の具体例としては水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、メチルイソカルビノールなどのアルコール類；アセトン、２－ブタノン、エチルアミルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、シクロヘキサノンなどのケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピランなどのエーテル類；２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；２－メトキシエチルアセテート、２－エトキシエチルアセテート、２－ブトキシエチルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、エチレンカーボネートなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、ｉｓｏ－オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、１，２－ジクロルエタン、ジクロロプロパン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－オクチル－２－ピロリドンなどのピロリドン類等を例示することができる。
【００３０】
塗液調製はペイントシェーカー、ボールミル、アトライター、三本ロールミル、ケディーミル、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル等公知の塗液分散装置を用いて行なうことができる。また、上記塗液分散装置を用いて各材料を溶媒中に分散しても良いし、各々単独で溶媒中に分散して混ぜ合わせても良い。更に加熱溶解して急冷または除冷によって析出させても良い。
【００３１】
記録層を設ける塗工方法については特に制限はなく、ブレード塗工、ワイヤーバー塗工、スプレー塗工、エアナイフ塗工、ビード塗工、カーテン塗工、グラビア塗工、キス塗工、リバースロール塗工、ディップ塗工、ダイ塗工等公知の方法を用いることができる。
【００３２】
また、本発明において、記録時に媒体に与えられた熱を有効利用して発色感度を向上させるために、支持体と可逆性感熱記録層の間に断熱層を設けることができる。断熱層は、有機または無機の微小中空体粒子を含有したバインダー樹脂を用いて塗布することにより形成できる。
断熱層には、前記の可逆性感熱記録層、中間層、保護層の樹脂と同様の樹脂を用いることができる。また、断熱層には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどの無機フィラーおよび／または各種有機フィラーを含有させることができる。その他、界面活性剤、分散剤などを含有させることもできる。
また、前記断熱層を設ける場合、接着層を介して設けることにより、クラック発生防止やバリの発生が改善される。
該接着層は、上記の各層と同様の塗工方式等で形成することができる。
【００３３】
本発明の可逆性感熱記録媒体の支持体としては紙、樹脂フィルム、ＰＥＴフィルム、合成紙、金属箔、ガラスまたはこれらの複合体などであり、記録層を保持できるものであればよい。また、必要に応じた厚みのものを単独あるいは貼り合わせる等して用いることができる。すなわち、数μｍ程度から数ｍｍ程度まで任意の厚みの支持体が用いられる。また、これらの支持体は可逆性感熱記録層と同一面および／または反対面に磁気記録層を有していても良い。また、本発明の可逆性感熱記録媒体は粘着層等を介して、他の媒体へ貼り付けても良い。あるいは、ＰＥＴフィルムなどの支持体の片面にバックコート層を設け

、該バックコート層の反対面に熱転写リボンに用いられる剥離層、剥離層上に本発明の感熱記録層、更に表面上に紙、樹脂フィルム、ＰＥＴフィルムなどに転写できる樹脂層を設け熱転写プリンターを用いて転写させても良い。本発明の可逆性感熱記録媒体は、シート状あるいはカード状に加工されていても良く、その形状は任意の形状に加工することができ、また、媒体表面への印刷加工を施すことができる。また、本発明の可逆性感熱記録媒体は、非可逆の感熱記録層を併用しても良く、このときそれぞれの記録層の発色色調は同じでも異なっても良い。

【００３４】

記録層の乾燥・硬化方法は塗布・乾燥後、必要に応じて硬化処理を行なう。高温槽等を用いて比較的高温で短時間でも良く、また、比較的低温で長時間かけて熱処理しても良い。架橋反応の具体的な条件としては反応性の面から３０℃～１３０℃程度の温度条件で１分～１５０時間程度加温することが好ましい。より好ましくは４０℃～１００℃の温度条件で２分～１２０時間程度加温することが好ましい。また、製造では生産性を重視するので、架橋が充分完了するまで時間をかけるのは困難である。したがって、乾燥過程とは別に架橋工程を設けてもよい。架橋工程の条件としては４０℃～１００℃の温度条件で２分～１２０時間程度加温することが好ましい。

可逆性感熱記録層の膜厚は１～２０μｍの範囲が好ましく、より好ましくは３～１５μｍである。

【００３５】

また、本発明によれば、可逆性感熱記録層上に架橋状態にある樹脂を含有する保護層を設けることができる。該保護層に用いられる樹脂としては、前述の記録層と同様の熱硬化樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂が用いられる。

