

(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2006-205424
(P2006-205424A)**

(43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)

(51) Int.C1.

B4 1 M 5/28 (2006.01)
B4 1 M 5/30 (2006.01)
B4 1 M 5/337 (2006.01)

F 1

B 4 1 M 5/18
B 4 1 M 5/18

H
1 O 1 A

テーマコード(参考)

2 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2005-17852 (P2005-17852)

(22) 出願日

平成17年1月26日 (2005.1.26)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 東 洋一郎

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内F ターム(参考) 2H026 AA07 AA09 BB02 BB24 EE03
EE05 FF01

(54) 【発明の名称】可逆性感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は明瞭なコントラストを持つ画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時に安定な画像を保持可能で、且つカールが小さく安定的に繰り返し形成消去可能であり、更に廃棄する際に再生可能な部分が分離可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

【解決手段】紙基材の少なくとも片面にプラスチックフィルムを貼り合わせた支持体のプラスチックフィルム面に可逆性感熱記録層を設けた可逆性感熱記録材料において、紙基材とプラスチックフィルムの接着強度が0.6~3N/cmであり、剥離した際の紙基材の方に残った紙以外の成分が剥離後の紙基材の質量に対して0.1%以下であることを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

紙基材の少なくとも片面にプラスチックフィルムを貼り合わせた支持体のプラスチックフィルム面に可逆性感熱記録層を設けた可逆性感熱記録材料において、紙基材とプラスチックフィルムの接着強度が 0.6 ~ 3 N / cm であることを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【請求項 2】

紙基材とプラスチックフィルムを剥離した際の紙基材に残った方の紙以外の成分が剥離後の紙基材の質量に対して 0.3 % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の可逆性感熱記録材料。

10

【請求項 3】

可逆性感熱記録層が通常無色または淡色のロイコ染料、及び加熱により該ロイコ染料を発色させこれを再加熱して消色させる可逆性顔色剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の可逆性感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化、すなわち、発色及び消色を生じせしめる電子受容性化合物（可逆性顔色剤）を用いて、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料は知られている。（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

このような可逆性感熱記録材料の支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが力学的強度、平滑性、耐水性、耐溶剤性の点で優れており、さらに、耐熱性も高く、テレホンカード等のプリペイドカードで使用されている。

【0004】

ポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体として用いた場合、感熱用プリンター等で発色させると鮮明な発色画像を得ることができる。また、発色画像は、90 ~ 150 程度に加熱された熱ロール等を通して加熱することにより、消色することができる。しかしながら、100 μm 程度の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体として用いると、消色した後、熱による変形が生じて、何回も発色、消色を繰り返す場合に、シワやカールが発生するといった問題点があった。

【0005】

この様な問題に対して、支持体の厚みが 250 μm 以上であり、かつ該支持体の熱収縮率が 150 ~ 300 分で 0.1 ~ 3.0 であることを特徴とする可逆性感熱記録媒体が提案されている。この場合、同種の素材の中では薄い媒体と比較して、厚みによって剛直性が上がるためカールの抑制効果が認められるという当然の現象ではあるが、カールの大きさについては、印字・消去を行う装置によるところが大きい。特に、カードのような小さい記録メディアは、記録装置の構造に制約が少なく、平らな状態で記録消去が可能であるが、A5 サイズ以上のオフィス用途などでは、記録装置内での屈曲性が必要である。例えば、支持体が 250 μm 以上のポリエチレンテレフタレートフィルムでは、搬送性及び印字ヘッドとのヘッドマッチング性が悪くなるため、記録装置に大型化が避けられず、さらに、シート 1 枚の重さが重くなるため、複数枚を一度に持ち歩くことが困難になる。（例えば特許文献 2）

20

【0006】

40

50

可逆性感熱記録材料は繰り返し使用することができるため、ゴミの減量化、環境問題を考える上で、非常に有用である。しかし、フィルムが折れた場合やひどく汚れた場合は、再利用が困難となり、紙のように再生できないためプラスチックゴミとして、扱わなければならない。

【0007】

一方、ラミネート紙を支持体として可逆性記録層を有する文書記録媒体が提案されている。可逆性感熱記録材料を可逆性感熱記録層とした場合で、かつ、紙を中心に両面を対称に同一の材料を貼り合わせた場合は、カールの小さい屈曲性の良好な可逆性感熱記録材料が得られることがある。また、全体の質量に対する紙質量が50%以上あれば、紙製品として分類される。しかし、廃棄する場合に一度張り合わされた紙は、分離が困難であるため消却するか、埋め立てるしかない。可逆性感熱記録材料もいつかは、廃棄処理が必要になるため、そのときに環境負荷の少ない材料が求められている。（例えば特許文献3）

