

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4335017号
(P4335017)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.	F I
B 4 1 M 5/337 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 A
B 4 1 M 5/28 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 B
B 4 1 M 5/30 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 E
B 4 1 M 5/40 (2006.01)	B 4 2 D 15/10 5 O 1 D
B 4 2 D 15/10 (2006.01)	

請求項の数 20 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2004-2942 (P2004-2942)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成16年1月8日(2004.1.8)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2005-193564 (P2005-193564A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成17年7月21日(2005.7.21)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成18年5月17日(2006.5.17)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	新井 智
			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	久田見 篤
			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	櫻井 秀夫
			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】 熱可逆記録媒体、並びに、熱可逆記録部材及び画像処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と、該支持体上に温度に依存して色調が可逆的に変化する感熱層と、該感熱層上に保護層と、前記支持体の感熱層を設ける面と反対側にバック層を有する熱可逆記録媒体であって、少なくとも針状導電性フィラーとバインダー樹脂よりなり、該針状導電性フィラーの含有量が、10～40質量%であり、該針状導電性フィラーの長軸が1μm以上10μm以下であり、かつ短軸が0.1μm以上0.5μm以下のサイズである帯電防止層が、該バック層の最表面に露出していることを特徴とする熱可逆記録媒体。

【請求項2】

前記バインダー樹脂が、紫外線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の熱可逆記録媒体。

10

【請求項3】

前記針状導電性フィラーが、針状結晶を導電剤で表面処理してなる請求項1～2のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項4】

前記針状導電性フィラーが、アンチモンドープ酸化スズで被覆された酸化チタンである請求項3に記載の熱可逆記録媒体。

【請求項5】

前記バック層の最表面に露出している層における表面抵抗値が、 $1 \times 10^{11} /$ 以下である請求項1から4のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体において、前記保護層にも針状導電性ファイラーを含むことを特徴とする熱可逆記録媒体。

【請求項 7】

前記帯電防止層におけるバインダー樹脂と前記保護層におけるバインダー樹脂とが同種類である請求項 6 に記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 8】

感熱層が、電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物を少なくとも含む請求項 1 から 7 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 9】

電子受容性化合物が、炭素数 8 以上のアルキル鎖を有するフェノール化合物である請求項 8 に記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 10】

電子供与性呈色化合物がロイコ染料である請求項 8 から 9 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 11】

感熱層と保護層の間に、紫外線吸収剤及び硬化性樹脂を少なくとも含む中間層を有する請求項 1 から 10 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 12】

熱可逆記録媒体が、カード状及びシート状のいずれかに加工されている請求項 1 から 11 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 13】

情報記憶部と可逆表示部とを有し、該可逆表示部が請求項 1 から 12 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体を含むことを特徴とする熱可逆記録部材。

【請求項 14】

情報記憶部と可逆表示部とが一体化された請求項 13 に記載の熱可逆記録部材。

【請求項 15】

情報記録部が、磁気記録層、磁気ストライプ、ICメモリ、光メモリ、RF-IDタグカード、ディスク、ディスクカートリッジ及びテープカセットから選択される請求項 13 から 14 のいずれかに記載の熱可逆記録部材。

【請求項 16】

印刷可能部分を有する請求項 13 から 15 のいずれかに記載の熱可逆記録部材。

【請求項 17】

熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に画像を形成すること、及び、熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に形成された画像を消去することの少なくともいずれかを含み、該熱可逆記録媒体が請求項 1 から 12 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体であることを特徴とする画像処理方法。

【請求項 18】

画像の形成がサーマルヘッド及びレーザー照射装置のいずれかを用いて行われる請求項 17 に記載の画像処理方法。

【請求項 19】

画像の消去がサーマルヘッド、セラミックヒータ、ヒートロール、ホットスタンプ、ヒートブロック及びレーザー照射装置から選択されるいずれかを用いて行われる請求項 17 から 18 のいずれかに記載の画像処理方法。

【請求項 20】

サーマルヘッドを用いて画像を消去しつつ新しい画像を形成する請求項 17 から 19 のいずれかに記載の画像処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、帯電防止が図れ、消去印字の繰り返し熱によるカールの発生が防止でき、繰り返し使用や使用環境に影響を受けない搬送性を兼ね備えた熱可逆記録媒体、並びに、該熱可逆記録媒体を用いた熱可逆記録部材、画像処理装置及び画像処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、一時的な画像形成を行うことができ、不要となったときにはその画像の消去ができる可逆性感熱記録媒体（以下、「熱可逆記録媒体」、「記録媒体」と称することがある）が注目されている。その代表的なものとしては、樹脂中に長鎖脂肪族炭化水素基を持つ有機リン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物又はフェノール化合物のような顕色剤と、ロイコ染料のような発色剤とを分散させてなる熱可逆記録媒体が知られている（特許文献1及び2参照）。

10

【0003】

このような熱可逆記録媒体は、磁気記録層を有するPETフィルムを支持体としているものが多く、主にポイントカードとして市場で使われている。一方において、薄手の支持体上に熱可逆性記録層を設け、その支持体の反対面に接着層を設けて、様々な基材に対して熱と圧力によりラミネートして熱可逆記録媒体として使用する方法も数多く提案されている（例えば、特許文献3～6参照）。

しかし、これら提案は、光メモリ、接触式IC、非接触式IC、磁気記録と組み合わせられ、ほとんどの基材が厚く、大きさが制限されているカードであり、カード用途が制限されている。そのため、入出チケット、冷凍食品用容器、工業製品、各種薬品容器等のステッカー、物流管理用途、製造工程管理用途などの大きな画面、多様な表示には不向きであった。

20

【0004】

そこで、上記のような用途に使用するためには、カードサイズよりも大きなシートサイズの熱可逆記録媒体が必要となる。ここで、前記シートサイズとは、カードサイズ（54mm×85mm）よりも大きいサイズのものを意味する。

前記熱可逆記録媒体をシートとして使用すると、ポイントカードや厚手基材のカードと比べてサイズが大きくなるため、プリンター搬送時に熱可逆記録媒体同士や搬送ローラ等の接触により帯電しやすくなる。また、接触面積が大きくなるため、熱可逆記録媒体に蓄積される静電気が多くなる。その結果、熱可逆記録媒体同士が貼り付いてプリンターで搬送し難くなる。また、熱による繰り返し印字と消去によって熱可逆記録媒体が収縮しカールが発生するが、そのカール度合いが大きくなって搬送不良の原因となるという問題がある。

30

【0005】

そこで、前記課題に対して帯電防止効果を向上させた熱可逆記録媒体が報告されている。例えば、特許文献7では、表面抵抗値が $20 \sim 1 \times 10^{11} \Omega$ / 以下であり、かつ表面の静摩擦係数が0.65以下である熱可逆記録媒体が提案されている。しかし、この提案では、低湿度環境で測定した場合の表面抵抗値が低下してしまい、特に $1 \times 10^{11} \Omega$ / 以下の表面抵抗値の熱可逆記録媒体では低湿環境では徐電が十分に図れず、低湿環境で繰り返し消去印字を行うと熱可逆記録媒体が帯電し、プリンター内で熱可逆記録媒体同士が貼り付いて搬送不良が生じてしまう。また、繰り返し使用によりカールが大きくなり、それ自体でプリンター内での搬送不良の原因となるという問題もある。

40

【0006】

また、特許文献8では、導電性粉末を含有させ、その導電性粉末が短径 $1 \mu\text{m}$ 以下である熱可逆記録媒体が提案されている。この提案によれば、熱可逆記録媒体へのホコリの付着は減るが熱可逆記録媒体の表面形状については開示も示唆もなく、熱可逆記録媒体を重ねてプリンターで搬送する際に給紙ローラでは搬送しにくい表面となる。その結果、シートを分離することができず搬送不良となる。また、この熱可逆記録媒体で繰り返し消去印字を行うと消去印字時の熱により熱可逆記録媒体にカールが発生し、プリンター内での搬

50

送不良の原因となるという問題がある。

更に、特許文献 9 では、導電性の金属酸化物半導体粉末を含有する層が 1 層以上存在し、その粉末が酸化スズで被覆された導電性顔料である熱可逆記録媒体が提案されている。しかし、同様に熱可逆記録媒体の表面形状には触れておらず、熱可逆記録媒体を重ねてプリンターで搬送する際に給紙ローラで搬送しにくい表面となる。しかも、この熱可逆記録媒体で繰り返し消去印字を行うと消去印字時の熱により熱可逆記録媒体にカールが発生し、プリンター内での搬送不良の原因となるという問題がある。

【 0 0 0 7 】

その他の分野では、帯電防止機能を持たせる方法としては、例えば、導電性針状結晶を含有する熱転写受像シートが提案されている（特許文献 1 0 参照）。しかし、この提案では、熱可逆記録媒体にそのまま使用しても十分な帯電防止効果を得ることができず、帯電防止層を最表面に設ける例は報告されておらず、プリンター搬送性についても不十分となる。しかも、この提案では繰り返し消去印字を行う過程で熱可逆記録媒体同士が貼り付いて重送の問題が発生するおそれがある。また、カール防止に対しても、不十分であり繰り返し消去印字の際の熱により熱可逆記録媒体のカールが進み、結果として搬送不良が発生してしまうという問題がある。

10

【 0 0 0 8 】

また、カールの発生防止に関しては、表裏の樹脂として紫外線硬化樹脂を用い、保護層面と裏面の動摩擦係数が 0 . 3 以上であり、保護層面同士の動摩擦係数が 0 . 3 以下である熱可逆記録媒体が提案されている（特許文献 1 1 参照）。この提案によれば、カールの発生防止には効果があるが、これだけでは繰り返し消去印字を行うと熱可逆記録媒体が帯電し、熱可逆記録媒体同士が貼り付いて、搬送不良が発生する。また、繰り返し消去印字を行った時にヘッドによる熱と圧力、消去ユニットによる加熱により表面性が変化し、搬送不良が発生する。しかも、熱可逆記録媒体の表裏を間違えてプリンターにセットした時に裏面同士、保護層同士の摩擦係数の値に差が生じ、搬送不良の原因となってしまうという問題がある。

20

【 0 0 0 9 】

したがって、上述したように帯電防止とカール発生の防止についてはそれぞれ独立に解決する方法はあるが、帯電防止及びカール発生の防止を図れ、繰り返し使用や使用環境に影響を受けない優れた搬送性の全ての性能を満たした熱可逆記録媒体及び関連技術については未だ提供されていないのが現状である。

30

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開平 5 - 1 2 4 3 6 0 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 2 1 0 9 5 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 9 4 8 6 6 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 2 5 1 0 4 2 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 6 3 2 2 8 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 1 0 3 6 5 4 号公報

【特許文献 7】特開平 1 1 - 2 5 4 8 2 2 号公報

【特許文献 8】特開平 1 0 - 2 5 0 2 3 9 号公報

【特許文献 9】特開平 1 1 - 9 1 2 4 3 号公報

【特許文献 1 0】特開平 1 1 - 7 8 2 5 5 号公報

【特許文献 1 1】特開平 8 - 1 8 7 9 4 1 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、帯電防止が図れ、消去印字の繰り返し熱によるカールの発生が防止でき、繰り返し使用や使用環境に影響を受けない優れた搬送性を兼ね備えた熱可逆記録媒体、並びに、該熱可逆記録媒体を用いた熱可逆記

50

録部材、画像処理装置及び画像処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 支持体と、該支持体上に温度に依存して色調が可逆的に変化する感熱層と、該感熱層上に保護層と、前記支持体の感熱層を設ける面と反対側にバック層を有し、該バック層が、針状導電性フィラーを少なくとも含むことを特徴とする熱可逆記録媒体である。

< 2 > 保護層及びバック層が針状導電性フィラーを含む前記< 1 >に記載の熱可逆記録媒体である。

< 3 > 針状導電性フィラーの長軸が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ短軸が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下のサイズを含む前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

10

< 4 > 針状導電性フィラーが、針状結晶を導電剤で表面処理してなる前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 5 > 針状導電性フィラーが、アンチモンドープ酸化スズで被覆された酸化チタンである前記< 4 >に記載の熱可逆記録媒体である。

< 6 > 露出している最表層における表面抵抗値が、 $1 \times 10^{11} /$ 以下である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 7 > 針状導電性フィラーを含有する層における針状導電性フィラーの含有量が、 $10 \sim 40$ 質量%である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

20

< 8 > バック層と保護層の静摩擦係数の差が、 0.1 以下である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 9 > バック層と保護層の静摩擦係数が 0.3 以下である前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 10 > バック層及び保護層がバインダー樹脂を含み、該バック層におけるバインダー樹脂と前記保護層におけるバインダー樹脂とが同種類である前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 11 > バインダー樹脂が、紫外線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくともいずれかである前記< 10 >に記載の熱可逆記録媒体である。

< 12 > 紫外線硬化性樹脂が紫外線照射により架橋状態の樹脂、及び熱硬化性樹脂がイソシアネート化合物により架橋状態の樹脂のいずれかである前記< 11 >に記載の熱可逆記録媒体である。

30

< 13 > 感熱層が、電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物を少なくとも含む前記< 1 >から< 12 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 14 > 電子受容性化合物が、炭素数8以上のアルキル鎖を有するフェノール化合物である前記< 13 >に記載の熱可逆記録媒体である。

< 15 > 電子供与性呈色化合物がロイコ染料である前記< 13 >から< 14 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 16 > 感熱層と保護層の間に、紫外線吸収剤及び硬化性樹脂を少なくとも含む中間層を有する前記< 1 >から< 15 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

40

< 17 > 熱可逆記録媒体が、カード状及びシート状のいずれかに加工されている前記< 1 >から< 16 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

< 18 > 前記< 1 >から< 17 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体における画像を形成する面と反対側の面に、接着剤層及び粘着剤層のいずれかを有することを特徴とする熱可逆記録ラベルである。

< 19 > 情報記憶部と可逆表示部とを有し、該可逆表示部が前記< 1 >から< 17 >のいずれかに記載の熱可逆記録媒体を含むことを特徴とする熱可逆記録部材である。

< 20 > 情報記憶部と可逆表示部とが一体化された前記< 19 >に記載の熱可逆記録部材である。

< 21 > 情報記録部が、磁気記録層、磁気ストライプ、ICメモリ、光メモリ、RF

50

- IDタグカード、ディスク、ディスクカートリッジ及びテープカセットから選択される前記<19>から<20>のいずれかに記載の熱可逆記録部材である。

<22> 印刷可能部分を有する前記<19>から<21>のいずれかに記載の熱可逆記録部材である。

<23> 不可逆な可視情報が、予め感熱層側表面及び裏面の少なくとも一部に形成されている前記<19>から<22>のいずれかに記載の熱可逆記録部材である。

<24> 熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に画像を形成する画像形成手段と、熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に形成された画像を消去する画像消去手段との少なくともいずれかを有してなり、該熱可逆記録媒体が前記<1>から<17>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体であることを特徴とする画像処理装置である。

10

<25> 画像形成手段が、サーマルヘッド及びレーザー照射装置のいずれかである前記<24>に記載の画像処理装置である。

<26> 画像消去手段が、サーマルヘッド、セラミックヒータ、ヒートロール、ホットスタンプ、ヒートブロック及びレーザーから選択されるいずれかである前記<24>から<25>のいずれかに記載の画像処理装置である。

<27> 熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に画像を形成すること、及び、熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に形成された画像を消去することの少なくともいずれかを含み、該熱可逆記録媒体が前記<1>から<17>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体であることを特徴とする画像処理方法である。