【００３６】

可逆性感熱記録層と保護層の接着性向上、保護層の塗布による記録層の変質防止、保護層に含まれる添加剤が記録層へ移行する、あるいは、記録層に含まれる添加剤が保護層へ移行することを防止する目的で、両者の間に中間層を設けても良い。中間層の膜厚は０．１～２０μｍの範囲が好ましく、より好ましくは０．３～１０μｍである。中間層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、バインダー、塗工方法、乾燥・硬化方法等は上記記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【００３７】

保護層の形成において、上記記録層保護層の膜厚は０．１～２０μｍの範囲が好ましく、より好ましくは０．３～１０μｍである。保護層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、バインダー、塗工方法、乾燥・硬化方法等は上記記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【００３８】

可逆性感熱記録層、中間層、保護層には紫外線吸収性能または紫外線遮蔽性能を有しない他のフィラーを添加しても良く、フィラーとしては無機フィラーと有機フィラーに分けることができる。

無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸、アルミナ、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、シリカ、タルク、マイカ、等が挙げられる。有機フィラーとしては、シリコーン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、スチレン、ポリスチレン、ポリスチレン・イソプレン、スチレンビニルベンゼンなどのスチレン系樹脂、塩化ビニリデンアクリル、アクリルウレタン、エチレンアクリルなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。本発明ではフィラーを単独で用いることもできるが、２種類以上含まれていても良い。複数の場合、無機フィラーと有機フィラーの組み合わせ方について特に限定はされない。また、形状としては球状、粒状、板状、針状等が挙げられる。保護層中のフィラーの含有量は体積分率

で５～５０体積％である。

【００３９】

可逆性感熱記録層、中間層、保護層に滑剤を添加しても良く、滑剤の具体例としては、エステルワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス類：硬化ひまし油等の植物性ワックス類：牛脂硬化油等の動物性ワックス類：ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール類：マルガリン酸、ラウリン酸、ミスチレン酸、パルミチル酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、フロメン酸等の高級脂肪酸類：ソルビタンの脂肪酸エステルなどの高級脂肪酸エステル類：ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド等のアミド類などが挙げられる。層中の滑剤の含有量は体積分率で０．１～９５％、より好ましくは１～７５％である。

【００４０】

また、本発明において、記録時に媒体に与えられた熱を有効利用して発色感度を向上させるために、支持体と可逆性感熱記録層の間に断熱層を設けることができる。断熱層は、有機または無機の微小中空体粒子を含有したバインダー樹脂を用いて塗布することにより形成できる。

断熱層には、前記の可逆性感熱記録層、中間層、保護層の樹脂と同様の樹脂を用いることができる。また、断熱層には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどの無機フィラーおよび／または各種有機フィラーを含有させることができる。その他、界面活性剤、分散剤などを含有させることもできる。

また、前記断熱層を設ける場合、接着層を介して設けることにより、クラック発生防止やバリの発生が改善される。

該接着層は、上記の各層と同様の塗工方式等で形成することができる。

【００４１】

本発明の可逆性感熱記録ラベルは、上述した可逆性感熱記録媒体を構成する支持体の可逆性感熱記録層を形成する面と反対の面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたものである。

この可逆性感熱記録ラベルには、接着剤層又は粘着剤層を形成したもの（無剥離紙型）と、その接着剤層又は粘着剤層の下に剥離紙をつけるもの（剥離紙型）とがあり、接着剤層を構成する材料としては、ホットメルト型のものが通常用いられる。

接着剤層又は粘着剤層の材料は、一般的に用いられているものが使用可能である。

例えば、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、酢ビ系樹脂、酢酸ビニル－アクリル系共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アクリル酸エステル系共重合体、メタクリル酸エステル系共重合体、天然ゴム、シアノアクリレート系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００４２】

本発明の可逆性感熱記録媒体は、該可逆性感熱記録媒体を構成する少なくとも可逆性感熱層を可逆表示部として機能し、それと情報記憶機能のある部材（情報記憶部）と合わせて作製される情報表示記憶部材として用いることができる。

