

(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2015-193232

(P2015-193232A)

(43) 公開日 平成27年11月5日 (2015.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/337 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 A	2 H O 2 6
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 D	
B 4 1 M 5/40 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 Q	
B 4 1 M 5/46 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 R	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 54 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-43476 (P2015-43476)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成27年3月5日 (2015.3.5)		株式会社リコー
(31) 優先権主張番号	特願2014-54739 (P2014-54739)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(32) 優先日	平成26年3月18日 (2014.3.18)	(74) 代理人	100107515
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 廣田 浩一
		(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	石見 知三
			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	▲浅▼井 敏明
			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	

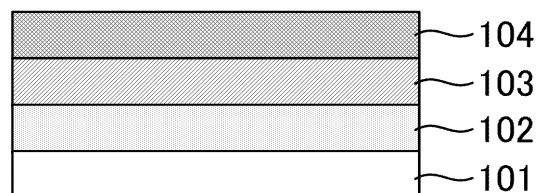
(54) 【発明の名称】 感熱記録媒体及び画像処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 画像記録感度及び画像消去感度が良好であり、かつ屋外放置して太陽光等の光を長時間照射しても画像記録感度及び画像消去感度の経時変化がなく、繰返し使用による消え残りが生じにくい感熱記録媒体の提供。

【解決手段】 感熱記録媒体は、支持体101と、支持体上に、ロイコ染料、顕色剤及び近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する画像記録層102と、画像記録層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層104と、光遮断層103とを有してなり、光遮断層が波長300nm～400nmの光の平均透過率が5%以下であり、かつ波長380nm～495nmの光の平均透過率が20%以下である。

【選択図】 図1A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、該支持体上に、ロイコ染料、顕色剤及び近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する画像記録層と、前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、光遮断層とを有してなり、

前記光遮断層が波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % 以下であり、かつ波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が 20 % 以下であることを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項 2】

支持体と、該支持体上に、ロイコ染料及び顕色剤を含有する画像記録層と、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する光熱変換層と、前記画像記録層及び前記光熱変換層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、光遮断層とを有してなり、

前記光遮断層が波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % 以下であり、かつ波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が 20 % 以下であることを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項 3】

光遮断層における波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が、10 % 以下である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の感熱記録媒体。

【請求項 4】

光遮断層における波長 470 nm の光の透過率が、10 % 以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の感熱記録媒体。

【請求項 5】

光遮断層が、紫外線遮断層及びブルーライト遮断層からなる請求項 1 から 4 のいずれかに記載の感熱記録媒体。

【請求項 6】

近赤外領域に吸収を有する金属酸化物が、酸化タングステン化合物、インジウムドーパ酸化スズ、及びアンチモンドープ酸化スズから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の感熱記録媒体。

【請求項 7】

近赤外領域に吸収を有する金属酸化物が、酸化タングステン化合物である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の感熱記録媒体。

【請求項 8】

画像記録層及び光熱変換層の支持体とは反対側の面上に第 1 の酸素遮断層を有し、更に画像記録層と支持体の間、及び支持体の画像記録層とは反対側の面上の少なくともいずれかに第 2 の酸素遮断層を有する請求項 1 から 7 のいずれかに記載の感熱記録媒体。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の感熱記録媒体に対し、光を照射することにより、画像記録及び画像消去の少なくともいずれかを行うことを特徴とする画像処理方法。

【請求項 10】

感熱記録媒体に照射する光が、波長 700 nm～2,000 nm の近赤外レーザ光である請求項 9 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、1 回の画像記録、並びに繰り返し画像記録及び画像消去のいずれにも好適に用いることができる感熱記録媒体及び画像処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

感熱記録媒体には、1 回の画像記録を行う感熱記録媒体と、画像記録及び画像消去を繰り返して行うことができる熱可逆記録媒体とがある。

10

20

30

40

50

近年、前記熱可逆記録媒体は、配送・物流センター等において使用されるようになってきている（例えば、特許文献1及び2参照）。

前記熱可逆記録媒体への記録にレーザ光を使用し、金属ホウ化物及び金属酸化物の少なくともいずれかの粒子を光熱変換材料として用いる熱可逆記録媒体が提案されている（特許文献3参照）。これらの中でも、酸化タングステン化合物は可視領域の吸収が比較的小さく、他の金属ホウ化物や金属酸化物よりも含有量を増やすことができるため、画像記録感度及び画像消去感度を向上させることができる。

【0003】

しかし、前記酸化タングステン化合物は、太陽光等の光を長時間照射すると、青色に着色してしまうという課題がある（特許文献4参照）。これは、前記酸化タングステン化合物が、太陽光等の光を長時間照射すると、紫外線照射により生成したラジカルが酸化タングステン化合物中のタングステン原子を還元し、有色の5価のタングステンが生成するためと考えられている。ただし、前記着色は一定時間暗所に放置することで元に戻る性質があり、近赤外領域における吸収も同様に元に戻る（特許文献5参照）。これは、酸素により5価のタングステンが酸化されて元の6価のタングステンに戻るためと考えられている。

【0004】

本発明者らが確認したところ、前記酸化タングステン化合物は、太陽光等の光を長時間照射すると可視領域の吸収増加だけではなく、近赤外領域における吸収増加にも及んでいることを知見した。前記近赤外領域における吸収増加は、感熱記録媒体への画像記録にレーザ光を用いる場合には、レーザ光の吸収量が増加するため、感熱記録媒体が過剰に加熱されることになり、描画線幅が太くなってバーコード読取性が低下するという課題がある。また、熱可逆記録媒体への記録にレーザ光を用いる場合には、繰返し画像記録すると熱可逆記録媒体が過剰に加熱され劣化による消え残りが発生して繰返し耐久性が低下してしまうという課題がある。

【0005】

前記問題を解決するため、例えば、特許文献6、特許文献7、特許文献8、及び特許文献9に開示されているような様々な工夫がなされてきている。これらの提案は、いずれも酸化タングステン化合物の着色抑制には多少の効果はあるものの、その効果は不十分なものであった。

【0006】

また、感熱記録媒体の画像記録層は、ロイコ染料を含有しているが、前記ロイコ染料は光に弱く、前記ロイコ染料の光による劣化を改善するためには紫外線だけでなく酸素を遮断する必要がある（特許文献10参照）。しかし、光熱変換材料として酸化タングステン化合物を用いた感熱記録媒体では、酸素を遮断すると酸素が感熱記録媒体中に供給されずに5価のタングステンが酸化されにくくなるため、酸化タングステン化合物の着色や近赤外領域の吸収増加が元に戻りにくくなる。例えば、前記酸化タングステン化合物を含有する層を2つの酸素遮断層で挟み込み、酸素を十分に遮断した状態では、酸化タングステン化合物の着色や近赤外領域の吸収増加は数週間の時間が経過しても、ほとんど元に戻ることがないという課題がある。このことは、前記酸化タングステン化合物だけでなく、インジウムドープ酸化スズ等の近赤外領域に吸収を有する他の金属酸化物においても同様に生じる課題である。

【0007】

したがって、金属酸化物の粒子を光熱変換材料として用い、画像記録感度及び画像消去感度が良好であり、かつ屋外放置して太陽光等の光を長時間照射しても画像記録感度及び画像消去感度の経時変化がなく、繰返し使用による消え残りが生じにくい感熱記録媒体の提供が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明は、画像記録感度及び画像消去感度が良好であり、かつ屋外放置して太陽光等の光を長時間照射しても画像記録感度及び画像消去感度の経時変化がなく、繰返し使用による消え残りが生じにくい感熱記録媒体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】

【0009】

前記課題を解決するための手段としての本発明の感熱記録媒体は、支持体と、該支持体上に、ロイコ染料、顕色剤及び近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する画像記録層と、前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、光遮断層とを有してなり、

前記光遮断層が波長300nm～400nmの光の平均透過率が5%以下であり、かつ波長380nm～495nmの光の平均透過率が20%以下である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、画像記録感度及び画像消去感度が良好であり、かつ屋外放置して太陽光等の光を長時間照射しても画像記録感度及び画像消去感度の経時変化がなく、繰返し使用による消え残りが生じにくい感熱記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1A】図1Aは、感熱記録媒体の層構成の一例を示す概略図である。

【図1B】図1Bは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図2A】図2Aは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図2B】図2Bは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図2C】図2Cは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図2D】図2Dは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図2E】図2Eは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図3A】図3Aは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図3B】図3Bは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図3C】図3Cは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図3D】図3Dは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図3E】図3Eは、感熱記録媒体の層構成の他の一例を示す概略図である。

【図4A】図4Aは、熱可逆記録媒体の発色－消色特性を示すグラフである。

【図4B】図4Bは、熱可逆記録媒体の発色－消色変化のメカニズムを表す概略説明図である。

【図5】図5は、本発明の画像処理方法に用いられる画像処理装置の一例を説明する図である。

【図6】図6は、実施例1、2、3、9、及び比較例9の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例4の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例5、6、7、及び8の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図9】図9は、実施例10、11、12、13、及び14の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図10】図10は、実施例15の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図11】図11は、比較例1、2、3、4、及び5の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図12】図12は、比較例6の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図13】図13は、比較例7の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図14】図14は、比較例8の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【図15】図15は、比較例10の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(感熱記録媒体)

本発明の感熱記録媒体は、第1の形態では、支持体と、該支持体上に、ロイコ染料、顕色剤及び近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する画像記録層と、前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、波長300nm～400nmの光の平均透過率が5%以下であり、かつ波長380nm～495nmの光の平均透過率が20%以下である光遮断層とを有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。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く、更に該支持体の他方の面に有していてもよい。

10

本発明の感熱記録媒体は、第2の形態では、支持体と、該支持体上に、画像記録層と、光熱変換層と、前記画像記録層及び前記光熱変換層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、波長300nm～400nmの光の平均透過率が5%以下であり、かつ波長380nm～495nmの光の平均透過率が20%以下である光遮断層とを有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。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く、更に該支持体の他方の面に有していてもよい。

【0013】

本発明の第1及び第2の形態の感熱記録媒体においては、画像記録を1回のみ行う、画像記録層として感熱記録層を有する態様、及び画像記録及び画像消去を繰り返して行う、画像記録層として熱可逆記録層を有する態様のいずれにも区別なく用いることができるが、画像記録及び画像消去を繰り返して使用可能な熱可逆記録媒体であることが、繰り返し使用可能である点で特に好ましい。

20

【0014】

<画像記録層>

前記第1の形態では、前記画像記録層は、ロイコ染料、顕色剤及び近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記第2の形態では、前記画像記録層は、ロイコ染料、及び顕色剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0015】

前記画像記録層は、1回記録の場合には、感熱記録層となり、画像記録及び画像消去を繰り返して行う場合には、熱可逆記録層となる。以下、両者を分けて説明する。

30

【0016】

<<感熱記録層>>

前記感熱記録層は、ロイコ染料、顕色剤、及びバインダー樹脂を少なくとも含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0017】

前記感熱記録層が、前記第1の形態のように近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する場合には、その含有量は、 $0.005\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0018】

—近赤外領域に吸収を有する金属酸化物—

前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物としては、波長700nm～2,000nmの近赤外領域吸収を有する金属酸化物が挙げられる。

前記金属酸化物としては、例えば、酸化タングステン化合物、インジウムドープ酸化スズ、及びアンチモンドープ酸化スズから選択される少なくとも1種が好適である。これらの近赤外領域に吸収を有する金属酸化物は、フタロシアニン等の有機色素と異なって熱に対する耐久性が高く、またロイコ染料と混合しても両者の相互作用はなく、繰り返しレーザー光を照射しても近赤外領域の吸収が低下しないために、高耐久性の感熱記録媒体が得られるという利点がある。

40

前記酸化タングステン化合物、インジウムドープ酸化スズ、及びアンチモンドープ酸化

50

スズの中でも、可視領域の吸収が小さい点から、酸化タングステン化合物、インジウムドーパ酸化スズが好ましく、酸化タングステン化合物がより好ましい。

【0019】

前記酸化タングステン化合物としては、例えば、国際公開第2005/037932号パンフレット、特開2005-187323号公報等に記載されているような、一般式： $WyOz$ （ただし、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ ）で表されるタングステン酸化物の微粒子、又は一般式： $MxWyOz$ （ただし、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、及びIから選択される少なくとも1種類の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ である）で表される複合タングステン酸化物の微粒子、などが挙げられる。

これらの中でも、近赤外領域の吸収が大きく、可視領域の吸収が小さい点から、セシウム含有酸化タングステンが特に好ましい。

【0020】

前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物は、波長700nm～2,000nmの近赤外領域に吸収を有するため、画像の記録及び消去に用いるレーザ光の波長を前記波長範囲とすることにより、良好な記録感度を得ることができる。

前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物の平均粒径は、可視領域の吸収を小さくするため、800nm以下が好ましく、粒子による散乱が低減する点から200nm以下がより好ましい。前記平均粒径の下限值は1nm以上であることが好ましい。

ここで、前記平均粒径は、例えば、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置により測定することができる。

前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物の含有量は、前記金属酸化物の種類などに応じて異なり一概には規定できないが、前記金属酸化物を含有する層に対し、 $0.005 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。前記含有量が、 0.005 g/m^2 未満であると、十分な記録感度を得ることができない場合があり、 20 g/m^2 を超えると、前記金属酸化物は可視領域に若干の吸収を有していることから地肌着色が大きくなり、画像のコントラストが低下することがある。

なお、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物は、いずれも特有の吸収特性を有しているため、分光光度計（U-4100、日立ハイテクノロジーズ株式会社製）を用いて近赤外領域の吸収特性を測定することで、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物の有無を判断できる。

【0021】

ーロイコ染料ー

前記ロイコ染料としては、特に制限はなく、通常感熱記録材料に使用されているものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。

このようなロイコ染料としては、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、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（別名：クリス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)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)-フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、3-(N-ポートリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニノフル

オラン、2- $\{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ\}$ -6-ジエチルアミノ
 フルオラン、2- $\{3,6-$ ビス(ジエチルアミノ)-9-(α -クロルアニリノ)キサ
 ンチル安息香酸ラクタム $\}$ 、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m -トリクロロメ
 チルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -クロルアニリノ)フルオラ
 ン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- n -ブチルアミノ
 -7- α -クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N, n -アミルアミノ-6-
 メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メ
 チル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオ
 ラン、3-(N, N -ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N -ジベンジルアミノ
)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベン
 ズインドリノ-ススピロピラン、6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンズインドリノ-ススピ
 ロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メ
 トキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルア
 ミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-
 ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチル
 フェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(
 2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(N-エチル
 -N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N
 -エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-モルホ
 リノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ
 -7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-
 (N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ
 - p -クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-
 (α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル- p -トルイジノ)-7-
 (α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -メトキシ
 カルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -
 フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、
 2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p - n -ブチルアニリノ)フルオラ
 ン、3- n -ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,6-ビス(
 ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-
 (N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミ
 ノ-4'-ブromoフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラ
 ン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン
 、3-N-メチル-N-イソプロピル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-
 エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-
 6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-モルホリノ-7-
 (N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリ
 フルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベン
 ジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ- p -クロ
 ルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-(α -フェニ
 ルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル- p -トルイジノ)-7-(α -フェニ
 ルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -メトキシカルボニルフェ
 ニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチル
 アミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-
 (N-メチルトルイジノ)-7-(p -N-ブチルアニリノ)フルオラン、3,6-ビス
 (ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、
 3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチル
 アミノ-4'-ブromoフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフル
 オラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-ア

10

20

30

40

50

ニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル}フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメ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、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-フェニルエチレン-2-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-クロロフェニルエチレン-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-メトキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-p-クロロフェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-フェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、3-ジメチルアミノ-6-ジメチルアミノ-フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3,3-ビス(2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-p-メトキシフェニル)エチニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-ビス{1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル}-5, 6-ジクロロ-4, 7-ジプロモフタリド、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-ナフタレンスルホニルメタン、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-p-トリルスルホニルメタンなどが挙げられる。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。

10

20

【0022】

ー顕色剤ー

前記顕色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、又は酸化剤等が適用できる。

前記顕色剤としては、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るが、例えば4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、4, 4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、p-ニトロ安息香酸亜鉛、1, 3, 5-トリス(4-ターシャリーブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、2, 2-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、4-{β-(p-メトキシフェノキシ)エトキシ}サリチル酸、1, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニチオ)-5-オキサペンタン、フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチル)フェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチル)フェノール、4, 4'-ジフェノールスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン(4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン)、4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食酸ラウリル、没食子酸オクチル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニリド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、2, 4'-ジフェノールスルホン、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ジフェノールスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルジフェニルスルホン、1-アセチルオキシ-

30

40

50

2-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸亜鉛、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールS、4, 4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-クロロフェノール)、ドデシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸、ヘキサコシルホスホン酸、オクタコシルホスホン酸、 α -ヒドロキシドデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシテトラデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシヘキサデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシオクタデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシエイコシルホスホン酸、 α -ヒドロキシドコシルホスホン酸、 α -ヒドロキシテトラコシルホスホン酸、ジヘキサデシルホスフェート、ジオクタデシルホスフェート、ジエイコシルホスフェート、ジドコシルホスフェート、モノヘキサデシルホスフェート、モノオクタデシルホスフェート、モノエイコシルホスフェート、モノドコシルホスフェート、メチルヘキサデシルホスフェート、メチルオクタデシルホスフェート、メチルエイコシルホスフェート、メチルドコシルホスフェート、アミルヘキサデシルホスフェート、オクチルヘキサデシルホスフェート、ラウリルヘキサデシルホスフェートなどが挙げられる。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。

10

前記顕色剤の含有量は、前記ロイコ染料1質量部に対して、1質量部～20質量部が好ましく、2質量部～10質量部がより好ましい。

20

【0023】

—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、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るが、例えば、ポリビニルアルコール、澱粉又はその誘導体；メトキシセルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド-アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド-アクリル酸エステル-メタクリル酸三元共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子；ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリブチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン；スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル系共重合体等のラテックス類、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル類、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、エチルセルロース、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセトアセタール、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリアミドなどが挙げられる。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。