<28> 画像の形成がサーマルヘッド及びレーザー照射装置のいずれかを用いて行われる前記<27>に記載の画像処理方法である。

20

<29> 画像の消去がサーマルヘッド、セラミックヒータ、ヒートロール、ホットスタンプ、ヒートブロック及びレーザーから選択されるいずれかを用いて行われる前記<27>から<28>のいずれかに記載の画像処理方法である。

<30> サーマルヘッドを用いて画像を消去しつつ新しい画像を形成する前記<27>から<29>のいずれかに記載の画像処理方法である。

【0013】

本発明の熱可逆記録媒体は、支持体と、該支持体上に温度に依存して色調が可逆的に変化する感熱層と、該感熱層上に保護層と、前記支持体の感熱層を設ける面と反対側にバック層を有し、該バック層が、針状導電性フィラーを少なくとも含む。該本発明の熱可逆記録媒体においては、バック層が、針状導電性フィラーを少なくとも含むことによって、搬送時のローラとの摩擦や熱可逆記録媒体同士の擦れにより発生する静電気を熱可逆記録媒体に溜めることなくリークすることができる。その結果、熱可逆記録媒体同士の貼り付きが抑えられると共に、消去印字時に印字不良の原因となるチリやホコリを吸着しないという効果がある。また、バック層内に針状導電性フィラーを含めることによって各針状導電性フィラーが絡み合い、繰り返し消去印字を行っても熱履歴によるカール発生を抑えることができる。更に、針状導電性フィラーであるため、熱可逆記録媒体の表面にフィラーの端部が現れやすくなり、熱可逆記録媒体表面に凹凸を設けることができ、搬送性が向上する。

30

【0014】

本発明の熱可逆記録ラベルは、本発明の前記熱可逆記録媒体における画像を形成する面と反対側の面に、接着剤層及び粘着剤層のいずれかを有する。該熱可逆記録ラベルでは、前記熱可逆記録媒体部分において、バック層が、針状導電性フィラーを少なくとも含むことによって、帯電防止及びカール発生の防止を図れ、搬送性を著しく向上させることができ、視認性等に優れた画像が形成される。また、前記接着剤層及び粘着剤層のいずれかを有するので、前記感熱層を直接塗布することが困難な磁気ストライプ付塩化ビニル製カード等の厚手の基板、カードサイズよりも大きなシートサイズの容器、ステッカー、大画面、など広範な用途に適用できる。

40

【0015】

本発明の熱可逆記録部材は、情報記憶部と可逆表示部とを有し、該可逆表示部が本発明

50

の前記熱可逆記録媒体である。該熱可逆記録部材は、前記可逆表示部において、バック層が、針状導電性フィラーを少なくとも含むことによって、帯電防止及びカール発生の防止を図れ、搬送性を著しく向上させることができ、所望の画像が所望のタイミングで形成され消去される。そして、コントラスト、視認性等に優れた画像が形成される。一方、前記情報記録部では磁気記録層、磁気ストライプ、ICメモリ、光メモリ、RF-IDタグカード、ディスク、ディスクカートリッジ、テープカセット、等の種類に応じた記録方式により、文字情報、画像情報、音楽情報、映像情報等の所望の諸情報が記録され消去される。

【0016】

本発明の画像処理装置は、前記本発明の熱可逆記録媒体を加熱し、画像を形成する画像形成手段及び画像の消去を行う画像消去手段の少なくともいずれかを有する。該画像処理装置においては、前記画像消去手段が、本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に画像を形成する。一方、前記画像形成手段が、本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に形成された画像を消去する。本発明では、前記熱可逆記録媒体として帯電防止及びカール発生の防止を図れ、搬送性が著しく向上した前記本発明の熱可逆記録媒体を用いているので、印字と消去を繰り返してもカールの発生がなく、熱可逆記録媒体が重送や紙詰まりなどの搬送不良となることが防止できる。

10

【0017】

本発明の画像処理方法は、前記本発明の熱可逆記録媒体を加熱して画像の形成及び画像の消去の少なくともいずれかを行う。該画像処理方法においては、本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に画像を形成する。一方、本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して該熱可逆記録媒体に形成された画像を消去する。本発明では、前記熱可逆記録媒体として帯電防止及びカール発生の防止を図れ、搬送性が著しく向上した前記本発明の熱可逆記録媒体を用いているので、印字と消去を繰り返し使用してもカールの発生がなく、熱可逆記録媒体が重送や紙詰まりなどの搬送不良が防止できる。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、従来における諸問題を解決でき、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熱可逆記録媒体において、プリンター搬送性に優れ、繰り返し使用しても媒体同士の貼り付きが無く、しかも繰り返し使用によるカールの発生がなく、使用中にゴミなどの付着がしにくく、使用環境が低温低湿環境から高温高湿環境で使用しても搬送性に優れた熱可逆記録媒体等を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

(熱可逆記録媒体)

本発明の熱可逆記録媒体は、支持体と、バック層と、保護層と、感熱層とを少なくとも有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

【0020】

<支持体>

前記支持体としては、その形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記形状としては、例えば平板状などが挙げられ、前記構造としては、単層構造であってもいいし、積層構造であってもよく、前記大きさとしては、前記熱可逆記録媒体の大きさ等に応じて適宜選択することができる。

40

【0021】

前記支持体の材料としては、例えば、無機材料、有機材料、などが挙げられる。前記無機材料としては、例えば、ガラス、石英、シリコン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、 SiO_2 、金属等が挙げられる。前記有機材料としては、例えば、紙、三酢酸セルロース等のセルロース誘導体、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

50

【0022】

前記支持体には、塗布層の接着性を向上させる目的で、コロナ放電処理、酸化反応処理（クロム酸等）、エッチング処理、易接着処理、帯電防止処理、等により表面改質することが好ましい。また、前記支持体には、酸化チタン等の白色顔料などを添加して白色にすることが好ましい。

前記支持体の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、50～2,000 μmが好ましく、100～1,000 μmがより好ましい。

【0023】

<バック層>

前記バック層は、前記支持体の感熱層を設ける面と反対側の面（裏面）に形成されていれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、1層以上の複数層に形成してもよく、特に、露出した最表面（最裏面）であることが好ましい。

前記バック層には、針状導電性フィラーを少なくとも含有し、バインダー樹脂、更に必要に応じて、他のフィラー、滑剤、着色顔料等のその他の成分を含有してなる。

【0024】

本発明においては、前記バック層が針状導電性フィラーを含むことにより、搬送時のローラとの摩擦や熱可逆記録媒体同士の擦れにより発生する静電気を熱可逆記録媒体に溜めることなくリークすることができる。これにより、熱可逆記録媒体の貼り付きが抑えられると共に、消去印字時に印字不良の原因となるチリやホコリを吸着しないという効果がある。また、バック層内に針状導電性フィラーを含めることによって各針状導電性フィラーが絡み合うために繰り返し消去印字を行っても熱履歴によるカール発生を抑えることができる。しかも、針状導電性フィラーであるため、熱可逆記録媒体表面にフィラーの端部が現れやすくなり、熱可逆記録媒体表面に凹凸を設けることができ、搬送性が向上する。

【0025】

- 針状導電性フィラー -

前記針状導電性フィラーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、針状結晶を導電剤で表面処理したものの、などが好適である。

【0026】

前記針状結晶としては、例えば、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素、等が挙げられる。これらの中でも、結晶成長のコントロールし易さ、安定したサイズの結晶を得ることが可能な点から、酸化チタンが特に好ましい。また、前記酸化チタンは、塗工液を作成する際の分散時に破壊されない強度を持ち、塗膜にした時の表面を粗し、表面強度と硬さを維持できる点からも好適である。

【0027】

前記導電剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アンチモンドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム、アルミドープ酸化亜鉛、フッ素ドープ酸化スズ、等が挙げられる。これらの中でも、表面電気抵抗率の安定性、金属電気伝導性、安定性、コストの点から、アンチモンドープ酸化スズが特に好ましい。該アンチモンドープ酸化スズで針状結晶を被覆することによって、水の介在が無くても記録媒体に発生した静電気をリークすることができる機能を失うことがなく、バック層は湿度依存性が無い物性となる。

【0028】

前記針状導電性フィラーとしては、具体的には、アンチモンドープ酸化スズで表面が被覆されている酸化チタンが特に好ましい。前記針状導電性フィラーが酸化チタンからなるためフィラーの強度を高めることができることにより、繰り返し消去印字時のヘッドによる熱と圧力の影響、搬送ローラとの摩擦、接触、熱可逆記録媒体同士が擦れ合う時の摩擦の影響を受けずに表面に凹凸を設けることができる。

【0029】

前記針状導電性フィラーは、フィラー同士が有効に重なり合って、静電気のリーク効果を向上させることができる観点から、長軸は1 μm以上10 μm以下であり、かつ短軸は

10

20

30

40

50

0.1 μm以上0.5 μm以下が好ましく、長軸は2 μm以上8 μm以下であり、かつ短軸は0.15 μm以上0.4 μm以下がより好ましく、長軸は3 μm以上7 μm以下であり、かつ短軸は0.2 μm以上0.35 μm以下が特に好ましい。

前記長軸が1 μm未満であると、フィルターの重なりが不十分となり静電気のリーク効果が低下してしまうことがあり、また、塗工膜の表面にフィルターが現れなくなり静電気の逃げ場がなくなると共に、表面が平滑となり、熱可逆記録媒体の密着による搬送不良が発生することがある。一方、長軸が10 μmを超えると、熱可逆記録媒体の表面に大きく浮き出し、搬送の妨げとなることがある。

また、前記短軸が0.1 μm未満であると、フィルターの強度が不十分となり、特に表面に現れている部分が繰り返し消去印字を行っていく過程で摩耗が発生し、初期状態の効果を維持することが難しくなることがある。一方、0.5 μmを超えると、針状導電性フィルターが太くなりすぎるため、表面に大きな凹凸が現れて搬送時の妨げとなることがある。

【0030】

前記針状導電性フィルターの前記バック層中における含有量は、10～40質量%が好ましく、15～35質量%がより好ましく、17～25質量%が更に好ましい。

前記含有量が10質量%未満であると、針状導電性フィルターの重なり合いが不十分となり、急激に表面抵抗値が高くなり、結果として搬送不良が発生することがあり、40質量%を超えると、表面に多くのフィルターが現れ、熱可逆記録媒体表面に大きな凹凸が現れ、熱可逆記録媒体の搬送性を低下させてしまうと共に、搬送用ローラやサーマルヘッドやその他の部材を摩耗させてしまうことがある。

【0031】

- バインダー樹脂 -

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱硬化性樹脂、紫外線(UV)硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、等が挙げられ、これらの中でも、紫外線(UV)硬化性樹脂、熱硬化性樹脂が特に好ましい。

前記UV硬化性樹脂は、硬化後非常に硬い膜を形成することができ、繰り返し耐久性に優れたバック層が得られる。また、前記熱硬化性樹脂は、前記UV硬化性樹脂にはやや劣るが表面を硬くすることができ、繰り返し耐久性に優れる。

【0032】

前記UV硬化性樹脂としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系、ポリエステルアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ビニル系、不飽和ポリエステル系のオリゴマーや各種単官能、多官能のアクリレート、メタアクリレート、ビニルエステル、エチレン誘導体、アリル化合物等のモノマーが挙げられる。これらの中でも、4官能以上の多官能性のモノマー又はオリゴマーが特に好ましい。これらのモノマー又はオリゴマーを2種類以上混合することで樹脂膜の硬さ、収縮度、柔軟性、塗膜強度等を適宜調節することができる。

【0033】

前記多官能性モノマー又はオリゴマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、グリセリンPO付加トリアクリレート、トリアクリロイルオキシエチルフォスフェート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド3モル付加物のトリアクリレート、グリセリルプロポキシトリアクリレート、ジペンタエリスリトール・ポリアクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のポリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロピントリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート付加ウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)、DPHAの - カプロラクトン付加物、等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

また、前記モノマー又はオリゴマーを紫外線を用いて硬化させるためには、光重合開始剤、光重合促進剤を用いる必要がある。

前記光重合開始剤としては、ラジカル反応型とイオン反応型に大別でき、更に、ラジカル反応型は光開裂型と水素引抜き型とに分けられる。

前記光重合開始剤としては、例えば、イソブチルベンゾインエーテル、イソプロピルベンゾインエーテル、ベンゾインエチルエーテルベンゾインメチルエーテル、1 - フェニル - 1 , 2 - プロパジオン - 2 - (o - エトキシシカルボニル) オキシム、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノンベンジル、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ベンゾフェノン、クロロチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、塩素置換ベンゾフェノン等が挙げられ、単独で又は2種以上混合して使用されるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 3 5 】

前記光重合促進剤としては、ベンゾフェノン系やチオキサントン系などの水素引抜きタイプの光重合開始剤に対し、硬化速度を向上させる効果を有するものが好ましく、例えば、芳香族系の第3級アミンや脂肪族アミン系、などが挙げられる。具体的には、p - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどが挙げられる。これら光重合促進剤は単独で又は2種以上混合して使用される。

前記光重合開始剤又は光重合促進剤の添加量は、前記バック層の樹脂成分の全質量に対し0 . 1 ~ 2 0 質量%が好ましく、1 ~ 1 0 質量%がより好ましい。

20

【 0 0 3 6 】

前記熱硬化性樹脂としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基やカルボキシル基等の架橋剤と反応する基を持つ樹脂、又は水酸基やカルボキシル基等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。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、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、等が挙げられる。これらの中でも、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が特に好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

前記アクリルポリオール樹脂は、(メタ)アクリル酸エステル単量体と、カルボン酸基を有する不飽和単量体、水酸基を有する不飽和単量体、及びその他のエチレン性不飽和単量体とを用い、公知の溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等に従って合成することができる。

前記水酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート (H E A)、ヒドロキシプロピルアクリレート (H P A)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (H E M A)、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート (H P M A)、2 - ヒドロキシブチルモノアクリレート (2 - H B A)、1 , 4 - ヒドロキシブチルモノアクリレート (1 - H B A) などが用いられるが、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。

40

前記アクリルポリオール樹脂は、画像の印字・消去の繰返し耐久性を向上させる観点からは、架橋剤を用いて架橋させておくことが好ましい。該架橋は、例えば、熱、紫外線、電子線などにより行うことができる。これらの中でも、低コストで容易に行うことができ、硬化のための長期保存が不要な点で、熱や紫外線による架橋が好ましい。

【 0 0 3 8 】

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソシアネート類、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アミン類、エポキシ化合物、等が挙げられる。これらの中でも、イソシアネート類が好ましく、特に好ましくはイソシアネー

50

ト基を複数持つポリイソシアネート化合物である。

前記イソシアネート類としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、又はこれらのトリメチロールプロパン等によるアダクトタイプ、ピュレットタイプ、イソシアヌレートタイプ、又はブロック化イソシアネート類等が挙げられる。

【0039】

前記架橋剤のバインダー樹脂に対する添加量は、バインダー樹脂中に含まれる活性基の数に対する架橋剤の官能基の比は0.01~2が好ましい。これ以下では熱強度が不足してしまい、また、これ以上添加すると発色・消色特性に悪影響を及ぼす。

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。該架橋促進剤としては、例えば、1,4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン等の3級アミン類、有機スズ化合物等の金属化合物、などが挙げられる。