次に、該情報表示記憶部材について説明する。

この情報記憶部と可逆表示部を有する部材としては、次の３つのものに大別できる。

（１）情報記憶機能のある部材の一部を可逆性感熱記録媒体の支持体として用い、そこに可逆性感熱層を直接形成したもの。

（２）情報記憶機能のある部材に、別途形成された、支持体上に可逆性感熱層を有する可逆性感熱記録媒体の支持体面を接着したもの。

（３）情報記憶機能のある部材に、前記可逆性感熱記録ラベルが接着剤層又は粘着剤層を介して、接着されたもの。

これら（１）、（２）、（３）場合、情報記憶部と可逆表示部のそれぞれの機能が発揮できるよう設定されることが必要であり、そうでありさえすれば情報記憶部の設定位置は目的に応じて任意に選定でき、可逆性感熱記録媒体における支持体の可逆性感熱層を設けた面と反対側の面に設けることも、支持体と感熱層との間でも、あるいは感熱層上の一部に設けることもできる。

【００４３】

この情報記憶機能のある部材としては、特に限定されないが、一般的なカード、ディスク、ディスクカートリッジ又はテープカセットを用いることができる。

これらの例としては、ＩＣカードや光カード等の厚手カード、フレキシブルディスク、光磁気記録ディスク（ＭＤ）やＤＶＤ－ＲＡＭ等の記憶情報が書換可能なディスクを内蔵したディスクカートリッジ、ＣＤ－ＲＷ等のディスクカートリッジを用いないディスク、ＣＤ－Ｒ等の追記型ディスク、相変化形記憶材料を用いた光情報記録媒体（ＣＤ－ＲＷ）、ビデオテープカセット等を挙げることができる。

この可逆表示機能と情報記憶機能の双方を有する情報表示記憶部材は、例えばカードの場合で説明すると、情報記憶部に記憶された情報の一部を可逆性感熱記録層に表示することによって、カード所有者等は、特別な装置がなくてもカードを見るのみで情報を確認することができて、可逆性感熱記録媒体を適用しないカードに比べてその利便性が非常に向上することになる。

【００４４】

情報記憶部は、必要な情報を記憶できるものでありさえすれば特に限定されないが、例えば、磁気記録、接触型ＩＣ、非接触型ＩＣあるいは光メモリが有用である。

磁気記録層は、通常用いられる酸化鉄、バリウムフェライト等のような金属化合物及び塩ビ系、ウレタン系及びナイロン系のような樹脂等を用いて支持体に塗工形成するか、または樹脂を用いず前記の金属化合物を用いて蒸着、スパッタリング等の方法により形成される。また、表示に用いる可逆性感熱記録媒体における可逆性感熱記録層をバーコード、２次元コード等のようなやり方で記憶部として用いることもできる。

【００４５】

また、前記（３）の可逆性感熱記録ラベルを用いる例として、磁気ストライプ付塩化ビニル製カード等のように、支持体として可逆性感熱記録層の塗布が困難な厚手のもの場合には、その全面又は一部に接着剤層又は粘着剤層を設けることができる。

こうすることによって、磁気に記憶された情報の一部を表示することができる等、この媒体の利便性を向上できる。

この接着剤層又は粘着剤層を設けた可逆性感熱記録ラベルとしては、上記の磁気付塩ビカードだけでなく、ＩＣカードや光カード等の厚手カードにも適用できる。

【００４６】

また、この可逆性感熱記録ラベルは、フレキシブルディスク、ＭＤやＤＶＤ－ＲＡＭ等の記憶情報が書換可能なディスクを内蔵したディスクカートリッジ上の表示ラベルの代わりとして用いることができる。

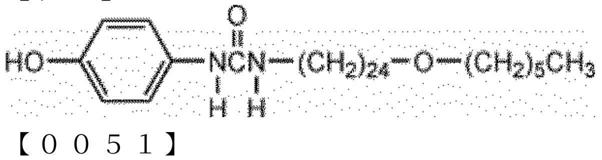
さらに、ＣＤ－ＲＷ等のディスクカートリッジを用いないディスクの場合には、直接ディスクに可逆性感熱記録ラベルを貼ることや、直接ディスク上に可逆性感熱記録層を設けることもできる。こうすることによって、それらの記憶内容の変更に応じて自動的に表示内容を変更する等の用途への応用が可能である。