30

【0024】

前記感熱記録層には、感度向上剤として種々の熱可融性物質を使用することができる。

40

前記熱可融性物質としては、例えば、脂肪酸類、脂肪酸アミド類、脂肪酸金属塩類、p-ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 β -ベンジルオキシナフタレン、 β -ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル、ジフェニルカーボネート、テレフタル酸ジベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、1, 4-ジメトキシナフタレン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 4-ジベンジルオキシナフタレン、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 4-ビス(フェノキシ)ブタン、1, 4-ビス(フェノキシ)-2-ブテン、1, 2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイルメタン、1, 4-ビス(フェニルチオ

50

）ブタン、1，4-ビス（フェニルチオ）-2-ブテン、1，2-ビス（4-メトキシフェニルチオ）エタン、1，3-ビス（2-ビニルオキシエトキシ）ベンゼン、1，4-ビス（2-ビニルオキシエトキシ）ベンゼン、p-（2-ビニルオキシエトキシ）ビフェニル、p-アリールオキシビフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、1，3-ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1，1-ジフェニルエタノール、1，1-ジフェニルプロパノール、p-（ベンジルオキシ）ベンジルアルコール、1，3-ジフェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン、蔞酸ジベンジルエステル、1，5-ビス（p-メトキシフェニルオキシ）-3-オキサペンタンなどが挙げられる。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。

10

【0025】

前記感熱記録層には、光照射による前記金属酸化物の近赤外領域の吸収増加をより抑えるために酸化防止剤又は光安定剤を添加することが好ましい。

前記酸化防止剤又は光安定剤としては、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、フェノール系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、ヒンダードアミン系化合物、アミド系化合物、硫黄系化合物、チオエーテル系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物などが挙げられる。これらの中でも、酸化タングステン化合物に対して効果が大きい点から、ヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0026】

前記ヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、チオジエチレン-ビス（3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、オクタデシル-3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、N，N'-ヘキサ-1，6-ジイルビス（3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナミド）、ジエチル（（3，5-ビス（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル）メチル）ホスフェート、3，3'，3''，5，5'，5''-ヘキサ-*t*-ブチル-a，a'，a''-（メシチレン-2，4，6-トリル）トリ-p-クレゾール、エチレンビス（オキシエチレン）ビス（3-（5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート）、ヘキサメチレン-ビス（3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、1，3，5-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-1，3，5-トリアジン-2，4，6（1H，3H，5H）-トリオン、1，3，5-トリス（（4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2，6-キシリル）メチル）-1，3，5-トリアジン-2，4，6（1H，3H，5H）-トリオン、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-（4，6-ビス（オクチルチオ）-1，3，5-トリアジン-2-イルアミノ）フェノール、3，9-ビス（2-（3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ）-1，1-ジメチルエチル）-2，4，8，10-テトラオキサスピロ（5，5）ウンデカンなどが挙げられる。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。

20

30

40

【0027】

前記酸化防止剤又は前記光安定剤の含有量は、前記金属酸化物の種類などに応じて異なり一概には規定できないが、前記金属酸化物100質量部に対して、0.1質量部～100質量部が好ましく、1質量部～50質量部がより好ましい。前記含有量が、0.1質量部未満であると、吸収増加を抑制する効果が得られないことがあり、100質量部を超えると、前記感熱記録層の熱強度が低下したり、他の層との接着性が低下してしまうことがある。

【0028】

前記感熱記録層には、更に必要に応じて、各種補助添加成分、例えば、界面活性剤、滑

50

剤、填料等を併用することができる。該滑剤としては、例えば、高級脂肪酸又はその金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、動物性ワックス、植物性ワックス、鉱物性ワックス、石油系ワックスなどが挙げられる。

前記填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、表面処理されたカルシウム、表面処理されたシリカ等の無機系微粉末；尿素－ホルマリン樹脂、スチレン／メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の有機系微粉末などが挙げられる。

【0029】

前記感熱記録層は、特に制限はなく、一般に知られている方法により形成することができる、例えば、ロイコ染料、顕色剤を別々にバインダー樹脂、その他の成分と共に、ボールミル、アトライター、サンドミル等の分散機により、分散粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ になるまで粉砕分散した後、必要に応じて填料、滑剤等と共に、一定処方で混合して感熱記録層塗布液を調製し、支持体上に塗布することによって感熱記録層を形成することができる。

前記感熱記録層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0030】

<<熱可逆記録層>>

前記熱可逆記録層は、ロイコ染料、可逆性顕色剤、及びバインダー樹脂を少なくとも含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0031】

－近赤外領域に吸収を有する金属酸化物－

前記熱可逆記録層が、前記第1の形態のように前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する場合には、その含有量は、 $0.005\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.01\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0032】

－ロイコ染料－

前記ロイコ染料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる、例えば、前記感熱記録層と同様なものを用いることができる。

【0033】

－可逆性顕色剤－

前記可逆性顕色剤としては、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、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、(1)前記ロイコ染料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、カルボキシ基、リン酸基等)、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に挙げられる。なお、連結部分にはヘテロ原子を含む2個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ずれかが含まれていてもよい。

前記(1)ロイコ染料を発色させる顕色能を有する構造としては、フェノールが特に好ましい。

前記(2)分子間の凝集力を制御する構造としては、炭素数8以上の長鎖炭化水素基が好ましく、前記炭素数は11以上がより好ましく、また炭素数の上限としては、40以下が好ましく、30以下がより好ましい。

前記可逆性顕色剤の中でも、下記一般式(1)で表されるフェノール化合物が好ましく、下記一般式(2)で表されるフェノール化合物がより好ましい。

【0034】

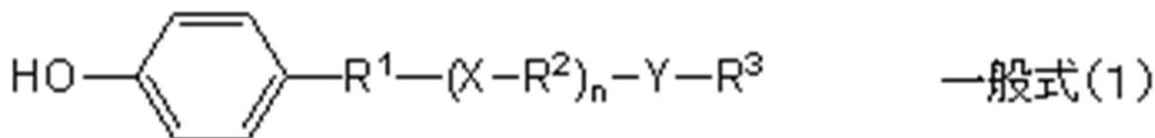
10

20

30

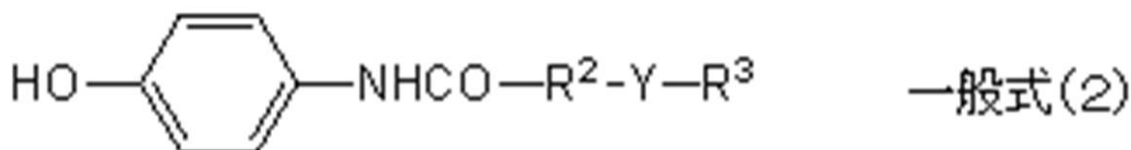
40

【化 1】



【0035】

【化 2】



10

【0036】

ただし、前記一般式(1)及び(2)中、 R^1 は、単結合又は炭素数1～24の脂肪族炭化水素基を表す。 R^2 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、該炭素数としては、5以上が好ましく、10以上がより好ましい。 R^3 は、炭素数1～35の脂肪族炭化水素基を表し、該炭素数としては、6～35が好ましく、8～35がより好ましい。これらの脂肪族炭化水素基は、1種単独で有していてもよいし、2種以上を併用して有していてもよい。

前記 R^1 、前記 R^2 、及び前記 R^3 の炭素数の和としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限としては、8以上が好ましく、11以上がより好ましく、上限としては、40以下が好ましく、35以下がより好ましい。前記炭素数の和が、8未満であると、発色の安定性及び消色性が低下することがある。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖であってもよいし、分枝鎖であってもよく、不飽和結合を有していてもよいが、直鎖であるのが好ましい。また、前記炭化水素基に結合する置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、などが挙げられる。 X 及び Y は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、 N 原子又は O 原子を含む2価の基を表し、具体例としては、酸素原子、アミド基、尿素基、ジアシルヒドラジン基、シュウ酸ジアミド基、アシル尿素基、などが挙げられる。これらの中でも、アミド基、尿素基が好ましい。 n は、0～1の整数を示す。

20

30

【0037】

前記可逆性顕色剤は、消色促進剤として分子中に $-\text{NHCO}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 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る。

前記熱可逆記録層には、バインダー樹脂、更に必要に応じて熱可逆記録層の塗布特性及び発色消色特性を改善、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、光熱変換剤、などが挙げられる。

40

【0038】

—バインダー樹脂—

前記バインダー樹脂としては、支持体上に熱可逆記録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樹脂が好適である。前記バインダー樹脂としては、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。

50

前記樹脂としては、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、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、などが挙げられる。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。

【0039】

前記熱可逆記録層中における前記ロイコ染料とバインダー樹脂との混合割合（質量比）は、ロイコ染料1に対して0.1～10が好ましい。前記バインダー樹脂が少なすぎると、前記熱可逆記録層の熱強度が不足することがあり、前記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。

10

【0040】

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、などが挙げられる。これらの中でも、イソシアネート類が好ましく、イソシアネート基を複数持つポリイソシアネート化合物が特に好ましい。前記架橋剤のバインダー樹脂に対する添加量は、前記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が0.01～2となる添加量が好ましい。前記比が、0.01未満であると、熱強度が不足してしまうことがあり、2を超えると、発色及び消色特性に悪影響を及ぼすことがある。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。前記熱架橋した場合の熱架橋樹脂のゲル分率は、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。

20

前記バインダー樹脂が架橋状態か非架橋状態かを区別する方法としては、例えば、塗膜を高溶解性の溶媒中に浸すことによって区別することができる。即ち、非架橋状態にあるバインダー樹脂は、溶媒中に樹脂が溶けだし溶質中には残らなくなる。

【0041】

前記熱可逆記録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、画像の記録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。

【0042】

前記熱可逆記録層を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法から適宜選択することができ、例えば、（1）前記樹脂、及び前記ロイコ染料及び可逆性顕色剤を溶媒中に溶解乃至分散させた熱可逆記録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ロイコ染料及び可逆性顕色剤を分散させた熱可逆記録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、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。前記の方法において用いる溶剤としては、前記樹脂、前記ロイコ染料、及び可逆性顕色剤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、前記可逆性顕色剤は、前記熱可逆記録層中では粒子状に分散して存在している。

30

40

【0043】

前記熱可逆記録層用塗布液には、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、スリッパ剤、防腐剤、架橋剤、可塑剤等を添加してもよい。

前記塗工方法としては、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、ダイ塗工などが挙げられる。

50

【0044】

前記熱可逆記録層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ がより好ましい。前記熱可逆記録層の平均厚みが、 $1\mu\text{m}$ 未満であると、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があり、 $20\mu\text{m}$ を超えると、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もある。

また、前記第2の形態のように光熱変換層を設ける場合は、光熱変換層を挟み込むように第1の熱可逆記録層と第2の熱可逆記録層を設けることができる。これにより光熱変換層で発生する熱を効率よく利用でき、良好な記録感度を得られる。

前記第1の熱可逆記録層と第2の熱可逆記録層を設ける場合には、前記第1の熱可逆記録層の平均厚みは、 $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、前記第2の熱可逆記録層の平均厚みは、 $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ が好ましい。

【0045】

<光熱変換層>

半導体レーザー、YAGレーザー、ファイバーレーザー光等の近赤外領域の波長を有するレーザー光を用いる場合、光熱変換層を設けることが好ましい。

前記光熱変換層は、前記レーザー光を高効率で吸収し発熱する役割を有する近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を少なくとも含有してなる。前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物は前記熱可逆記録層の近接層の少なくとも一方の層に含有させてもよく、前記熱可逆記録層中に近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有させる場合には、前記熱可逆記録層は前記光熱変換層を兼ねることになる。また熱可逆記録層と光熱変換層の間に両層の構成材料が相互作用することを抑制する目的でバリア層を形成することがあり、材料として熱、紫外線、電子線などによって硬化可能な樹脂を含有することが好ましい。前記熱可逆記録層と光熱変換層の間に挟む層は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0046】

前記光熱変換層を設ける場合には、通常、前記光熱変換材料は、バインダー樹脂と併用して用いられる。

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を保持できるものであれば、公知のものの中から適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが好ましく、前記熱可逆記録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。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架橋樹脂が好ましい。

前記光熱変換層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。

前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物の含有量は、 $0.005\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.01\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0047】

前記光熱変換層には、前記金属酸化物の近赤外領域の吸収増加をより抑えるために酸化防止剤あるいは光安定剤を添加することが好ましい。

前記酸化防止剤あるいは光安定剤としては、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、フェノール系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、ヒンダードアミン系化合物、アミド系化合物、硫黄系化合物、チオエーテル系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物などが挙げられる。これらの中でも、酸化タンゲステン化合物に対して効果が大きい点から、ヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0048】

前記ヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、チ

10

20

30

40

50

オジエチレンービス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、 N ， N' －ヘキサ－１，６－ジイルビス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナミド）、ジエチル（（３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシフェニル）メチル）ホスフェート、３，３'，３''，５，５'，５''－ヘキサ－ｔ－ブチル－ a ， a' ， a'' －（メシチレン－２，４，６－トリル）トリ－ p －クレゾール、エチレンビス（オキシエチレン）ビス（３－（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ m －トリル）プロピオネート）、ヘキサメチレンービス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１ H ，３ H ，５ H ）－トリオン、１，３，５－トリス（（４－ｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－キシリル）メチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１ H ，３ H ，５ H ）－トリオン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－（４，６－ビス（オクチルチオ）－１，３，５－トリアジン－２－イルアミノ）フェノール、３，９－ビス（２－（３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ）－１，１－ジメチルエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカンなどが挙げられる。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。

10

【００４９】

20

前記酸化防止剤又は前記光安定剤の含有量は、前記金属酸化物の種類などに応じて異なり一概には規定できないが、前記金属酸化物１００質量部に対して、０．１質量部～１００質量部が好ましく、１質量部～５０質量部がより好ましい。前記含有量が、０．１質量部未満であると、吸収増加を抑制する効果が得られないことがあり、１００質量部を超えると、前記光熱変換層の熱強度が低下したり、他の層との接着性が低下してしまうことがある。

【００５０】

<光遮断層>

前記光遮断層としては、波長３００ｎｍ～４００ｎｍの光の平均透過率が５％以下であり、かつ波長３８０ｎｍ～４９５ｎｍの光の平均透過率が２０％以下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、単層構造であってもよいし、紫外線遮断層及び後述するブルーライト遮断層からなる積層構造であってもよい。

30

前記積層構造の場合、前記紫外線遮断層及び前記ブルーライト遮断層の積層順序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、前記ブルーライト遮断層中の材料を紫外線から保護したい場合は、前記紫外線遮断層を感熱記録媒体の表層側に設ける方が好ましく、また、後述する保護層を兼ねた前記ブルーライト遮断層を感熱記録媒体の表層側に設けた場合、層の数を減らすことができ、生産性が向上する。

更に、前記紫外線遮断層及び前記ブルーライト遮断層は隣接していてもよく、前記紫外線遮断層と前記ブルーライト遮断層との間に酸素遮断層等の他の層を有していてもよい。

【００５１】

40

ここで、前記光遮断層は、以下の方法で透過率を測定することができる。

不透明な支持体上に画像記録層等の他の層が設けられており、その上に光遮断層が積層され、更に保護層等の他の層が積層された感熱記録媒体において、まず、不透明な支持体をカッターの刃先で少しずつ削りながら剥しとった後、画像記録層等の他の不透明な層を感熱記録媒体の裏面側よりカッターの刃先及び紙鑢を用いて少しずつ削っていき、支持体や画像記録層等の不透明な層を除去した後で、分光光度計（Ｕ－４１００、日立ハイテクノロジーズ株式会社製）を用いて、波長３００ｎｍ～７００ｎｍの範囲で１ｎｍ毎に透過率を測定し、得られた各波長での透過率の平均値を算出することによって、波長３８０ｎｍ～４９５ｎｍの平均透過率、あるいは波長３００ｎｍ～４００ｎｍの光の平均透過率を求めることができる。なお、前記光遮断層において、波長３００ｎｍ～４００ｎｍの光の

50

平均透過率は前記画像記録層中のロイコ染料の光劣化を抑えるために5%以下であり、3%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。

【0052】

前記光遮断層は、バインダー樹脂、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有し、更に必要に応じて、フィラー、滑剤等のその他の成分を含有してなり、後述する保護層を兼ねることもできる。

【0053】

ーバインダー樹脂ー

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、前記画像記録層で記載したバインダー樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂などが挙げられる。

前記バインダー樹脂としては、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、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが挙げられる。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。

【0054】

前記バインダー樹脂は、架橋剤により架橋してもよい。

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、などが挙げられる。これらの中でも、イソシアネート類が好ましく、イソシアネート基を複数持つポリイソシアネート化合物が特に好ましい。

前記架橋剤のバインダー樹脂に対する添加量は、前記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が0.01～2となる添加量が好ましい。

【0055】

ー波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物ー

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物としては、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。また、波長500nm以下の光を吸収するような構造を主鎖あるいは側鎖に有する高分子を用いることができ、この場合、バインダー樹脂を兼ねることもできる。

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物としては、黄色味の化合物であれば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、長期に亘って使用する場合、光や熱に対して耐性に優れる黄色味の顔料が好ましいが、顔料及び染料のいずれでも用いることができ、例えば、キノフタロン系化合物、イソインドリン系化合物、イソインドリノン系化合物、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、ベンズイミダゾロン系化合物、複合酸化物顔料などが挙げられる。これらの中でも、キノフタロン系化合物、イソインドリン系化合物、イソインドリノン系化合物、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、ベンズイミダゾロン系化合物が好ましい。

【0056】

前記キノフタロン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー138などが挙げられる。

前記イソインドリン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー139などが挙げられる。

前記イソインドリノン系化合物としては、例えば、ソルベントイエロー163、ソルベントイエロー167などが挙げられる。

前記アントラキノン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー109、ピグメントイエロー110、ピグメントイエロー137、ピグメントイエロー173などが挙げられる。

