

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4332377号
(P4332377)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int. Cl.		F I			
B 4 1 M	5/337	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	I O 1 A
B 4 1 M	5/28	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	H
B 4 1 M	5/30	(2006.01)			

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-189979 (P2003-189979)
(22) 出願日	平成15年7月2日(2003.7.2)
(65) 公開番号	特開2005-22224 (P2005-22224A)
(43) 公開日	平成17年1月27日(2005.1.27)
審査請求日	平成17年4月27日(2005.4.27)

(73) 特許権者	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	長村 秀樹
	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

審査官 川村 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆感熱記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル製支持体の片面上に通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆顕色剤を含有する可逆感熱記録層を有する可逆感熱記録材料において、下記の測定条件で測定した該支持体の引張強度が10%モジュラスで50~100MPaであることを特徴とする可逆感熱記録材料。

試験環境20、50%において、幅15mm、長さ250mmの試験片を、つかみの間隔180mm、引張速さ200mm/分で10%変形したときの力を5回測定し、試験片の断面積で割った値の平均値をMPaにて表す。

【請求項2】

前記可逆感熱記録層が、ポリオール樹脂と硬化剤とを反応させた熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の可逆感熱記録材料。

【請求項3】

前記ポリオール樹脂の水酸基価がソリッドで10(KOHmg/g)以上であることを特徴とする請求項2に記載の可逆感熱記録材料。

【請求項4】

前記ポリオール樹脂が、ポリエステルポリオール、ポリアクリルポリオールの中から選ばれる樹脂の少なくとも一つであることを特徴とする請求項2または3に記載の可逆感熱記録材料。

【請求項5】

10

20

前記硬化剤が、イソシアネート化合物であることを特徴とする請求項2ないし4のいずれかに記載の可逆感熱記録材料。

【請求項6】

前記ポリエステル製支持体の可逆感熱記録層と反対の面を第二の支持体と張り合わせたことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の可逆感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱エネルギーを制御することにより画像形成および消去が可能な可逆感熱記録材料に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、一時的な画像の形成が行なえ、不要となった時にはその画像の消去が出来るようにした可逆感熱記録材料が注目されている。その代表的なものとしては、通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱によりこの染料前駆体を発色させ、これを再加熱して消色させる可逆顕色剤を用いた可逆感熱記録材料が知られている（例えば、特許文献1～3参照）。

【0003】

発色濃度を上げるためには熱エネルギーを効率よく感熱層に与える必要があり、そのため熱硬化性樹脂が感熱記録層に使用されたり、耐熱性を上げる目的で保護層に紫外線やEBなどを利用した放射線硬化型樹脂が使用されている。しかし、これらは層の収縮が大きく、比較的薄い基材に可逆感熱記録層を設けた場合、カールが大きくなり、ハンドリングが非常に悪くだけでなく、可逆感熱記録材料の歪みが原因で熱エネルギーが均一に与えることができず発色濃度の低下や、消去性の不良などの問題が発生する。さらに、別の支持体に張り合わせる場合にもハンドリングが非常に悪いため問題であった。

20

【0004】

このような問題を解決するため、高伸縮性の樹脂からなる保護層を設けたり、熱収縮性の異なる複数の支持体からなる積層体を用いた可逆感熱記録材料が知られているが、カール防止効果としては不十分である。また、積層体にする工程が増えるため生産効率が良くない（例えば、特許文献4, 5参照）。

【0005】

【特許文献1】

特開平6-171225号公報

【特許文献2】

特開平6-210954号公報

【特許文献3】

特開平7-68934号公報

【特許文献4】

特開平8-90932号公報

【特許文献5】

特開2002-1876号公報

30

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱エネルギーを制御することにより画像形成および消去が可能な可逆感熱記録材料に関するものであり、発消色特性を維持したまま、カールがほとんど無い可逆感熱記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、この課題を解決するため研究を行った結果、第一に、ポリエステル製支持体の片面上に通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆顕色剤を含有する可逆感熱記録層を有する可逆感熱記録材料に