【００４７】

本発明の可逆性感熱記録ラベルは、ＣＤ－Ｒなどの追記型ディスク上に可逆性感熱記録ラベルを貼って、ＣＤ－Ｒに追記した記憶情報の一部を書換え表示することも可能である。

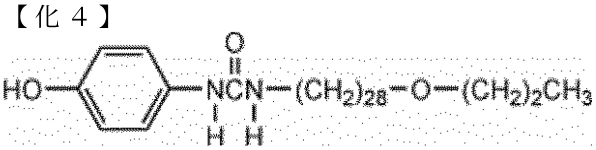
さらに、ビデオテープカセットの表示ラベルとして用いてもよい。

厚手カード、ディスクカートリッジ、ディスク上に熱可逆記録機能を設ける方法としては、上記の可逆性感熱記録ラベルを貼る方法以外に、それらの上に可逆性感熱記録層を直接塗布する方法や、予め別の支持体上に可逆性感熱記録層を形成しておき、厚手カード、

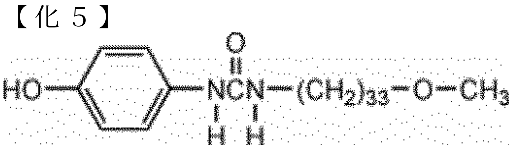
ディスクカートリッジ、ディスク上に該感熱記録層を転写する方法等がある。
転写する場合には、可逆性感熱記録層上にホットメルトタイプ等の接着層や粘着層を設けておいてもよい。
厚手カード、ディスク、ディスクカートリッジ、テープカセット等のように剛直なものの上に可逆性感熱記録ラベルを貼着したり、可逆性感熱記録層を設ける場合には、サーマルヘッドとの接触性を向上させ、画像を均一に形成するために弾力があり、クッションとなる層又はシートを剛直な基体とラベル又は可逆性感熱記録層の間に設けることが好ましい。
【００４８】
本発明は、さらに、上記可逆性感熱記録媒体、上記情報記憶部を有する部材又は上記ラベルを用い、加熱により画像の形成及び／又は消去を行なうことを特徴とする画像処理方法を提供する。
画像の形成は、サーマルヘッド、レーザ等、該媒体を画像上に部分的に加熱可能である画像記録手段が用いられる。画像の消去は、ホットスタンプ、セラミックヒータ、ヒートローラ、熱風等やサーマルヘッド、レーザ等の画像消去手段が用いられる。
この中では、セラミックヒータが好ましく用いられる。セラミックヒータを用いることにより、装置が小型化でき、かつ安定した消去状態が得られ、コントラストのよい画像が得られる。
セラミックヒータの設定温度は、８０℃以上が好ましく、９０℃以上がより好ましい。
また、画像消去手段としてサーマルヘッドを用いることにより、さらに装置全体の小型化が可能となり、また、消費電力を低減することが可能であり、バッテリー駆動のハンディタイプの装置も可能となる。形成用と消去用を兼ねて一つのサーマルヘッドとすれば、さらに小型化が可能となる。
一つのサーマルヘッドで形成と消去を行なう場合、一度前の画像を全部消去した後、あらためて新しい画像を形成してもよく、画像毎にエネルギーを変えて一度に前の画像を消去し、新しい画像を形成していくオーバーライト方式も可能である。
オーバーライト方式では、形成と消去を合わせた時間が少なくなり、記録のスピードアップにつながる。可逆性感熱記録層と情報記憶部を有するカードを用いる場合、上記の装置には、情報記憶部の記憶を読み取る手段と書き換える手段も含まれる。
【実施例】
【００４９】
以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」および「％」は、別段の断りない場合、いずれも重量を基準とするものである。
初めに、前記一般式［１］で表わされ、本発明で用いるフェノール化合物の合成例を具体的に説明する。
［合成例１］
無水トルエン３００ｍｌに２５－ヘキサノキシペンタコサン酸１２．１ｇを加え室温で攪拌した。そこにトリエチルアミン２．５ｇおよびジフェニルリン酸アジド６．９ｇを加え２時間還流攪拌した。次に室温に戻し、４－アミノフェノール２．７ｇを加え、２時間還流攪拌した。再度室温に戻し、析出した固体をろ別し、メチルエチルケトンで十分に洗浄し、メチルエチルケトンで再結晶することにより下記目的物を得た。
【００５０】
【化３】


【００５１】
このときの目的物の収率は８８％であり、目的物の融点は１３１℃であった。また赤外線吸収スペクトルでは１６５０～１４５０ｃｍ$^{-1}$付近に、尿素結合に特徴的な吸収、及び、１１００ｃｍ$^{-1}$付近にエーテル結合（－Ｏ－）に特徴的な吸収が見られた。