10

【特許文献1】特開平6-210954号公報

【特許文献2】特開2000-203161号公報

【特許文献3】特開2001-270249号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は明瞭なコントラストを持つ画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能で、且つカールが小さく安定的に繰り返し形成消去可能であり、更に廃棄する際に再生可能な部分が分離可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らはこれらの課題を解決すべく検討した結果、下記の発明により上記の課題が解決されることを見いだした。

【0010】

紙基材の少なくとも片面にプラスチックフィルムを貼り合わせた支持体のプラスチックフィルム面に通常無色または淡色のロイコ染料、及び加熱により該ロイコ染料を発色させこれを再加熱して消色させる可逆性感熱記録層を設けた可逆性感熱記録材料において、紙基材とプラスチックフィルムの接着強度（JIS K-6854、180度剥離の方法で測定した引っ張り荷重の平均値）が0.6~3N/cmであることを特徴とする可逆性感熱記録材料である。

30

【0011】

可逆性感熱記録層が通常無色または淡色のロイコ染料、及び加熱により該ロイコ染料を発色させこれを再加熱して消色させる可逆性顕色剤を含有することが好ましい。

【0012】

紙基材とプラスチックフィルムを剥離した際の紙基材の方に残った紙以外の成分が剥離後の紙基材の質量に対して0.3%以下であることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明は、加熱により画像の形成、消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に画像を保持することができる可逆性感熱記録材料の中でも、繰り返し使用において、熱によるシワやカールの少なく、耐久性に優れており、廃棄の際に、再生可能な部分を分離することが可能な可逆性感熱記録材料が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

50

本発明に関わる支持体は、紙基材とプラスチックフィルムを主成分として構成され、プラスチックフィルムは、紙基材の片面ないし両面に貼り合わせることができる。

【0015】

本発明に用いられる紙基材としては、表面の平滑性が高い方が好ましい。特に、可逆性感熱記録層有するプラスチックフィルムと貼り合わせる面は、ベック平滑度が50秒未満の紙基材では、印字した際に、印字ムラを生じやすくなり、明瞭で精密な画像が得にくくなる。一方、ベック平滑度が1000秒以上の紙基材を用いた場合は、プラスチックフィルムとの貼り合わせの際に、空気の抜けが悪くなり、気泡が残る原因になる為、貼り合わせ条件が限定される。従って、ベック平滑度(J I S P 8119 : 1998)が50秒以上1000秒未満の平滑性を有する紙基材が好ましい。より好ましくは、70秒~500秒である。10

【0016】

紙基材の絶対的な厚さは、特に限定されるものではないが、本発明の可逆性感熱記録材料全体の厚さに対する紙基材の厚さが40%以上であることが好ましい。紙基材の比率が40%に満たない場合は、熱によるカールやシワが、発生しやすくなる。一方、紙基材の比率が95%より多くなると、湿度の影響を受けやすくなり、逆にカールの発生が起こりやすくなる。より好ましくは50%以上90%以下である。

【0017】

本発明に用いられるプラスチックフィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレンビニルアルコール共重合体フィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリイミドフィルム、芳香族ポリアミドフィルム、アクリル樹脂フィルム等が挙げられるが、力学的強度、平滑性、耐水性、耐溶剤性、耐熱性の点でポリエステルフィルムが好ましい。20

【0018】

ポリエステルフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート(P E T)、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリキシリレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(P E N)等のフィルムがあげられる。好ましいポリエステルフィルムとしては、強靭性、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、透明性、電気絶縁性に優れるP E T フィルムまたはP E N フィルムが挙げられる。30

【0019】

プラスチックフィルムの厚さとしては、特に限定されるものではなく、用途に応じて印字品質及び消去性の良好な厚さを選択することができる。カールの発生の少ない厚さという点では、可逆性感熱記録材料全体の厚さの35%以下3%以上が好ましい。

【0020】

プラスチックフィルムは成分の異なるプラスチックフィルムを積層しても良い。その場合、直接あるいは接着層を介して積層することができる。この場合、可逆性感熱記録層を設ける面は、耐溶剤性及び耐熱性を有する樹脂が好ましく、紙基材と接する面は紙との接着性が良い樹脂からなるプラスチックフィルムが好ましい。40

【0021】

プラスチックフィルムと紙基材を貼り合わせる方法としては、直接、熱及び圧力を加えて貼り合わせる方法、接着層を介してドライラミネーション法、又はウェットラミネーション法で貼り合わせる方法、又は接着層をプラスチックフィルム又は紙基材に設けた後、熱及び圧力を加えて貼り合わせる方法等が挙げられる。接着層としては、紙基材とプラスチックフィルムを接着できる熱可塑性樹脂であれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、シリコン系、アクリル系、ナイロン系、スチレン系、ビニル系の樹脂を単独もしくは混合して用いることができる。50

