

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4582948号  
(P4582948)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>B 4 1 M 5/333 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 0 8
<b>B 4 1 M 5/337 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 0 1 C
<b>B 4 1 M 5/28 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 H
<b>B 4 1 M 5/30 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/004 5 0 3 Z
<b>G O 3 F 7/004 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/004 5 0 7

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-138262 (P2001-138262)	(73) 特許権者	000155908
(22) 出願日	平成13年5月9日(2001.5.9)		株式会社林原生物化学研究所
(65) 公開番号	特開2002-240441 (P2002-240441A)		岡山県岡山市北区下石井1丁目2番3号
(43) 公開日	平成14年8月28日(2002.8.28)	(72) 発明者	見手倉 裕文
審査請求日	平成20年3月18日(2008.3.18)		岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
(31) 優先権主張番号	特願2000-381573 (P2000-381573)		会社林原生物化学研究所内
(32) 優先日	平成12年12月15日(2000.12.15)	(72) 発明者	石川 佳奈子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
			会社林原生物化学研究所内
		(72) 発明者	岡崎 庸樹
			岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
			会社林原生物化学研究所内
		(72) 発明者	松井 文雄
			岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
			会社林原生物化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像表示材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 3 0 以上の温度制御下で脱離するブロック基を有するブロック化顕色剤、前記ブロック化顕色剤からブロック基が脱離した顕色剤と酸の存在下で発色するロイコ染料、光酸発生剤、及び可視光を吸収してその吸収エネルギーを前記光酸発生剤に伝達して前記酸を発生させ得るとともに、1 3 0 以上の温度で熱分解する光増感剤とを含んでなる画像表示材料。

【請求項2】

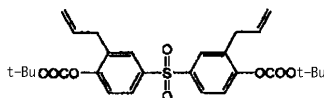
可視光及び1 3 0 以上の温度制御下で発色させることを特徴とする請求項1記載の画像表示材料。

【請求項3】

ブロック化顕色剤が、下記化学式1乃至1 3 に示す化合物から選ばれる1種の化合物である請求項1又は2記載の画像表示材料。

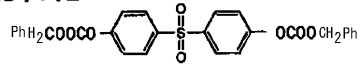
【化1】

化学式1



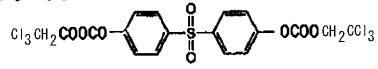
## 【化 2】

化学式 2



## 【化 3】

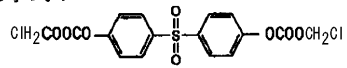
化学式 3



10

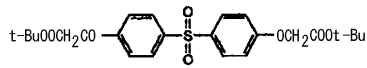
## 【化 4】

化学式 4



## 【化 5】

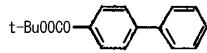
化学式 5



20

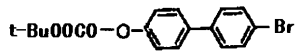
## 【化 6】

化学式 6



## 【化 7】

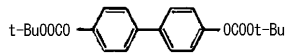
化学式 7



30

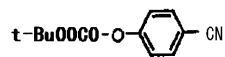
## 【化 8】

化学式 8



## 【化 9】

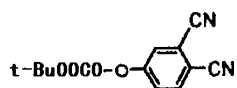
化学式 9



40

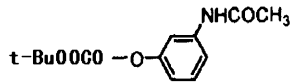
## 【化 10】

化学式 10



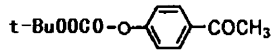
## 【化 1 1】

化学式 1 1



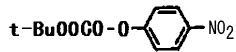
## 【化 1 2】

化学式 1 2



## 【化 1 3】

化学式 1 3



但し、化学式 1 乃至 1 3 中、Ph はフェニル基を、t - Bu は t - ブチル基を表す。

## 【請求項 4】

光増感剤が光増感色素であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の画像表示材料。

## 【請求項 5】

酸増殖剤を更に含んでなる請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の画像表示材料。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の画像表示材料を基材に被覆してなる記録体。