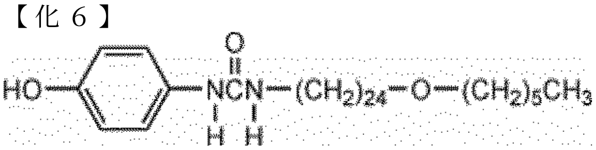
【００５２】
［合成例２］
無水トルエン３００ｍｌに２９－プロパノキシノナコサン酸１１．１ｇを加え室温で攪拌した。そこにトリエチルアミン２．３ｇおよびジフェニルリン酸アジド６．２ｇを加え２時間還流攪拌した。次に室温に戻し、４－アミノフェノール２．４ｇを加え、２時間還流攪拌した。再度室温に戻し、析出した固体をろ別し、メチルエチルケトンで十分に洗浄し、メチルエチルケトンで再結晶することにより下記目的物を得た。
【００５３】
【化４】



このときの目的物の収率は８５％であり、目的物の融点は１３３℃であった。また赤外線吸収スペクトルでは１６５０～１４５０ｃｍ$^{-1}$付近に、尿素結合に特徴的な吸収、及び、１１００ｃｍ$^{-1}$付近にエーテル結合（－Ｏ－）に特徴的な吸収が見られた。
【００５４】
［合成例３］
無水トルエン３００ｍｌに３４－メトキシテトラトリアコンタン酸１０．８ｇを加え室温で攪拌した。そこにトリエチルアミン２．０ｇおよびジフェニルリン酸アジド５．５ｇを加え２時間還流攪拌した。次に室温に戻し、４－アミノフェノール２．２ｇを加え、２時間還流攪拌した。再度室温に戻し、析出した固体をろ別し、メチルエチルケトンで十分に洗浄し、メチルエチルケトンで再結晶することにより目的物を得た。
【００５５】
【化５】



このときの目的物の収率は９０％であり、目的物の融点は１３３℃であった。また赤外線吸収スペクトルでは１６５０～１４５０ｃｍ$^{-1}$付近に、尿素結合に特徴的な吸収、及び、１１００ｃｍ$^{-1}$付近にエーテル結合（－Ｏ－）に特徴的な吸収が見られた。
他のフェノール化合物（以下の比較例で用いたフェノール化合物を含む）も、これらフェノール化合物の合成例の方法と同様な方法により合成することができる。
【００５６】
［実施例１］
＜可逆性感熱記録層の作製＞
　下記組成物をボールミルを用いて粒径１～４μｍまで粉砕分散した。
〔Ａ液〕
　下記の構造の顕色剤（融点１３１℃）　　　　５部
【００５７】
【化６】



　アクリルポリオール樹脂　　　　　　　　　１０部
　　（三菱レイヨン社製ＬＲ５０３　固形分濃度５０％溶液）
　メチルエチルケトン　　　　　　　　　　　７０部
得られた分散液に２－アニリノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン１.５部、日本ポリウレタン社製コロネートＨＬ（アダクト型ヘキサメチレンジイソシアネート７５％酢酸エチル溶液）２部を加え、良く攪拌し感熱記録層塗布液を調製した。上記組成の

記録層塗布液を、厚さ１８８μｍの白ＰＥＴにワイヤーバーを用いて塗布し、１００℃、２分で乾燥した後、６０℃で２４時間加熱して、膜厚約１０．０μｍの可逆性感熱記録層を設けた。

この記録層上に下記組成よりなる中間層液をワイヤーバーを用い塗布し、９０℃、１分で乾燥した後、６０℃、２時間加熱して、膜厚約２．０μｍの中間層を設けた。更に、下記組成よりなる保護層液をワイヤーバーを用いて塗工した後、照射エネルギー８０Ｗ／ｃｍの紫外線ランプ下を１２ｍ／分の搬送速度で通して硬化して膜厚３μｍの保護層を設け、本発明の可逆性感熱記録媒体を作製した。

【００５８】

中間層液

ポリエステルポリオール樹脂（武田薬品工業社製タケラックＵ－２１）の１０％メチルエチルケトン（ＭＥＫ）溶液	１００部
酸化亜鉛（住友大阪セメント社製）	１０部
コロネートＨＬ（日本ポリウレタン社製）	１５部