前記熱架橋した場合の熱硬化性樹脂のゲル分率は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。前記ゲル分率が30%未満であると、架橋状態が十分でなく耐久性に劣ることがある。

【0040】

前記熱硬化性樹脂の水酸基価は70KOHmg/g以上が好ましく、90KOHmg/g以上がより好ましい。前記水酸基価が70KOHmg/g以上であると、耐久性、塗膜表面硬度、ワレ抵抗性が向上する。

【0041】

前記バック層には、前記針状導電性フィラー及び前記バインダー樹脂の他に、更に必要に応じて、他のフィラー、滑剤、着色顔料等のその他の成分を添加することができる。

【0042】

前記他のフィラーとしては、針状導電性フィラー以外であれば特に制限はなく、球状等の形状であってもよく、例えば、無機フィラー、有機フィラーなどが挙げられる。

前記無機フィラーとしては、例えば、炭酸塩、ケイ酸塩、金属酸化物、硫酸化合物、等が挙げられる。前記有機フィラーとしては、例えば、シリコン樹脂、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、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、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、等が挙げられる。

前記他のフィラーの前記バック層における含有量は、1~20質量%が好ましい。

前記含有量が、1質量%未満であると、フィラー添加による表面性に効果がなくなることがあり、20質量%を超えると、針状導電性フィラーの帯電防止効果を弱めてしまうことがある。

【0043】

前記滑剤としては、例えば、合成ワックス類、植物性ワックス類、動物性ワックス類、高級アルコール類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸エステル類、アミド類、などが挙げられる。また、バック層を着色して表裏の区別ができるように着色してもよい。該着色させるには染料や顔料を用いることが好ましく、熱により繰り返し履歴がかかるため顔料を用いることが特に好ましい。

【0044】

前記バック層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記針状導電性フィラー、前記バインダー樹脂、前記その他の添加物を、溶媒と一緒に混合して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。

【0045】

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、アルコール、ケトン、アミド、エーテル類、グリコール類、グリコールエーテル類、グリコールエステルアセテート類、エステル類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、スルホキシド類、ピロリドン類、等が挙げられる。これらの中で

10

20

30

40

50

も、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、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、3,4-ジヒドロ-2*H*-ピラン、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、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、等が好適である。更に、水、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、等が特に好適である。

なお、前記塗液の調製は、例えば、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、等の公知の塗液分散装置を用いて行うことができる。

【0046】

前記バック層の塗工方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ロール状で連続して、又はシート状に裁断した支持体を搬送し、該支持体上に、例えば、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、リバーロール塗工、ディップ塗工、ダイ塗工等公知の方法で塗布する。そして、塗布したシートは、引き続き、送風乾燥機の中に搬送され、30~150にて10秒~10分間乾燥される。

【0047】

この場合特に、無欠陥塗工を行うためには、塗布液は事前や送液中に通常の濾紙の他、ステンレスメッシュ、ナイロンメッシュ等の網、又はコットンフィルター、ファイバークーボンフィルター等の天然又は合成繊維系フィルター、メンブランフィルター等の膜濾過を通したり、超音波を1分~200時間、好ましくは10分~80時間掛けることによって異物を除いたり、泡の混入、分散物の凝集を避けることができる。

【0048】

また、前記塗布は、クラス10,000以下のクリーンルーム内で行うことが好ましい。前記乾燥には、フィルター及び除湿装置を通した空気又は窒素等の不活性ガスを熱し、これを表面から、裏面から、又は双方から吹き付けるのが好ましい。これらの中でも、コットンフィルターやメンブランフィルターによる濾過や超音波照射が好ましい。上記のような装置を適宜選択して使用することにより塗布層の均一性が向上する。

【0049】

前記バック層が熱硬化の場合には、塗布乾燥した後、更に必要に応じてキュアを行うことが好ましい。該キュアによって、熱架橋の場合は架橋を促進することができる。それ以外の場合も残留溶剤を低減させて品質安定化を図れる。恒温槽等を用いて比較的高温で短時間でもよく、また、比較的低温で長時間かけて熱処理してもよい。前記キュア条件は10~130程度の温度条件で1分~200時間程度加温することが好ましく、15~100の温度条件で2分~180時間程度加温することがより好ましい。

前記バック層の製造では、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、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。前記キュアは温風を塗布面に直接当ててもよく、ロール状、あるいはシート状に裁断してまとめた状態で恒温槽に静置しても良い。温度をかけたくない場合は減圧乾燥法でも良い。温度を段階的に上昇又は下降させるか、あるいは上層塗布後あるいは単純に時間を分割するなど複数回に分けることによって、物性を制御したり生産工程を効率化することもできる。

【0050】

前記紫外線による膜の形成は、塗布乾燥後に紫外線照射装置で光重合反応を施して行うことが好ましい。該紫外線硬化には、従来公知の照射装置を用いることができ、前記光源としては、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、水銀キセノン

10

20

30

40

50

ランプ、フラッシュランプ、などが挙げられる。

前記光重合開始剤又は光重合促進剤の紫外線吸収波長に対応した発光スペクトルを有する光源を使用すればよい。また、前記照射条件としては、樹脂を架橋させるために必要な照射エネルギーに応じて、ランプ出力、搬送速度を決めればよい。また、電子線による架橋硬化を行う場合、電子線照射装置としては、照射面積、照射線量などの目的に応じて、走査形、非走査形いずれかを選べば良く、前記照射条件としては、樹脂を架橋するのに必要な線量に応じて、電流、照射幅、搬送速度を決めれば良い。

【0051】

本発明の熱可逆記録媒体において、バック層（露出している最表面）の表面抵抗値は、 $5 - 30 \text{ RH}\%$ から $35 - 85 \text{ RH}\%$ のいずれの環境下においても $1 \times 10^{11} /$ 以下が好ましい。前記表面抵抗値が $1 \times 10^{12} /$ 以上では帯電する特性を示すが、 $1 \times 10^{12} /$ 以下では帯電するがすぐに減衰してしまい、 $1 \times 10^9 /$ 以下では帯電しない。また、表面抵抗値が $1 \times 10^{11} /$ を有する塗膜を低湿環境で測定すると抵抗値が $1 \times 10^{12} /$ 以上になることがある。これは、使用する帯電防止剤が湿度影響を受けないものであっても、そのバインダーとなる樹脂が帯電することにより効果が不十分となってしまうためである。このため、 $5 - 30 \text{ RH}\%$ から $35 - 85 \text{ RH}\%$ のいずれの環境下においても、バック層の表面抵抗値が $1 \times 10^{11} /$ 以下の表面抵抗値を保つように設計することにより、各使用環境での静電気の帯電がなくなり、搬送不良の現象が現れない。

ここで、前記表面抵抗値は、例えば、公知の表面抵抗測定装置を用いて測定することができる。

【0052】

<保護層>

本発明の熱可逆記録媒体には、前記感熱層を保護する目的で該感熱層上に保護層を設ける。該保護層は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1層以上に形成してもよく、露出している最表面に設けることが好ましい。

【0053】

前記保護層には、針状導電性フィラーを添加してもよいし、針状導電性フィラーを添加しなくてもよいが、前記熱可逆記録媒体の重送や紙詰まりなどの搬送不良を防止する観点から、針状導電性フィラーを添加することが望ましい。該針状導電性フィラーとしては、上記バック層と同様のものを用いることができる。

前記保護層（露出している最表面）の表面抵抗値は、 $5 - 30 \text{ RH}\%$ から $35 - 85 \text{ RH}\%$ のいずれの環境下においても $1 \times 10^{11} /$ 以下が好ましい。

前記針状導電性フィラーの前記保護層における含有量は、 $10 \sim 40$ 質量%が好ましく、 $15 \sim 35$ 質量%がより好ましく、 $17 \sim 25$ 質量%が更に好ましい。

【0054】

前記保護層には、前記針状導電性フィラー以外にも、バインダー樹脂、その他の成分を含むことができる。

前記バインダー樹脂としては、例えば、熱硬化性樹脂、紫外線（UV）硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、等が挙げられる。これらの中でも、保護層とバック層に同種類のUV硬化性樹脂層又は熱硬化性樹脂層を設けることでカールのバランスを取ることが可能となる。即ち、繰り返し消去印字時にサーマルヘッド、ヒートローラ、イレズパー等で加熱されるが、その際に加熱された樹脂が収縮を起こすが、前記UV硬化性樹脂では、特に収縮率が大きく、熱硬化性樹脂もUV硬化性樹脂ほどではないが収縮率が大きい。そのため、保護層とバック層に同種類のUV硬化性樹脂層又は熱硬化性樹脂層を設けることでカールのバランスを取ることが可能となる。これに対し、前記保護層とバック層に異なる種類のUV硬化性樹脂層又は熱硬化性樹脂層を用いると樹脂特性の違いから、熱可逆記録媒体同士が擦れた時に帯電しやすくなり、帯電防止フィラーの効果を十分に発揮することができなくなってしまう。

【0055】

前記保護層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ が好ましい。前記保護層の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、前記感熱層の保護効果が十分でないことがあり、 $10.0 \mu\text{m}$ を超えると、熱感度が低下することがある。

【0056】

本発明の熱可逆記録媒体においては、前記バック層と前記保護層、前記バック層同士、前記保護層同士の静摩擦係数の差が、それぞれ 0.1 以下が好ましい。これは、熱可逆記録媒体をプリンターにセットした時に、その表裏を間違えてセットしても熱可逆記録媒体がプリンター内で搬送不良を起こすことがないようにするためである。即ち、プリンターに熱可逆記録媒体をセットすると給紙ローラと分離パッドにより媒体を1枚ずつ搬送するが、このとき摩擦係数の差が 0.1 よりも大きくなると熱可逆記録媒体の間に摩擦力が生じ、1枚ずつ給紙をする際に給紙ローラと分離パッドで分離するときに熱可逆記録媒体同士の摩擦差があることによって分離できない現象が発生する。より理想的にはそれぞれの摩擦係数の差が 0 に近いほど良い。

【0057】

また、前記バック層と前記保護層、前記バック層同士、前記保護層同士の静摩擦係数の値は $0.05 \sim 0.3$ が好ましい。

前記静摩擦係数が 0.05 未満であると、重ねた熱可逆記録媒体が滑りやすくなり熱可逆記録媒体を重ねた状態で維持することが難しくなり、扱いづらいものとなる。また、熱可逆記録媒体同士が動き易いために使用する前に熱可逆記録媒体が擦れ合い表面に傷がついてしまうという問題もある。 0.3 よりも大きくなると熱可逆記録媒体同士の摩擦力が大きくなるため、給紙系における熱可逆記録媒体表面と給紙ローラとの摩擦力、熱可逆記録媒体裏面と分離パッドとの摩擦力との関係で分離パッドと裏面との摩擦力と熱可逆記録媒体同士の摩擦力の関係が近づく、あるいは逆転する現象が発生し、熱可逆記録媒体を搬送することができなくなってしまい、また、分離パッドの設計範囲が限られてしまう。

【0058】

<感熱層>

前記感熱層は、温度に依存して色調が可逆的に変化する材料からなり、例えば、電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物を少なくとも含み、バインダー樹脂、架橋剤、更に必要に応じてその他の成分を含んでなる。

【0059】

前記感熱層における「温度に依存して色調が可逆的に変化する材料」とは、温度変化によって目に見える変化を可逆的に起こす現象を意味し、加熱温度及び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得ることを意味する。この場合、該目に見える変化は色の状態の変化と形状の変化に分けられるが、本発明においては、主に色の状態の変化を起こす材料を使用する。色の状態の変化には、透過率、反射率、吸収波長、散乱度などの変化があり、実際の熱可逆記録材料はこれらの変化の組合せで表示を行っている。より具体的には、熱により透明度や色調が可逆的に変化するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、常温より高い第一の特定温度で第一の色の状態となり、第一の特定温度よりも高い第二の特定温度で加熱し、その後、冷却することにより第二の色の状態となるもの、等が挙げられる。これらの中でも、特に第一の特定温度と第二の特定温度で色の状態が変化するものが好適に用いられる。

【0060】

これらの例としては、第一の特定温度で透明状態となり、第二の特定温度で白濁状態となるもの（特開昭55-154198号公報）、第二の特定温度で発色し、第一の特定温度で消色するもの（特開平4-224996号公報、特開平4-247985号公報、特開平4-267190号公報など）、第一の特定温度で白濁状態となり、第二の特定温度で透明状態となるもの（特開平3-169590号公報）、第一の特定温度で黒、赤、青等に発色し、第二の特定温度で消色するもの（特開平2-188293号、特開平2-1

10

20

30

40

50

88294号公報)等が挙げられる。

これらの中でも、特に後述する電子供与性呈色化合物(発色剤)と、電子受容性化合物(顕色剤)を用いた系が好ましい。

【0061】

- 電子供与性呈色化合物 -

前記電子供与性呈色化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ロイコ染料などが挙げられる。

該ロイコ染料は、それ自体無色又は淡色の染料前駆体であり、特に制限はなく、従来公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フルオラン系、フェノチジアン系、チオフェルオラン系、キサントレン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサントレン系、ビスラクトン系等のロイコ化合物が好ましく用いられる。これらの中で、発消色特性、色彩、保存性等の点からフルオラン系又はフタリド系のロイコ染料が好ましく、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-n-メチル-N-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等の黒発色系のロイコ染料；3-ジエチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)-7,8-ベンゾフルオラン、1,3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、1,3-ジメチル-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド等の赤発色系のロイコ染料；クリスタルバイオレットラクトン、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-1-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-インドール-3-イル)フタリド等の青発色系のロイコ染料；10-ジエチルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3-[2,2-ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)ピニル]-3-(4-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3-[1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-6-ジメチルアミノフタリド等の赤外域に吸収を持つロイコ染料、などが挙げられる。これらの中でも、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)フルオランなどの2-アニリノ-3-メチル-6-二置換アミノフルオランや、クリスタルバイオレットラクトン、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-1-イル)-4-アザフタリドが色調、発消色特性の点から好ましい。これらは単独で用いても混合しても良いし、異なる色調に発色する層を積層する事によってマルチカラー、フルカラーにすることもできる。

【0062】

- 電子受容性化合物 -

前記電子受容性化合物としては、熱を因子として発消色を可逆的に行うことができるものであれば特に制限はなく、(1)電子供与性呈色化合物(発色剤)を発色させる顕色能を有する構造(例えば、フェノール性水酸基、カルボン酸基、リン酸基など)及び(2)分子間の凝集力を制御する構造(例えば、長鎖炭化水素基が連結した構造)、から選択される構造を分子内に1つ以上有する化合物が好適である。なお、連結部分にはヘテロ原子を含む2価以上の連結基を介していてもよく、また、長鎖炭化水素基中にも同様の連結基及び芳香族基の少なくともいづれかが含まれていてもよい。これらの中でも特に、下記一般式(1)で表わされる炭素数8以上のアルキル鎖を有するフェノール化合物を用いることが好ましい。

【0063】

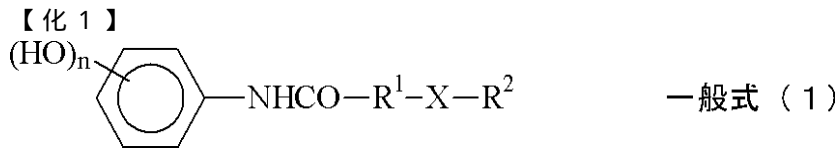
10

20

30

40

50



【0064】

前記一般式(1)中、nは、1～3の整数を示す。

R¹は、置換基を有していてもよい炭素数2以上の脂肪族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数5以上の脂肪族炭化水素基であり、更に好ましくは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基である。R²は、炭素数1以上14以下の脂肪族炭化水素基を表し、R²の炭素数が8以上14以下がより好ましい。これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。 10