【 0 0 2 2 】

層を形成する順番は特に限定されず、プラスチックフィルムを紙基材と貼り合わせた後に、可逆性感熱記録層をプラスチックフィルムの上に設けても良く、先に、プラスチックフィルムの上に可逆性感熱記録層を設けて可逆性感熱フィルムとしてから紙基材と貼り合わせても良い。また、接着性層を設けた紙基材に可逆性感熱フィルムを貼り合わせても良く、可逆性感熱フィルムの裏面に接着層を設けた後、紙基材と貼り合わせても良い。

【 0 0 2 3 】

本発明の可逆性感熱記録材料の紙基材とプラスチックフィルムの接着強度の測定方法について説明する。接着強度は引っ張り強度試験機を用いて、紙基材とプラスチックフィルムを180度剥離の方法で10mm/分で測定したときの引っ張り荷重の平均値として求める。紙基材とプラスチックフィルムを剥がす場合に、紙基材の最も薄い部分が厚みが基の厚みの50%以上になるように剥がす。試験片は、1cmから1.5cmの巾で少なくとも30mm以上の長さにわたって、力-つかみ移動距離曲線から平均の剥離力(N)を求め、試験片の巾で除した値として接着強度(N/cm)を求める。10

【 0 0 2 4 】

プラスチックフィルムと紙基材を剥離する場合に、接着強度が3N/cmより大きいと剥離に強い力を必要とするため、紙基材が破れやすくなり、剥離が困難となる。逆に接着強度が0.6N/cmに満たない場合は、画像の記録・消去を繰り返し行う内に、通常の使用条件においてコーナー部分から剥がれてしまうため、紙基材とプラスチックフィルムの接着強度が0.6~3N/cmになるように貼り合わせ方法及び、プラスチックフィルムの材料を選択することが好ましい。より好ましくは、0.7~1.8N/cmであり、更に好ましくは0.9~1.5N/cmである。20

【 0 0 2 5 】

接着強度の調整は、接着剤の種類、塗布量の調節、ラミネーション温度、ラミネーション圧力、ラミネーション時間、コロナ処理の有無等によって容易に行うことができる。

【 0 0 2 6 】

剥離した後の紙基材は、再利用が可能であるが、再生紙としての処理を容易にするために、紙基材の方に残った紙以外の成分が剥離後の紙基材の質量に対して0.3%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.1%以下である。

【 0 0 2 7 】

剥離した紙基材に残った成分は、接着層を溶解する水又は有機溶剤で抽出し、抽出溶媒を留去等の方法により除くことで得られた抽出物及び抽出工程で紙基材から分離したプラスチックフィルム片からなる。抽出前の紙基材の質量に対する剥離後の紙基材に残った成分の質量の比率から、剥離後に紙基材に残った紙以外の成分の質量%を求めることができる。抽出に使用する溶媒は、接着層の成分が十分に溶解できれば特に限定されるものではない。また、抽出はソックスレー抽出器等で行うことができるがこの方法に限定されるものではない。30

【 0 0 2 8 】

本発明に関わる可逆性感熱記録層は、熱により色調又は透明度が変化する材料を用いることができる。例えば、樹脂母材中に有機低分子を分散したもので、熱により透明状態と白濁状態を与える可逆性感熱材料や通常無色ないし淡色のロイコ染料に加熱により可逆的な色調変化を与える可逆性顕色剤を用いて、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料等が挙げられる。視認性の点では、ロイコ染料を用いた可逆性感熱記録材料が優れている。また、可逆性感熱記録層は、色調の異なる可逆性感熱記録層を複数層重ねても良い。40

【 0 0 2 9 】

ロイコ染料の色調変化を利用する可逆性感熱記録層は、ロイコ染料、可逆性顕色剤、バインダーを主成分として構成される。ロイコ染料の具体的な例としては、例えば下記に挙げるものがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

- (4-エトキシブチル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、

【0034】

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、

【0035】

3-(2-エトキシ-4-アミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-メチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-エチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ヘキシルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジヘキシルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-フェニルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ピリジルフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(3-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、

【0036】

3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-プロピル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-ペンチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-ヘキシル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-シクロヘキシル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-シアノ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、

10

20

30

40

50

3 - (2 - ニトロ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - クロロ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - ブロモ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - メチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - メチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - プロピル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - ペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、10