【００５９】

保護層液

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂（大日本インキ社製Ｃ７－１５７）	１０部
シリカ（水沢化学社製Ｐ－５２７）	１．５部
酢酸エチル	９０部

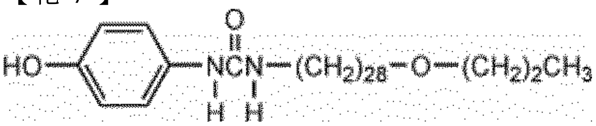
【００６０】

［実施例２］

実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１３３℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。

【００６１】

【化７】



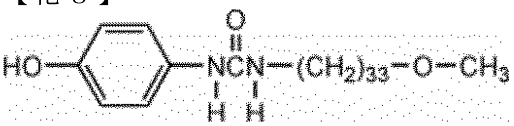
【００６２】

［実施例３］

実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１３３℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。

【００６３】

【化８】



【００６４】

［実施例４］

実施例３において２－アニリノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオランを２－アニリノ－３－メチル－６－ジブチルアミノフルオランに変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。

【００６５】

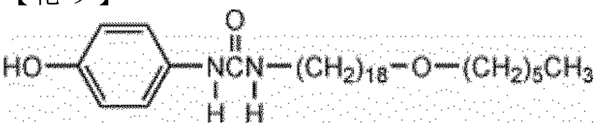
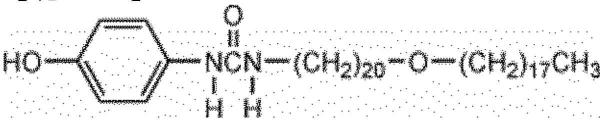
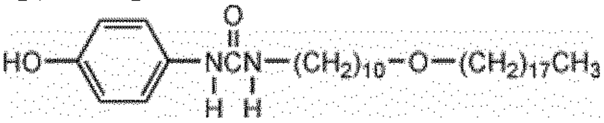
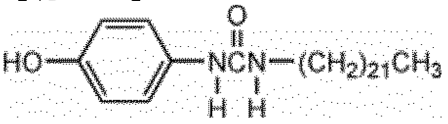
［実施例５］

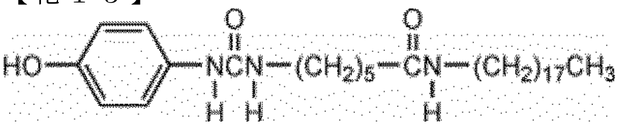
実施例３において２－アニリノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオランを２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－エトキシプロピル）フルオランに変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。

【００６６】

［実施例６］
実施例４と同様の支持体上に下記の断熱層液を用いてワイヤーバーにて塗布した後に、８０℃、２ｍｉｎの乾燥を行ない、膜厚約２０μｍの断熱層を形成した。更に、その上に実施例４の可逆性感熱記録層、中間層及び保護層を実施例４と同様にして塗布し、可逆性感熱記録媒体を作成した。
【００６７】
＜断熱層液の作製＞

スチレンーブタジエン系共重合体（日本エイアンドエル社製、ＰＡ－９１５９）	３０部
ポリビニルアルコール（クラレ社製、ポバールＰＶＡ１０３）	１２部
中空粒子（松本油脂社製、マイクロスフェアーＲ－３００）	２０部
水	４０部

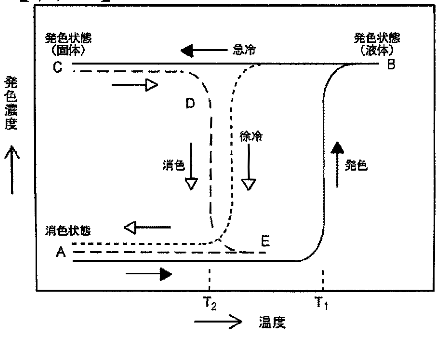
上記組成物を加え、断熱層液が均一状態に分散できるまで、約1時間程攪拌し、断熱層液を作成した。
【００６８】
［比較例１］
実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１３２℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。
【００６９】
【化９】

【００７０】
［比較例２］
実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１２２℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。
【００７１】
【化１０】

【００７２】
［比較例３］
実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１２４℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。
【００７３】
【化１１】

【００７４】
［比較例４］
実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１４５℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。
【００７５】
【化１２】


【００７６】
［比較例５］
実施例１において顕色剤を下記構造の化合物（融点１７１℃）に変更した以外は実施例１と同様にして可逆性感熱記録媒体を作成した。
【００７７】
【化１３】