前記アゾ系及びジスアゾ系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー17、ピグメ

10

20

30

40

50

ントイエロー 55、ピグメントイエロー 83、ピグメントイエロー 169、ピグメントイエロー 180、ソルベントオレンジ 54などが挙げられる。

前記ベンズイミダゾロン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー 120、ピグメントイエロー 151、ピグメントイエロー 154、ピグメントイエロー 175などが挙げられる。

前記複合酸化物顔料としては、例えば、ピグメントイエロー 53、ピグメントイエロー 157、ピグメントイエロー 158、ピグメントイエロー 160、ピグメントイエロー 184などが挙げられる。

【0057】

前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物において、波長 300 nm～400 nm の範囲の光の吸収、反射、又は散乱が不十分な場合、従来公知の紫外線遮断材料を併用して用いることもできる。

前記従来公知の紫外線遮断材料としては、有機系紫外線遮断材料、有機系紫外線吸収剤、及び無機系紫外線遮断材料のいずれも用いることができる。

【0058】

前記有機系紫外線遮断材料としては、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、ケイ皮酸系トリアジン系の紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系が好ましく、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い。

【0059】

前記有機系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-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-*tert*-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'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[6-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール)、6, 6', 6''-(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリイル)トリス(3-ヘキシルオキシ-2-メチルフェノール)、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[2-(2-エチルヘキサノイロキシ)エトキシ]フェノールなどが挙げられる。また、長期に亘って使用する場合、紫外線吸収剤の凝集やブリーディングを防止するために、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前記紫外線吸収能を有する骨格のものをペンダントしてもよく、タルク等の無機材料表面を有機系紫外線吸収剤で被覆した後、ジメチコンで表面処理してもよい。

【0060】

前記無機系紫外線遮断材料としては、平均粒径 100 nm 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、タングステンカーバイド、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などが挙げられる。これらの中でも、金属酸化物系超微粒子が好ましく、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ビスマスがより好ましい。これらは、表面をシリコーン、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

20

30

40

50

【0061】

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の含有量は、前記光遮断層に対して、1質量%～95質量%が好ましい。

【0062】

前記光遮断層の塗布液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、塗工方法、硬化方法等は、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができる。

前記光遮断層の平均厚みは、0.1μm～30μmが好ましく、0.5μm～20μmがより好ましい。

【0063】

前記光遮断層において、前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の含有量、あるいは前記光遮断層の平均厚みを調整することにより、前記光遮断層の波長380nm～495nmの光の平均透過率を20%以下とし、10%以下にすることが好ましく、5%以下にすることがより好ましい。これにより、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物の光照射による近赤外領域の吸収増加をより抑えることができる。

【0064】

更に、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を前記ロイコ染料と同じ層に含有する場合、前記光遮断層の波長380nm～495nmの光の平均透過率が10%以下であっても、前記光遮断層の波長470nmの光の透過率が10%を超える場合は、太陽光等の光を長時間照射すると前記金属酸化物が着色してしまうことがある。これは、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物と前記ロイコ染料が混在して初めて発生する現象であり、更に一般に顕色剤と反応する前のロイコ染料は波長420nm～430nm以上の波長領域に吸収を有さないことから予測不能な現象である。この現象を改善するには、より長波長側まで十分に遮断する必要がある、前記光遮断層の波長470nmの光の透過率は10%以下がより好ましく、5%以下が更に好ましい。

【0065】

前記光遮断層は、波長600nm～700nmの光の平均透過率が80%以上であることが好ましい。感熱記録媒体に記録されたバーコードを読取る際、一般にバーコードリーダーでは発光波長650nm前後の赤色光が用いられていることから、前記光遮断層は波長650nm前後の光を透過しやすい方が好ましく、これにより、感熱記録媒体に記録された画像のコントラストが十分に得られ、良好なバーコード読取性が得られる。

【0066】

<<ブルーライト遮断層>>

本発明において、「ブルーライト」とは、可視光線の中で波長380nm～495nmの青色光のことを意味する。

前記ブルーライト遮断層は、バインダー樹脂、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有し、更に必要に応じて、フィラー、滑剤等のその他の成分を含有してなる。

【0067】

ーバインダー樹脂ー

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る、例えば、前記画像記録層に記載したバインダー樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられ、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、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが好適に挙げられる。

前記バインダー樹脂は、架橋剤により架橋してもよい。これらは前記熱可逆記録層で用いられたものと同様のものを好適に用いることもできる。更に必要に応じて、フィラー等のその他の成分を含有してもよい。

【0068】

ー波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物ー

前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物としては、前記光遮断層で記載した波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を用いることができる。

前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の含有量は、前記ブルーライト遮断層に対して、1 質量%～95 質量%が好ましい。

【0069】

前記ブルーライト遮断層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、塗工方法、硬化方法等は、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法から適宜選択することができる。

前記ブルーライト遮断層の平均厚みは、0.1 μm ～30 μm が好ましく、0.5 μm ～20 μm がより好ましい。

10

【0070】

前記ブルーライト遮断層の透過率の測定方法としては、前記光遮断層の透過率の測定方法と同様な測定方法が使用できる。

【0071】

<<紫外線遮断層>>

前記紫外線遮断層は、前記画像記録層中の樹脂成分の紫外線による劣化、あるいはロイコ染料の紫外線による着色及び光劣化による消え残りを防止する目的で、前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に設けられることが好ましい。

更に、前記紫外線遮断層は、前記光遮断層中の構成材料の変色や光劣化を防止するために、前記光遮断層の表面側に追加で設けることもできる。

20

前記紫外線遮断層は、少なくとも紫外線遮断材料を含有し、更に必要に応じて、バインダー樹脂、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。

【0072】

ー紫外線遮断材料ー

前記紫外線遮断材料としては、前記光遮断層で記載した紫外線遮断材料を用いることができる。

前記紫外線遮断材料の含有量は、有機系紫外線吸収剤の場合は、前記紫外線遮断層の全質量に対して、1 質量%～95 質量%が好ましく、無機系紫外線吸収剤の場合は、体積率で、1 体積%～95 体積%が好ましい。

なお、これらの有機系及び無機系紫外線遮断材料は画像記録層に含有させてもよい。

30

【0073】

ーバインダー樹脂ー

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、前記感熱記録層のバインダー樹脂や熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂成分を用いることができ、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、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

また、紫外線吸収ポリマーを用いてもよく、架橋剤により架橋してもよい。これらは前記記録層、あるいは前記保護層で用いられたものと同様のものを好適に用いることもできる。更に必要に応じて、フィラー等のその他の成分を含有してもよい。

40

前記紫外線遮断層の平均厚みは、0.1 μm ～30 μm が好ましく、0.5 μm ～20 μm がより好ましい。前記紫外線遮断層の塗布液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、紫外線遮断層の塗工方法、紫外線遮断層の硬化方法等は、前記感熱記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0074】

前記紫外線遮断層の透過率の測定方法としては、前記光遮断層の透過率の測定方法と同様な測定方法が使用できる。また、前記光遮断層が前記ブルーライト遮断層と前記紫外線遮断層とが積層されてなる場合、前記ブルーライト遮断層と前記紫外線遮断層を重ね合わせた形で、前記光遮断層の透過率の測定方法と同様な測定方法が使用できる。

50

【0075】

＜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る。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。

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、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 、金属などが挙げられる。

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のフィルム、などが挙げられる。

これらの中でも、有機材料が好ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のフィルムがより好ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましい。

【0076】

前記支持体には、塗布層の接着性を向上させることを目的として、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、などを行うことにより表面改質するのが好ましい。前記支持体に、酸化チタン等の白色顔料などを添加することにより、白色にするのが好ましい。

前記支持体の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10\mu\text{m} \sim 2,000\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\mu\text{m} \sim 1,000\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0077】

－酸素遮断層－

前記感熱記録媒体において、前記画像記録層上に酸素遮断層を設けることによって画像記録層に酸素が進入することを防ぐことにより、前記画像記録層中のロイコ染料の光劣化による消え残りや地肌の着色を防止することができる。

前記酸素遮断層としては、 25°C で $80\% \text{RH}$ における酸素透過度が $20\text{mL}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $5\text{mL}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ 以下がより好ましく、 $1\text{mL}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ 以下が更に好ましい。

記酸素透過度が、 $20\text{mL}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ を超えると、十分に酸素を遮断することができず、ロイコ染料が光で劣化して、完全に消えてなくなることがある。なお、酸素透過度は環境の温湿度に依存することから、 25°C で $80\% \text{RH}$ という条件だけでなく、 30°C で $80\% \text{RH}$ 、又は 35°C で $80\% \text{RH}$ のような高温高湿の条件下でも酸素透過度が低いことが好ましい。

ここで、前記酸素透過度の測定は、例えば、JIS K7126B法（等圧法）、ATSM D3985に準じた測定方法が挙げられる。測定装置としては、例えば、酸素透過度測定装置OX-TRAN2/21、OX-TRAN2/61（MOC CON社製）、Model 8001（SYSTECH社製）などが挙げられる。

【0078】

前記酸素遮断性の材料としては、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンーポリビニルアルコール共重合体等の水溶性樹脂を用いた場合、これらの材料は親水性であるために、湿度が低い状態では優れた酸素遮断性を示すが、周囲の湿度が高くなると吸水して酸素遮断性が著しく低下するため、湿度が高い夏場に屋外で使用する場合には、十分な酸素遮断性を得ることができなくなることがあるため、 25°C で $80\% \text{RH}$ における酸素透過度が $20\text{mL}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ 以下であるシリカ、アルミナ等の無機酸化物の蒸着層、又はポリエチレンテレフタレート（PET）やナイロン等の高分子フィルム上に無機酸化物を蒸着したシリカ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム、シリカ／アルミナ蒸着フィ

10

20

30

40

50

ルムなどの無機蒸着フィルムを用いることが好ましい。これらの中でも、安価で、酸素遮断性が高く、温度や湿度に対する影響が少ないシリカ蒸着フィルムが特に好ましい。また、前記無機蒸着フィルムの基材としては、蒸着適性、酸素遮断の安定性、耐熱性などの点から、ポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

【0079】

＜その他の層＞

前記酸素遮断層と前記画像記録層の間には、中間層、保護層、接着剤層、粘着剤層などのその他の層を有していてもよい。

前記酸素遮断層は、前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に設けられるが、更に支持体と画像記録層の間、及び支持体の画像記録層を有する側と反対側の面上の少なくともいずれかに第2の酸素遮断層を設けることが好ましい。前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に第1の酸素遮断層を設け、前記画像記録層の支持体側に第2の酸素遮断層を設け、前記画像記録層を前記第1及び第2の酸素遮断層で挟み込むように設けることにより、より効果的に酸素を遮断することができる。また、前記第1の酸素遮断層と前記第2の酸素遮断層は同じものであっても異なってもよい。

【0080】

前記酸素遮断層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の方法で形成することができ、例えば、通常のコーティング法及びラミネート法等を挙げることができる。また、前記酸素遮断層として無機蒸着層のみを形成する場合は、蒸着方法として、PVD法やCVD法等が挙げられる。

前記酸素遮断層の平均厚みは、特に制限はなく、酸素透過性によって異なるが、0.005 μm ～1,000 μm が好ましく、0.007 μm ～500 μm がより好ましい。前記平均厚みが、1,000 μm を超えると、透明性が低下したり、記録感度が低下することがある。また、前記酸素遮断層として第1の酸素遮断層と第2の酸素遮断層を設ける場合には、第1の酸素遮断層及び第2の酸素遮断層の平均厚みは、それぞれ0.005 μm ～1,000 μm であることが好ましい。

また、前記酸素遮断層として無機蒸着層あるいは無機蒸着フィルムを用いる場合、無機蒸着層の平均厚みは、5 nm～100 nmが好ましく、7 nm～80 nmがより好ましい。前記平均厚みが、5 nm未満であると、酸素遮断が不完全となることがあり、100 nmを超えると、透明性が低下したり、着色したりすることがある。

【0081】

－接着層又は粘着層－

前記酸素遮断層と下層の間に、接着層又は粘着層を設けてもよい。前記接着層又は粘着層の形成方法は、特に制限なく、通常のコーティング法及びラミネート法等を挙げることができる。前記接着層又は粘着層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、0.1 μm ～20 μm が好ましい。

前記接着層又は粘着層の材料としては、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、酢酸ビニル系樹脂、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、これらの材料は架橋剤により架橋してもよい。また、前記接着層又は粘着層の材料はホットメルトタイプでもよい。

本発明においては、無機蒸着フィルムを2層以上積層することにより、更に酸素遮断性を向上させることができる。無機蒸着フィルムを積層する場合には、前記接着層、又は粘着層を用いて貼り合わせることができる。前記接着層又は粘着層は、波長500 nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有していてもよい。

【0082】

なお、前記感熱記録媒体において前記酸素遮断層があるのかを区別する方法としては、例えば、前記酸素透過度測定装置を用いて、感熱記録媒体の酸素透過度を測定することによって区別できる。即ち、感熱記録媒体の酸素透過度が $20 \text{ mL} / \text{m}^2 / \text{day} / \text{MPa}$ 以下の場合、該感熱記録媒体は酸素遮断層を有すると判断できる。

【0083】

－保護層－

前記熱可逆記録媒体には、前記熱可逆記録層を保護する目的で該熱可逆記録層上に保護層を設けることが好ましい。前記保護層は、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。

前記保護層は、バインダー樹脂を含有し、必要に応じて、離型剤、フィラー等のその他の成分を含有してなる。前記保護層の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、熱架橋樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線（UV）硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、などが挙げられる。これらの中でも、UV硬化性樹脂、熱架橋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、表面の物理的な接触によるダメージ、レーザ加熱による媒体変形を抑止することができるため繰り返し耐久性に優れた熱可逆記録媒体が得られる。また、前記熱架橋樹脂は、前記UV硬化性樹脂にはやや劣るが同様に表面を硬くすることができ、繰り返し耐久性に優れる。

【0084】

前記UV硬化性樹脂としては、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、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、各種単官能又は多官能のアクリレート、各種単官能又は多官能のメタクリレート、ビニルエステル、エチレン誘導体、アрил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。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。

【0085】

前記光重合開始剤又は光重合促進剤の添加量は、前記保護層の樹脂成分の全質量に対し0.1質量%～20質量%が好ましく、1質量%～10質量%がより好ましい。

前記紫外線硬化樹脂を硬化させるための紫外線照射は、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、紫外線照射装置などが挙げられる。前記紫外線照射装置としては、例えば、光源、灯具、電源、冷却装置、搬送装置等を備えたものなどが挙げられる。

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。前記光源の波長は、前記熱可逆記録媒体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。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、前記樹脂を硬化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。

【0086】

前記熱架橋樹脂としては、例えば、前記熱可逆記録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。前記熱架橋樹脂は架橋されていることが好ましい。

前記熱架橋樹脂としては、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のような、架橋剤と反応する基を有しているものを用いることが好ましく、水酸基を有しているポリマーが好ましい。前記架橋剤としては、例えば、前記熱可逆記録層で用いられた架橋剤と同様なものを好適に用いることができる。

【0087】

前記離型剤としては、搬送性を良好にするため、重合性基を持つシリコン、シリコングラフトをした高分子；ワックス、ステアリン酸亜鉛、シリコンオイル、などが挙げられる。前記離型剤の添加量としては、前記保護層の樹脂成分全質量に対して、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～40質量%がより好ましい。

前記保護層には、更に必要に応じて、顔料、界面活性剤、レベリング剤、帯電防止剤等を添加することができる。

また、前記波長300nm～400nmの範囲の光の吸収、反射、又は散乱が不十分な前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有させた場合、紫外線硬化のための紫外線を妨げることがないことから、前記ブルーライト遮断層を兼ねた保護層とすることもできる。この場合、層の数を減らすことができ、生産性を向上できる。

10

【0088】

前記保護層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、保護層の塗工方法、乾燥方法等は前記画像記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。なお、紫外線硬化樹脂を用いた場合には塗布して乾燥を行った紫外線照射による硬化工程が必要となるが、紫外線照射装置、光源、照射条件については前記の通りである。

前記保護層の平均厚みは、0.1μm～20μmが好ましく、0.5μm～10μmがより好ましく、1.5μm～6μmが更に好ましい。前記平均厚みが、0.1μm未満であると、前記感熱記録媒体の保護層としての機能を十分に果たすことができず、熱による繰り返し履歴によりすぐに劣化し、繰り返し使用することができなくなってしまうことがあり、20μmを超えると、光熱変換材料を含有する層からの熱が保護層側へ逃げやすくなり、熱による画像記録と画像消去が十分にできなくなってしまうことがある。

20

【0089】

－中間層－

本発明においては、前記画像記録層と前記酸素遮断層の接着性向上、あるいは前記画像記録層表面の平滑化の目的で、前記画像記録層上に中間層を設けることが好ましく、これによって画像品質が向上できる。

前記中間層は、少なくともバインダー樹脂を含有し、更に必要に応じて、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。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、前記画像記録層のバインダー樹脂、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。また、前記中間層には、紫外線吸収剤を含有させることができる。前記紫外線吸収剤としては、有機系化合物及び無機系化合物のいずれでも用いることができる。

30

また、前記中間層には、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有させることができる。

前記中間層の平均厚みは、0.1μm～20μmが好ましく、0.5μm～10μmがより好ましい。前記中間層の塗布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、前記画像記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0090】

－アンダー層－

本発明においては、発熱した熱を有効に利用し高感度化するため、又は支持体と画像記録層の接着性の改善、支持体への記録層材料の浸透防止を目的として、前記画像記録層と前記支持体の間にアンダー層を設けてもよい。

前記アンダー層は、少なくとも中空粒子を含有してなり、バインダー樹脂、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。前記中空粒子としては、中空部が粒子内に一つ存在する単一中空粒子、中空部が粒子内に多数存在する多中空粒子、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。前記中空粒子の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、熱可塑性樹脂などが好適に挙げられる。前記中空粒子は、適宜製造したものであってもよいし、市