50

において、下記の測定条件で測定した該支持体の引張強度が10%モジュラスで50~100MPaであることを特徴とする可逆感熱記録材料とすることで本発明に至った。

試験環境20、50%において、幅15mm、長さ250mmの試験片を、つかみの間隔180mm、引張速さ200mm/分で10%変形したときの力を5回測定し、試験片の断面積で割った値の平均値をMPaにて表す。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明をさらに詳細に説明する。本発明における発色と消色は、加熱後の冷却速度の違いにより実現される。支持体に可逆感熱記録材料を設けると可逆感熱記録材料の収縮や伸張が、カールを引き起こすことが知られている。さらに、第二の支持体と張り合わせることで、それぞれの支持体における収縮性の違いから可逆感熱記録層と反対側にカールする所謂マイナスカールを引き起こすことが知られている。使用するポリエステル製支持体の引張強度が10%モジュラスで特定の範囲内にあることで支持体上に可逆感熱記録材料を設けた場合のカールが少なく、第二の支持体に張り合わせて可逆感熱記録材料としてもカールがほとんど無い。

【0009】

本発明の可逆感熱記録材料に用いられるポリエステル製支持体としては、支持体の引張強度が10%モジュラスで110MPa以下であることが好ましく、30~105MPaがより好ましく、50~100MPaがさらに好ましい。110MPaを超える支持体を使用すると可逆感熱記録材料のカールが大きくなる。また、反対に、小さくなるにつれ弱いながらも発色濃度の低下傾向があるため50~100MPaが最も好ましいので、本発明の可逆感熱記録材料に係るポリエステル製支持体は引張強度が10%モジュラスで50~100MPaのものを用いる。

【0010】

可逆感熱記録材料に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いられ、さらに、透明、半透明或いは不透明のいずれも知られているが、本発明においてはポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルムを用いる。本発明に係るポリエステル製支持体として、より好ましくはポリエチレンテレフタレートが挙げられる。可逆感熱記録層を設ける第一のポリエステル製支持体は、厚みが5~800μmが好ましく、10~250μmがより好ましい。薄いと可逆感熱記録層の影響を受けやすく、その分カールしやすい。厚すぎると印刷処理に制限を受けたり、生産効率が悪いため好ましくない。

【0011】

可逆感熱記録層を構成するバインダーとしては、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等のラテックス類、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、ポリオール樹脂等およびこれらの水酸基、カルボキシル基がイソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ類等の硬化剤と反応し、硬化する熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられるが、ポリオール樹脂と硬化剤を反応させた熱硬化樹脂がより好ましい。ポリオール樹脂は、1種または2種以上混合して使用してもよい。具体的な一般例としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテ

10

20

30

40

50

ルポリオール、アクリルポリオール、ポリウレタンポリオール、アルキドポリオール等が挙げられる。ポリオール樹脂の水酸基価（ KOH mg/g ）は、10以上が好ましく、100以上がより好ましく、200以上がさらに好ましい。水酸基価が高くなると、硬化密度が高くなりカールが大きくなるが、発色濃度が高くなったり、繰り返し強度が高くなるため好ましい。

【0012】

ポリエステルポリオールとは多塩基酸と多価アルコールとの縮合物のうち水酸基を有するものであって、これらに使用される多塩基酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多塩基酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、ダイマ酸等の脂肪族多塩基酸があり、また、これらの多塩基酸から得られる酸無水物も同様に用いられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジアセトングリコール、ヘキサントリオール等の低分子量のポリオールの他、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等の高分子量ポリオールも用いられる。これらから得られるポリエステルポリオールの他、ヒドロキシカルボン酸、もしくはその環状ラク톤の縮合物もしくは開環重合、例えばブチロラクトンポリオール、カプロラクトンポリオール等がある。

【0013】

ポリエーテルポリオールとは主鎖がエーテル結合からなる高分子であって、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールの他、これらの分岐状エステル等がある。

【0014】

アクリルポリオールとは、アクリル酸、メタアクリル酸およびそれらのエステルの共重合体であって、水酸基を含むものを言うが、水酸基を含む共重合成分としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール等が用いられる。アクリル酸、メタアクリル酸およびそれらのエステル以外の共重合成分としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、メタアクリルアミドおよびその誘導体、酢酸ビニル、無水マレイン酸等を挙げることができる。