## 【請求項 7】

基材が、印画紙又はフィルムである請求項 6 記載の記録体。

## 【請求項 8】

請求項 6 又は 7 記載の記録体に含まれる光増感剤の可視光吸収領域に相当する光を輻射し得る光源と、前記記録体を加熱する手段とを備えた画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光及び/又は熱によって発色させることのできる画像表示材料、記録体、画像形成装置、及び画像表示材料用光増感色素に関する。本発明で言う画像表示材料とは、通常の意味での画像の他、ヒトが認知、識別することのできる点、線、文字、記号、図形、色等を表示するための材料を意味する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

昨今のパーソナルコンピュータの普及やデジタル化の発達に伴い、文字、図形、画像を形成するための方法、これら方法に於いて用いる画像表示材料の研究開発が、近年、精力的に進められている。例えば、今日迄に実用化されている画像形成方式としては、1 インクジェット方式、2 電子写真(ゼログラフィー)方式、3 昇華熱転写方式、4 溶融熱転写方式、5 サイカラー方式、6 銀塩写真方式、7 非銀塩湿式写真方式(ピクトログラフィー)、及び 8 TA(サーモ・オートクローム・システム)方式を例示できる。

## 【0003】

1 の方式は、高画質、低価格の機器を供給できることから、パーソナルユースの機器を中心に最も普及している。この方式に於いて用いられる画像表示材料は水溶性のインクで、取り扱い性、コストの面で優れている。しかしながら、その欠点として、印刷画像、印刷文字に水が付くと滲んだり、場合によっては印刷画像、印刷文字が他の部分に転写して不鮮明となったり、判別不能となる問題点があった。また、水溶性のインクを用いて精

10

20

30

40

50

密な画像／文字を印画する場合、長時間を要すると共に、濃色を表現するためには多くのインクを必要とするとの欠点がある。そのため、水溶性のインクを用いる画像形成装置は、ランニングコストが高くなり、又これを用いる印刷機器の水溶性インク噴射ノズル詰まりが起り易く、定期的なクリーニングする必要性があるなどの欠点がある。

【 0 0 0 4 】

2 の方式に於いて用いられる画像表示材料は、トナーを用いるもので、微細な印画、印字をするためにはトナーの粒径を微細化する必要がある。この結果、斯かる方式による画像形成装置には微粉対策を施さなくてはならず、機器の価格が高くなる上、トナー微粒子の人体への影響も危惧されるとの問題がある。

【 0 0 0 5 】

3 の方式に於いて用いられる画像表示材料は、インクリボンの形態で提供され、その印画／印字は銀塩に匹敵するものの、この方式による画像形成装置は高価である上、使用済みインクリボン（通常、プラスチックケースに収容されている）が廃棄物として大量に出るとの問題がある。

【 0 0 0 6 】

4 の方式で用いる画像表示材料は、顔料をワックスに分散させて熱で転写する材料であるため堅牢性はあるものの、顔料を主として用いるために、重ね合わせによる減色混合が難しいとの欠点がある。又、3 の方式で用いる画像表示材料と同様、その形態はインクリボンであることから、廃棄物処理の問題がある。

【 0 0 0 7 】

5 の方式で用いられる画像表示材料は、表現色に乏しく、現在では殆ど使用されていないのが実状である。

【 0 0 0 8 】

6、7 の方式で用いられる画像表示材料は、表現力、解像度は優れているものの、遮光下（暗所）で取り扱わなければならないことから、パーソナルユースには不向きである。又、斯る画像表示材料、即ち、写真フィルムを現像した後に出る廃液はその処理問題がある上、現像後に写真フィルムを水洗をしないか水洗不十分な場合、印画紙内部又は写真フィルム内部に反応性物質が残存し、画像の保存安定性が著しく低下するとの欠点がある。

【 0 0 0 9 】

更に、8 の方式で用いる画像表示材料に於いては、温度によって変化する材料を用いて Y ( yellow )、M ( magenta )、C ( cyan ) を表現する。即ち、ライン型サーマルヘッドにより付与される異なる温度で Y、M、C を表現し得る材料を用いることにより、各色 256 階調の濃度表現が可能である。