【００７８】
以上のように作製した可逆性感熱記録媒体について、以下のように試験を実施した。
<試験１：発色感度特性>
作成した可逆性感熱記録媒体をビーコム社製感熱印字シミュレーターにてパルス幅２ｍｓｅｃ一定の条件で電圧変動によるエネルギーを可変させて０．２４ｍｊ／ｄｏｔ～０．６０ｍｊ／ｄｏｔの１６階調の画像を形成し、マクベス濃度計ＲＤ９１４を用いて測定をし、画像濃度１．０に達した印加エネルギー値を算出して発色感度とした。その結果を表４に示す。
<試験２：消去性試験>
作成した可逆性感熱記録媒体を試験１と同様に感熱印字シミュレーターにて飽和濃度に達したときの電圧で印字して画像を形成した後、画像形成部および地肌部を東洋精機社製熱傾斜試験器で１Ｋｇｆ／ｃｍ^2、０．５秒間加熱し、消去前後の画像濃度をマクベス濃度計ＲＤ９１４にて測定した。
なお、印字電圧および消去温度は可逆性感熱記録媒体の発色感度、消去特性に応じて適切な条件を選択した。その結果を表４に示す。
<試験３：画像保存性試験>
前記のようにして作成した印字画像を６５℃、２０％ＲＨ環境下に２４時間保存し、保存前後の画像濃度をマクベス濃度計ＲＤ９１４を用いて測定し、画像濃度保持率（画像保持率）を求めた。
画像濃度保持率（％）＝（保存後の画像濃度／保存前の画像濃度）×１００
【００７９】
【表４】

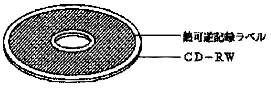
	発色感度 mJ/dot	画像濃度	地肌濃度	消去温度 ℃	消去濃度	画像保持率
実施例１	０．３３	１．６９	０．０７	１２０	０．０８	６０％
実施例２	０．３３	１．７２	０．０７	１２０	０．０８	７５％
実施例３	０．３３	１．７０	０．０８	１２０	０．０９	８９％
実施例４	０．３３	１．６０	０．０８	１２０	０．０８	８３％
実施例５	０．３３	１．６５	０．０７	１２０	０．０７	８７％
実施例６	０．３０	１．６２	０．０８	１２０	０．０８	８３％
比較例１	０．３３	１．６５	０．０８	１２０	０．０９	２５％
比較例２	０．３１	１．６３	０．０９	１１０	０．１４	７８％
比較例３	０．３１	１．６０	０．０８	１１０	０．１０	４０％
比較例４	０．３６	１．５３	０．１０	１３０	０．１４	６％
比較例５	０．４６	１．５１	０．１１	１６０	０．１８	１３％

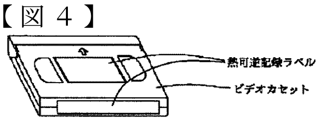
実施例１～６では、良好な発色感度、発色濃度および消去性を維持しながら、発色画像の安定性が改善されている。
【図面の簡単な説明】

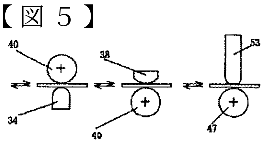
【００８０】
【図１】本発明の可逆性感熱発色組成物の発色・消色特性を示す図である。
【図２】可逆性感熱記録ラベルをＭＤのディスクカートリッジ上に貼った例を示す図である。
【図３】可逆性感熱記録ラベルをＣＤ－ＲＷ上に貼った例を示す図である。
【図４】ビデオテープカセットの表示ラベルとして用いた例を示す図である。
【図５】本発明の画像処理装置の例を示す図である。
【符号の説明】
【００８１】
３４　磁気ヘッド
３８　セラミックヒータ
４０　搬送ローラ
４７　搬送ローラ
５３　サーマルヘッド

【図１】


【図２】

【図３】


【図４】


【図５】


フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　　　　　　　　　ＦＩ　　　　　　　　　　テーマコード（参考）
Ｂ４１Ｍ　5/42　　(2006.01)
Ｇ０９Ｆ　3/02　　(2006.01)

(72)発明者　早川　邦雄
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

Ｆターム(参考) 2H026 AA07　AA09　AA28　BB15　BB25　FF01　FF15　FF17　FF24　FF25