【0015】

その他にも、水酸基含有のフルオロオレフィンのようなフッ素含有ポリオール、水酸基末端のポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン、ポリウレタンポリオール等が利用できる。さらには、低分子量のポリオール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の脂肪族、脂環族、芳香族多価アルコールもしくは多価フェノールまたはこれらの縮合物を反応性希釈剤として用いることができる。

【0016】

ポリオール樹脂と混合使用されるイソシアネート化合物としては、これまで知られている各種のものを使用することができる。例えば、フェニレンジイソシアネート（PDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン（MDI）等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）等の芳香族脂肪族ジイソシアネート、水添TDI、水添XDI、水添MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂肪族もしくは脂環族ジイソシアネートおよびこれらの誘導体であるポリオール付加物、ピュレット型、イソシアヌレート型、アダクト型などの3官能以上のポリイソシアネートの他、イソシアネートを含む各種のオリゴマー、ポリマーが

10

20

30

40

50

挙げられる。使用されるポリオール樹脂とイソシアネート化合物の混合比は任意でよいが、所期の効果をよく発現するためにはポリオール樹脂の水酸基とイソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比OH/NCOが5.0~0.1の間で使用するのが好ましい。

【0017】

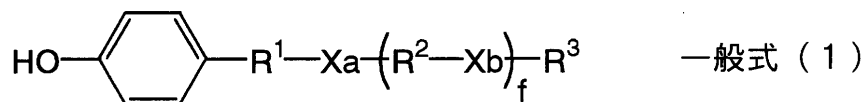
ポリオール樹脂とイソシアネート化合物の混合物は、それぞれが液状の場合はそのままの混合物で用いてもよいが、さらにイソシアネート化合物と非反応性の溶剤で希釈して使用することもできる。使用できる溶剤としては、バインダー樹脂を溶解し、かつ染料や可逆顕色剤を分散・溶解させるものが好ましい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等のものが使用でき、イソシアネートと反応性のある活性水素を有しない有機溶媒を用いることが好ましい。また、上記ポリオール樹脂とイソシアネート化合物の硬化反応は、反応温度10~180が好ましく、50~160がより好ましい。反応時間は、0.1~100時間が好ましい。なお、反応温度が低い場合は、長時間を要し、高温では短時間で済むことは言うまでもない。

【0018】

本発明に用いられる可逆顕色剤は、以下に示す一般式(1)で表される。

【0019】

【化1】



【0020】

一般式(1)で表される化合物中、XaおよびXbはそれぞれ同じであっても、異なってもよい酸素原子、硫黄原子また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。R¹は単結合または炭素数1から12の二価の炭化水素基を表す。R²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。R³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、R¹、R²およびR³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。R¹、R²およびR³は主として、各々アルキレン基およびアルキル基を表す。R¹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R²およびXbは同一であっても異なってもよい。

【0021】

-CONH-結合を最小構成単位とする二価の基の具体例としては、ジアルキルアミン(-CONHCO-)、ジアルキルヒドラジン(-CONHNHCO-)、シュウ酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHCONH-)、アシルセミカルバジド(-NHCONHNH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-CONHCH₂NHCONH-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-NHCONHCH₂NHCO-)、マロンアミド(-NHCOCH₂CONH-)、アミド(-CONH-)、アミド(-NHCO-)、尿素(-NHCONH-)、ウレタン(-NHCOO-)、ウレタン(-OCONH-)等の基、およびこれらの片側にさらに

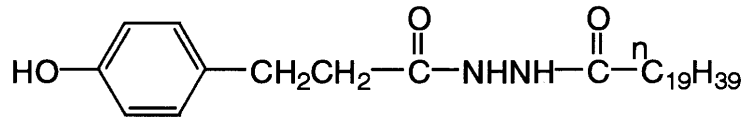
炭化水素原子団が結合した二価の基を挙げることができる。

【 0 0 2 2 】

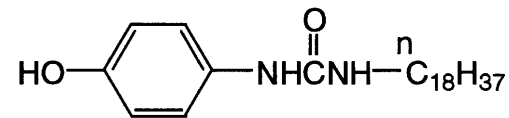
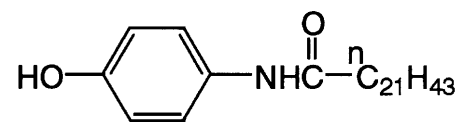
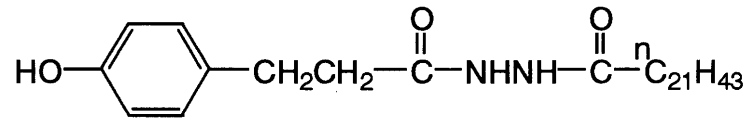
以下に一般式 (1) で表される具体的化合物を下記に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