40

50

販品であってもよい。前記市販品としては、例えば、マイクロスフェアー R-300（松本油脂株式会社製）；ローベイク HP1055、ローベイク HP433J（いずれも、日本ゼオン株式会社製）；SX866（JSR株式会社製）などが挙げられる。前記中空粒子の前記アンダー層における添加量は、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、10質量%～80質量%が好ましい。前記バインダー樹脂としては、前記画像記録層、又は前記紫外線吸収構造を持つポリマーを含有する層と同様の樹脂を用いることができる。

前記アンダー層には、更に必要に応じて、フィラー、滑剤、界面活性剤、分散剤などを添加することができる。前記フィラーとしては、無機フィラー又は有機フィラーが挙げられ、前記無機フィラーが好ましい。前記無機フィラーとしては、例えば、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、などが挙げられる。

前記アンダー層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、 $1\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ が好ましく、 $4\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ がより好ましく、 $12\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0091】

－バック層－

前記感熱記録媒体のカール及び帯電防止、搬送性の向上のために支持体の画像記録層を設ける面と反対側にバック層を設けてもよい。

前記バック層は、少なくともバインダー樹脂を含有し、更に必要に応じて、フィラー、導電性フィラー、滑剤、着色顔料等のその他の成分を含有してなる。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、熱架橋樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線（UV）硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、などが挙げられる。これらの中でも、紫外線（UV）硬化性樹脂、熱架橋樹脂が特に好ましい。前記紫外線硬化樹脂、前記熱架橋樹脂、前記フィラー、前記導電性フィラー、及び前記滑剤については、前記画像記録層、又は前記保護層で用いられたものと同様なものを好適に用いることができる。

【0092】

－接着剤層又は粘着剤層－

本発明においては、支持体の画像記録層形成面の反対面に接着剤層又は粘着剤層を設けて感熱記録ラベルとすることができる。前記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。

前記接着剤層又は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、酢酸ビニル系樹脂、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、これらの材料は架橋剤により架橋してもよい。

前記接着剤層又は粘着剤層の材料は、ホットメルトタイプでもよい。剥離紙を用いてもよいし、無剥離紙タイプでもよい。このように接着剤層又は粘着剤層を設けることにより、画像記録層の塗布が困難な磁気ストライプ付塩化ビニルカードなどの厚手の基板の全面若しくは一部に貼ることができる。これにより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、この媒体の利便性が向上する。このような接着剤層又は粘着剤層を設けた感熱記録ラベルは、ICカード、光カード等の厚手カードにも適用できる。

【0093】

－着色層－

前記感熱記録媒体には、前記支持体と前記画像記録層との間に視認性を向上させる目的で、着色層を設けてもよい。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。

前記感熱記録媒体には、カラー印刷層を設けることもできる。

【0094】

前記熱可逆記録媒体は、非可逆性記録層を併用しても構わない。この場合、それぞれの記録層の発色色調は同じでも異なってもよい。また、前記熱可逆記録媒体の熱可逆記録層と同一面の一部もしくは全面、又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、熱転写プリンタ、昇華型プリンタ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よく、更に着色層上の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。また、単純に構成する各層のいずれかに染料及び顔料を添加して着色することもできる。

10

前記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、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。

【0095】

前記感熱記録媒体は、その用途に応じて所望の形状に加工することができ、前記形状としては、例えば、カード状、タグ状、ラベル状、シート状、ロール状、などが挙げられる。

前記カード状に加工されたものとしては、例えば、プリペイドカード、ポイントカード、クレジットカード、などが挙げられる。カードサイズよりも小さなタグ状のサイズでは値札等に利用できる。また、カードサイズよりも大きなタグ状のサイズでは工程管理、出荷指示書、チケット等に使用できる。ラベル状のものは貼り付けることができるために、様々な大きさに加工され、繰り返し使用する台車、容器、箱、コンテナ等に貼り付けて工程管理、物品管理等に使用することができる。また、カードサイズよりも大きなシートサイズでは画像記録する範囲が広がるため一般文書、工程管理用の指示書等に使用することができる。

20

【0096】

ここで、本発明の感熱記録媒体の層構成としては、図1Aに示すように、支持体101と、該支持体上に、画像記録層102と、光遮断層103と、酸素遮断層104とをこの順に有する態様がある。この場合、光遮断層への酸素の進入が抑えられるために、光遮断層103に含有されるバインダー樹脂や前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の酸素を介した光劣化を抑えることができる。

30

【0097】

また、図1Bに示すように、支持体101と、該支持体上に、画像記録層102と、酸素遮断層104と、光遮断層103とをこの順に有する態様がある。この場合、波長500nm以下の光が酸素遮断層に到達しないために、酸素遮断層の光劣化を抑えることができる。

【0098】

図2Aに示すように、支持体101と、該支持体上に、画像記録層102と、光熱変換層105と、光遮断層103と、酸素遮断層104とをこの順に有する態様がある。

40

また、図2Bに示すように、支持体101と、該支持体上に、画像記録層102と、光熱変換層105と、酸素遮断層104と、光遮断層103とをこの順に有する態様がある。

また、図2Cに示すように、支持体101と、該支持体上に、光熱変換層105と、画像記録層102と、光遮断層103と、酸素遮断層104とをこの順に有する態様がある。

また、図2Dに示すように、支持体101と、該支持体上に、光熱変換層105と、画像記録層102と、酸素遮断層104と、光遮断層103とをこの順に有する態様がある。

また、図2Eに示すように、支持体101と、該支持体上に、第1の画像記録層102

50

と、光熱変換層 105 と、第 2 の画像記録層 102' と、光遮断層 103 と、酸素遮断層 104 とをこの順に有する態様がある。

【0099】

図 3A に示すように、支持体 101 と、該支持体上に、画像記録層 102 と、ブルーライト遮断層 106 と、紫外線遮断層 107 と、酸素遮断層 104 とをこの順に有する態様がある。この場合、ブルーライト遮断層 106 への酸素及び紫外線の進入が抑えられるために、ブルーライト遮断層 106 に含有される前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の酸素を介した光劣化を抑えることができる。

また、図 3B に示すように、支持体 101 と、該支持体上に、画像記録層 102 と、紫外線遮断層 107 と、ブルーライト遮断層 106 と、酸素遮断層 104 とをこの順に有する態様がある。この場合、ブルーライト遮断層 106 に含有される前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物が酸性物質だった場合でも、画像記録層 102 中のロイコ染料と接触しないために地肌カブリを抑えることができる。

また、図 3C に示すように、支持体 101 と、該支持体上に、画像記録層 102 と、酸素遮断層 104 と、ブルーライト遮断層 106 と、紫外線遮断層 107 とをこの順に有する態様がある。この場合、波長 500 nm 以下の光が酸素遮断層に到達しないために、酸素遮断層の光劣化を抑えることができ、更に紫外線がブルーライト遮断層 106 に到達しないために、ブルーライト遮断層 106 に含有される前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の光劣化を抑えることができる。

また、図 3D に示すように、支持体 101 と、該支持体上に、画像記録層 102 と、酸素遮断層 104 と、紫外線遮断層 107 と、ブルーライト遮断層 106 とをこの順に有する態様がある。この場合、波長 500 nm 以下の光が酸素遮断層に到達しないために、酸素遮断層の光劣化を抑えることができ、更にブルーライト遮断層 106 中の波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物が波長 300 nm ~ 400 nm の範囲の光の吸収、反射、又は散乱が不十分な場合、紫外線硬化のための紫外線を妨げないため、前記ブルーライト遮断層を兼ねた保護層とすることができ、層の数を減らすことができ、生産性を向上できる。

また、図 3E に示すように、支持体 101 と、該支持体上に、画像記録層 102 と、ブルーライト遮断層 106 と、酸素遮断層 104 と、紫外線遮断層 107 とをこの順に有する態様がある。この場合、紫外線が酸素遮断層に到達しないために、酸素遮断層の光劣化を抑えることができ、更に紫外線及び酸素がブルーライト遮断層 106 に到達しないために、ブルーライト遮断層 106 に含有される前記波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の酸素を介した光劣化を抑えることができる。

なお、図示を省略しているが、支持体と画像記録層との間にアンダー層を設けてもよく、支持体の画像記録層を有さない面にバック層及び酸素遮断層の少なくともいずれかを設けてもよい。

【0100】

<画像記録及び画像消去メカニズム>

前記画像記録及び画像消去メカニズムは、熱により色調が可逆的に変化する態様である。前記態様はロイコ染料及び可逆性顕色剤（以下、「顕色剤」と称することがある）からなり、色調が透明状態と発色状態とに熱により可逆的に変化する。

【0101】

ここで、図 4A に、前記樹脂中に前記ロイコ染料及び前記顕色剤を含んでなる熱可逆記録層を有する熱可逆記録媒体について、その温度-発色濃度変化曲線の一例を示し、図 4B に、透明状態と発色状態とが熱により可逆的に変化する前記熱可逆記録媒体の発消色メカニズムを示す。

【0102】

まず、初め消色状態（A）にある前記記録層を昇温していくと、溶融温度 T_1 にて、前記ロイコ染料と前記顕色剤とが溶融混合し、発色が生じ溶融発色状態（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、発色状態が安

定化されて固定された発色状態（C）となる。この発色状態が得られたかどうかは、溶融状態からの降温速度に依存しており、徐冷では降温の過程で消色が生じ、初期と同じ消色状態（A）、あるいは急冷による発色状態（C）よりも相対的に濃度の低い状態となる。一方、発色状態（C）から再び昇温していくと、発色温度よりも低い温度 T_2 にて消色が生じ（DからE）、この状態から降温すると、初期と同じ消色状態（A）に戻る。

【0103】

溶融状態から急冷して得た発色状態（C）は、前記ロイコ染料と前記顕色剤と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。この状態では、前記ロイコ染料と前記顕色剤との溶融混合物（前記発色混合物）が結晶化して発色を保持した状態であり、この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前記ロイコ染料と前記顕色剤とが分離して安定化した状態であると考えられる。多くの場合、このように、両者が相分離して前記顕色剤が結晶化することにより、より完全な消色が生じる。

なお、図4Aに示す、溶融状態から徐冷による消色、及び発色状態からの昇温による消色はいずれも T_2 で凝集構造が変化し、相分離や前記顕色剤の結晶化が生じている。

【0104】

更に、図4Aにおいて、前記記録層を溶融温度 T_1 以上の温度 T_3 に繰返し昇温すると消去温度に加熱しても消去できない消去不良が発生したりする場合がある。これは、前記顕色剤が熱分解を起こし、凝集あるいは結晶化しにくくなってロイコ染料と分離しにくくなるためと思われる。繰返しによる前記熱可逆記録媒体の劣化を抑えるためには、前記熱可逆記録媒体を加熱する際に、図4Aの前記溶融温度 T_1 と前記温度 T_3 の差を小さくすることにより、繰返しによる前記熱可逆記録媒体の劣化を抑えられる。

【0105】

（画像処理方法）

本発明の画像処理方法は、本発明の前記感熱記録媒体に対し、光を照射することにより、画像形成及び画像消去の少なくともいずれかを行うものである。

前記感熱記録媒体としては、画像記録層として感熱記録層を有し、画像記録を1回有する態様、及び、画像記録層として熱可逆記録層を有し、画像記録及び画像消去を繰り返して行う態様のいずれも好適に用いることができる。

本発明の画像処理方法は、画像記録工程及び画像消去工程の少なくともいずれかを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含む。

本発明の前記画像処理方法においては、画像の記録及び消去の両方を行う態様、画像の記録のみを行う態様、画像の消去のみを行う態様のいずれをも含む。

【0106】

＜画像記録工程及び画像消去工程＞

本発明の前記画像処理方法における画像記録工程は、前記感熱記録媒体に対し、加熱することにより、前記感熱記録媒体に画像を記録する工程である。感熱記録媒体を加熱する方法としては、従来既知の加熱方法を挙げられるが、物流ラインを想定した場合、感熱記録媒体にレーザ光を照射して加熱する方法が非接触の状態で画像の形成を行うことができるため特に好ましい。

【0107】

本発明の前記画像処理方法における前記画像消去工程は、前記感熱記録媒体に対し、加熱することにより感熱記録媒体に記録された画像を消去する工程であり、熱源としてレーザ光を用いてもよく、レーザ光以外の熱源を用いてもよい。熱源の中でも、レーザ光を照射して加熱する場合、一本のレーザ光を走査して所定の面積全体に照射するのに時間を要することから、短時間で消去する場合には、赤外線ランプ、ヒートローラー、ホットスタンプ、ドライヤーなどを用いて加熱することにより消去するのが好ましい。また、物流ラインに用いる搬送容器として発砲スチロール箱に前記感熱記録媒体を装備させた場合、該

発泡スチロール箱自体が加熱されると溶融してしまうため、レーザ光を照射して前記感熱記録媒体のみを局所的に加熱することにより消去するのが好ましい。

前記感熱記録媒体に対し、前記レーザ光を照射して加熱することにより、前記感熱記録媒体に非接触の状態で画像の記録を行うことができる。

本発明の画像処理方法においては、通常、前記感熱記録媒体の再使用時に初めて画像の更新（前記画像消去工程）を行い、その後、前記画像記録工程により画像の記録を行うが、画像の記録及び消去の順序はこれに限られるものではなく、前記画像記録工程により画像を記録した後、前記画像消去工程により画像を消去してもよい。

【0108】

前記レーザ光としては、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、YAGレーザ、ファイバーレーザ、半導体レーザ（LD）、半導体レーザアレイなどが挙げられる。これらの中でも、装置の小型化、更には低価格化が可能であるという利点から、物流ラインを想定した場合、半導体レーザ光が特に好ましく、前記画像消去工程においては、広範囲を1度に照射できるため消去に要する時間を短縮できることから、半導体レーザアレイが好ましい。

【0109】

前記画像記録工程において照射されるレーザ光の出力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1W以上が好ましく、3W以上がより好ましく、5W以上が更に好ましい。前記レーザ光の出力が、1W未満であると、画像形成に時間がかかり、画像形成時間を短くしようとするとう出力が不足して高濃度の画像が得られない。また、前記レーザ光の出力の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、200W以下が好ましく、150W以下がより好ましく、100W以下が更に好ましい。前記レーザ光の出力が、200Wを超えると、レーザ装置の大型化を招くことがある。

【0110】

前記画像記録工程において照射されるレーザ光の走査速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、300mm/s以上が好ましく、500mm/s以上がより好ましく、700mm/s以上が更に好ましい。前記走査速度が、300mm/s未満であると、画像記録に時間がかかる。また、前記レーザ光の走査速度の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、15,000mm/s以下が好ましく、10,000mm/s以下がより好ましく、8,000mm/s以下が更に好ましい。前記走査速度が、15,000mm/sを超えると、均一な画像が形成し難くなる。

前記画像記録工程において照射されるレーザ光のスポット径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.02mm以上が好ましく、0.1mm以上がより好ましく、0.15mm以上が更に好ましい。また、前記レーザ光のスポット径の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3.0mm以下が好ましく、2.5mm以下がより好ましく、2.0mm以下が更に好ましい。前記スポット径が小さいと、画像の線幅が細くなり、コントラストが小さくなって視認性が低下する。また、スポット径が大きくなると、画像の線幅が太くなり、隣接する線が重なり、小さな文字の画像記録が不可能となる。

【0111】

また、前記感熱記録媒体に対し、レーザ光を照射して加熱することにより画像を消去する画像消去工程において照射される前記レーザ光の出力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5W以上が好ましく、7W以上がより好ましく、10W以上が更に好ましい。前記レーザ光の出力が、5W未満であると、画像消去に時間がかかり、画像消去時間を短くしようとするとう出力が不足して画像の消去不良が発生する。また、前記レーザ光の出力の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、200W以下が好ましく、150W以下がより好ましく、100W以下が更に好ましい。前記レーザ光の出力が、200Wを超えると、レーザ装置の大型化を

招くことがある。

【0112】

前記感熱記録媒体に対し、レーザ光を照射して加熱することにより画像を消去する画像消去工程において照射されるレーザ光の走査速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 100 mm/s 以上が好ましく、 200 mm/s 以上がより好ましく、 300 mm/s 以上が更に好ましい。前記走査速度が、 100 mm/s 未満であると、画像消去に時間がかかる。また、前記走査速度の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $20,000\text{ mm/s}$ 以下が好ましく、 $15,000\text{ mm/s}$ 以下がより好ましく、 $10,000\text{ mm/s}$ 以下が更に好ましい。前記走査速度が、 $20,000\text{ mm/s}$ を超えると、均一な画像消去がし難くなること

10

【0113】

前記感熱記録媒体に対し、レーザ光を照射して加熱することにより画像を消去する画像消去工程において照射されるレーザ光のスポット径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 0.5 mm 以上が好ましく、 1.0 mm 以上がより好ましく、 2.0 mm 以上が更に好ましい。

また、前記レーザ光のスポット径の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 14.0 mm 以下が好ましく、 10.0 mm 以下がより好ましく、 7.0 mm 以下が更に好ましい。

前記スポット径が小さいと、画像消去に時間がかかる。また、スポット径が大きくなると、出力が不足して画像の消去不良が発生する。

20

【0114】

前記画像消去工程において用いる前記半導体レーザアレイは、複数の半導体レーザを直線状に配列した半導体レーザ光源であり、3個～300個の半導体レーザを含んでいることが好ましく、10個～100個がより好ましい。

前記半導体レーザの数が少ないと、照射パワーを上げることができないことがあり、多すぎると、半導体レーザアレイを冷却するための大規模の冷却装置が必要となることがある。なお、半導体レーザアレイを発光するためには半導体レーザは加熱され、冷却が必要となり、装置コストが上がることもある。

前記半導体レーザアレイの光源長さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 1 mm ～ 50 mm が好ましく、 3 mm ～ 15 mm がより好ましい。前記半導体レーザアレイの光源長さが、 1 mm 未満であると、照射パワーを上げることができなくなり、 50 mm を超えると、半導体レーザアレイを冷却するための大規模の冷却装置が必要となり、装置コストが上がることもある。