【0037】

3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - ヘキシル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - ヘプチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - ノニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - イソプロピル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - イソブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - イソペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、20

【0038】

3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - メチル - 2 - エチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - プロピルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - ブチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - ペンチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - ヘキシルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - イソプロピルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - イソブチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - フェニルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、30

【0039】

4 , 4 - ビス (ジメチルアミノフェニル) ベンズヒドリルベンジルエーテル、N - クロロフェニルロイコオーラミン、N - 2 , 4 , 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p - ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー、3 - メチルスピロジナフトピラン、3 - エチルスピロジナフトピラン、3 , 3 - ジクロロスピロジナフトピラン、3 - ベンジルスピロジナフトピラン、3 - メチルナフト - (3 - メトキシベンゾ) スピロピラン、3 - プロピルスピロベンゾピラン等が挙げられる。40

【0040】

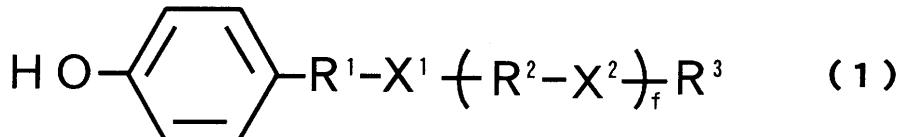
前記のロイコ染料は一つの層中にそれぞれ 1 種又は 2 種以上を混合して使用してもよい。また他の色相に発色するロイコ染料を混合することにより調色も行うことができる。50

【0041】

本発明に用いられる可逆性顕色剤としては下記一般式(1)で示される化合物が好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0042】

【化1】



10

【0043】

一般式(1)で表される化合物中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ同じであっても、異なってもよい酸素原子、硫黄原子又は両末端に炭化水素原子団を含まない - CONH - 結合を最小構成単位とする二価の基を表す。 R^1 は単結合又は炭素数1から12の二価の炭化水素基を表す。 R^2 は炭素数1から18の二価の炭化水素基を表す。好ましくは炭素数1から4の二価の炭化水素基である。 R^3 は炭素数1から24の一価の炭化水素基を表し、好ましくは炭素数6から24の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数8から24の炭化水素基である。更に、 R^1 、 R^2 及び R^3 の炭素数の和が11以上35以下である場合が特に好ましい。 R^1 、 R^2 及び R^3 は主として、各々アルキレン基及びアルキル基を表す。 R^1 の場合は、芳香環を含んでいてもよい。 f は0から4の整数を表し、 f が2以上のとき繰り返される R^2 及び X^2 は同一であっても異なるあってもよい。

20

【0044】

一般式(1)中の X^1 、 X^2 は両末端に炭化水素原子団を含まない - CONH - 結合を最小構成単位とする二価の基を含むが、その具体例としては、ジアシルアミン(-CONHCO-)、ジアシルヒドラジン(-CONHNHCO-)、しゅう酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHC(=O)-、-NHCONHCO-)、セミカルバジド(-NHCONHNH-、-NNHNHCONH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-、-NHCONHNHCO-)、ジアシルアミノメタン(-CONHCH₂NHCO-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-CONHCH₂NHCONH-、-NHCONHCH₂NHCO-)、マロンアミド(-NHCOCH₂CONH-)、3-アシルカルバジン酸エステル(-CONHNHCOO-、-OC(=O)HNHCO-)等の基が挙げられるが、好ましくはジアシルヒドラジン、しゅう酸ジアミド、アシルセミカルバジドである。