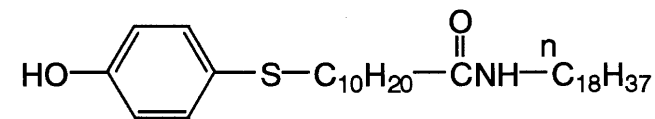
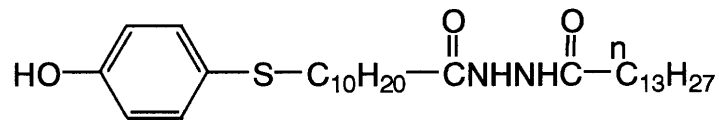
【 化 2 】



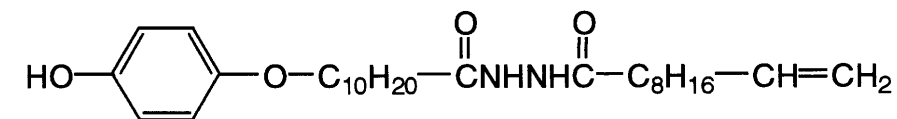
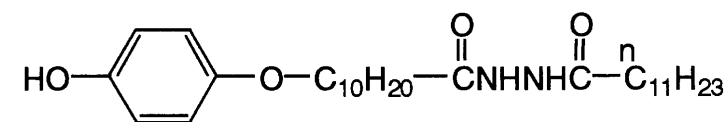
10



20



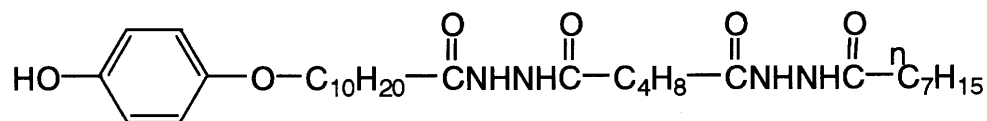
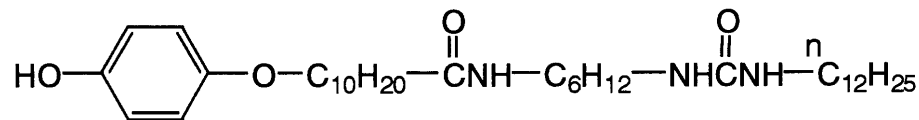
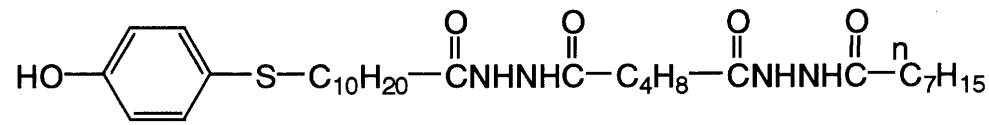
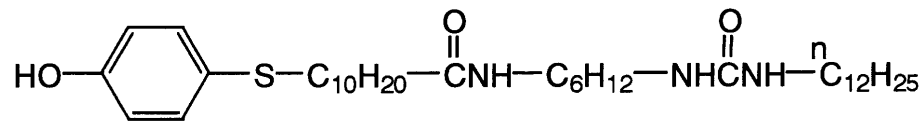
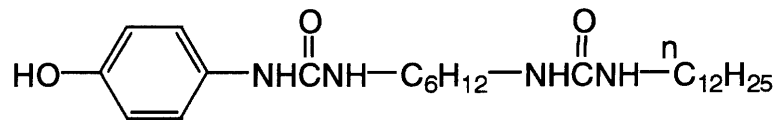
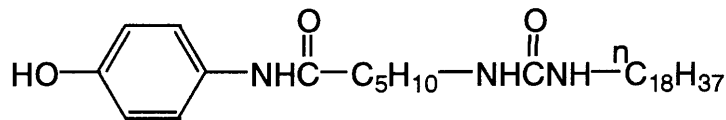
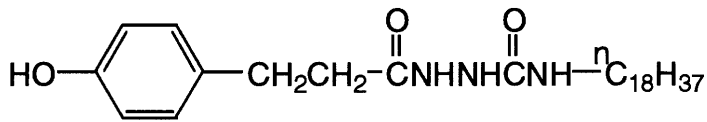
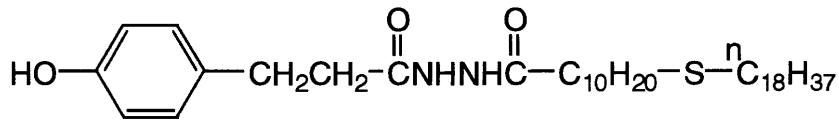
30