30

【0115】

前記半導体レーザアレイから出射されたレーザ光の幅方向の広がり幅を幅方向平行化手段により平行にしてライン状ビームとすることができる。

前記幅方向平行化手段としては、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、1枚の片面凸型のシリンドリカルレンズ、複数の凸型シリンドリカルレンズの組み合わせ、などが挙げられる。

40

前記半導体レーザアレイのレーザ光は長さ方向に比べて幅方向の拡散角が大きく、前記幅方向平行化手段が前記半導体レーザアレイの出射面に近接配置されていることで、ビーム幅が広がることを避けることができ、レンズを小さくできるので好ましい。

【0116】

更に、長さ方向光分布制御手段により、前記ライン状ビームの長さを前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光分布にすることができる。

前記長さ方向光分布制御手段としては、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、2枚の球面レンズ、非球面シリンドリカルレンズ（長さ方向）、シリンドリカルレンズ（幅方向）の組合せで実現可能である。前記非球面シリンドリカルレンズ（長さ方向）としては、例えば、フレネルレンズ、凸レンズアレイ、凹レンズアレイ、

50

などが挙げられる。

前記光分布均一化手段は、前記平行化手段の出射面側に配置されている。

【0117】

また、ビームサイズ調整手段により、感熱記録媒体上で、前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光分布を有するライン状ビームの長さ及び幅の少なくともいずれかを調整することができる。

【0118】

前記ビームサイズ調整手段としては、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、シリンドリカルレンズ、球面レンズの焦点距離変更、レンズ設置位置の変更、装置と感熱記録媒体のワーク間距離の変更、などが挙げられる。

調整後のライン状ビームの長さは、10mm～300mmが好ましく、30mm～160mmがより好ましい。前記ビーム長さにより消去可能な領域が決まるので狭いと消去領域が狭くなり、ビーム幅が広いと消去不要な領域にもエネルギーを加えてしまい、エネルギーロス及び破損を引き起こす。

前記ビーム長さは、前記半導体レーザアレイの光源長さよりも2倍以上長いことが好ましく、3倍以上長いことがより好ましい。前記ビーム長さが前記半導体レーザアレイの光源長さよりも短いと、長い消去領域を確保するには半導体レーザアレイの光源を長くする必要があり、装置のコスト及び装置サイズが大きくなることがある。

また、調整後のライン状ビームの幅は、0.1mm～10mmが好ましく、0.2mm～5mmがより好ましい。前記ビーム幅は感熱記録媒体を加熱する時間を制御でき、ビーム幅が狭いと加熱時間が短く消去性が低下してしまい、ビーム幅が広いと加熱時間が長くなり、余計なエネルギーを感熱記録媒体に加え、高いエネルギーが必要で高速での消去ができない。感熱記録媒体の消去特性に適したビーム幅を調整することが装置には必要である。

【0119】

このように調整されたライン状ビームの出力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10W以上が好ましく、20W以上がより好ましく、40W以上が更に好ましい。前記レーザ光の出力が、10W未満であると、画像消去に時間がかかり、画像消去時間を短くしようとするとう出力が不足して画像の消去不良が発生する。また、前記レーザ光の出力の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、500W以下が好ましく、200W以下がより好ましく、120W以下が更に好ましい。前記レーザ光の出力が、500Wを超えると、半導体レーザの光源の冷却装置が大型化するおそれがある。

【0120】

前記ライン状ビームの走査速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2mm/s以上が好ましく、10mm/s以上がより好ましく、20mm/s以上が更に好ましい。前記走査速度が、2mm/s未満であると、画像消去に時間がかかる。また、前記レーザ光の走査速度の上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1,000mm/s以下が好ましく、300mm/s以下がより好ましく、100mm/s以下が更に好ましい。前記走査速度が、1,000mm/sを超えると、均一な画像消去がし難くなることがある。

【0121】

また、前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光分布を有するライン状ビームに対して、感熱記録媒体を移動手段により移動させ、該感熱記録媒体上で該ライン状ビームを走査させて、前記感熱記録媒体に記録された画像を消去することが好ましい。前記移動手段としては、例えば、コンベア、ステージ、などが挙げられる。この場合、感熱記録媒体が箱表面に貼り付けられており、前記箱をコンベアにより移動させることで該感熱記録媒体を移動させることが好ましい。

【0122】

本発明で用いられる画像処理装置は、レーザ光照射手段を少なくとも有してなり、更に

必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

【0123】

ーレーザ光出射手段ー

画像記録工程及び／又は画像消去工程におけるレーザ光出射手段としては、感熱記録媒体に含有されている光熱変換材料の最大吸収ピーク近傍に最大波長を有するレーザ光であればよく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、YAGレーザ、ファイバーレーザ、半導体レーザ(LD)、半導体レーザアレイなどが挙げられる。

ここで、レーザ光の波長は単波長であることが特に好ましい。

前記YAGレーザ、前記ファイバーレーザ、前記半導体レーザ、及び前記半導体レーザアレイから出射されるレーザ光の波長は、可視～近赤外領域(数百nm～約2μm)であり、波長が短いため高精細画像の形成が可能であるという利点がある。また、前記YAGレーザ、及び前記ファイバーレーザは高出力であるため、画像処理速度の高速化を量ることができるという利点がある。前記半導体レーザはレーザ自体が小さいため、装置の小型化、更には低価格化が可能であるという利点がある。これより物流ラインを想定した場合、半導体レーザ光が特に好ましい。

また、前記レーザ光出射手段から出射されるレーザ光の波長としては、目的に応じて適宜選択することができ、感熱記録媒体中に含有させる各種樹脂の吸収が少ない700nm～2,000nmが好ましく、780nm～1,600nmがより好ましい。700nmより小さい波長にするとレーザ光照射により、感熱記録媒体の劣化が起こりやすくなるという問題がある。2,000nmより大きい波長にすると感熱記録媒体中に含まれる各種樹脂にレーザ光が吸収されてしまうため、高出力な半導体レーザが必要となり装置が大型化するという問題がある。

【0124】

前記画像処理装置は、前記レーザ光出射手段を少なくとも有している以外、その基本構成としては、通常レーザマーカと呼ばれるものと同様であり、発振器ユニット、電源制御ユニット、及びプログラムユニットを少なくとも備えている。

ここで、図5に、本発明の画像処理装置の一例についてレーザ照射ユニットを中心に示す。

発振器ユニットは、レーザ発振器1、ビームエキスパンダ2、スキャンニングユニット5などで構成されている。

前記レーザ発振器1は、光強度が強く、指向性の高いレーザ光を得るために必要なものであり、例えば、レーザ媒質の両側にミラーを配置し、前記レーザ媒質をポンピング(エネルギー供給)し、励起状態の原子数を増やし反転分布を形成させて誘導放出を起こさせる。そして、光軸方向の光のみが選択的に増幅されることにより、光の指向性が高まり出力ミラーからレーザ光が放出される。

前記スキャンニングユニット5は、ガルバノメータ4と、該ガルバノメータ4に取り付けられたミラー4Aとで構成されている。そして、前記レーザ発振器1から出力されたレーザ光を、前記ガルバノメータ4に取り付けられたX軸方向とY軸方向との2枚のミラー4Aで高速回転走査することにより、感熱記録媒体7上に、画像の記録又は消去を行うようになっている。

前記電源制御ユニットは、レーザ媒質を励起する光源の駆動電源、ガルバノメータの駆動電源、ペルチェ素子などの冷却用電源、画像処理装置全体の制御を司る制御部などから構成されている。

前記プログラムユニットは、タッチパネル入力、キーボード入力により、画像記録又は画像消去のために、レーザ光の強さ、レーザ走査の速度等の条件入力、記録する文字等の作成及び編集を行うユニットである。

なお、前記レーザ照射ユニット、即ち、画像記録用及び画像消去用の少なくともいずれかのヘッド部分は、画像処理装置に搭載されているが、前記画像処理装置には、その他の部材として、前記感熱記録媒体の搬送部及びその制御部、モニタ部(タッチパネル)などを有している。

【0125】

本発明の画像処理方法は、ダンボール、プラスチックコンテナ等の搬送容器に貼付したラベル等の感熱記録媒体に対して、非接触式にて、高速で繰返し画像記録及び画像消去可能で、しかも長時間光に曝されても画像濃度の低下や地肌の着色がなく、十分な消去性を有する感熱記録媒体を用いるため、物流・配送システムに特に好適に使用可能である。この場合、例えば、ベルトコンベアに載せた前記ダンボールやプラスチックコンテナを移動させながら、前記感熱記録媒体（ラベル）に画像を記録及び消去することができ、ラインの停止が不要な点で、出荷時間の短縮を図ることができる。また、前記ラベルが貼付されたダンボールやプラスチックコンテナは、前記ラベルを剥がすことなく、そのままの状態

10

【実施例】

【0126】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例においては、感熱記録媒体の好適な一例として熱可逆記録媒体を作製し、評価を行った。熱可逆記録媒体を用いて画像記録及び画像消去を繰り返さず1回だけ画像記録を行う場合には、感熱記録媒体についての評価を行った実施例に該当する。

【0127】

<光遮断層の透過率測定>

20

実施例及び比較例における光遮断層の透過率は、分光光度計（U-4100、日立ハイテクノロジーズ株式会社製）を用いて測定した。波長380nm～495nmの平均透過率の算出は、波長380～495nmの範囲で1nm毎に透過率を測定し、得られた各波長での透過率の平均値を算出した。波長300nm～400nmの平均透過率についても同様にして透過率の平均値を算出した。

【0128】

（実施例1）

<熱可逆記録媒体の作製>

熱により色調が可逆的に変化する熱可逆記録媒体を、以下のようにして作製した。

【0129】

30

－支持体－

支持体として、厚み125μmの白ポリエステルフィルム（帝人デュボン株式会社製、テトロンフィルムU2L98W）を用いた。

【0130】

－アンダー層－

スチレンーブタジエン系共重合体（日本エイアンドエル株式会社製、PA-9159）30質量部、ポリビニルアルコール樹脂（株式会社クラレ製、ポパールPVA103）12質量部、中空粒子（松本油脂製薬株式会社製、マイクロスフェアR-300）20質量部、及び水40質量部を添加し、均一状態になるまで約1時間攪拌して、アンダー層塗布液を調製した。

40

次に、得られたアンダー層塗布液を前記支持体上に、ワイヤーバーにて塗布し、80℃にて2分間加熱及び乾燥して、厚み20μmのアンダー層を形成した。

【0131】

－熱可逆記録層－

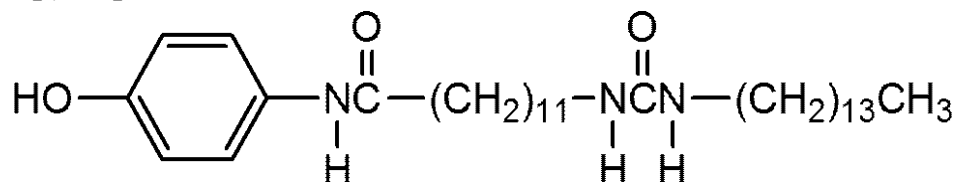
下記構造式（1）で表される可逆性顕色剤5質量部、下記構造式（2）で表される消色促進剤を1質量部、アクリルポリオール50質量％溶液（水酸基価＝200mg KOH/g）10質量部、及びメチルエチルケトン80質量部を、ボールミルを用いて平均粒径が1μmになるまで粉碎分散した。

〔可逆性顕色剤〕

<構造式（1）>

50

【化 3】



【0132】

〔消色促進剤〕

<構造式(2)>

C₁₇H₃₅CONHC₁₈H₃₇

10

【0133】

次に、前記可逆性顕色剤を粉碎分散させた分散液に、ロイコ染料として2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン1質量部、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物として、セシウム含有酸化タングステン化合物の18.5質量%分散溶液（住友金属鉱山株式会社製、YMF-01）1.5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）5質量部を加え、よく攪拌させて熱可逆記録層用塗布液を調製した。

次に、得られた熱可逆記録層用塗布液を、前記アンダー層が形成された支持体上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、100℃にて2分間加熱及び乾燥した後、60℃にて24時間キュアを行って、厚み10μmの熱可逆記録層を形成した。

20

【0134】

—光遮断層—

紫外線吸収ポリマーの40質量%溶液（株式会社日本触媒製、UV-G302）5.0質量部、波長500nm以下の光を吸収、反射又は散乱する化合物としてアゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラーTXL-200エロー）1.3質量部、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、RX-200）0.7質量部、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL）1.0質量部、及びメチルエチルケトン9.2質量部を加え、十分に攪拌して塗布液を調製した。

次に、前記アンダー層、及び前記熱可逆記録層が形成された支持体上に、前記塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90℃にて1分間加熱及び乾燥した後、60℃にて24時間加熱し、厚み4μmの光遮断層を形成した。

30

【0135】

—第1の酸素遮断層—

ウレタン系接着剤（東洋モートン株式会社製、TM-567）5質量部、イソシアネート（東洋モートン株式会社製、CAT-RT-37）0.5質量部、及び酢酸エチル5質量部を加え、よく攪拌して接着層用塗布液を調製した。

次に、シリカ蒸着PETフィルム（大日本印刷株式会社製、IB-PET-C、酸素透過度15ml/m²/day/MPa）上に、前記接着層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、80℃にて1分間加熱及び乾燥した後、前記アンダー層、前記熱可逆記録層、及び前記光遮断層が形成された支持体上に貼合せ、50℃にて24時間加熱し、厚み12μmの第1の酸素遮断層を形成した。

40

【0136】

—保護層—

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、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トン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、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、よく攪拌して保護層用塗布液を調製した。

次に、前記第1の酸素遮断層上に、前記保護層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、9

50

0℃にて1分間の加熱乾燥後、80W/cmの紫外線ランプで硬化させて、厚み約4μmの保護層を形成した。

【0137】

—粘着剤層—

アクリルエマルジョン系粘着剤（トーヨーケム社製、BPW6111、固形分60質量%）をワイヤーバーにて剥離紙（リンテック社製、LSW）上に乾燥重量20g/m²となるように塗布乾燥後、前記支持体の熱可逆記録層を有する側とは反対の面に貼合せ、23℃にて7日間放置して粘着剤層を形成した。以上により、実施例1の熱可逆記録媒体を作製した。

【0138】

作製した実施例1の熱可逆記録媒体を20mm×20mmのサイズでカットし、熱可逆記録媒体の断面側から支持体とアンダー層の界面にあたる部分にカッターの刃先を少しずつ入れながら削り、支持体を剥しとった後、アンダー層及び熱可逆記録層を熱可逆記録媒体の裏面側よりカッター及び紙鑢を用いて少しずつ削っていき、支持体や熱可逆記録層等の不透明な層を除去した後、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）を用いて、波長300nm～700nmの範囲で1nm毎に透過率を測定したところ、前記光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率は1.8%であり、波長380nm～495nmの光の平均透過率は15.0%であり、波長470nmの光の透過率は17.3%であった。実施例1の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図6に示した。

【0139】

（実施例2）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例1のアンダー層上に、下記の光熱変換層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90℃にて1分間加熱及び乾燥した後、60℃にて2時間加熱し、厚み3μmの光熱変換層を形成した。

【0140】

—光熱変換層用塗布液の調製—

アクリルポリオール樹脂50質量%溶液（三菱レーヨン株式会社製、LR327）6質量部、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物として、セシウム含有酸化タングステン化合物の18.5質量%分散溶液（住友金属鉱山株式会社製、YMF-01）1.25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）2.4質量部、及びメチルエチルケトン14質量部を加え、よく攪拌して光熱変換層用塗布液を調製した。

【0141】

次に、前記光熱変換層上に、実施例1の熱可逆記録層から近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を除いた以外は、実施例1と同様にして、熱可逆記録層を形成した。

続いて、前記熱可逆記録層上に、実施例1と同じ光遮断層、実施例1と同じ第1の酸素遮断層、実施例1と同じ保護層、をこの順に形成し、更に実施例1と同じ粘着剤層を実施例1と同様にして形成した。以上により、実施例2の熱可逆記録媒体を作製した。

【0142】

作製した実施例2の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例2の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記実施例1と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図6と同じであった。

【0143】

（実施例3）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例1において、実施例1の支持体の熱可逆記録層を有する側とは反対の面と実施例1の粘着剤層との間に、実施例1の第1の酸素遮断層と同様にして第2の酸素遮断層を設

10

20

30

40

50

けた以外は、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。

【0144】

作製した実施例 3 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 3 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記実施例 1 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 6 と同じであった。

【0145】

（実施例 4）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 3 において、光遮断層の波長 500 nm 以下の光を吸収、反射又は散乱する化合物として、アゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー T X L-200 エロー）1.3 質量部を、2.4 質量部に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 4 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0146】

作製した実施例 4 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 4 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率は 0.9 % であり、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率は 8.9 % であり、波長 470 nm の光の透過率は 10.2 % であった。実施例 4 の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図 7 に示した。

【0147】

（実施例 5）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 3 において、光遮断層の波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物として、アゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー T X L-200 エロー）1.3 質量部を、3.1 質量部に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 5 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0148】

作製した実施例 5 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 5 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率は 0.5 % であり、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率は 3.4 % であり、波長 470 nm の光の透過率は 3.9 % であった。実施例 5 の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図 8 に示した。

【0149】

（実施例 6）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 5 において、熱可逆記録層用塗布液にヒンダードフェノール系化合物（住友化学株式会社製、スミライザー M D P-S）を 0.03 質量部添加した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 6 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0150】

作製した実施例 6 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 6 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記実施例 5 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 8 と同じであった。

【0151】

（実施例 7）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 5 において、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物としてのセシウム含有酸化タングステン化合物の 18.5 質量% 分散溶液（住友金属鉱山株式会社製、Y M F-01）

10

20

30

40

50

1. 5質量部を、インジウムドープ酸化スズの20質量%分散溶液（三菱マテリアル株式会社製）15質量部に変更した以外は、実施例5と同様にして、実施例7の熱可逆記録媒体を作製した。

【0152】

作製した実施例7の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例7の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記実施例5と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図8と同じであった。