前記脂肪族炭化水素基は直鎖でも分枝していてもよく、不飽和結合を有していてもよい。また、炭化水素基につく置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等がある。

R¹、R²の炭素数の和が7以下では発色の安定性や消色性が低下するため、炭素数は8以上が好ましく、11以上であることが更に好ましい。

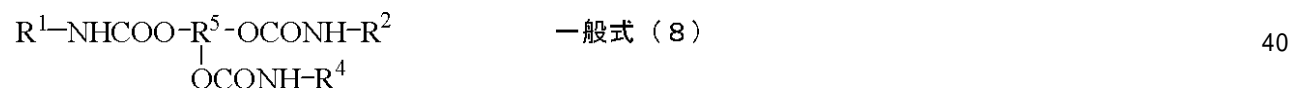
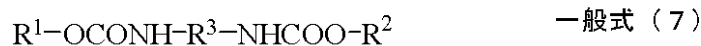
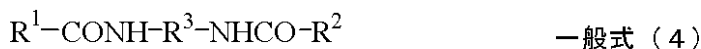
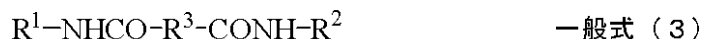
Xは、N原子又はO原子を含む2価の基を表し、好ましくはアミド基、尿素基であり、更に好ましくは尿素基である。

【0065】

前記電子受容性化合物(顕色剤)は、消色促進剤として分子中に-NHCO-基、-OCONH-基を少なくとも一つ以上有する化合物を併用することにより、消色状態を形成する過程において消色促進剤と顕色剤の間に分子間相互作用が誘起され、発消色特性が向上するので好ましい。前記消色促進剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式(2)～(8)で表される化合物、などが好ましい。 20

【0066】

【化2】



【0067】

前記一般式(2)～(8)において、R¹、R²、R⁴は、炭素数7以上22以下の直鎖アルキル基、分枝アルキル基、又は不飽和アルキル基を表す。R³は、炭素数1～10の2価の官能基を表す。R⁵は、炭素数4～10の3価の官能基を表す。

【0068】

前記電子供与性呈色化合物(発色剤)と、前記電子受容性化合物(顕色剤)との混合割合は、使用する化合物の組み合わせにより適切な範囲が変化し一概には規定できないが、おおむねモル比で発色剤1に対し顕色剤が0.1～20の範囲が好ましく、0.2～10の範囲がより好ましい。この好適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 50

低下し問題となる。

また、前記消色促進剤を添加する場合は、その割合は顕色剤に対し0.1～300質量%が好ましく、3～100質量%がより好ましい。なお、前記発色剤と前記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。

【0069】

前記発色層には、バインダー樹脂、更に必要に応じて発色層の塗布特性や発色消色特性を改善したり制御するための各種添加剤を用いることができる。これらの添加剤としては、例えば、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、消色促進剤、などが挙げられる。

【0070】

- バインダー樹脂 -

前記バインダー樹脂としては、支持体上に感熱層を結着することができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、従来から公知の樹脂の中から1種又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、繰り返し時の耐久性を向上させるため、熱、紫外線、電子線などによって硬化可能な樹脂が好ましく用いられ、特にイソシアネート系化合物などを架橋剤として用いた熱硬化性樹脂が好適である。該熱硬化性樹脂としては、例えば、前記バック層で用いられたバインダー樹脂と同様なものを好適に用いることができる。

【0071】

前記感熱層中における前記発色剤とバインダー樹脂との混合割合(質量比)は、発色剤1に対して0.1～10が好ましい。バインダー樹脂が少なすぎると、前記感熱層の熱強度が不足することがあり、一方、バインダー樹脂が多すぎると、発色濃度が低下して問題となることがある。

【0072】

なお、前記感熱層を架橋させた場合、該感熱層のゲル分率は30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。前記ゲル分率が30%未満であると、架橋状態が十分でなく耐久性に劣ることがある。

【0073】

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばイソシアネート系硬化剤、などが好適である。該イソシアネート系硬化剤については、前記バック層で用いられた硬化剤を用いることができる。

前記バインダー樹脂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は、例えば、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、非架橋状態にあるバインダー樹脂は、溶媒中に該樹脂が溶けだし溶質中には残らなくなる。

【0074】

前記感熱層におけるその他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、画像の形成を容易にする観点から、界面活性剤、可塑剤、などが挙げられる。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、などが挙げられる。

前記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、リン酸エステル、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、二塩基酸エステル、グリコール、ポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、などが挙げられる。

【0075】

前記感熱層用塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、感熱層の塗工方法、乾燥・硬化方法等は前記バック層で用いられた公知の方法を用いることができる。

なお、感熱層用塗液は前記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又は徐冷によって

10

20

30

40

50

析出させても良い。

【0076】

前記感熱層を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(1)前記樹脂、及び前記電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物を溶媒中に溶解乃至分散させた感熱層用塗布液を支持体上に塗布し、該溶媒を蒸発させてシート状等にするのと同時に又はその後に架橋する方法、(2)前記樹脂のみを溶解した溶媒に前記電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物を分散させた感熱層用塗布液を支持体上に塗布し、該溶媒を蒸発させてシート状等にするのと同時に又はその後に架橋する方法、(3)溶媒を用いず、前記樹脂と前記電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物とを加熱溶解して互いに混合し、この溶解混合物をシート状等に成形して冷却した後に架橋する方法、などが好適に挙げられる。なお、これらにおいて、前記支持体を用いることなく、シート状の熱可逆記録媒体として成形することもできる。

10

【0077】

前記(1)又は(2)において用いる溶剤としては、前記樹脂及び前記電子供与性呈色化合物及び電子受容性化合物の種類等によって異なり一概には規定することはできないが、例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン、などが挙げられる。

なお、前記電子受容性化合物は、前記感熱層中では粒子状に分散して存在している。

【0078】

前記感熱層用塗布液には、コーティング材料用としての高度な性能を発現させる目的で、各種顔料、消泡剤、顔料、分散剤、スリップ剤、防腐剤、架橋剤、可塑剤等を添加してもよい。

20

前記感熱層の塗工方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ロール状で連続して、又はシート状に裁断した支持体を搬送し、該支持体上に、例えば、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で塗布する。

前記感熱層用塗布液の乾燥条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、室温～140の温度で、10分間～1時間程度、などが挙げられる。

30

【0079】

前記感熱層における前記樹脂を硬化させるには、加熱、紫外線照射、電子線照射などにより行うことができる。これらの手段で硬化させる方法としては、具体的には、アクリル共重合体(アクリル樹脂)とポリイソシアネート化合物とを反応させることにより硬化させる。

【0080】

前記紫外線照射は、公知の紫外線照射装置を用いて行うことができ、該装置としては、例えば、光源、灯具、電源、冷却装置、搬送装置等を備えたものが挙げられる。

前記光源としては、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、カリウムランプ、水銀キセノンランプ、フラッシュランプなどが挙げられる。該光源の波長は、前記熱可逆記録媒体用組成物に添加されている光重合開始剤及び光重合促進剤の紫外線吸収波長に応じて適宜選択することができる。

40

前記紫外線照射の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記樹脂を架橋するために必要な照射エネルギーに応じてランプ出力、搬送速度等を決めればよい。

【0081】

前記電子線照射は、公知の電子線照射装置を用いて行うことができ、該電子線照射装置は、走査型(スキャンビーム)又は非走査型(エリアビーム)の2種に大別でき、その条件としては照射面積、照射線量等に応じて選択することができる。また、電子線照射条件は、樹脂を架橋するために必要な線量に応じて、電子流、照射幅、搬送スピードを考慮し

50

、下記数式から決定することができる。

$$D = (E / R) \cdot I / (W \cdot V)$$

前記数式中、Dは、必要線量(Mrad)を表す。E/Rは、平均エネルギー損失を表す。ηは、効率を表す。Iは、電子流(mA)を表す。Wは、照射幅(cm)を表す。Vは、搬送速度(cm/s)を表す。

なお、工業的には、前記数式を簡略化し、下記数式を用いることが好ましい。

$$D \cdot V = K \cdot I / W$$

なお、装置定格は、Mrad・m/minで表され、電子流定格は、20～500mA程度が選択される。

【0082】

前記感熱層の膜厚は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1～20μmが好ましく、3～15μmがより好ましい。

前記感熱層の厚みが、薄すぎると発色濃度が低くなるため、画像のコントラストが低くなることもあり、一方、厚すぎると層内での熱分布が大きくなり、発色温度に達せず発色しない部分が発生し、希望とする発色濃度を得ることができなくなることがある。

【0083】

本発明の熱可逆記録媒体は、前記感熱層の他に、更に必要に応じて適宜選択した、中間層、アンダーコート層、光熱変換層、着色層、空気層、光反射層、接着層、中間層、保護層、接着剤層、粘着層等のその他の層を有していてもよい。これら各層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【0084】

- 中間層 -

前記熱可逆記録媒体には、保護層形成液の溶剤やモノマー成分等から感熱層を保護する目的で、前記保護層と前記感熱層との間に中間層を設けることができる(例えば、特開平1-133781号公報参照)。

前記中間層の材料としては、感熱層中のバインダー樹脂の材料として挙げたもの以外に、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂成分を用いることができる。該樹脂成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、などが挙げられる。

【0085】

また、前記中間層には、紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。該紫外線吸収剤としては、有機系及び無機系化合物のいずれでも用いることができる。

前記有機系紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、シアノアクリレート系、ケイ皮酸系の紫外線吸収剤が挙げられ、好ましくはベンゾトリアゾール系である。これらの中でも、水酸基を隣接する嵩高い官能基で保護したものが特に好ましく、さらには2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等が好ましい。アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等の共重合した高分子にこのような紫外線吸収能を有する骨格のものをペンダントしても良い。

前記有機系紫外線吸収剤の含有量は、前記中間層の樹脂成分全質量に対し0.5～10質量%が好ましい。

【0086】

前記無機系紫外線吸収剤としては、平均粒径100nm以下の金属系化合物が好適であり、例えば、酸化亜鉛、酸化インジウム、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化セリウム、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ビスマス、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化

10

20

30

40

50

タンタル、酸化ニオブ、酸化トリウム、酸化ハフニウム、酸化モリブデン、鉄フェライト、ニッケルフェライト、コバルトフェライト、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムのような金属酸化物又はこれらの複合酸化物、硫化亜鉛、硫酸バリウムのような金属硫化物又は硫酸化合物、チタンカーバイド、シリコンカーバイド、モリブデンカーバイド、タンゲステンカーバイド、タンタルカーバイドのような金属炭化物、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化チタニウム、窒化ニオブ、窒化ガリウムのような金属窒化物等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは金属酸化物系超微粒子であり、さらに好ましいのはシリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムである。これらは、表面をシリコン、ワックス、有機シラン、又はシリカ等で処理することもできる。

10

前記無機系紫外線吸収剤の含有量は、体積分率で1～95%の範囲が好ましい。なお、これらの有機系及び無機系紫外線吸収剤は感熱層に含有させてもよい。

【0087】

前記中間層の膜厚は、0.1～20μmが好ましく、0.5～5μmがより好ましい。前記中間層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、中間層の塗工方法、中間層の乾燥・硬化方法等は、前記バック層、感熱層、保護層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0088】

前記熱可逆記録媒体には、印加した熱を有効に利用するため、支持体と感熱層の間に断熱性のアンダーコート層を設けることができる。アンダーコート層は、有機又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。また、支持体と感熱層の接着性の改善や支持体への感熱層材料の浸透防止を目的としたアンダーコート層を設けることもできる。

20

前記アンダーコート層には、前記の感熱層用、又は保護層用の樹脂と同様の樹脂を用いることができる。また、感熱層及びアンダーコート層には、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及び各種有機フィラーの少なくともいずれかを含有させることができる。その他、滑剤、界面活性剤、分散剤などを含有させることもできる。

【0089】

前記熱可逆記録媒体には、前記支持体と前記感熱層との間に視認性を向上させる目的で、着色層を設けることが好ましい。前記着色層は、着色剤及び樹脂バインダーを含有する溶液、又は分散液を対象面に塗布し、乾燥するか、あるいは、単に着色シートを貼り合わせるにより形成することができる。

30

【0090】

前記熱可逆記録媒体には、カラー印刷層を設けることができる、前記カラー印刷層における着色剤としては、従来のフルカラー印刷に使用されるカラーインク中に含まれる各種の染料及び顔料等が挙げられ、前記樹脂バインダーとしては各種の熱可塑性、熱硬化性、紫外線硬化性又は電子線硬化性樹脂、等が挙げられる。該カラー印刷層の厚みとしては、印刷色濃度に対して適宜変更されるため、所望の印刷色濃度に合わせて選択することができる。

40

【0091】

前記熱可逆記録媒体は、前記支持体と前記感熱層との間に、空気層による非密着部を有していてもよい。前記感熱層に用いられる前記有機高分子化合物の屈折率が1.4～1.6程度であり、空気の屈折率1.0との差が大きいため、該空気層を有すると、前記感熱層と前記非密着部との界面で光が反射し、該感熱層が白濁状態の時に白濁度を増幅することができる、視認性を向上させることができ、該空気層による非密着部を表示部として好適に用いることができる。

前記空気層は、断熱層としても機能するため、感熱度を向上させることができ、また、クッション層としても機能し、サーマルヘッドからの圧力を分散させることができ、前記感熱層の変形、物理的な力による表面削れ等を防ぎ、繰返し耐久性を向上させることがで

50

きる。

【0092】

また、前記熱可逆記録媒体には、ヘッドマッチング層を設けてもよい。前記ヘッドマッチング層の材料としては、耐熱性樹脂、無機顔料、などが挙げられる。前記耐熱性樹脂としては、前記保護層中に用いられる耐熱性樹脂と同じものが好適に用いられる。前記無機顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記無機顔料の粒径としては、例えば、0.01~10.0 μm が好ましく、0.05~8.0 μm がより好ましい。該無機顔料の添加量としては、前記耐熱性樹脂1質量部に対し、0.001~2質量部が好ましく、0.005~1質量部がより好ましい。

10

【0093】

また、支持体と感熱層の間に、レーザー記録を可能とするため、レーザー光を吸収して光エネルギーを熱エネルギーに変換する光熱変換層を設けても構わない。

更に、前記感熱層のデザイン性を向上させるため、少なくとも1層の印刷層を設けても良い。

【0094】

なお、前記保護層、前記カラー印刷層、前記ヘッドマッチング層中に含まれる樹脂を、熱、紫外線、電子線等により硬化させる場合には、前記バック層、感熱層の樹脂を架橋させるために用いた架橋剤、光重合開始剤、光重合促進剤を添加することが好ましい。

20

【0095】

本発明の熱可逆記録媒体は、その用途に応じて所望の形状に加工することができ、例えば、カード状、シート状、ロール状などに加工される。本発明では、特にカードサイズよりも大きいA5サイズからA4サイズのシートサイズに加工されていることが好ましい。また、カード状に加工されたものについてはプリペイドカードやポイントカード、さらにはクレジットカードなどへの応用が挙げられる。カードサイズよりも大きなシートサイズでは印字する範囲が広がるため一般文書や工程管理用の指示書等に使用することができる。また、塵やゴミの発生が無い場合、クリーンルーム等で使用することもできる。