40

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】



【0025】

本発明による可逆顕色剤はそれぞれ1種または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染料前駆体100質量部に対する本発明による可逆顕色剤の使用量は、50～10000質量部、好ましくは100～5000質量部、より好ましくは200～1000質量部である。

【0026】

本発明に用いられる通常無色ないし淡色の染料前駆体としては、一般に感圧記録紙や感熱記録紙等に用いられるものに代表されるが、特に制限されるものではない。具体的な例としては、例えば下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】

(1) トリアリールメタン系化合物

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)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-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

10

20

30

40

50

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 (1 , 2 - ジメチルインドール - 3 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - n - ヘキシルオキシフェニル) - 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 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 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 - (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 - (4 - ジメチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、 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等、

【 0 0 2 8 】

(2) ジフェニルメタン系化合物

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等

【 0 0 2 9 】

(3) キサンテン系化合物

ローダミン B アニリノラクタム、 ローダミン B - p - クロロアニリノラクタム、 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 - フェノキシフルオラン、 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

【 0 0 3 0 】

3 - ジエチルアミノ - 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 - (3 - メチルアニリノ) フルオラン、 3 - (N - エチル) トリルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - エチル) トリルアミノ - 6 - メチル - 7 - フェネチルフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - (4 - ニトロアニリノ) フルオラン、 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - メチル) プロピルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - エチル) イソアミルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - メチル) 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 - (N - エチル) テトラヒドロフリルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン等、

【 0 0 3 1 】

(4) チアジン系化合物

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等、

【 0 0 3 2 】

(5) スピロ系化合物

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。

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

前記通常無色ないし淡色の染料前駆体はそれぞれ1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0034】

次に本発明の可逆感熱記録材料の具体的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。

【0035】

本発明の可逆感熱記録材料の製造方法の具体例としては、通常無色ないし淡色の染料前駆体、可逆顕色剤、およびバインダー成分を主成分とし、これらを支持体上に塗布或いは印刷して可逆感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【0036】

本発明の可逆感熱記録材料を構成する各層を支持体上に形成する方法は特に制限されるものではなく、従来の方法により形成することができる。例えば、エアーナイフコーター、ブレードコーター、パーコーター、カーテンコーター等の塗抹装置、平板、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルト等の方式による各種印刷機等を用いることができる。さらに通常の乾燥工程の他、UV照射・EB照射により各層を保持させることができる。これらの方法により、1層ずつあるいは多層同時に塗抹、印刷することができる。

【0037】

通常無色ないし淡色の染料前駆体と、可逆顕色剤を可逆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が挙げられるが、特定されるものではない。

【0038】

また、可逆感熱記録層用塗料の分散液あるいは溶液の経時安定性を向上する等の目的で上述のバインダー以外に以下のバインダーを可逆感熱記録層中に添加することも可能である。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等のラテックス類、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およびこれらの水酸基、カルボキシル基がイソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ類等の架橋剤と反応し、硬化する熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられる。

【0039】

また、可逆感熱記録層の発色感度およ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。一般の感熱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などのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルピフェニル、4-アリルオキシピフェニル等のピフェニル誘導体、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)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等を併用