【0153】

（実施例8）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例5において、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物としてのセシウム含有酸化タングステン化合物の18.5質量%分散溶液（住友金属鉱山株式会社製、YMF-01）

1.5質量部を、アンチモンドープ酸化スズの30質量%分散溶液（石原産業株式会社製、SN-14）15質量部に変更した以外は、実施例5と同様にして、実施例8の熱可逆記録媒体を作製した。

【0154】

作製した実施例8の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例8の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記実施例5と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図8と同じであった。

【0155】

（実施例9）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例3と同様にして、熱可逆記録層を形成した後、熱可逆記録層が形成された支持体上に、下記の間層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90℃にて1分間加熱及び乾燥した後、60℃にて2時間加熱し、厚み2μmの間層を形成した。

【0156】

－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（三菱レーヨン株式会社製、LR327）6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）2.4質量部、及びメチルエチルケトン14質量部を加え、よく攪拌して中間層用塗布液を調製した。

【0157】

続いて、前記中間層上に、実施例3と同じ第1の酸素遮断層、実施例3と同じ光遮断層、実施例3と同じ保護層、をこの順に形成し、更に支持体の熱可逆記録層を有する側とは反対の面に、実施例3と同じ第2の酸素遮断層、実施例3と同じ粘着剤層を実施例3と同様にして形成した。以上により、実施例9の熱可逆記録媒体を作製した。

【0158】

作製した実施例9の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例9の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記実施例3と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図6と同じであった。

【0159】

（実施例10）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例3と同様にして、熱可逆記録層を形成した後、熱可逆記録層が形成された支持体上に、下記のブルーライト遮断層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90℃にて1分間

10

20

30

40

50

加熱及び乾燥した後、60℃にて2時間加熱し、厚み4μmのブルーライト遮断層を形成した。

【0160】

－ブルーライト遮断層用塗布液の調製－

アクリルポリオール樹脂50質量%溶液（三菱レーヨン株式会社製、LR327）5.0質量部、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物として、イソインドリノン系化合物（レジノカラー工業株式会社製、SD-TT1140）2.9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）1.2質量部、及びメチルエチルケトン14.0質量部を加え、よく攪拌してブルーライト遮断層用塗布液を調製した。

10

【0161】

続いて、前記ブルーライト遮断層上に、実施例3と同じ第1の酸素遮断層を形成し、更に前記第1の酸素遮断層上に、下記の紫外線遮断層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90℃にて1分間加熱及び乾燥した後、60℃にて2時間加熱し、厚み4μmの紫外線遮断層を形成した。

【0162】

－紫外線遮断層用塗布液の調製－

紫外線吸収ポリマーの40質量%溶液（株式会社日本触媒製、UV-G302）5.0質量部、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、RX-200）0.5質量部、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL）1.0質量部、及びメチルエチルケトン12質量部を加え、十分に攪拌して紫外線遮断層用塗布液を調製した。

20

【0163】

続いて、前記紫外線遮断層上に、実施例3と同じ保護層を形成し、更に支持体の熱可逆記録層を有する側とは反対の面に、実施例3と同じ第2の酸素遮断層、実施例3と同じ粘着剤層を実施例3と同様にして形成した。以上により、実施例10の熱可逆記録媒体を作製した。

【0164】

作製した実施例10の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例10のブルーライト遮断層と紫外線遮断層を重ね合わせた光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率は0.6%であり、波長380nm～495nmの光の平均透過率は4.9%であり、波長470nmの光の透過率は7.5%であった。実施例10の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図9に示した。

30

【0165】

（実施例11）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例10において、ブルーライト遮断層と紫外線遮断層の積層順序を入れ換えた以外は、実施例10と同様にして、実施例11の熱可逆記録媒体を作製した。

【0166】

作製した実施例11の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例11のブルーライト遮断層と紫外線遮断層を重ね合わせた光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記実施例10と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図9と同じであった。

40

【0167】

（実施例12）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例10において、実施例10と同じ熱可逆記録層上に実施例9と同じ中間層を形成し、前記中間層上に実施例10と同じ第1の酸素遮断層、実施例10と同じブルーライト

50

遮断層、実施例 10 と同じ紫外線遮断層、及び実施例 10 と同じ保護層をこの順に形成した以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 12 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0168】

作製した実施例 12 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 12 のブルーライト遮断層と紫外線遮断層を重ね合わせた光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記実施例 10 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 9 と同じであった。

【0169】

10

（実施例 13）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 12 において、ブルーライト遮断層と紫外線遮断層の積層順序を入れ換えた以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 13 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0170】

作製した実施例 13 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 13 のブルーライト遮断層と紫外線遮断層を重ね合わせた光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記実施例 10 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 9 と同じであった。

20

【0171】

（実施例 14）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 10 において、紫外線遮断層と酸素遮断層の積層順序を入れ換えた以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 14 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0172】

作製した実施例 14 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、実施例 14 のブルーライト遮断層と紫外線遮断層を重ね合わせた光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記実施例 10 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 9 と同じであった。

30

【0173】

（実施例 15）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 3 と同様にして、熱可逆記録層を形成した後、熱可逆記録層が形成された支持体上に、下記の光遮断層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90℃にて1分間加熱及び乾燥し、厚み 4 μm の光遮断層を形成した。

【0174】

40

—光遮断層用塗布液の調製—

アクリルポリオール樹脂 50 質量% 溶液（三菱レーヨン株式会社製、LR327）3.8 質量部、波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有するスクリーンインキ（十条ケミカル株式会社製、ビニールインキ H 型ハーフトーン（青黄））2.5 質量部、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、RX-200）0.5 質量部、及びメチルイソブチルケトン 6.3 質量部を加え、十分に攪拌して光遮断層用塗布液を調製した。

【0175】

続いて、前記光遮断層上に、実施例 3 と同じ第 1 の酸素遮断層、実施例 3 と同じ保護層を形成し、更に支持体の熱可逆記録層を有する側とは反対の面に、実施例 3 と同じ第 2 の酸素遮断層、実施例 3 と同じ粘着剤層を実施例 3 と同様にして形成した。以上により、実

50

施例 15 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0176】

作製した実施例 15 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、前記実施例 15 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率は 4.5 % であり、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率は 14.8 % であり、波長 470 nm の光の透過率は 25.6 % であった。実施例 15 の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図 10 に示した。

【0177】

（比較例 1）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 1 において、光遮断層からアゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー TXL-200 エロー）を除いた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0178】

作製した比較例 1 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例 1 の光遮断層は波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有していないため、実質紫外線遮断層であり、その時の波長 300 nm～400 nm の平均透過率は 6.0 % であり、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率は 74.8 % であり、波長 470 nm の光の透過率は 86.5 % であった。その結果を図 11 に示した。

【0179】

（比較例 2）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 2 において、光遮断層からアゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー TXL-200 エロー）を除いた以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 2 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0180】

作製した比較例 2 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法で分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例 2 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記比較例 1 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 11 と同じであった。

【0181】

（比較例 3）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 5 において、光遮断層からアゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー TXL-200 エロー）を除いた以外は、実施例 5 と同様にして、比較例 3 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0182】

作製した比較例 3 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法で分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例 3 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記比較例 1 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 11 と同じであった。

【0183】

（比較例 4）

<熱可逆記録媒体の作製>

実施例 7 において、光遮断層からアゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー TXL-200 エロー）を除いた以外は、実施例 7 と同様にして、比較例 4 の熱可逆記録媒

10

20

30

40

50

体を作製した。

【0184】

作製した比較例4の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法で分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例4の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記比較例1と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図11と同じであった。

【0185】

（比較例5）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例8において、光遮断層からアゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラーTXL-200エロー）を除いた以外は、実施例8と同様にして、比較例5の熱可逆記録媒体を作製した。

【0186】

作製した比較例5の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法で分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例5の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率、波長380nm～495nmの光の平均透過率、及び波長470nmの光の透過率は前記比較例1と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図11と同じであった。

【0187】

（比較例6）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例15において、光遮断層用塗布液を下記に変更した以外は、実施例15と同様にして、比較例6の熱可逆記録媒体を作製した。

【0188】

－光遮断層用塗布液の調製－

アクリルポリオール樹脂50質量％溶液（三菱レーヨン株式会社製、LR327）6.0質量部、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有するスクリーンインキ（十条ケミカル株式会社製、ビニールインキH型ハーフトーン（青黄））2.0質量部、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、RX-200）0.7質量部、及びメチルイソブチルケトン9.5質量部を加え、十分に攪拌して光遮断層用塗布液を調製した。

【0189】

作製した比較例6の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、前記比較例6の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率は16.0％であり、波長380nm～495nmの光の平均透過率は21.8％であり、波長470nmの光の透過率は39.1％であった。比較例6の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図12に示した。

【0190】

（比較例7）

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例3において、光遮断層の波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物として、アゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラーTXL-200エロー）1.3質量部を、0.6質量部に変更した以外は、実施例3と同様にして、比較例7の熱可逆記録媒体を作製した。

【0191】

作製した比較例7の熱可逆記録媒体について、実施例1と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例7の光遮断層の波長300nm～400nmの平均透過率は3.4％であり、波長380nm～495nmの光の平均透過率は34.9％であり、波長470nmの光の透過率は40

10

20

30

40

50

． 9 %であった。比較例 7 の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図 1 3 に示した。

【0192】

(比較例 8)

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 3 において、波光遮断層用塗布液を下記に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 8 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0193】

－光遮断層用塗布液の調製－

アクリルポリオール樹脂 50 質量%溶液（三菱レーヨン株式会社製、LR327）2.0 質量部、波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、または散乱する化合物を含有するスクリーンインキ（十条ケミカル株式会社製、ビニールインキ H 型ハーフトーン（青黄））4.0 質量部、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、RX-200）0.4 質量部、及びメチルイソブチルケトン 4.0 質量部を加え、十分に攪拌して光遮断層用塗布液を調製した。

10

【0194】

作製した比較例 8 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、前記比較例 8 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率は 22.3 %であり、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率は 11.1 %であり、波長 470 nm の光の透過率は 10.4 %であった。比較例 8 の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図 1 4 に示した。

20

【0195】

(比較例 9)

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 1 において、第 1 の酸素遮断層を除いた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 9 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0196】

作製した比較例 9 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法により、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、比較例 9 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率、波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率、及び波長 470 nm の光の透過率は前記実施例 1 と全く同じであり、光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフは図 6 と同じであった。

30

【0197】

(比較例 10)

＜熱可逆記録媒体の作製＞

実施例 3 において、光遮断層用塗布液を下記に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 10 の熱可逆記録媒体を作製した。

【0198】

－光遮断層用塗布液の調製－

アクリルポリオール樹脂 50 質量%溶液（三菱レーヨン株式会社製、LR327）2.5 質量部、波長 500 nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物として、アゾ系化合物（カシュー株式会社製、リベラカラー TXL-200 エロー）2.7 質量部、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、RX-200）0.6 質量部、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン株式会社製、コロネート HL）1.2 質量部、及びメチルエチルケトン 10.0 質量部を加え、十分に攪拌して光遮断層用塗布液を調製した。

40

【0199】

作製した比較例 10 の熱可逆記録媒体について、実施例 1 と同様な方法で分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）で測定したところ、前記比較例 10 の光遮断層の波長 300 nm～400 nm の平均透過率は 18.1 %であり、波長 380

50

nm～495nmの光の平均透過率は7.2%であり、波長470nmの光の透過率は6.6%であった。比較例10の光遮断層の波長と透過率の関係を示すグラフを図15に示した。

【0200】

次に、実施例1～15及び比較例1～10の各熱可逆記録媒体について、以下のようにして、レーザ記録評価、及び光照射による吸収変化の評価を実施した。結果を表1に示した。

【0201】

<レーザ記録評価>

レーザ装置として、リコーリライタブルレーザマーカー（LDM200-110、株式会社リコー製、中心波長：980nm）を用い、実施例1～15及び比較例1～10で作製した各感熱記録媒体に照射距離150mm、走査速度2,000mm/sとなるように調整してベタ画像を記録した。この時、レーザ出力は、実施例2及び比較例2では13.5W、それ以外の実施例及び比較例では11.0Wとした。

画像の消去は、リコーリライタブルレーザ消去機（LDE800-A、株式会社リコー製、中心波長：976nm）を用い、照射距離110mm、短手ビーム幅1.1mm、走査速度45mm/sとなるように調整し、前記ベタ画像を記録した各感熱記録媒体にレーザ光を照射して画像を消去した。この時、感熱記録媒体上のレーザ有効出力は実施例2及び比較例2では36.0W、それ以外の実施例及び比較例では30.0Wとした。

【0202】

<光照射による吸収変化の評価>

実施例1～15及び比較例1～10の各感熱記録媒体について、まず、初期状態において、波長980nmの吸光度を分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-4100）を用いて測定した後、上記レーザ記録条件にて画像を記録した。

続いて、人工太陽光照射装置（セリック株式会社製）を用いて、30℃で80%RH、80klxの条件で14日間光照射を行った後、同様に前記分光光度計により波長980nmの吸光度を測定し、更に22℃で50%RHの条件で24時間放置した後、同様に分光光度計により波長980nmの吸光度を測定し、それぞれ初期状態の波長980nmの吸光度と比較した。結果を表1に示した。なお、ここでの人工太陽光での評価は強制試験であり、感熱記録媒体に求められる市場からの要求特性は本評価条件の光の曝露に相当する。

【0203】

次に、人工太陽光照射装置での光照射後24時間放置した後の実施例1～15及び比較例1～10の各感熱記録媒体に対し、上記レーザ消去条件にて画像を消去し、消去部濃度及び地肌濃度を、反射濃度計（X-Rite 938、X-Rite社製）を用いて測定し、消去部濃度と地肌濃度の差を消え残り濃度として求めた。ここで、消え残り濃度が0.040以下であれば画像が消去できていると判断し、消え残り濃度が0.030以下であれば十分に画像が消去できていると判断した。結果を表1に示した。

【0204】

10

20

30

【表 1】

	波長300nm ～400nmの 平均透過率 (%)	波長380nm ～495nmの 平均透過率 (%)	波長470nm の透過率 (%)	波長980nmの吸光度			光照射後の 消え残り濃 度
				初期	光照射後	光照射後24 時間放置後	
実施例1	1.8	15.0	17.3	0.66	0.70	0.68	0.035
実施例2	1.8	15.0	17.3	0.69	0.71	0.70	0.036
実施例3	1.8	15.0	17.3	0.67	0.70	0.69	0.010
実施例4	0.9	8.9	10.2	0.67	0.69	0.69	0.006
実施例5	0.5	3.4	3.9	0.67	0.68	0.68	0.005
実施例6	0.5	3.4	3.9	0.68	0.68	0.68	0.009
実施例7	0.5	3.4	3.9	0.65	0.70	0.70	0.020
実施例8	0.5	3.4	3.9	0.63	0.71	0.70	0.025
実施例9	1.8	15.0	17.3	0.67	0.69	0.69	0.004
実施例10	0.6	4.9	7.5	0.68	0.68	0.68	0.005
実施例11	0.6	4.9	7.5	0.68	0.69	0.69	0.006
実施例12	0.6	4.9	7.5	0.68	0.68	0.68	0.002
実施例13	0.6	4.9	7.5	0.67	0.68	0.68	0.005
実施例14	0.6	4.9	7.5	0.69	0.69	0.69	0.002
実施例15	4.5	14.8	25.6	0.67	0.70	0.69	0.009
比較例1	6.0	74.8	86.5	0.66	0.81	0.68	0.034
比較例2	6.0	74.8	86.5	0.67	0.82	0.69	0.031
比較例3	6.0	74.8	86.5	0.68	0.80	0.80	0.010
比較例4	6.0	74.8	86.5	0.65	0.85	0.85	0.018
比較例5	6.0	74.8	86.5	0.62	1.01	1.00	0.020
比較例6	16.0	21.8	39.1	0.66	0.75	0.74	0.133
比較例7	3.4	34.9	40.9	0.67	0.77	0.77	0.011
比較例8	22.3	11.1	10.4	0.68	0.78	0.77	0.155
比較例9	1.8	15.0	17.3	0.67	0.68	0.67	0.245
比較例10	18.1	7.2	6.6	0.66	0.67	0.67	0.323

表1の結果から、実施例1～15では、波長300nm～400nmの光の平均透過率が5%以下であり、かつ波長380nm～495nmの光の平均透過率が20%以下である光遮断層を用いているので、光照射後においても金属酸化物の吸収増加による波長980nmの吸光度増加は少なくなっている。更に、実施例4～8、10～14では、波長380nm～495nmの光の平均透過率が10%以下である光遮断層を用いているので、光照射後においても波長980nmの吸光度増加は抑えられている。特に、実施例5～6、10～14では近赤外領域に吸収を有する金属酸化物として酸化タングステン化合物を用い、かつ波長470nmの光の透過率が10%以下である光遮断層を用いているので、光照射後においても波長980nmの吸光度はほとんど変化しなかった。また、実施例3～15では、十分に酸素遮断ができていますので、光照射後の消え残り濃度が低く、画像は十分に消去できていた。

これに対して、比較例1～5では、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有していないため、光照射後においては波長980nmの吸光度が大きく増加している。このように波長980nmのレーザ光の吸収量が増えると、後述する比較例1～3に示すようにバーコードの画像印字品質が低下してしまう。

更に、比較例3～5においては、十分に酸素遮断ができていますので、光照射後24時間

放置後でも波長 980 nm の吸光度は増加したままであった。

また、比較例 6～8 では、波長 500 nm 以下の光の遮断が不十分であるため、光照射後において波長 980 nm の吸光度の増加が大きく、特に、比較例 6 及び比較例 8 では、波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % を大きく超えているために、光照射後の消え残り濃度が大きくなった。更に、比較例 10 では、波長 380 nm～495 nm の光は十分に遮断できているが、波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % を大きく超えているために、光照射後の消え残り濃度がかなり大きくなった。