【0096】

本発明の熱可逆記録媒体は、非可逆性感熱層を併用しても構わない。この場合、それぞれの感熱層の発色色調は同じでも異なってもよい。また、本発明の熱可逆記録媒体の感熱層と同一面の一部もしくは全面、又はノもしくは反対面的一部分に、オフセット印刷、グラビア印刷などの印刷、又はインクジェットプリンター、熱転写プリンター、昇華型プリンターなどによって任意の絵柄などを施した着色層を設けても良く、さらに着色層上的一部分もしくは全面に硬化性樹脂を主成分とするOPニス層を設けてもよい。前記任意の絵柄としては、文字、模様、図柄、写真、赤外線検知情報、などが挙げられる。また、単純に構成する各層のいずれかに染料や顔料を添加して着色することもできる。

30

更に、本発明の熱可逆記録媒体には、セキュリティのためにホログラムを設けることもできる。また、意匠性付与のためにレリーフ状、インタリヨ状に凹凸を付けて人物像や社章、シンボルマーク等のデザインを設けることもできる。

40

【0097】

前記熱可逆記録媒体に対する画像の形成及び消去は、公知の画像処理装置を用いて行うことができ、後述する本発明の画像処理装置を用いて行うのが好ましい。

【0098】

前記画像処理装置としては、例えば、前記熱可逆記録媒体に対し、画像の形成を行うための画像形成手段と、画像の消去を行うための画像消去手段とを備えたものが好適に挙げられ、これらの中でも、処理時間が短い点で、前記画像形成手段と前記画像消去手段とを兼用した画像形成兼消去手段を備えたものが好ましく、具体的には、サーマルヘッドを用い、該サーマルヘッドに印加するエネルギーを変化させることにより画像を処理可能な

50

画像処理装置、又は、画像形成手段がサーマルヘッドであり、画像消去手段がサーマルヘッド、セラミックヒータ（アルミナ基板上に発熱抵抗体をスクリーン印刷した発熱体）、ホットスタンプ、ヒートローラ、ヒートブロック等の発熱体を接着させる接触押圧型手段、あるいは温風や赤外線などを用いた非接触型手段のうち一つから選択される画像処理装置などが挙げられる。

【 0 0 9 9 】

（熱可逆記録部材）

本発明の熱可逆記録部材は、前記可逆表示可能な感熱層と情報記憶部とを、同一のカードに設け（一体化させ）、該情報記憶部の記憶情報の一部を感熱層に表示することにより、カード所有者等は特別な装置がなくてもカードを見るだけで情報を確認することができ、利便性に優れる。また、情報記憶部の内容を書き換えた時には熱可逆性記録部の表示を書き換えることで、熱可逆記録媒体を繰り返し何度も使用することができる。

10

なお、前記情報記憶部としては、特に制限はないが、例えば、磁気記録層や磁気ストライプ、ICメモリー、光メモリー、RF-IDタグなどが好ましく用いられる。特にカードサイズよりも大きなサイズのシート媒体では、ICメモリー、RF-IDタグが好ましく用いられる。なお、前記RF-IDタグはICチップと、該ICチップに接続したアンテナとから構成されている。

前記感熱層としては、通常用いられる酸化鉄、バリウムフェライト等と塩ビ系やウレタン系樹脂、ナイロン系樹脂等を用い、支持体上に塗工形成されるか、又は蒸着・スパッタリング等の方法により樹脂を用いず形成される。前記感熱層は支持体における該感熱層とは反対側の面に設けてもよいし、支持体と該感熱層との間、該感熱層上の一部に設けてもよい。また、表示に用いる可逆感熱材料をバーコード、2次元コード等により記憶部に用いてもよい。これらの中では磁気記録、ICが更に好ましい。

20

【 0 1 0 0 】

ここで、更に具体的には、以下の本発明の熱可逆記録ラベル、熱可逆記録部材、画像処理装置及び画像処理方法などに特に好適に使用することができる。なお、本発明において、熱可逆記録媒体表面とは、感熱層側表面のことを意味し、保護層に限ったものでなく、印刷層表面、OP層表面など印字消去の際サーマルヘッドに接触する全て又は一部の面を意味している。

【 0 1 0 1 】

本発明の熱可逆記録部材は、前記可逆表示可能な感熱層と情報記憶部とを有し、該情報記憶部の好適なものとしてRF-IDタグが挙げられる。図1は、RF-IDタグ85の概略図を示す。このRF-IDタグ85はICチップ81と、該ICチップに接続したアンテナ82とから構成されている。前記ICチップ81は記憶部、電源調整部、送信部、受信部の4つに区分されており、それぞれが働きを分担して通信を行っている。通信はRF-IDタグとリーダーライタのアンテナが電波により通信してデータのやり取りを行う。具体的には、RF-IDのアンテナがリーダーライタからの電波を受信し共振作用により電磁誘導等により起電力が発生する。これによりRF-IDタグ内のICチップが起動し、チップ内の情報を信号化し、その後、RF-IDタグから信号を発信する。この情報をリーダーライタ側のアンテナで受信してデータ処理装置で認識し、ソフト側でデータ処理を行う。

30

前記RF-IDタグはラベル状又はカード状に加工されており、図2に示すように、RF-IDタグ85を本発明の前記熱可逆記録媒体に貼り付けることができる。RF-IDタグ85は記録層面又はバック層面に貼ることができるが、バック層面に貼ることが望ましい。RF-IDタグと熱可逆記録媒体を貼り合わせるためには公知の接着剤又は粘着剤を使用することができる。

【 0 1 0 2 】

図3は、熱可逆記録媒体を産業用リライタブルシート（熱可逆記録部材）90に適用した例を示し、図3(A)に示すように、感熱層側には書き換え可能な表示部が設けられており、裏面（バック層）には、図3(B)に示すように、RF-IDタグを貼り合わせて

40

50

もよく、図2に示すようにRF-IDタグを貼り付けてもよいが、利便性が向上する点でRF-IDタグを有するものが好ましい。

図4に、本発明の前記熱可逆記録媒体(リライタブルシート)とRF-IDタグを組み合わせた産業用リライタブルシートの使い方の例を示す。まず、納品された原材料に対して物品名と数量などの情報をシートとRF-IDタグに記録し、通い箱等に添付し検品される。次工程では納入された原材料に加工指示が与えられ、リライタブルシートとRF-IDタグに情報が記録され加工指示書となり加工工程へと進む。次いで、加工された商品には発注指示書として発注情報が記録されたリライタブルシートとRF-IDタグが添付され、商品出荷後にリライタブルシートを回収し出荷情報を読み取り、再度納品書として使われる。

10

【0103】

本発明の熱可逆記録ラベルは、本発明の前記熱可逆記録媒体における画像を形成する面と反対側の面(支持体の上に前記感熱層を有する場合には、該支持体における前記感熱層を形成した面の反対側の面)に接着剤層及び粘着剤層の少なくともいずれかを有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の層を有してなる。

【0104】

前記接着剤層乃至前記粘着剤層の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記形状としては、シート状、フィルム状などが挙げられ、前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、前記大きさとしては、前記感熱層よりも大きくてもよいし、小さくてもよい。

20

前記接着剤層乃至前記粘着剤層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、また、ホットメルトタイプでもよく、また、剥離紙を用いてもよいし、無剥離紙タイプでもよい。

30

【0105】

前記熱可逆記録ラベルが前記接着剤層及び前記粘着剤層の少なくともいずれかを有している、前記感熱層の塗布が困難な磁気ストライプ付塩化ビニル製カード等の厚手基板の全面又は一部に、貼付可能であり、磁気に記憶された情報の一部を表示可能とすることができる。

前記熱可逆記録ラベルは、フレキシブルディスク(FD)、MD、DVD-RAM、等の記録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替品とすることができる。

【0106】

図5は、本発明の熱可逆記録ラベル10をMDのディスクカートリッジ70上に貼付した例を示す。この場合、MDへ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などの用途への応用が可能である。なお、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、直接ディスクに本発明の前記熱可逆記録ラベルを貼付してもよい。

40

図6は、本発明の熱可逆記録ラベル10をCD-RW71上に貼付した例を示す。この場合、CD-RWの変わりにCR-R等の追記型ディスク上に、前記熱可逆記録ラベルを貼付して、そのCD-Rに追記した記憶情報の一部を替換え表示することが可能である。

【0107】

図7は、AgInSbTe系の相変化形記憶材料を用いた光情報記録媒体(CD-RW)上に、本発明の前記熱可逆記録ラベルを貼付した例である。このCD-RWの基本的な構成は、案内溝を有する基体111上に、第1誘電体層110、光情報記憶層109、第

50

2誘電体層108、反射放熱層107、中間層106がこの順に設けられ、基体111の裏面にハードコート層112を有する。このCD-RWの中間層106上に、本発明の熱可逆記録ラベル10が貼付されている。熱可逆記録ラベル10は、接着剤層及び粘着剤のいずれかの層105、バック層104、支持体103、可逆感熱層102、及び保護層101をこの順に有してなる。なお、前記誘電体層は必ずしも前記光情報記憶層の両側に設ける必要はないが、前記基体がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には、第一誘電体層110を設けることが望ましい。

【0108】

図8は、本発明の熱可逆記録ラベル10をビデオカセット72上に貼付した例を示す。この場合、ビデオテープカセットへ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などの用途への応用が可能である。

10

【0109】

前記熱可逆記録機能を、カード、ディスク、ディスクカートリッジ、及びテープカセット上に設ける方法としては、前記熱可逆記録ラベルを貼る方法以外に、それらの上に前記感熱層を直接塗布する方法、予め別の支持体上に前記感熱層を形成しておき、前記カード、前記ディスク、前記ディスクカートリッジ及び前記テープカセット上に該感熱層を転写する方法、などが挙げられる。前記感熱層を転写する方法の場合には、前記感熱層上にホットメルトタイプなどの前記接着層や前記粘着層を設けておいてもよい。前記カード、前記ディスク、前記ディスクカートリッジ及びテープカセットなどのように剛直なものの上に前記熱可逆記録ラベルを貼付したり、前記感熱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て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若しくは前記感熱層の間に設けることが好ましい。

20

【0110】

本発明の熱可逆記録媒体は、例えば、図9に示すように、支持体11上に、可逆性感熱層13、中間層14、及び保護層15を設け、支持体11の裏面にバック層16を設けてなるフィルム、図10に示すように、支持体11上に、可逆性感熱層13、及び保護層15を設け、支持体11の裏面にバック層16を設けてなるフィルム、などの態様をとることができる。

これら各態様のフィルム（熱可逆記録媒体）は、例えば、図2に示すRF-IDタグ85を設けたシート状の各種産業用リライタブルシートなどに好適に使用することができる。また、例えば、図11Aに示すように、印刷表示部23を有する熱可逆記録カード21に加工した形態として使用することができる。なお、図11Bに示すように、カードの裏面側は磁気記録部と、該磁気記録部の上にバック層24が形成されている。

30

【0111】

また、図12Aに示す熱可逆記録部材（カード）は、支持体上に、可逆性感熱層、保護層を設けてなるフィルムをカード状に加工し、ICチップを納める窪み部25を形成すると共に、カード状に加工したものである。図12Aでは、カード状の熱可逆記録媒体に書き換え記録部26がラベル加工されるとともに、カードの裏面側には所定箇所にICチップ埋め込み用窪み部25が形成されている。この窪み部25に、図12Bに示すようにウエハ231が組込まれて固定される。ウエハ231は、ウエハ基板232上に、集積回路233が設けられると共に、集積回路233に電氣的に接続されている複数の接触端子234がウエハ基板232に設けられる。この接触端子234はウエハ基板232の裏面側に露出しており、専用のプリンタ（リーダーライタ）が、接触端子234に電氣的に接触して所定の情報を読み出したり書き換えたりできるように構成されている。

40

【0112】

次に、前記熱可逆記録カードについて図13を参照しつつ、その機能について説明する。図13Aは、集積回路233を示す概略の構成ブロック図である。また、図13Bは、RAMの記憶データの一例を示す構成ブロック図である。集積回路233は、例えば、LSIで構成されており、その中には制御動作を所定の手順で実行することのできるCPU235と、CPU235の動作プログラムデータを格納するROM236と、必要なデー

50

タの書き込み及び読み出しができるRAM 237を含む。更に、集積回路233は、入力信号を受けてCPU 235に入力データを与えるとともにCPU 235からの出力信号を受けて外部に出力する入出力インターフェース238と、図示を省略しているが、パワーオンリセット回路、クロック発生回路、パルス分周回路(割込パルス発生回路)、アドレスデコード回路とを含む。

CPU 235は、パルス分周回路から定期的に与えられる割込パルスに応じて、割込制御ルーチンの動作を実行することが可能となる。また、アドレスデコード回路は、CPU 235からのアドレスデータをデコードし、ROM 236、RAM 237、入出力インターフェース238にそれぞれ信号を与える。入出力インターフェース238には、複数(図13中では8個)の接触端子234が接続されており、前記専用プリンタ(リーダライタ)からの所定データがこの接触端子234から入出力インターフェース238を介してCPU 235に入力される。CPU 235は、入力信号に应答して、かつROM 236内に格納されたプログラムデータに従って、各動作を行い、かつ所定のデータ、信号を入出力インターフェース238を介してシートリーダライタに出力する。

【0113】

図13Bに示すように、RAM 237は、複数の記憶領域239a~239gを含む。例えば、領域239aにはシート番号が記憶されている。例えば、記憶領域239bには、シート管理者の氏名、所属、電話番号等のIDデータが記憶されている。例えば、記憶領域239cには、使用者の使用しうる残存余白又は取り扱いに関する情報が記憶されている。例えば、記憶領域239d、記憶領域239e、記憶領域239f及び記憶領域239gには、前管理責任者、前使用者に関する情報、などが記憶される。

【0114】

本発明の前記熱可逆記録ラベル及び前記熱可逆記録部材の少なくともいずれかは、特に制限はなく、各種画像処理方法及び画像処理装置により、画像処理することができ、後述する本発明の画像処理装置を用いて好適に画像の形成及び消去を行うことができる。

【0115】

(画像処理方法及び画像処理装置)

本発明の画像処理装置は、画像形成手段及び画像消去手段の少なくともいずれかを有し、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、搬送手段、制御手段等を有してなる。

本発明の画像処理方法は、前記本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して画像の形成及び消去の少なくともいずれかを行い、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、搬送工程、制御工程等を有してなる。

【0116】

本発明の画像処理方法は、本発明の画像処理装置により好適に実施することができ、前記本発明の熱可逆記録媒体を加熱して画像の形成及び画像の消去の少なくともいずれかは前記画像形成手段及び画像消去手段の少なくともいずれかにより行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0117】

- 画像形成手段及び画像消去手段 -

前記画像形成手段は、本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して画像を形成する手段である。また、前記画像消去手段は、前記本発明の熱可逆記録媒体を加熱して画像を消去する手段である。

前記画像形成手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サーマルヘッド、レーザーなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記画像消去手段としては、本発明の前記熱可逆記録媒体を加熱して画像を消去する手段であり、例えば、ホットスタンプ、セラミックヒータ、ヒートローラ、ヒートブロック、熱風等や、サーマルヘッド、レーザー照射装置、等が挙げられる。これらの中では、セラミックヒータが好適である。前記セラミックヒータを用いることにより、装置が小型化