10

20

30

40

50

して添加することができる。

【0040】

本発明の可逆感熱記録材料は、加熱により画像の書き込みと消去を繰り返し行うものであるが、サーマルヘッド、熱ロール、熱バー、熱スタンプ、ガイドレール等の接触部材による機械的損傷を防止するため、さらにオーバーコート層を設けてもよく、また、日常の環境下での光曝露による染料前駆体の劣化を防止するために紫外線吸収剤や酸化防止剤を保護層に含有させるかまたは別個に紫外線吸収剤や酸化防止剤を含有する層や酸素バリア層等の中間層を設けてもよく、設ける順序は可逆感熱記録層上であればいずれが上でも構わない。オーバーコート層、保護層、中間層はそれぞれ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。また、基材との接着性や、各層間での層間接着強度を上げるために接着層をそれぞれ設けてもよい。さらに、可逆感熱記録層が設けられている面または反対側の面に、電気的、磁氣的、光学的に情報が記録可能な材料を含んでもよい。また、可逆感熱記録層が設けられている面と反対側の面に、帯電防止を目的としてバックコート層を設けてもよい。

10

【0041】

また、可逆感熱記録層、保護層、中間層、オーバーコート層には、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を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを含有させることもできる。

20

【0042】

本発明の可逆感熱記録材料を構成する各層を支持体上に形成する方法は特に制限されるものではなく、従来の方法により形成することができる。例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、カーテンコーター等の塗抹装置、平板、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルト等の方式による各種印刷機等を用いることができる。さらに通常の乾燥工程の他、UV照射・EB照射により各層を保持させることができる。これらの方法により、1層ずつあるいは多層同時に塗抹、印刷することができる。

30

【0043】

可逆感熱記録層は、各発色成分を微粉碎して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法、各発色成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法などにより得ることができる。この場合、例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。

【0044】

可逆感熱記録層は、各発色成分を微粉碎して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法、各発色成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法などにより得ることができる。この場合、例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。塗抹量としては、可逆感熱記録層の膜厚が0.1~20 μ mの範囲が好ましく、3~15 μ mがより好ましい。保護層の塗抹量としては、0.1~10 μ mが好ましく、0.5~5 μ mがより好ましい。

40

【0045】

本発明の可逆感熱記録材料において、発色記録画像を形成するためには加熱に引き続き急速な冷却が起こればよく、記録画像の消色を行うためには加熱後の冷却速度が遅ければよい。例えば、適当な方法で加熱した後、低温の金属ブロック等を押し当てる等して急速に冷却することにより、発色状態を発現させることができる。また、サーマルヘッドやレーザー光等を用いて極めて短い時間だけ加熱すると、加熱終了後に直ちに冷却するため、発色状態を保持させることができる。一方、適当な熱源(サーマルヘッド、レーザー光、熱ロール、熱スタンプ、高周波加熱、電熱ヒーター、およびタングステンランプやハロゲン

50

ランプ等の光源等からの輻射熱や熱風等)で比較的長い時間加熱すると、可逆感熱記録層だけでなく支持体等も加熱されるため、熱源を除いても冷却する速度が遅いため消色状態になる。従って、同じ加熱温度および/または同じ熱源を用いても、冷却速度を制御することにより発色状態および消色状態を任意に発現させることができる。

【0046】

【実施例】

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例中の「部」および「%」は、いずれも質量を基準とするものである。

【0047】

実施例1

(A) 支持体の10%モジュラスでの引張強度の測定

ORIENTEC製卓上試験機STA-1150にて、試験環境20、50%において、厚さ50 μ mの透明ポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム製テフレックスFT、巾15mm、長さ250mm)の試験片を、つかみの間隔180mm、引張速さ200mm/minで10%変形したときの力を5回測定し、試験片の断面積で割った値の平均値をMPaにて表し、支持体の10%モジュラスでの引張強度を求めたところ、90MPaであった。

【0048】

(B) 可逆感熱記録層形成用塗液の作製

染料前駆体である3-ジ-n-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30部、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N-n-オクタデカノヒドライド100部をポリエステルポリオール(武田薬品工業製タケラックU-53、水酸基価(ソリッド)174、不揮発分100%)70部、メチルエチルケトン900部とともにボールミルで24時間分散し、分散液を得た。次いでイソシアネート化合物(日本ポリウレタン製コロネートL、NCO含有量13.2%、不揮発分75%)83部とメチルエチルケトン50部を加え、よく混合し、可逆感熱記録層用塗液を作製した。