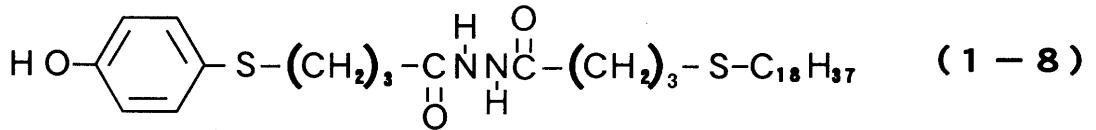
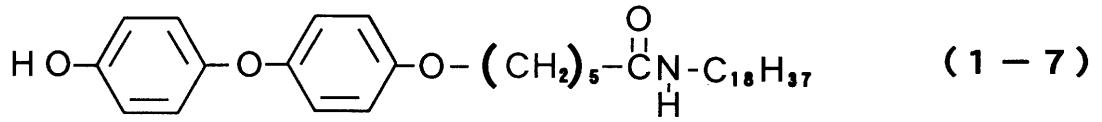
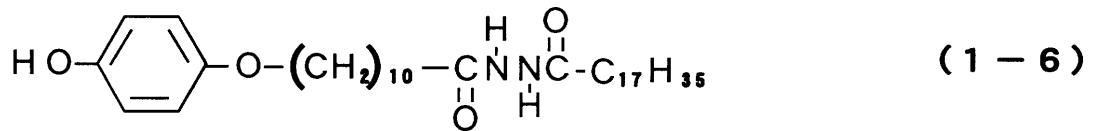
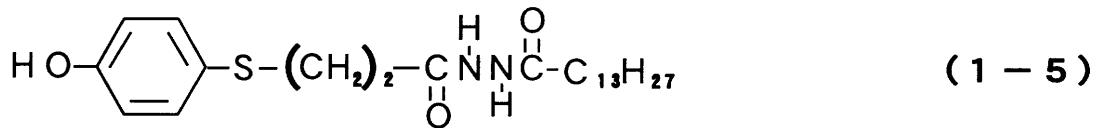
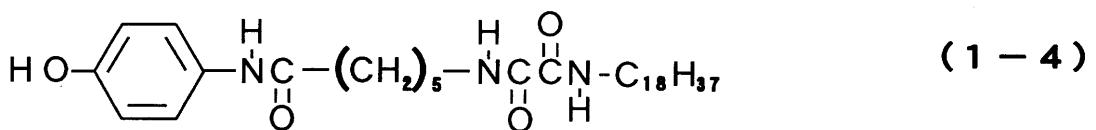
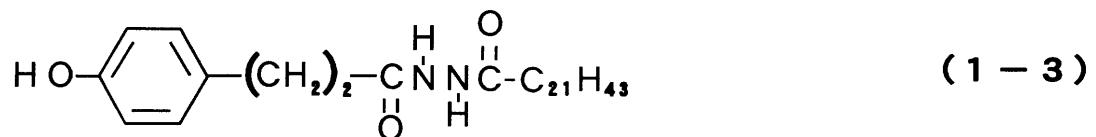
30

【0045】

本発明に用いられる可逆性顕色剤の具体的な例としては以下の構造式(1-1)から構造式(1-16)に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】

【化2】



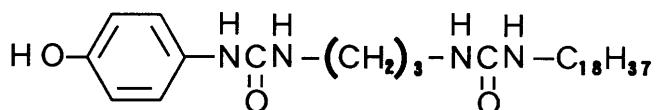
【0047】

10

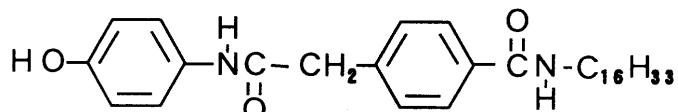
20

30

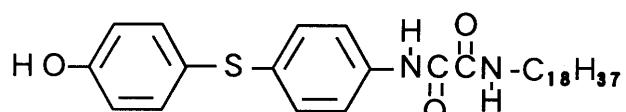
【化 3】



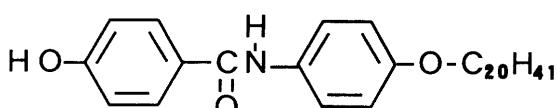
(1 - 9)



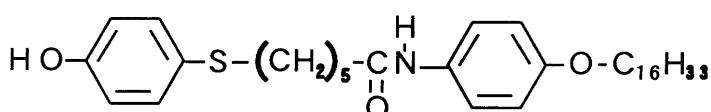
(1-10)



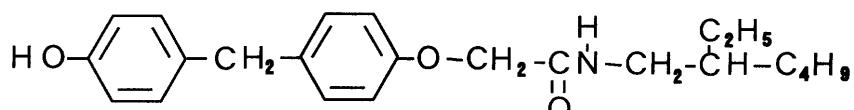
(1-11)



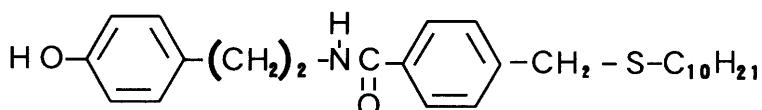
(1 - 1 2)



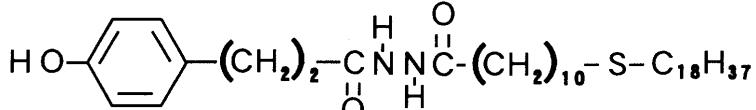
(1 - 1 3)



(1-14)



(1-15)



(1-16)

[0 0 4 8]

本発明に用いられる可逆性顕色剤はそれぞれ1種又は2種以上を混合して使用してもよく、通常無色ないし淡色のロイコ染料に対する使用量は、5～5000質量%、好ましくは10～3000質量%である。

[0 0 4 9]

次に本発明の可逆性感熱記録材料の具体的な製造方法について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0 0 5 0]