また、比較例 9 では、酸素遮断層がないため、酸素が供給されることで、光照射後においても波長 980 nm の吸光度はほとんど変化がなかったが、酸素遮断ができていないため、光照射後の消え残り濃度が非常に大きくなった。

10

【0205】

＜バーコードの画像印字品質の評価＞

実施例 1～2、5 及び比較例 1～3 の各感熱記録媒体について、まず、初期状態において、上記レーザ記録条件にてそれぞれバーコードを記録し、バーコードの画像印字品質の評価を一次元コード読取装置（WEBS CANTruCheck 401-RL、WEBS CAN 社製）によりバーコード画像を読み取り、バーコードのグレードを測定すると、実施例 1～2、5 及び比較例 1～3 とともにグレード C であった。なお、バーコードのグレードは D 以上が一般的にバーコードリーダーでの読取りが可能であり、グレードが F の場合、バーコードリーダーでの読取りが不可能とされている。

【0206】

次に、実施例 1～2、5 及び比較例 1～3 の各感熱記録媒体に対して、セリック株式会社製人工太陽光照射装置を用いて、30℃で 80%RH、80klx の条件で 14 日間光照射を行った後、光照射後の実施例 1～2、5 及び比較例 1～3 の各感熱記録媒体に上記レーザ記録条件にてそれぞれバーコードを記録し、バーコードの画像印字品質の評価を一次元コード読取装置（WEBS CANTruCheck 401-RL、WEBS CAN 社製）により描画画像を読み取り、バーコードのグレードを測定すると、実施例 1～2、5 ではグレード C であった。これは、波長 980 nm の吸光度にほとんど変化がないため、レーザ光の吸収量が増加することなく、感熱記録媒体が過剰に加熱されることがないので、描画線幅にほとんど変化がないからである。一方、比較例 1～3 ではグレード F であり、バーコードの読取りが不可能であった。これは、波長 980 nm の吸光度の増加により、レーザ光の吸収量が増加し、感熱記録媒体が過剰に加熱されるので、描画線幅が大きくなったためにバーコード読取り性が低下している。更に、光照射後 24 時間放置後の比較例 1～3 の各感熱記録媒体に上記レーザ記録条件にてそれぞれバーコードを記録したところ、比較例 1～2 では、増加していた波長 980 nm の吸光度が戻ることで、感熱記録媒体が過剰に加熱されることがなく、上記一次元コード読取装置にてバーコードのグレードを測定するとグレード C であったが、比較例 3 では光照射後 24 時間放置後でも波長 980 nm の吸光度は増加したままなので、グレード F のままであり、バーコードの読取りが不可能であった。なお、前記バーコードの画像印字品質の評価における実施例 1～2、5 及び比較例 1～3 は、1 回記録の感熱記録媒体に適用した実施例及び比較例に該当する。

20

30

【0207】

本発明の感熱記録媒体は、光熱変換材料として近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する層と、酸素遮断層と、波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % 以下であり、かつ波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が 20 % 以下である光遮断層とを有しているので、前記感熱記録媒体をダンボールやプラスチックコンテナ等の容器に貼付し、非接触式にて、高コントラストの画像を高速で繰返し記録成及び消去可能であり、屋外放置して太陽光等の光を長時間照射しても画像記録感度及び画像消去感度の経時変化を抑制することができるので、物流・配送システムに特に好適に使用可能である。

40

【0208】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

＜1＞ 支持体と、該支持体上に、ロイコ染料、顕色剤及び近赤外領域に吸収を有する

50

金属酸化物を含有する画像記録層と、前記画像記録層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、光遮断層とを有してなり、

前記光遮断層が波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % 以下であり、かつ波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が 20 % 以下であることを特徴とする感熱記録媒体である。

< 2 > 支持体と、該支持体上に、ロイコ染料及び顕色剤を含有する画像記録層と、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を含有する光熱変換層と、前記画像記録層及び前記光熱変換層の支持体とは反対側の面上に、酸素遮断層と、光遮断層とを有してなり、

前記光遮断層が波長 300 nm～400 nm の光の平均透過率が 5 % 以下であり、かつ波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が 20 % 以下であることを特徴とする感熱記録媒体である。

< 3 > 光遮断層における波長 380 nm～495 nm の光の平均透過率が、10 % 以下である前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の感熱記録媒体である。

< 4 > 光遮断層における波長 470 nm の光の透過率が、10 % 以下である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の感熱記録媒体である。

< 5 > 光遮断層が、紫外線遮断層及びブルーライト遮断層からなる前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の感熱記録媒体である。

< 6 > 近赤外領域に吸収を有する金属酸化物が、酸化タングステン化合物、インジウムドープ酸化スズ、及びアンチモンドープ酸化スズから選択される少なくとも 1 種である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の感熱記録媒体である。

< 7 > 近赤外領域に吸収を有する金属酸化物が、酸化タングステン化合物である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の感熱記録媒体である。

< 8 > 画像記録層及び光熱変換層の支持体とは反対側の面上に第 1 の酸素遮断層を有し、更に画像記録層と支持体の間、及び支持体の画像記録層とは反対側の面上の少なくともいずれかに第 2 の酸素遮断層を有する前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の感熱記録媒体である。

< 9 > 前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の感熱記録媒体に対し、光を照射することにより、画像記録及び画像消去の少なくともいずれかを行うことを特徴とする画像処理方法である。

< 10 > 感熱記録媒体に照射する光が、波長 700 nm～2,000 nm の近赤外レーザー光である前記< 9 >に記載の画像処理方法である。

【符号の説明】

【0209】

- 1 レーザ発振器
- 2 ビームエキスパンダ
- 3 マスク又は非球面レンズ
- 4 ガルバノメータ
- 4 A ミラー
- 5 スキャニングユニット
- 6 f θ レンズ
- 7 感熱記録媒体
- 101 支持体
- 102、102' 画像記録層
- 103 光遮断層
- 104 酸素遮断層
- 105 光熱変換層
- 106 ブルーライト遮断層
- 107 紫外線遮断層