【0049】

(C) 保護層形成用塗液の作製

紫外線吸収剤(チバガイギー製チヌピン328)50部、ポリエステルポリオール(大日本インキ製バーノック11-408、水酸基価(ソリッド)286、不揮発分70%)100部、メチルエチルケトン800部とともにボールミルで12時間分散し、次いでイソシアネート化合物(日本ポリウレタン製コロネートL、NCO含有量13.2%、不揮発分75%)140部、メチルエチルケトン50部を加え良く混合し、保護層用塗液を作製した。

【0050】

(D) 可逆感熱記録材料の作製

(B)で調製した可逆感熱記録層形成用塗液を(A)で用いた厚さ50 μ mの透明ポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム製テフレックスFT)に、固形分塗抹量7g/m²となる様に塗抹し、100で1分間乾燥後、さらに50にて48時間加温し、可逆感熱記録層を作製した。その上に(C)で調整した保護層形成用塗液を固形分塗抹量1g/m²となる様に塗抹し、100で1分間乾燥後、さらに50にて48時間加温し、その上に、ウレタンアクリレート系紫外線硬化樹脂(大日本インキ製C7-157)15部、メチルエチルケトン85部とを良く混合した上で塗工し、120で1分間乾燥した後、照射エネルギー80W/cmの紫外線ランプ下を9m/分の搬送速度で通して硬化させて、膜厚1.5 μ mのオーバーコート層を設け、可逆感熱記録材料を作製した。

【0051】

実施例2

実施例1の(A)で用いたポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム製テフレックスFT)を厚さ50 μ mの透明ポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム製テフレックスFT3、10%モジュラスでの引張強度:65MPa)に変更した以外は、実施例1と

10

20

30

40

50

同様に可逆感熱記録材料を作製した。

【 0 0 5 2 】

実施例 3

実施例 2 で用いたポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム製テフレックス F T 3）を厚さ 25 μm の透明ポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム製テフレックス F T 3）に変更した以外は、実施例 1 と同様に可逆感熱記録材料を作製した。

【 0 0 5 3 】

実施例 4

実施例 1 で用いたポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム製テフレックス F T）を厚さ 50 μm の透明ポリエステルフィルム（倉敷紡績製伸縮フィルム、10%モジュラスでの引張強度：100 MPa）に変更した以外は、実施例 1 と同様に可逆感熱記録材料を作製した。

10

【 0 0 5 4 】

実施例 5

実施例 1 の（B）で用いたポリエステルポリオール 70 部（武田薬品工業製タケラック U - 53）をアクリルポリオール 70 部（三菱レーヨン製ダイヤナール LR - 209、水酸基価（ソリッド）134、不揮発分 50%）に変更した以外は、実施例 1 と同様に可逆感熱記録材料を作製した。

【 0 0 5 5 】

実施例 6

厚さ 188 μm の透明ポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム製テフレックス F T）の片面に、接着剤（東洋インキ製オリバイン B P S - 5762、不揮発分 50%）を固形分塗抹量 4 g / m^2 となる様に塗抹し、これを 4 枚重ね合わせ、実施例 1 で作製した可逆感熱記録材料の可逆感熱層とは反対の面に 140 、1 t / cm^2 で 10 分間熱厚着し、厚さ約 800 μm の可逆感熱記録材料を作製した。

20

【 0 0 5 6 】

比較例 1

実施例 1 で用いた厚さ 50 μm の透明ポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム製テフレックス F T）を厚さ 50 μm の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学ポリエステルフィルム T 600 E 50、10%モジュラスでの引張強度：115 MPa）に変更した以外は、実施例 1 と同様に可逆感熱記録材料を作製した。