10

20

30

40

50

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。前記セラミックヒータの設定温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、110 以上が好ましく、112 以上がより好ましく、115 以上が特に好ましい。

【0118】

前記サーマルヘッドを用いることにより、更に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。また、前記画像の記録及び消去を兼ねて一つのサーマルヘッドとすることができ、この場合は、更に小型化が可能となる。一つのサーマルヘッドで記録と消去とを行う場合、一旦前画像を全部消去した後、改めて新しい画像を記録してもよいし、画像毎にエネルギーを変えて一度に前の画像を消去し、新しい画像を記録していくオーバーライト方式も可能である。該オーバーライト方式においては、前記画像の記録及び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。

10

前記感熱層と情報記憶部とを有する熱可逆記録部材(カード)を用いる場合、上記装置には、情報記憶部の記憶を読み取る手段と書き換える手段なども含まれる。

【0119】

前記搬送手段は、前記熱可逆記録媒体を順次搬送する機能を有している限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、搬送ベルト、搬送ローラ、搬送ベルトと搬送ローラとの組合せ、などが挙げられる。

20

【0120】

前記制御手段は、前記各工程を制御する機能を有する限り特に制限はなく、各工程の制御を行うことができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0121】

本発明の画像処理装置により本発明の画像処理方法を実施する一の様態について、図14～図16を参照しながら説明する。図14に示すように、画像処理装置100は、ヒートローラ96と、サーマルヘッド95、及び搬送ローラを備えている。この画像処理装置においては、ヒートローラ96にて感熱層に記録された画像を加熱消去する。次いで、処理された新しい情報がサーマルヘッド95により感熱層に記録される。

【0122】

また、熱可逆記録媒体がRF-IDタグを有している場合には、図15及び図16に示すように、更に、RF-ID読み取り装置99を備えている。この場合、図16に示すような並列タイプの画像処理装置の様態もある。

30

図15及び図16に示すように、この画像処理装置100においては、最初、熱可逆記録媒体に貼り付けられたRF-IDタグの情報をRF-IDリーダライタ99により読み取り、新しい情報をRF-IDに入力した後に、ヒートローラ96にて感熱記録層に記録された画像を加熱消去する。更に、RF-IDリーダライタによって読み取り書き換えた情報を基にして、処理された新しい情報をサーマルヘッドにより可逆感熱記録層に記録される。

なお、RF-IDリーダライタ以外ではバーコード読み取り装置や、磁気ヘッド等を用いても良い。バーコード読み取り装置の場合には可逆感熱記録層に既に記録されているバーコード情報を読み取った後、ヒートローラにより可逆感熱記録層に記録されたバーコード及び可視化情報を消去し、バーコードから読み取った情報を基に処理された新しい情報がバーコード及び可視化情報としてサーマルヘッドにより可逆感熱記録層に記録される。

40

図14又は図15に示す画像処理装置については、可逆性感熱記録媒体をスタックしておくトレイがあり、ここから媒体がフリクションパッド方式等の給紙方法により1枚ずつピックアップされる。搬送された媒体は搬送ローラにより搬送され、RF-IDリーダライタ部分へと送られ、ここでデータの読み書きが行われる。更に、搬送ローラにより消去ユニットであるヒートローラ部へ媒体が搬送され、媒体に記録されている可視化情報が消去される。その後、サーマルヘッド部へと搬送され、媒体に新しい情報を記録する。その後、搬送ローラにより媒体が搬送され、上部の排紙部より媒体が搬出される。

50

ここで、ヒートローラの設定温度は可逆性感熱記録媒体の消去温度にマッチングする温度設定にすることが望ましい。例えば、ヒートローラ表面温度は、100 以上190 以下が好ましく、110 以上180 以下がより好ましく、115 以上170 以下が更に好ましい。

【0123】

更に、図17を参照しながら説明する。図17Aに示す画像処理装置は、前記加熱処理手段としてのサーマルヘッド53と、セラミックヒータ38と、磁気ヘッド34と、搬送ローラ31、40及び47とを備えている。

図17Aに示すように、この画像処理装置においては、最初、熱可逆記録媒体の磁気感熱層に記憶された情報を磁気ヘッドで読み取る。次に、セラミックヒータで可逆性感熱層に記録された画像を加熱消去する。更に、磁気ヘッドで読み取られた情報をもとにして、処理された新たな情報がサーマルヘッドにより、可逆性感熱層に記録される。その後、磁気感熱層の情報も新たな情報に書き替えられる。

図17Aに示す画像処理装置においては、感熱層の反対側に磁気感熱層を設けた熱可逆記録媒体1は往復の矢印で図示されている搬送路に沿って搬送され、或いは搬送路に沿って装置内を逆方向に搬送される。熱可逆記録媒体1は、磁気ヘッド34及び搬送ローラ31間で磁気感熱層に磁気記録乃至消去され、セラミックヒータ38及び搬送ローラ40間で画像消去のため加熱処理され、サーマルヘッド53及び領域搬送ローラ47間で画像形成される。その後、装置外に搬出される。先に説明したように、セラミックヒータ38の設定温度は110 以上が好ましく、112 以上が更に好ましく、115 以上が特に好ましい。ただし、磁気記録の書替えはセラミックヒータによる画像消去の前であってもよいし、後であってもよい。また、所望により、セラミックヒータ38及び搬送ローラ40間を通過後、又はサーマルヘッド53及び搬送ローラ47間を通過後、搬送路を逆方向に搬送される。セラミックヒータ38による再度の熱処理、サーマルヘッド53による再度の印字処理を施すことができる。

【0124】

図17Bの画像処理装置においては、出入口30から挿入された熱可逆記録媒体1は、一点破線で図示されている搬送路50に沿って進行し、或いは搬送路50に沿って装置内を逆方向に進行する。出入口30から挿入された熱可逆記録媒体1は、搬送ローラ31及びガイドローラ32により記録装置内を搬送される。搬送路50の所定位置に到達するとセンサ33により制御手段34cを介してその存在を認識され、磁気ヘッド34とプラテンローラ35との間で磁気感熱層に磁気記録或いは記録消去され、ガイドローラ36及び搬送ローラ37間を通過し、ガイドローラ39及び搬送ローラ40間を通過し、センサ43により、セラミックヒータ制御手段38cを介してその存在を認識して作動するセラミックヒータ38とプラテンローラ44との間で画像消去のため加熱処理され、搬送ローラ45、46及び47により搬送路50内を搬送され、所定位置にてセンサ51により、サーマルヘッド制御手段53cを介してその存在を認識して作動するサーマルヘッド53及びプラテンローラ52間で画像形成され、搬送路56aから搬送ローラ59及びガイドローラ60により出口61を経て装置外に搬出される。ここで、セラミックヒータ38の設定温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、上述したように、110 以上が好ましく、112 以上が更に好ましく、115 以上が特に好ましい。

【0125】

また、所望により、搬送路切換手段55aを切り替えることにより搬送路56bに導き、熱可逆記録媒体1の押圧により入力するリミットスイッチ57aの作動により逆方向に動く搬送ベルト58によって、熱可逆記録媒体1を再度、サーマルヘッド53及びプラテンローラ52間で熱処理した後、搬送路切換手段55bを切り替えることにより通じる搬送路49b、リミットスイッチ57b、搬送ベルト48を介して順方向に搬送し、搬送路56aから搬送ローラ59及びガイドローラ60により出口61を経て装置外に搬出することができる。更に、このような分岐した搬送路及び搬送切換手段は、セラミックヒータ

38の両側に設けることもできる。その場合には、センサ43aを、プラテンローラ44と搬送ローラ45との間に設けることが望ましい。

【0126】

本発明の画像処理装置及び画像処理方法によると、帯電防止及びカール発生の防止を図れ、搬送性が著しく向上した前記本発明の熱可逆記録媒体を用いているので、印字と消去を繰り返してもカールの発生がなく、熱可逆記録媒体が重送や紙詰まりなどの搬送不良となることが防止でき、高速で処理可能であり、高コントラストな画像を形成することができる。

【実施例】

【0127】

以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に何ら限定されるものではない。

【0128】

(実施例1)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

(1) 支持体

支持体として、厚み125 μ mの白濁ポリエステルフィルム(帝人デュポン株式会社製、テトロンフィルムU2L98W)を用いた。

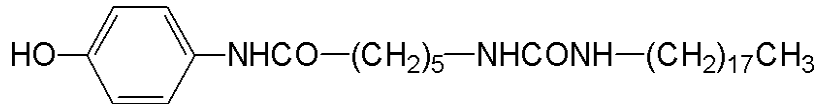
【0129】

(2) 感熱層

- 感熱層用塗布液の調製 -

下記構造式で表される顕色剤3質量部、ジアルキル尿素(日本化成株式会社製、ハクリンSB)1質量部、アクリルポリオール50質量%溶液(三菱レイヨン株式会社製、LR327)9質量部、及びメチルエチルケトン70質量部を、ボールミルを用いて平均粒径が約1 μ mまでなるように粉碎分散した。

【化3】



【0130】

次に、この顕色剤を粉碎分散させた分散液に、2-アニリノ-3-メチル-6ジブチルアミノフルオラン1質量部、及びイソシアネート(日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL)3質量部を加え、良く攪拌させて感熱層用塗布液を調製した。

次に、得られた感熱層用塗布液を前記支持体上にワイヤーバーを用いて塗布し、100にて2分で乾燥後、60にて24時間キュアを行って膜厚約11 μ mの感熱層を形成した。

【0131】

(3) 中間層

- 中間層用塗布液の調製 -

アクリルポリオール樹脂50質量%溶液(三菱レイヨン株式会社製、LR327)3質量部、酸化亜鉛微粒子30質量%分散液(住友セメント株式会社製、ZS303)7質量部、イソシアネート(日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL)1.5質量部、及びメチルエチルケトン7質量部を加え、良く攪拌して中間層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層を塗布済み支持体上に、前記中間層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し90にて1分の加熱乾燥後、60にて2時間加熱し、膜厚約2 μ mの中間層を形成した。

【0132】

(4) 保護層

- 保護層用塗布液の調製 -

ペンタエリスルトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製、KAYARAD D

10

20

30

40

50

PHA) 3 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー(根上工業株式会社製、アートレジンUN-3320HA) 3 質量部、ジペンタエリスリトールカプロラク톤のアクリル酸エステル(日本化薬株式会社製、KAYARAD DPCA-120) 3 質量部、シリカ(水澤化学工業株式会社製、P-526) 1 質量部、光重合開始剤(日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184) 0.5 質量部、及びイソプロピルアルコール 11 質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌して平均粒径が約 3 μm までになるように分散し、保護層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、及び中間層を塗布済み支持体上に、前記保護層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し 90 °にて1分の加熱乾燥後、80 W/cmの紫外線ランプで架橋させて、膜厚約 4 μmの保護層を形成した。

【0133】

(5) バック層

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA) 7.5 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー(根上工業株式会社製、アートレジンUN-3320HA) 2.5 質量部、導電性ウイスキー(大塚化学株式会社製、デントールWK-200、長軸 = 10 ~ 20 μm、短軸 = 0.4 ~ 0.7 μm、構成: $K_2O \cdot nTiO_2 / SnO_2 Sb_2O_6$) 2.5 質量部、光重合開始剤(日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184) 0.5 質量部、及びイソプロピルアルコール 13 質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 °にて1分の加熱乾燥後、80 W/cmの紫外線ランプで架橋させて、膜厚約 5 μmのバック層を形成した。

以上により、実施例1の熱可逆記録媒体を作製した。

【0134】

(実施例2)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例1において、支持体、感熱層、中間層及び保護層は、実施例1と同じものを使用し、バック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例2の熱可逆記録媒体を作製した。

【0135】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA) 7 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー(根上工業株式会社製、アートレジンUN-3320HA) 3 質量部、針状導電性酸化チタン(石原産業株式会社製、FT-1000、長軸 = 1.68 μm、短軸 = 0.13 μm、構成: アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン) 2.5 質量部、光重合開始剤(日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184) 0.5 質量部、及びイソプロピルアルコール 13 質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

【0136】

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 °にて1分の加熱乾燥後、80 W/cmの紫外線ランプで架橋させて、膜厚約 4 μmのバック層を形成した。

【0137】

(実施例3)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例1において、塗布する支持体、可逆性感熱層、中間層、及び保護層は、実施例1と同じものを使用し、バック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例3の熱可逆記録媒体を作製した。

【0138】

10

20

30

40

50

- バック層用塗布液の調製 -

ウレタンアクリレート（新中村化学株式会社製、U - 15HA）7.5質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業株式会社製、アートレジンUN - 3320HA）2.5質量部、針状導電性酸化チタン（石原産業株式会社製、FT - 2000、長軸 = 2.86 μm 、短軸 = 0.21 μm 、構成：アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン）2.5質量部、光重合開始剤（日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184）0.5質量部、及びイソプロピルアルコール13質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 $^{\circ}$ にて1分の加熱乾燥後、80 W / cmの紫外線ランプで架橋させて、膜厚約4 μm のバック層を形成した。

【0139】

（実施例4）

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例1において、支持体、感熱層、中間層及び保護層は、実施例1と同じものを使用し、バック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例4の熱可逆記録媒体を作製した。

【0140】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA）6.5質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業株式会社製、アートレジンUN - 3320HA）3.5質量部、針状導電性酸化チタン（石原産業株式会社製、FT - 3000、長軸 = 5.15 μm 、短軸 = 0.27 μm 、構成：アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン）1.3質量部、光重合開始剤（日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184）0.5質量部、シリカ（水澤化学工業株式会社製、P - 526）0.5質量部、及びイソプロピルアルコール14質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 $^{\circ}$ にて1分の加熱乾燥後、80 W / cmの紫外線ランプで架橋させて、膜厚約4 μm のバック層を形成した。

【0141】

（実施例5）

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例1において、支持体、感熱層、中間層、及び保護層は、実施例1と同じものを使用し、バック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例5の熱可逆記録媒体を作製した。

【0142】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA）7.5質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業株式会社製、アートレジンUN - 3320HA）2.5質量部、針状導電性酸化チタン（石原産業株式会社製、FT - 3000、長軸 = 5.15 μm 、短軸 = 0.27 μm 、構成 = アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン）2.5質量部、光重合開始剤（日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184）0.5質量部、及びイソプロピルアルコール13質量部を加えボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 $^{\circ}$ にて1分の加熱乾燥後、80 W / cmの紫外線ランプで架橋させて、膜厚約4 μm のバック層を形成した。

【0143】

（実施例6）

10

20

30

40

50

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例 1 において、支持体、感熱層、中間層、及び保護層は、実施例 1 と同じものを使用し、バック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 の熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 1 4 4 】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、K A Y A R A D D P H A ） 8 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業株式会社製、アートレジ
ン U N - 3 3 2 0 H A ） 2 質量部、針状導電性酸化チタン（石原産業株式会社製、F T -
3 0 0 0、長軸 = 5 . 1 5 μ m、短軸 = 0 . 2 7 μ m、構成：アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン） 7 質量部、光重合開始剤（日本チバガイギー株式会社製、イルガキュ
ア 1 8 4 ） 0 . 5 質量部、及びイソプロピルアルコール 1 7 . 5 質量部を加え、ボールミ
ルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

10

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、9 0 にて 1 分の加熱乾燥後、8 0 W / c m の紫外線ランプで架橋させて、膜厚約 4 μ m のバック層を形成した。