本発明に用いられる可逆性感熱記録層の製造方法の具体例としては、通常無色ないし淡色のロイコ染料、可逆性顕色剤を主成分とし、これらを支持体に塗布或いは印刷して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

通常無色ないし淡色のロイコ染料、可逆性顕色剤を可逆性感熱記録層に含有させる方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等により混合液を作り、支持体上に塗布又は印刷後乾燥することにより層を形成する事ができる

【 0 0 5 2 】

また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に

に添加する事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸3元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、エチレン／塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール等が挙げられる。これらのバインダーの役割は、組成物の各素材が印字、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がある。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。最近になって、プリペイドカード、ストアドカードといった付加価値の高い可逆性感熱記録材料が用いられることが多くなり、それに伴い、耐熱性、耐水性、さらには接着性といった高耐久品が要求されるようになってきている。このような要求に対しては、硬化性樹脂は特に好ましい。

10

【0053】

硬化性樹脂としては、例えば熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂等の水酸基、カルボキシル基が架橋剤と反応し、硬化するものが挙げられる。この際の架橋剤としては、例えば、イソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ類等が挙げられる。

20

【0054】

電子線及び紫外線硬化樹脂に用いられるモノマーとしては、アクリル系に代表される单官能性モノマー、二官能モノマー、多官能モノマー等が挙げられるが、特に紫外線架橋の際には光重合開始剤、光重合促進剤を用いる。

30

【0055】

各層を積層する場合は、塗布する段階での最上層が次に塗る層の溶媒に溶けにくいことが好ましい。その為には、硬化性樹脂を用いた場合は、十分に硬化した後に次の層を重ねることが好ましい。特に、塗布する段階での最上層がロイコ染料を含有する層で耐溶媒性の無い場合は、ロイコ染料が次の層にマイグレーションすることを防ぐ層（中間層）を設けることがより好ましい。その場合、中間層は透明なほど好ましい。

【0056】

可逆性感熱記録材料の老化を防止する目的で、ゴム製品等にも用いられている老化防止剤を添加することもできる。また、老化防止剤を可逆性感熱記録層の上層又は下層に含有させることもできる。

40

【0057】

老化防止剤としては、p,p'-ジアミノジフェニルメタン、アルドール-,-ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、1,1'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のフェノール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、トリアジン化合物、ベンゾフェノン化合物、安息香酸エステル類等が挙げられる。その他、o-フェニレンチオ尿素、2-アミノベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルチオカルバミン酸ニッケル、酸化亜鉛、パラフィン等が挙げられる。また、これらの老化防止剤構造を有するモノマーを重合の一成分として含むポリマーや、ポリマー主鎖に老化防止剤構造をグラフト化したものも用いることができる。2種類以上の老化防止剤を組み合わせて用いることもできる。

【0058】

また、可逆性感熱記録層の発色感度及び消色温度を調節するための添加剤として、熱可融性物質を可逆性感熱記録層中に含有させることができる。60～200の融点を有するものが好ましく、特に80～180の融点を有するものが好ましい。一般的の感熱

50

記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。例えば、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等のワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

【0059】

10

本発明に係わる可逆感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層の上に保護層を設けることもできる。この場合、保護層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。更に可逆性感熱記録層中、他の層、可逆性感熱記録層が設けられている面や反対側の面等に、電気的、磁気的、光学的に情報が記録可能な材料を含んでもよい。また、複数の紙基質の間にICチップを挟んでも良い。また、帯電防止を目的として帯電防止層を片面または両面に設けることもできる。

【0060】

可逆性感熱記録材料の層間にICチップを封入する場合は、プラスチックフィルムの層間ないし紙基材とプラスチックフィルムの層間に封入することができる。好ましくは、可逆性感熱記録層から離れた層間に封入することが印字品質の点で好ましい。

20

【0061】

非接触のICチップを封入する場合は、アンテナと共に封入することができる。封入する際の圧力によりICチップが破損することを防ぐ目的で、クッション層を設けることができる。クッション層の厚みとしては、10μmに満たないとクッション性が不十分であるため10μm以上が好ましく、面積が小さいとICチップにかかる圧力が大きくなるため、面積はICチップに対して4倍以上が好ましい。クッション層は、片面もしくは両面に設けることができる。両面にクッション層を設けることがより好ましい。クッション層としては、熱可塑性の樹脂が好ましく。発泡樹脂であれば、よりクッション性が良い為、ICチップの破損を防ぐことができる。

【0062】

30

また、可逆性感熱記録層、保護層、中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、界面活性剤、蛍光染料等を含有させることもできる。