30

【 0 0 5 7 】

比較例 2

比較例 1 で作製した可逆感熱記録材料を用いて、実施例 6 と同様に厚さ約 800 μm の可逆感熱記録材料を作製した。

【 0 0 5 8 】

試験 1（発色濃度 = 熱応答性）

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 で得た可逆感熱記録材料を、大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機 TH - P M D を用いて、印加パルス 1.1 ミリ秒で印加電圧 26 ボルトの条件で印字し、得られた発色部の濃度を濃度計マクベス R D 9 1 8 を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 9 】

試験 2（画像の消去性）

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 で得た可逆感熱記録材料を、試験 1 にて得られた発色画像を用いて、熱傾斜試験機にて 130 、1 k g f / cm^2 、1 秒間加熱し、得られた消色部の濃度を試験 1 と同様に濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

試験 3（カール性 1）

実施例 1（D）の可逆感熱記録材料作製時において、試料を A 4 サイズに裁断し、カールが著しく丸くなったものについては、その直径を mm で表し、丸くならないものについて

50

は、端が平坦な台上からどれだけ浮いているかをmmで表してカール性1とした。可逆感熱記録層側へ反ったものは正の数値として、支持体側へ反ったものは負の数値とした。実施例2～5および比較例1においても同様に測定を行った。結果を表1に示す。

【0061】

試験4（カール性2）

実施例6および比較例2で得た厚さ約800 μ mの可逆感熱記録材料を、プリペイドカード外形寸法大（JIS X 6311）に打ち抜き機で打ち抜き、平坦な台上に置き、四隅が平坦な台上からどれだけ浮いているかをmmで表し、順番に四隅A、四隅B、四隅C、四隅Dを測定し、カール性2とした。可逆感熱記録層側へ反ったものは正の数値として、支持体側へ反ったものは負の数値とした。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	試験1 発色濃度	試験2 消去濃度	試験3 カール性1	試験4 カール性2			
				四隅A	四隅B	四隅C	四隅D
実施例1	1.35	0.17	台上5	—	—	—	—
実施例2	1.33	0.17	台上0	—	—	—	—
実施例3	1.36	0.17	台上8	—	—	—	—
実施例4	1.36	0.17	台上0	—	—	—	—
実施例5	1.30	0.15	台上10	—	—	—	—
実施例6	—	—	—	0	0	0	0
比較例1	1.36	0.17	直径60	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	-0.6	-1.8	-0.4	-2.0

【0063】

表1の結果から、支持体の引張強度が10%モジュラスで100MPa以下の範囲にあるものはカールがほとんど無く、発消色特性がそのまま維持されており、第二の支持体と張り合わせた後もカールがほとんど無い可逆感熱記録材料を得ることができた。115MPaのものはカールが著しく、第二の支持体と張り合わせた後もカールが大きかった。

【0064】

【発明の効果】

本発明によれば、支持体の片面上に通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆顕色剤を含有する可逆感熱記録材料において、該支持体の引張強度が10%モジュラスで高くとも100MPaを用いて作製した可逆感熱記録材料は、発消色特性を維持したまま、カールがほとんど無く、第二の支持体と張り合わせた後もカールがほとんど無い可逆感熱記録材料を得ることができた。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 122273 (JP, A)
特開2003 - 011504 (JP, A)
特開2001 - 121829 (JP, A)
特開平06 - 135144 (JP, A)
特開2001 - 260534 (JP, A)
特開平10 - 100536 (JP, A)
特開2001 - 121817 (JP, A)
特開平10 - 081066 (JP, A)
特開平06 - 340173 (JP, A)
特開平07 - 137311 (JP, A)
特開平09 - 142038 (JP, A)
特開平09 - 020078 (JP, A)
特開平06 - 092020 (JP, A)
特開平06 - 072033 (JP, A)
特開平07 - 314961 (JP, A)
特開平05 - 038873 (JP, A)
特開2002 - 293028 (JP, A)
特開2003 - 127555 (JP, A)
特開2002 - 160454 (JP, A)
特開2004 - 148794 (JP, A)
特開2004 - 195751 (JP, A)
特開2004 - 265247 (JP, A)
特開2004 - 276546 (JP, A)
特開2001 - 130135 (JP, A)
特開平11 - 138991 (JP, A)
特開平08 - 072415 (JP, A)
特開平08 - 034165 (JP, A)
特開2004 - 212567 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/28-5/34