【 0 1 4 5 】

（実施例 7）

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例 1 において、支持体、感熱層、中間層は、実施例 1 と同じものを使用し、保護層
及びバック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 7 の熱可逆記録媒体を作製した。

20

【 0 1 4 6 】

- 保護層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、K A Y A R A D D P H A ） 3 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業株式会社製、アートレジ
ン U N - 3 3 2 0 H A ） 3 質量部、ジペンタエリスリトールカプロラク톤のアクリル酸
エステル（日本化薬株式会社製、K A Y A R A D D P C A - 1 2 0 ） 3 質量部、針状導
電性酸化チタン（石原産業株式会社製、F T - 3 0 0 0、長軸 = 5 . 1 5 μ m、短軸 = 0
. 2 7 μ m、構成：アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン） 2 . 5 質量部、光重合
開始剤（日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア 1 8 4 ） 0 . 5 質量部、及びイソ
プロピルアルコール 1 1 質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌して平均粒径約 3 μ m まで
なるように分散し、保護層用塗布液を調製した。

30

次に、前記感熱層、及び中間層を塗布済み支持体上に、前記保護層用塗布液をワイヤー
バーにて塗布し 9 0 にて 1 分の加熱乾燥後、8 0 W / c m の紫外線ランプで架橋させて
、膜厚約 4 μ m の保護層を形成した。

【 0 1 4 7 】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、K A Y A R A D D P H A ） 7 . 5 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業株式会社製、アート
レジ
ン U N - 3 3 2 0 H A ） 2 . 5 質量部、針状導電性酸化チタン（石原産業株式会社製
、F T - 3 0 0 0、長軸 = 5 . 1 5 μ m、短軸 = 0 . 2 7 μ m、構成：アンチモンドープ
酸化スズ被覆の酸化チタン） 2 . 5 質量部、光重合開始剤（日本チバガイギー株式会社製
、イルガキュア 1 8 4 ） 0 . 5 質量部、及びイソプロピルアルコール 1 3 質量部を加え、
ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

40

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、9 0 にて 1 分の加熱乾燥後、8 0 W / c m の紫外線ランプで架橋させて、膜厚約 4 μ m のバック層を形成した。

【 0 1 4 8 】

（実施例 8）

50

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例 1 において、支持体、感熱層、及び中間層は、実施例 1 と同じものを使用し、保護層、及びバック層については、下記の組成からなるものを用いた以外は、実施例 1 と同様に、実施例 8 の熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 1 4 9 】

- 保護層用塗布液の調製 -

アクリルポリオール 50 質量% 溶液 (三菱レイヨン株式会社製、LR327) 10 質量部、イソシアネート系硬化剤 (日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL) 3 質量部、シリカ (水澤化学工業株式会社製、P-526) 1 質量部、及びメチルエチルケトン 16 質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌して平均粒径約 3 μm までなるように分散し、保護層用塗布液を調製した。

10

次に、前記感熱層、及び中間層を塗布済み支持体上に、保護層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し 100 2 分で乾燥後、60 にて 24 時間キュアを行って、膜厚約 4 μm の保護層を形成した。

【 0 1 5 0 】

- バック層用塗布液の調製 -

アクリルポリオール 50 質量% 溶液 (三菱レイヨン株式会社製、LR327) 10 質量部、イソシアネート系硬化剤 (日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHX) 2 質量部、針状導電性酸化チタン (石原産業株式会社製、FT-3000、長軸 = 5.15 μm 、短軸 = 0.27 μm 、構成: アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン) 2 質量部、及びメチルエチルケトン 6 質量部を加え、ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

20

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、100 にて 2 分で乾燥後、60 にて 24 時間キュアを行って、膜厚約 9 μm のバック層を形成した。

【 0 1 5 1 】

(比較例 1)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例 5 において、バック層用塗布液における針状導電性フィラーをシリカ (水澤化学工業株式会社製、P-526、形状: 不定形、平均粒径約 = 3 μm) に変えた以外は、実施例 5 と同様に、支持体に感熱層、中間層、保護層、及びバック層を設け、比較例 1 の熱可逆記録媒体を作製した。

30

【 0 1 5 2 】

(比較例 2)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例 5 において、バック層用塗布液における針状導電性フィラーを白色導電性酸化チタン (石原産業株式会社製、ET-500W、形状: 球状、平均粒径 = 0.2 ~ 0.3 μm) に変えた以外は、実施例 5 と同様に、支持体に感熱層、中間層、保護層、及びバック層を設け、比較例 2 の熱可逆記録媒体を作製した。

40

【 0 1 5 3 】

(比較例 3)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例 1 において、支持体、感熱層、中間層、及び保護層については実施例 1 と同様に設け、以下の構成のバック層を設けた以外は、実施例 1 と同様に、比較例 3 の熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 1 5 4 】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA) 7.5 質量部、ウレタンアクリレートオリゴマー (根上工業株式会社製、アートレジン UN-3320HA) 2.5 質量部、透明導電剤 (石原産業株式会社製、SNS-

50

10 M、固形分30質量%、50%粒径 = $0.115 \pm 0.015 \mu\text{m}$ 、構成 = アンチモンドープ酸化スズ、形状：球状) 55質量部、光重合開始剤(日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184) 0.5質量部、及びイソプロピルアルコール24.5質量部を混合して、常法によりバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、100にて2分で乾燥後、60にて24時間キュアを行って、膜厚約9 μm のバック層を形成した。

【0155】

(比較例4)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例8において、支持体、感熱層、中間層、及び保護層については実施例8と同様に設け、以下の構成のバック層を設けた以外は、実施例8と同様にして、比較例4の熱可逆記録媒体を作製した。

【0156】

- バック層用塗布液の調製 -

アクリルポリオール50質量%溶液(三菱レイヨン株式会社製、LR327) 10質量部、イソシアネート系硬化剤(日本ポリウレタン株式会社製、コロネットHX) 2質量部、アクリル系カチオン帯電防止剤(三菱化学株式会社製、サフトマーST-2100) 7質量部、及びメチルエチルケトン16質量部を混合して、常法によりバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、100にて2分で乾燥後、60にて24時間キュアを行って、膜厚約9 μm のバック層を形成した。

【0157】

(比較例5)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例1において、支持体、感熱層、中間層、及び保護層については実施例1と同様に設け、以下の構成のバック層を設けた以外は、実施例1と同様にして、比較例5の熱可逆記録媒体を作製した。

【0158】

- バック層用塗布液の調製 -

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA) 3質量部、紫外線硬化型帯電防止剤(新中村化学株式会社製、U-201PA-60) 7質量部、光重合開始剤(日本チバガイギー株式会社製、イルガキュア184) 0.5質量部、シリカ(水澤化学工業株式会社製、P-526) 1質量部、及びイソプロピルアルコール17.5質量部を混合して、常法によりバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記バック層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、100にて2分で乾燥後、60にて24時間キュアを行って、膜厚約9 μm のバック層を形成した。

【0159】

(比較例6)

- 熱可逆記録媒体の作製 -

実施例1において、支持体、感熱層、中間層、及び保護層については実施例1と同様に設け、以下の構成の導電層及びバック層を設けた以外は、実施例1と同様にして、比較例6の熱可逆記録媒体を作製した。

【0160】

- 導電層用塗布液の調製 -

ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン株式会社製、ニッポランN-5199) 20質量部、針状導電性酸化チタン(石原産業株式会社製、FT-3000、長軸 = $5.15 \mu\text{m}$ 、短軸 = $0.27 \mu\text{m}$ 、構成：アンチモンドープ酸化スズ被覆の酸化チタン) 20質量部

10

20

30

40

50

、メチルエチルケトン 25 質量部、トルエン 25 質量部、及びイソプロピルアルコール 10 質量部を混合し、ボールミルにて良く攪拌して導電層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を塗布済み支持体の塗工されていない側の面上に、前記導電層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 にて1分の加熱乾燥して、膜厚約 1.5 μm の導電層を形成した。

【0161】

- バック層用塗布液の調製 -

アクリル樹脂（三菱レイヨン株式会社製、BR-85）20 質量部、ナイロンフィラー（神東塗料株式会社製、MW-330）0.6 質量部、メチルエチルケトン 39 質量部、及びトルエン 39 質量部を混合して、ボールミルにて良く攪拌してバック層用塗布液を調製した。

次に、前記感熱層、中間層、及び保護層を設け、その反対面に導電層を塗布した支持体の導電層の表面にワイヤーバーにて塗布し、90 にて1分の加熱乾燥して、膜厚約 5 μm のバック層を形成した。

【0162】

次に、作製した実施例 1～8 及び比較例 1～6 の熱可逆記録媒体について、以下のようにして、繰り返し消去印字テスト、カール性、及び表面抵抗値の測定を行った。

【0163】

<シート用リライタブルプリンターを用いた繰り返し消去印字テスト>

使用したシート用リライタブルプリンターは、消去部と印字部からなり、該消去部はヒートローラ、前記印字部はサーマルヘッドで構成されている。ヒートローラは熱可逆記録媒体が消去できる 130 に設定した。サーマルヘッドは京セラ株式会社製 8 dot/mm の A4 サイズを使用し、印加電圧 24 V にて印字を行った。搬送速度は 30 mm/sec にて行った。

各熱可逆記録媒体は給紙トレーに 50 枚をスタックさせ、フリクションパッド給紙方式にて1枚ずつ搬送して消去部にて記録画像の消去を行い、印字部にて画像の印字を行った。スタックした 50 枚の熱可逆記録媒体を全て印字した後、再び使用した熱可逆記録媒体をスタックさせて消去印字を行い、これを繰り返し 100 回行った。結果を表 1 に示す。

〔試験環境〕

前記 100 回繰り返し消去印字テストは、大型定温恒温高湿器内にリライタブルプリンターをセットして 5 - 30 RH% 環境、20 - 50 RH% 環境、及び 35 - 85 RH% 環境の 3 環境にて繰り返し耐久性試験を行った。

〔評価基準〕

各環境下にて繰り返し消去印字テストを行っている際に、熱可逆記録媒体の搬送性を確認した。搬送性については以下のようにして判定した。

「優」・・・試験中に搬送不良や熱可逆記録媒体の重送の発生が無い。

「可」・・・重送の発生は無いが印字画像にズレが発生する。

「重送不良」・・・重送して搬送不良が発生する。

「給紙不良」・・・熱可逆記録媒体が給紙部で搬送できずにつまりが発生する。

【0164】

<カール性の評価>

カール性の評価は、100 回繰り返し消去印字テスト終了後の熱可逆記録媒体を、水平な面に置き、該熱可逆記録媒体の四隅がカールしている状態を直尺にて測定し、平均した値を求めた。カール性については以下の評価基準に基づき判定した。結果を表 2 に示す。

〔評価基準〕

・・・カールが 5 mm 未満である。

・・・カールが 5 mm 以上 10 mm 未満である。

・・・カールが 10 mm 以上 15 mm 未満である。

x・・・カールが 15 mm 以上である。

【0165】

< 表面抵抗値の測定 >

各熱可逆記録媒体のバック層（支持体の感熱層を設ける面と反対側の露出している最表面層）の表面抵抗値は、表面抵抗測定器（ダイアインストルメンツ株式会社製、ハイレスタUP）を用い、測定電圧10Vにて測定した。測定は、5 - 30RH%、20 - 50RH%、及び35 - 85RH%の3環境にて測定を行った。結果を表3に示す。なお、100回繰り返し消去印字テスト終了後の熱可逆記録媒体の表面抵抗値も同様の結果であった。

【0166】

【表1】

	繰り返し消去印字テスト100回		
	5°C-30RH%	20°C-50RH%	35°C-85RH%
実施例1	可	優	優
実施例2	可	可	可
実施例3	優	優	優
実施例4	可	優	可
実施例5	優	優	優
実施例6	優	優	優
実施例7	優	優	優
実施例8	優	優	優
比較例1	重送不良	重送不良	重送不良
比較例2	重送不良	可	可
比較例3	給紙不良	給紙不良	給紙不良
比較例4	給紙不良	給紙不良	給紙不良
比較例5	重送、給紙不良	給紙不良	給紙不良
比較例6	重送、給紙不良	給紙不良	給紙不良

【0167】

10

20

30

【表 2】

	カール量 (mm)	判定
実施例 1	4.5	◎
実施例 2	8.0	○
実施例 3	5.0	◎
実施例 4	3.0	◎
実施例 5	4.0	◎
実施例 6	8.0	○
実施例 7	3.0	◎
実施例 8	8.0	○
比較例 1	5.0	◎
比較例 2	6.0	○
比較例 3	18.0	×
比較例 4	25.0	×
比較例 5	13.0	△
比較例 6	16.0	×

10

20

【 0 1 6 8 】

【表 3】

	5°C-30RH%	20°C-50RH%	35°C-85RH%
実施例1	$2.1 \times 10^8 \Omega / \square$	$1.8 \times 10^8 \Omega / \square$	$2.0 \times 10^8 \Omega / \square$
実施例2	$6.3 \times 10^{10} \Omega / \square$	$5.5 \times 10^{10} \Omega / \square$	$5.1 \times 10^{10} \Omega / \square$
実施例3	$1.9 \times 10^9 \Omega / \square$	$1.8 \times 10^9 \Omega / \square$	$1.8 \times 10^9 \Omega / \square$
実施例4	$3.2 \times 10^{11} \Omega / \square$	$1.5 \times 10^{11} \Omega / \square$	$1.5 \times 10^{11} \Omega / \square$
実施例5	$2.0 \times 10^8 \Omega / \square$	$1.8 \times 10^8 \Omega / \square$	$1.6 \times 10^8 \Omega / \square$
実施例6	$1.3 \times 10^7 \Omega / \square$	$1.3 \times 10^7 \Omega / \square$	$1.2 \times 10^7 \Omega / \square$
実施例7	$2.2 \times 10^8 \Omega / \square$	$1.5 \times 10^8 \Omega / \square$	$1.4 \times 10^8 \Omega / \square$
実施例8	$3.1 \times 10^8 \Omega / \square$	$2.5 \times 10^8 \Omega / \square$	$2.3 \times 10^8 \Omega / \square$
比較例1	$1.0 \times 10^{13} \Omega / \square$ 以上	$1.0 \times 10^{13} \Omega / \square$ 以上	$1.0 \times 10^{13} \Omega / \square$ 以上
比較例2	$2.0 \times 10^{12} \Omega / \square$	$1.5 \times 10^{11} \Omega / \square$	$1.5 \times 10^{11} \Omega / \square$
比較例3	$5.4 \times 10^8 \Omega / \square$	$3.0 \times 10^8 \Omega / \square$	$2.5 \times 10^8 \Omega / \square$
比較例4	$2.5 \times 10^{12} \Omega / \square$	$3.0 \times 10^9 \Omega / \square$	$1.2 \times 10^9 \Omega / \square$
比較例5	$1.2 \times 10^{12} \Omega / \square$	$5.5 \times 10^9 \Omega / \square$	$5.5 \times 10^9 \Omega / \square$
比較例6	$1.8 \times 10^{12} \Omega / \square$	$2.5 \times 10^{11} \Omega / \square$	$2.0 \times 10^{11} \Omega / \square$

10

20

【0169】

表1～表3の結果から、実施例1～8の熱可逆記録媒体は、カール発生が防止でき、重送して搬送不良が起きることもなく、また、給紙部において搬送ができずに紙詰まりが発生しないことが認められる。