【実施例】

【0063】

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部数は質量基準である。

40

【0064】

実施例1

[可逆性感熱記録材料の作製]

青発色ロイコ染料(山本化成(株)製、BLUE-63)20部、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N-n-ドコサノヒドラジド100部、ポリエステルポリオール(大日本インキ化学工業(株)製、バーノックD-293-70)50部、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネットHL)40部、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネットL)10部、メチルエチルケトン300部、トルエン300部をそれぞれ添加し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで5時間粉碎し、分散

50

液を得た。上記の分散液をポリエチレンテレフタレート(24μm透明P E T)シートに乾燥膜厚6μmとなる様に塗工し、乾燥して可逆性感熱記録層を設けた。

【0065】

次に、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシメチル)フェノール]10部、ポリエステルポリオール(大日本インキ化学工業(株)製、バーノックD-293-70)50部、硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネットH L)50部、メチルエチルケトン300部、トルエン300部をガラスピーズと共にペイントシェーカーで5時間粉碎し、紫外線吸収剤の分散液を得た。この液を、可逆性感熱記録層の上に乾燥膜厚1μmとなる様に塗工し、保護層1を得た。

10

【0066】

更に、アクリレート系紫外線硬化樹脂の20%イソプロピルアルコール溶液を乾燥硬化後の膜厚が2μmとなる様に塗工し、紫外線で硬化させて保護層2を得た。保護層と反対側の透明P E T面にホットメルト接着剤を6μm設け、可逆性感熱フィルムを作製した。

【0067】

最後に、ベック平滑度70秒の紙基材(金菱A120μm:三菱製紙株式会社製)の両面に可逆性感熱フィルムをプレス機(100、2.7MPa、10分間)で貼り合わせ、実施例1の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は3.0N/cmであった。

20

【0068】

実施例2

紙基材と可逆性感熱フィルムを貼り合わせる際のプレス時間を7分にした以外は、実施例1と同様に実施例2の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は1.8N/cmであった。

【0069】

実施例3

ホットメルト接着剤の膜厚を3μmにした以外は、実施例1と同様に実施例3の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は0.6N/cmであった。

30

【0070】

実施例4

透明P E T面にホットメルト接着剤を設ける代わりに紙基材の両面にポリエチレンを20μmになるように溶融押し出しコーティングし、プレス圧力を1.0MPaにした以外は実施例1と同様にして、実施例4の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は1.5N/cmであった。

40

【0071】

実施例5

紙基材をベック平滑度390秒の紙に変更した以外は実施例3と同様に実施例5の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は1.0N/cmであった。

40

【0072】

実施例6

[可逆性感熱記録材料の作製]

ステアリン酸6部、エイコサン2酸4部、フタル酸ジイソデシル2部、塩化ビニル/酢酸ビニル/リンエステル共重合体(電気化学工業(株)製、デンカビジール#1000P)20部、テトラヒドロフラン150部、トルエン15部をそれぞれ添加した塗布液をポリエチレンテレフタレート(24μm透明P E T)シートに乾燥膜厚15μmとなる様に塗工し、乾燥して可逆性感熱記録層を設けた。

【0073】

次に、ポリアミド樹脂(東レ(株)製、C M 8 0 0 0)5部、メチルアルコール90部

50

からなる溶液を用いて、乾燥膜厚 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ になるように可逆感熱記録層上に塗布し、中間層を設けた。さらに、その上に、ウレタンアクリレート系紫外線硬化樹脂の20%酢酸ブチル溶液を乾燥硬化後の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ となる様に塗工し、紫外線で硬化させて保護層を得た。保護層と反対側の透明P E T面にホットメルト接着剤を $6\text{ }\mu\text{m}$ 設け、可逆性感熱フィルムを作製した。

【0074】

最後に、ベック平滑度70秒の紙基材(金菱A120 μm :三菱製紙株式会社製)の両面に可逆性感熱フィルムをプレス機(100、2.7MPa、10分間)で貼り合わせ、実施例6の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 3.0 N/cm であった。10

【0075】

実施例7

紙基材と可逆性感熱フィルムを貼り合わせる際のプレス時間を7分にした以外は、実施例6と同様に実施例7の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 1.8 N/cm であった。

【0076】

実施例8

ホットメルト接着剤の膜厚を $3\text{ }\mu\text{m}$ にした以外は、実施例6と同様に実施例8の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 0.6 N/cm であった。20

【0077】

実施例9

透明P E T面にホットメルト接着剤を設ける代わりに紙基材の両面にポリエチレンを $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように溶融押し出しコーティングし、プレス圧力を 1.0 MPa にした以外は実施例6と同様にして、実施例9の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 1.5 N/cm であった。