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0210】

【特許文献1】特開2000-136022号公報

【特許文献2】特許第3998193号公報

【特許文献3】特開2011-194883号公報

【特許文献4】特開2008-208274号公報

【特許文献5】特開2013-173642号公報

【特許文献6】特開2006-282736号公報

【特許文献7】国際公開第2010/101211号パンフレット

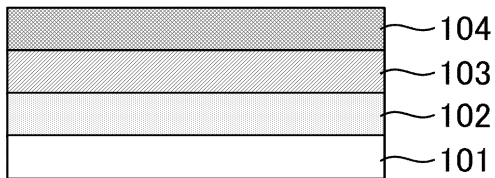
【特許文献8】特開2010-99979号公報

【特許文献9】特開2010-274585号公報

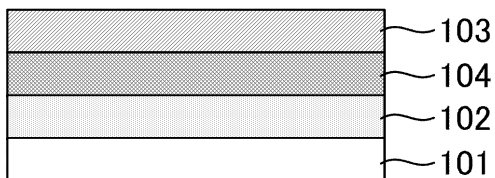
【特許文献10】特開2010-195035号公報

10

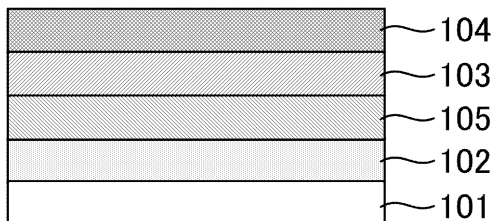
【図1A】



【図1B】



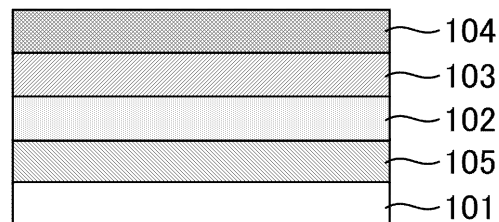
【図2A】



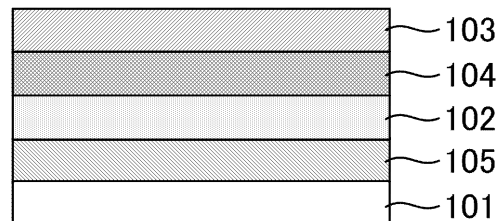
【図2B】



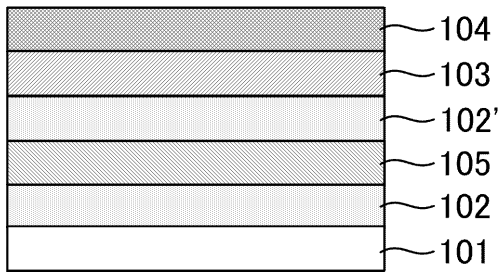
【図2C】



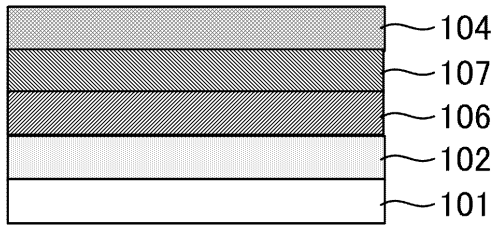
【図2D】



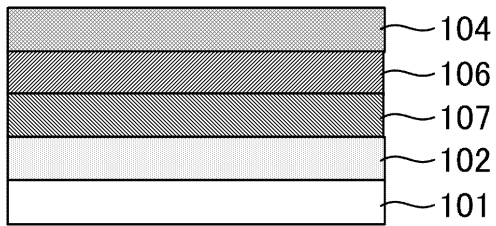
【図 2 E】



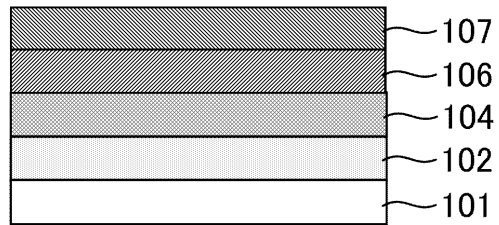
【図 3 A】



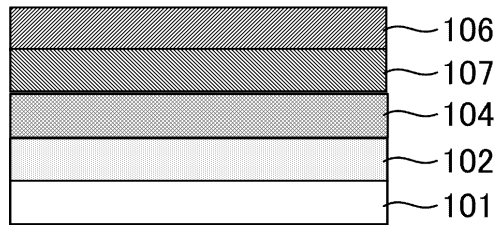
【図 3 B】



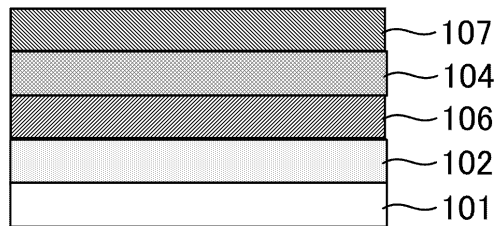
【図 3 C】



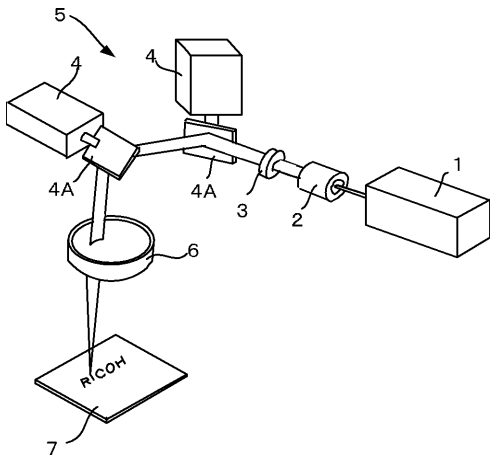
【図 3 D】



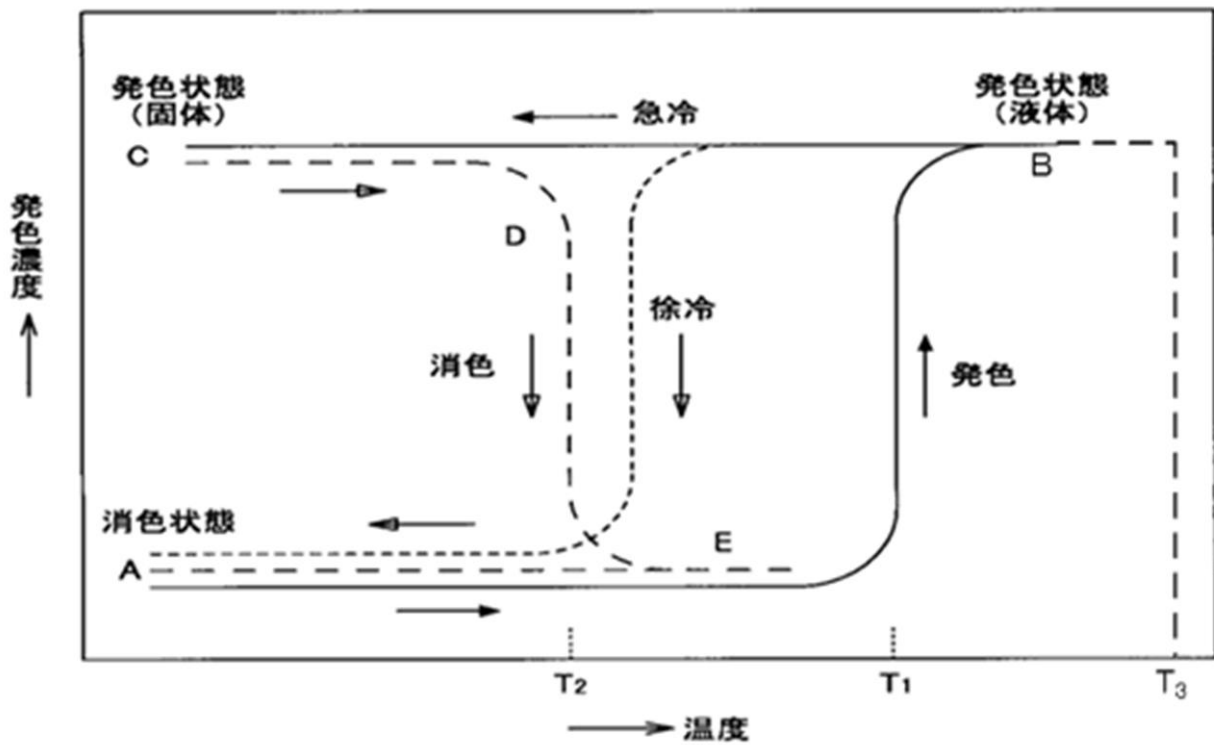
【図 3 E】



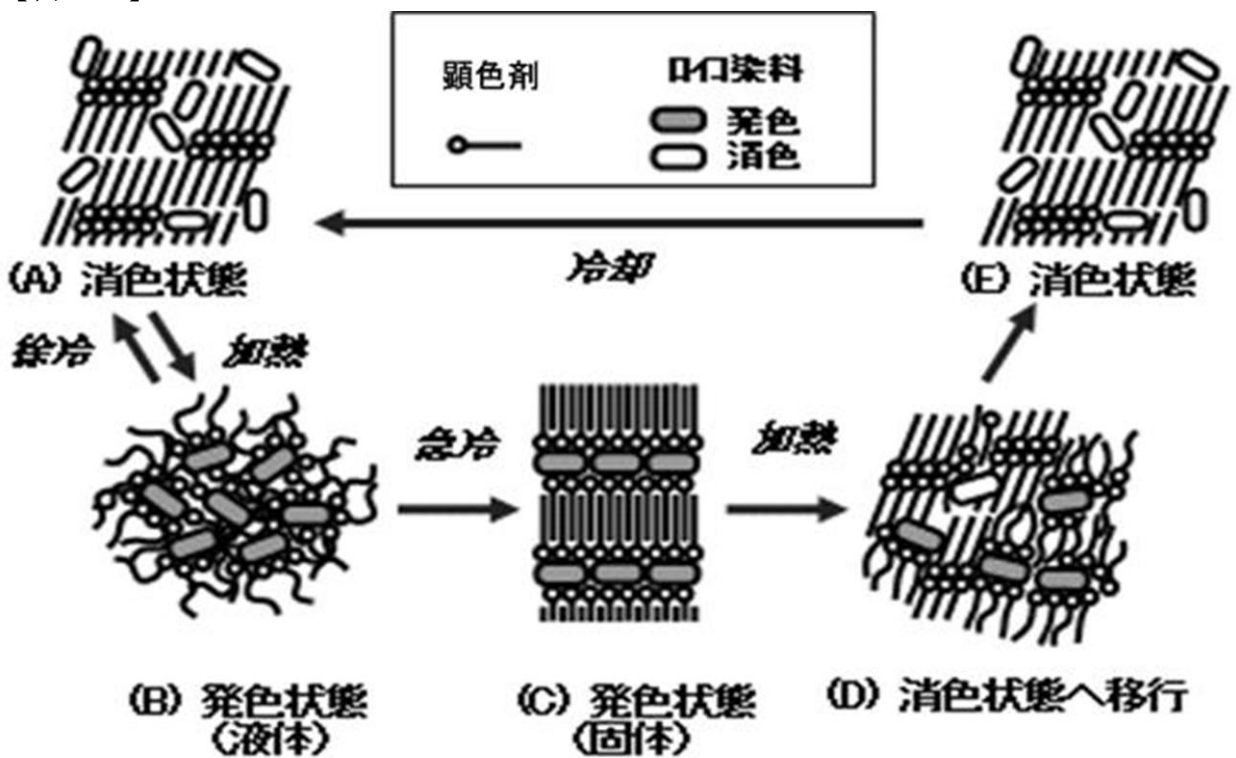
【図 5】



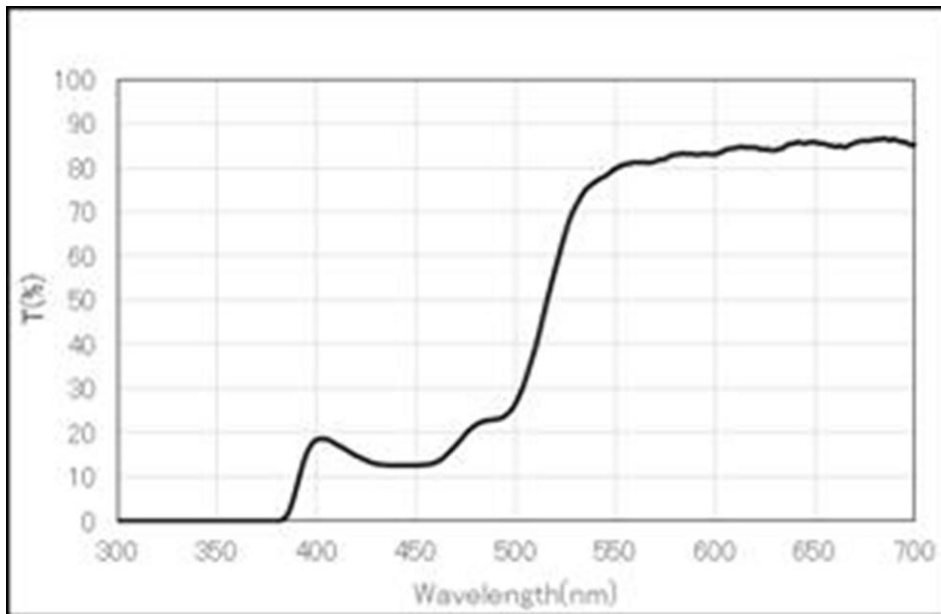
【図 4 A】



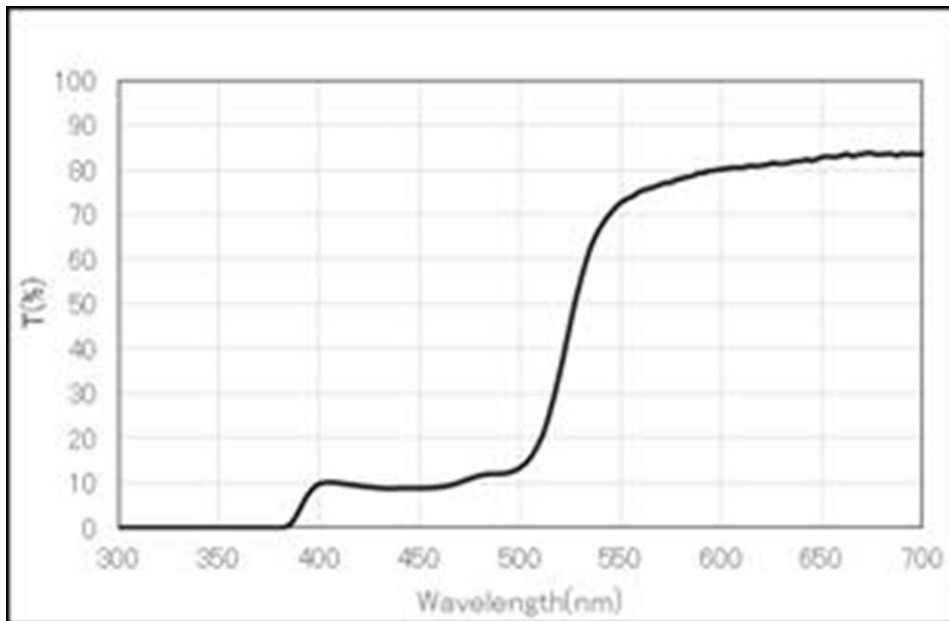
【図 4 B】



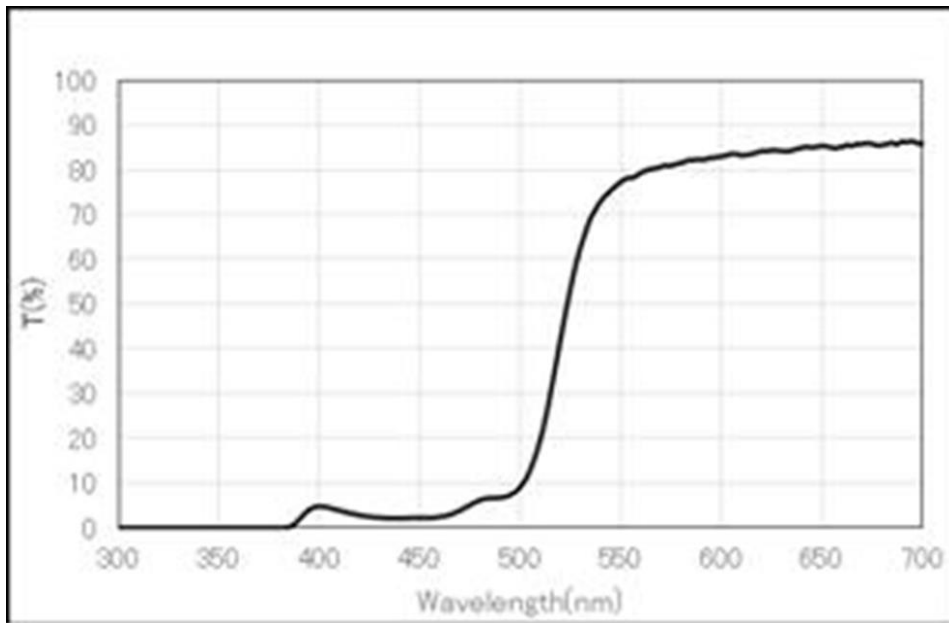
【図 6】



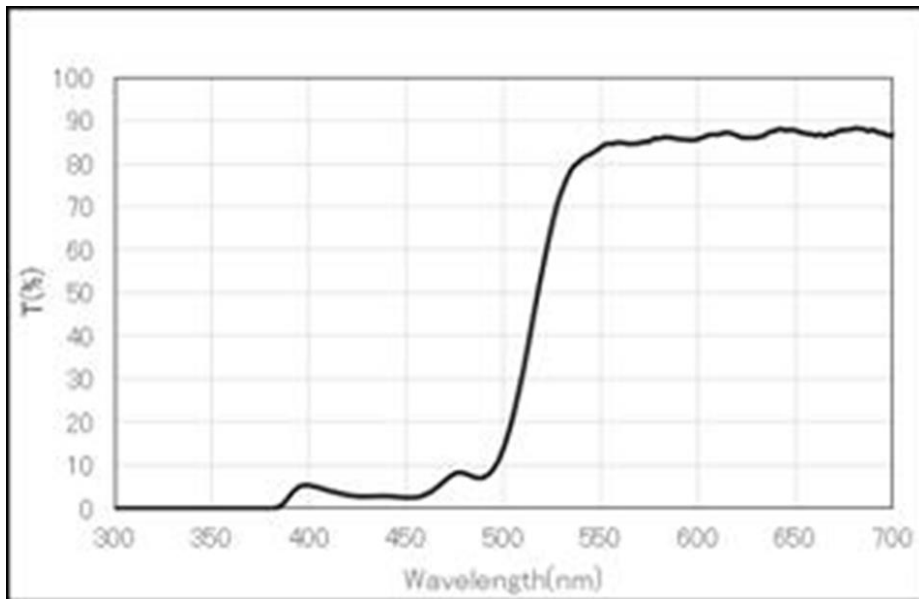
【図 7】



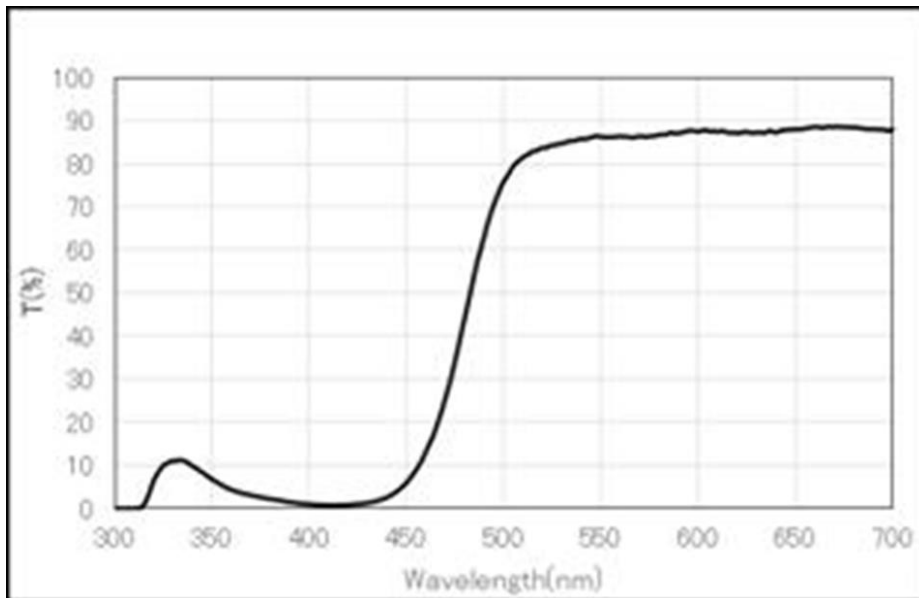
【図 8】



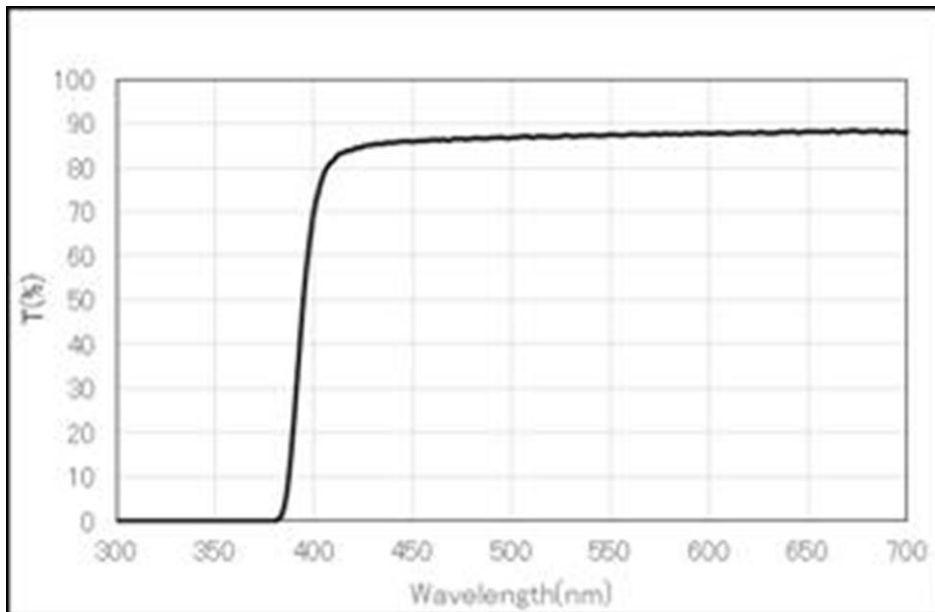
【図 9】



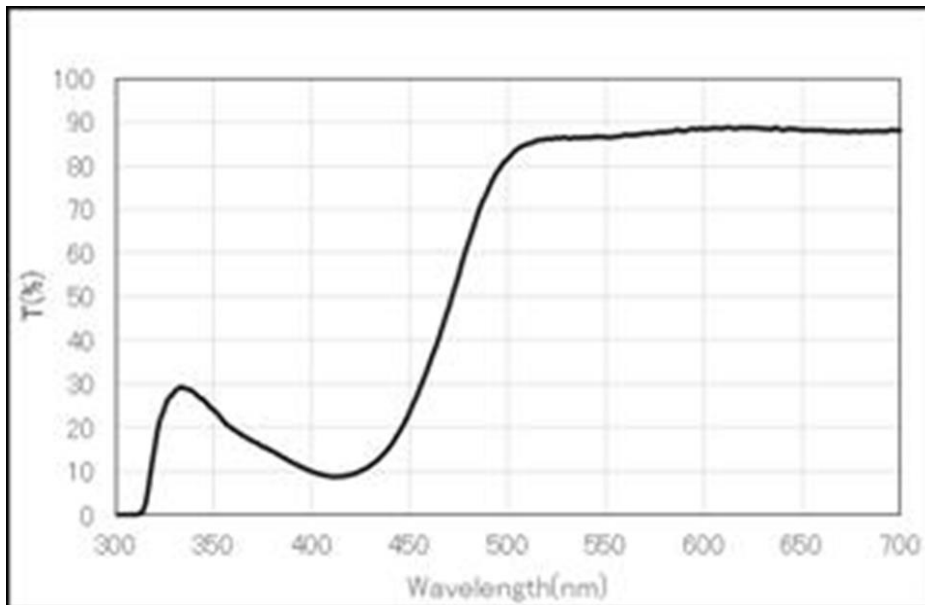
【図 10】



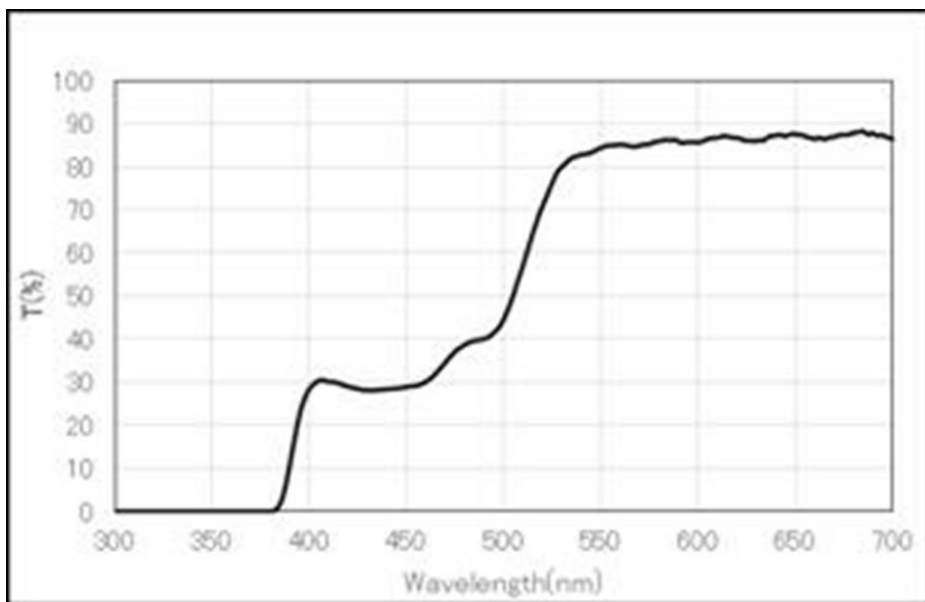
【図 11】



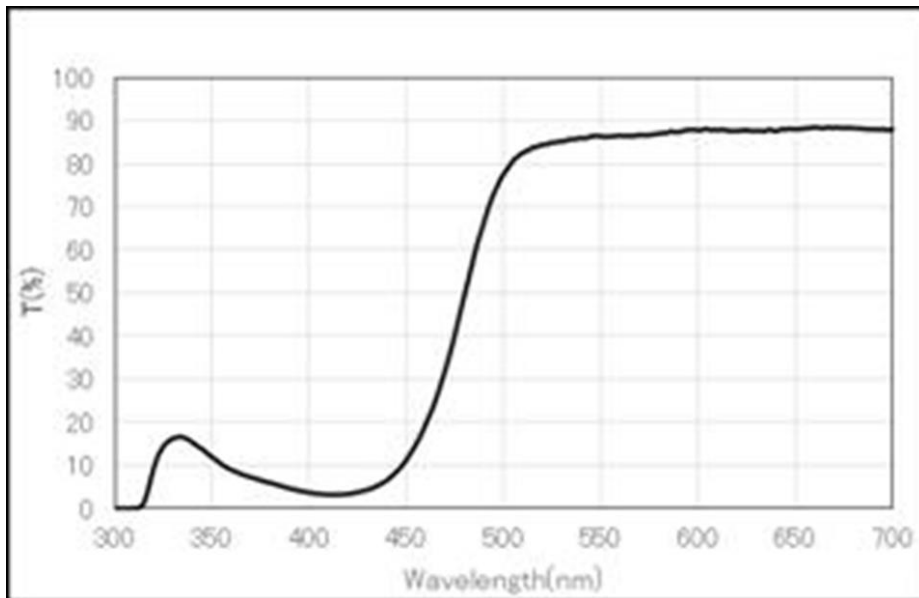
【図 1 2】



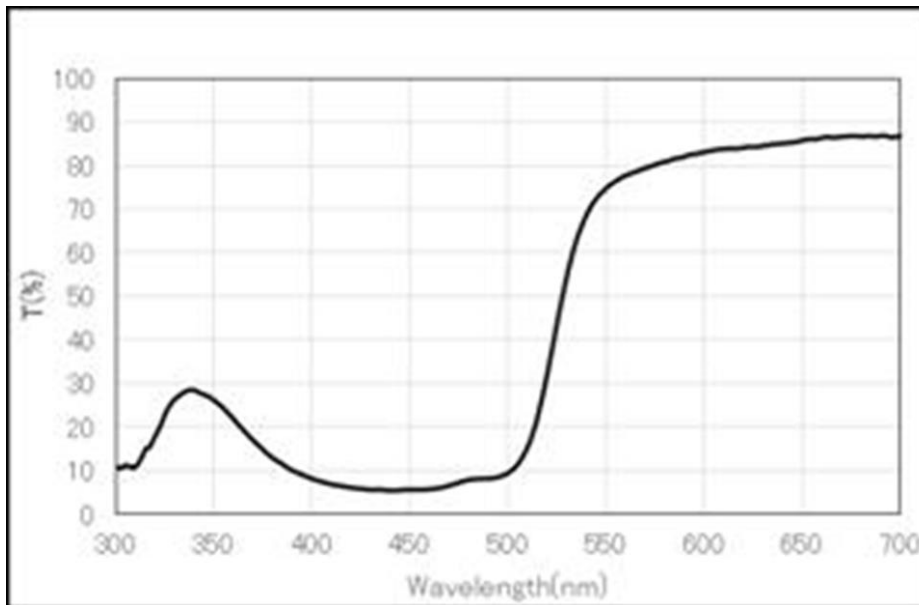
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	B 4 1 M 5/18	1 0 1 E
	B 4 1 M 5/18	1 0 1 F

(72)発明者 大井 克也

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 AA22 AA24 BB02 BB21 DD32 DD53 DD55 DD56 FF01
FF11 FF13