これに対し、比較例1では、消去と印字を繰り返していく間に静電気が発生し、熱可逆記録媒体同士が貼り付いて重送が発生した。

30

比較例2では、低温低湿環境にて媒体の貼り付きにより重送が発生した。また、これ以外の環境下では、画像のズレが発生した。

比較例3及び比較例4では、消去と印字による熱により熱可逆記録媒体のカールが大きくなったため、給紙部で熱可逆記録媒体を搬送することができず、紙詰まりが発生した。

比較例5及び比較例6では、熱可逆記録媒体のカール発生による搬送不良が発生し、低温低湿環境では静電気による熱可逆記録媒体の貼り付きによる重送不良が発生した。

【産業上の利用可能性】

【0170】

本発明の熱可逆記録媒体は、カード状に加工されたものについてはプリペイドカード、ポイントカード、更には、クレジットカードなどに用いられる。カードサイズよりも大きなシートサイズでは印字する範囲が広がるため、一般文書や工程管理用の指示書等に使用することができる。従って、本発明の熱可逆記録媒体は、入出チケット、冷凍食品用容器、工業製品、各種薬品容器等のステッカー、物流管理用途、製造工程管理用途などの大きな画面、多様な表示に幅広く用いることができ、更には、塵やゴミの発生が無い場合、クリーンルーム等で使用することもできる。

40

【図面の簡単な説明】

【0171】

【図1】図1は、RF-IDタグの一例を示す概略図である。

【図2】図2は、熱可逆記録媒体のバック層面側にRF-IDタグを貼り合せた状態を示

50

す概略図である。

【図 3】図 3 は、産業用リライタブルシート（熱可逆記録媒体）の一例を示す概略図である。

【図 4】図 4 は、産業用リライタブルシート（熱可逆記録媒体）の使用法を示す概略図である。

【図 5】図 5 は、本発明の熱可逆記録媒体ラベルを M D のディスクカートリッジ上に貼付した状態の一例を示す概略図である。

【図 6】図 6 は、本発明の熱可逆記録媒体ラベルを C D - R W 上に貼付した状態の一例を示す概略図である。

【図 7】図 7 は、本発明の熱可逆記録媒体ラベルを光情報記録媒体（C D - R W）上に貼付した状態の一例を示す概略断面図である。

【図 8】図 8 は、本発明の熱可逆記録媒体ラベルをビデオカセットに貼付した状態の一例を示す概略図である。

【図 9】図 9 は、本発明の熱可逆記録媒体の層構成の一例を示す概略断面図である。

【図 10】図 10 は、本発明の熱可逆記録媒体の層構成の別の一例を示す概略断面図である。

【図 11】図 11 A は、本発明の熱可逆記録媒体の一例をカード状に加工したものの表面側の概略図である。図 11 B は、図 11 A の裏面側の概略図である。

【図 12】図 12 A は、本発明の熱可逆記録媒体の一例を他のカード状に加工した例の概略図である。図 12 B は、図 12 A の I C チップ用窪み部に埋め込まれる I C チップの概略図である。

【図 13】図 13 A は、集積回路を示す概略の構成ブロック図である。図 13 B は、R A M が複数の記憶領域を含むことを示す概略図である。

【図 14】図 14 は、本発明の画像処理方法に用いる画像処理装置の一例を示す概略図である。

【図 15】図 15 は、本発明の画像処理方法に用いる画像処理装置の別の一例を示す概略図である。

【図 16】図 16 は、本発明の画像処理方法に用いる画像処理装置の更に別の一例を示す概略図である。

【図 17】図 17 A は、画像の消去をセラミックヒータ、画像の形成をサーマルヘッドでそれぞれ行う場合の画像処理装置の概略図を示す。図 17 B は、本発明の画像処理装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

【 0 1 7 2 】

1	熱可逆記録媒体
1 0	熱可逆記録ラベル
1 1	支持体
1 3	可逆性感熱層
1 4	中間層
1 5	保護層
1 6	バック層
2 2	書き換え記録部
2 3	印刷表示部
2 4	バック層
2 5	窪み部
2 6	書き換え記録部
3 0	出入口
3 1	搬送ローラ
3 2	ガイドローラ
3 3	センサ

10

20

30

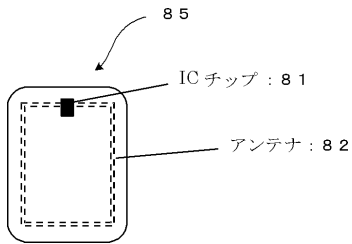
40

50

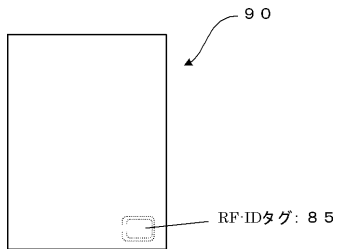
3 4	磁気ヘッド	
3 4 c	制御手段	
3 5	プラテンローラ	
3 6	ガイドローラ	
3 7	搬送ローラ	
3 8	セラミックヒータ	
3 8 c	セラミックヒータ制御手段	
3 9	ガイドローラ	
4 0	搬送ローラ	
4 3	センサ	10
4 3 a	センサ	
4 4	プラテンローラ	
4 5	搬送ローラ	
4 6	搬送ローラ	
4 7	搬送ローラ	
4 8	搬送ベルト	
4 9 b	搬送路	
5 0	搬送路	
5 1	センサ	
5 2	プラテンローラ	20
5 3	サーマルヘッド	
5 3 c	サーマルヘッド制御手段	
5 5 a	搬送路切換手段	
5 5 b	搬送路切換手段	
5 6 a	搬送路	
5 6 b	搬送路	
5 7 a	リミットスイッチ	
5 7 b	リミットスイッチ	
5 8	搬送ベルト	
5 9	搬送ローラ	30
6 0	ガイドローラ	
6 1	出口	
7 0	M D ディスクカートリッジ	
7 1	C D - R W	
7 2	ビデオカセット	
8 1	I C チップ	
8 2	アンテナ	
8 5	R F - I D タグ	
9 0	産業用リライタブルシート (熱可逆記録部材)	
9 4	セラミックヒータ	40
9 5	サーマルヘッド	
9 6	ヒートローラ	
9 7	給紙トレイ	
9 8	熱可逆記録媒体 (リライタブルシート)	
9 9	R F - I D リーダライタ	
1 0 0	画像処理装置	
1 0 1	保護層	
1 0 2	可逆感熱層	
1 0 3	支持体	
1 0 4	バック層	50

- 1 0 5 接着剤層又は粘着剤層
- 1 0 6 中間層
- 1 0 7 反射放熱層
- 1 0 8 第2誘電体層
- 1 0 9 光情報記憶層
- 1 1 0 第1誘電体層
- 1 1 1 基体
- 1 1 2 ハードコート層
- 2 3 1 ウエハ
- 2 3 2 ウエハ基板
- 2 3 3 集積回路
- 2 3 4 接触端子
- 2 3 5 C P U
- 2 3 6 R O M
- 2 3 7 R A M
- 2 3 8 入出力インターフェース
- 2 3 9 a ~ 2 3 9 g 記憶領域

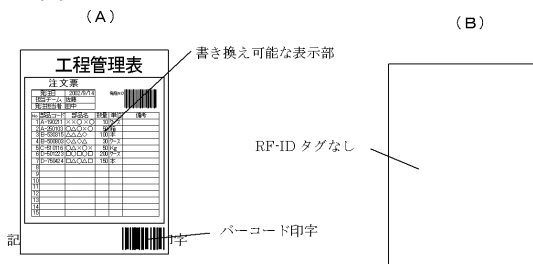
【図1】



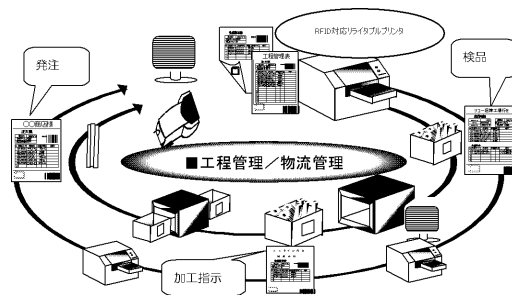
【図2】



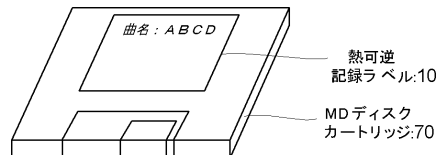
【図3】



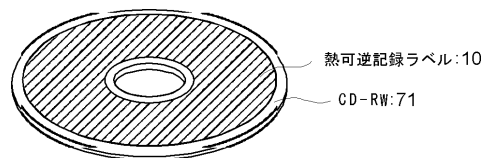
【図4】



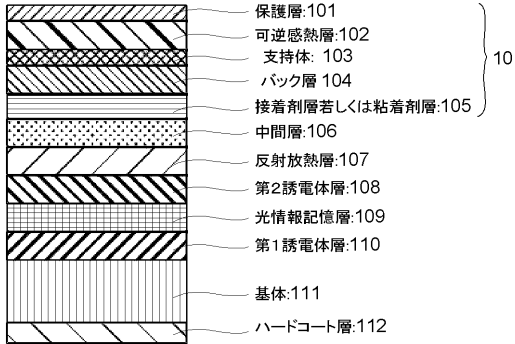
【図5】



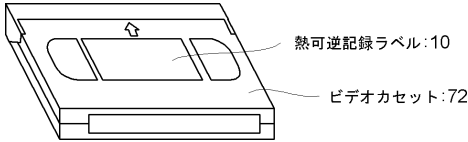
【図6】



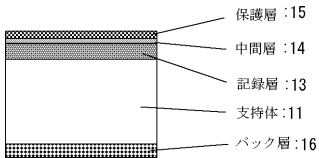
【図7】



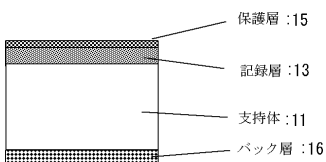
【図8】



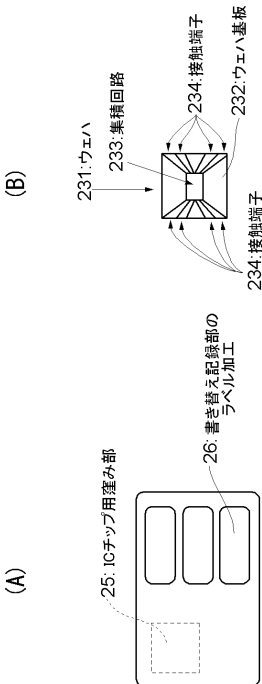
【図9】



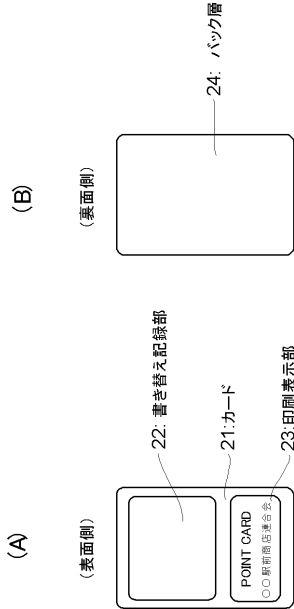
【図10】



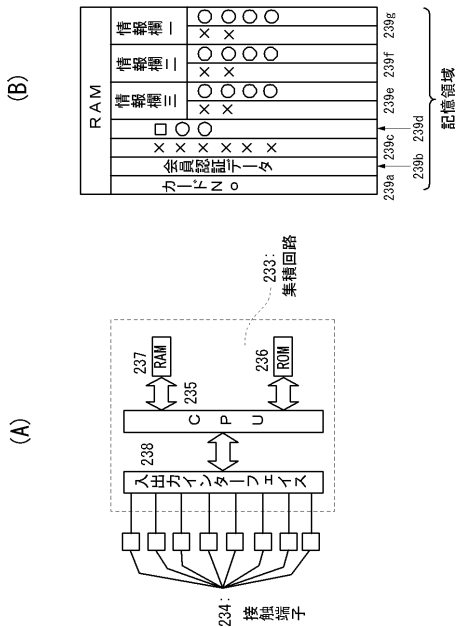
【図12】



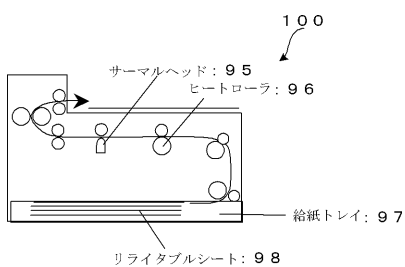
【図11】



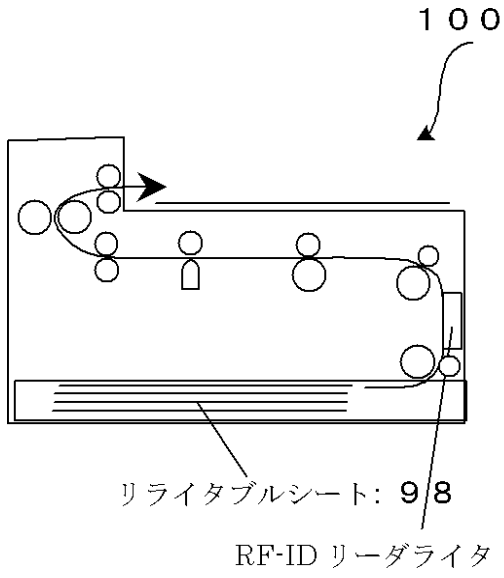
【図13】



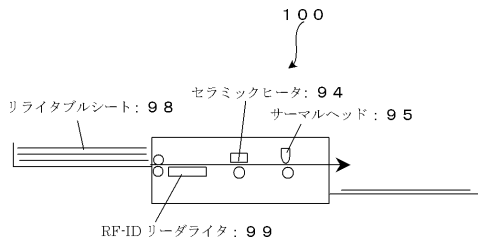
【図14】



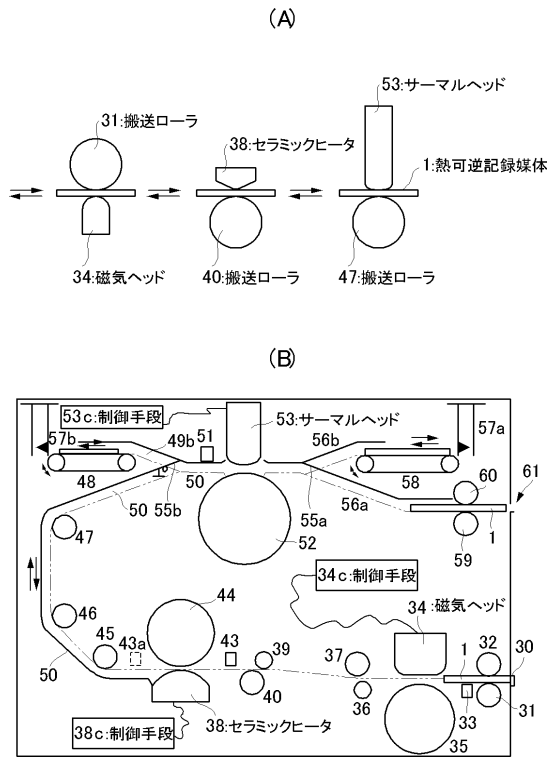
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 特開平10 - 250239 (JP, A)
特開2001 - 105735 (JP, A)
特開平06 - 279618 (JP, A)
特開昭63 - 233016 (JP, A)
特開平08 - 217444 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41M 5/28 - 5/34