【0078】

実施例10

紙基材をベック平滑度390秒の紙に変更した以外は実施例8と同様に実施例10の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 1.0 N/cm であった。30

【0079】

比較例1

ホットメルト接着剤の膜厚を $8\text{ }\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様に比較例1の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 4.1 N/cm であった。

【0080】

比較例2

ホットメルト接着剤の膜厚を $12\text{ }\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様に比較例2の可逆性感熱記録材料を得た。紙基材と可逆性感熱フィルムの接着強度は 5.0 N/cm であった。40

【0081】

比較例3

紙基材と可逆性感熱フィルムを貼り合わせる際のプレス温度を 130°C にし対外は以外は、実施例1と同様に比較例3の可逆性感熱記録材料を得た。接着強度は 7.3 N/cm であった。

【0082】

比較例4

紙基材と可逆性感熱フィルムを貼り合わせる際のプレス時間を7分にした以外は、実施例1と同様に比較例4の可逆性感熱記録材料を得た。接着強度は 0.4 N/cm であった50

。

【0083】

[印字消去試験]

実施例1～10及び比較例1～3の可逆性感熱記録材料を10cm×21cmサイズにカットし、リライト用プリンター（RP-31：三和ニューテック株式会社製）の標準印字消去エネルギーで印字消去を50回繰り返した。50回目に得られた画像の濃度を濃度計マクベスRD918で測定した。また、消去した部分の濃度と未印字部分の濃度を測定し、コントラストとして差を求めた。その結果、実施例1～5及び比較例1～4のサンプルで光学濃度が1.0以上、消去コントラスト0.01以下であり、実施例6～10のサンプルで光学濃度が0.7以上、消去コントラスト0.01以下であり、良好な印字消去結果であった。10

【0084】

[カール試験]

印字消去試験を行った後の実施例1～10及び比較例1～4の可逆性感熱記録材料について、4角のカールが水平面より上になるように平滑な板に置き、4角の頂点の水平面からの距離をそれぞれ測定した。測定した結果を表1に示した。実施例1～10及び比較例1～3はカールの最大値が2mm未満の良好な結果であった。しかし、比較例4は50回繰り返し後に、5mmとなつた。20

【0085】

[剥離性]

プラスチックフィルムと紙基材端面から剥離し、剥離した紙基材の質量が基の紙基材の質量の90%以上であり、破断せずに全面剥がれた場合を、剥離した紙基材の質量が基の紙基材の質量の50%～90%であり、破断せずに全面剥がれた場合を、破断したが全面剥がれた場合を、紙基材が直ぐに破断し、紙基材とプラスチックフィルムを分離することが困難な場合×として、表1に示した。また、プラスチックフィルムが破断したものは無かった。30

【0086】

[紙リサイクル性]

実施例1～3、実施例6～8及び比較例1～4の可逆性感熱記録材料について、紙基材と可逆性感熱フィルムを剥離し、剥離した際の紙基材に残った紙以外の成分を酢酸エチルで抽出した。紙基材の質量に対する酢酸エチル抽出物の比率を求め、実施例4～5及び9～10は酢酸エチルの代わりにシクロヘキサンを用いて同様に抽出物の比率を求めた結果、比較例3は1.2%であったが、それ以外は、全て0.05%以下であった。30

【0087】

【表1】

	カール性	剥離性	接着強度 (N/cm)
実施例 1	○	○	3.0
実施例 2	○	○	1.8
実施例 3	○	◎	0.6
実施例 4	○	◎	1.5
実施例 5	○	◎	1.0
実施例 6	○	○	3.0
実施例 7	○	○	1.8
実施例 8	○	◎	0.6
実施例 9	○	◎	1.5
実施例 10	○	◎	1.0
比較例 1	○	×	4.1
比較例 2	○	×	5.0
比較例 3	○	×	7.3
比較例 4	×	◎	0.4

【0088】

以上の結果から明らかな様に、実施例 1 ~ 10 は繰り返しに印字消去後の印字濃度が高く、消去性良い画像が得られた。更に、印字消去の繰り返しによるカールが非常に小さく剥がれもなかった。また、紙基材を分離した際に、紙基材が破断することなく剥離することができた。一方、比較例 1 ~ 3 は、印字消去性及び繰り返し性は良好であったが、接着強度が強く紙基材を分離する際に紙が破断し、分離が困難であった。また、比較例 3 は、分離した紙基材にポリエチレンが残った部分があり、紙リサイクル性が悪い結果となつた。比較例 4 は、剥離性は良好であったが、繰り返しによって紙基材と可逆性感熱フィルムの間に剥がれが生じた。