しかしながら、この画像表示材料の欠点は、50 程度の温度でも発色する傾向にあることに加え、印画／印字後に、印画紙に少なからず反応性物質が残存し、保存中に反応性物質が反応して、印画／印字が不鮮明になるとの問題がある。

【 0 0 1 0 】

斯る状況下、明所（明室）で取り扱い可能で、高画質で保存安定性が優れ、廃棄物を出さず、容易かつ低コストで製造し得る画像表示材料とこれを用いる記録体が鶴首されていた。

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、前記従来技術の欠点に鑑みて為された発明であって、新規な画像表示材料とこれを用いる記録体、この記録体のための画像形成装置、及び前記画像表示材料並びに前記記録体用光増感色素を提供することを課題とする。

【 0 0 1 2 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ロイコ染料、130 以上の温度で脱離するブロック基を有するブロック化顕色剤、光酸発生剤、及び可視光を吸収して

10

20

30

40

50

その吸収エネルギーを前記光酸発生剤に伝達して酸を発生させ得る光増感剤とを含んでなることを特徴とする画像表示材料、この画像表示材料を含んでなる記録体、この画像表示材料を発色させるための画像形成装置、及び前記画像表示材料に用いることのできる光増感剤としての光増感色素により前記課題を解決した。

### 【 0 0 1 3 】

#### 【 発明の実施の形態 】

本発明の画像表示材料について述べるに、その配合成分であるロイコ染料としては、感圧或いは感熱記録紙用として通常使用される電子供与性の淡色乃至無色の染料であれば、その何れも用いることができる。具体的には、クリスタルパイオレットラクトン、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 - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、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 - ( 2 - クロロアニリノ ) 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 - エチル - N - イソアミルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ( N - エチル - 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 - ベンゾ [ C ] フルオラン、3 , 6 - ジ ( n - ジメチルアミノ ) - フルオラン - 9 - スピロ - 3 - ( 6 - ジメチルアミノ ) 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 - アザフタリド等を例示できる。これらロイコ染料は、単独で又は二種以上を適宜併用することができる。又、本発明に於いては、ロイコ染料は、マイクロカプセル化等の手段をとることなく、本発明の画像表示材料に配合して用いるものである。

### 【 0 0 1 4 】

本発明の画像表示材料に用いる光酸発生剤としては、公知の光酸発生剤及びそれらの混合物を用いることができる。斯る光酸発生剤としては、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びヨードニウムと、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化燐酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、燐酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸アニオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、p - トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸アニオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール - ジケトン系などの有機金属錯体アニオンとの塩、更には、有機ハロゲン化合物、オルトキノ - ジアジドスルホニルクロリド、有機金属及び有機ハロゲン化合物等を例示できる。これら光酸発生剤の内、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウム p - トルエンスルホナト、4 - メトキシフェニル - フェニルヨードニウムカンファースルホナト、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムカンファースルホナト、ジフェニルヨードニウム p - トルエンスルホナト、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムパーフルオロブチルスルホナト、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムシクロヘキシルスルファメイト、スクシンイミジル p - トルエンスルホナト、ナフタルイミジルカンファースルホナト等を例示できる。

### 【 0 0 1 5 】

本発明の画像表示材料に用いるブロック化顕色剤とは、130 未満の温度に於いては顕色剤がブロック基によりブロックされて不活性な状態にあるが、130 以上、好ましくは、150 以上に加熱すると、このブロック基が脱離して顕色剤としての本来の機能を発揮する化合物であれば、特段の支障がない限り、その何れも用いることができる。尚、前記したブロック化顕色剤の温度特性は、本発明を実施する上で好ましい特性である。斯かるブロック化顕色剤を例示すれば、ウレタン型ブロック顕色剤、カルボネート型ブロック化顕色剤等、更には、化学式 1 乃至 5、化学式 1 4 に示すスルホニルジフェノールスルホン型ブロック顕色剤、化学式 1 5、1 6 に示す ( 4 - ) ヒドロキシ安息香酸型ブロック

10

20

30

40

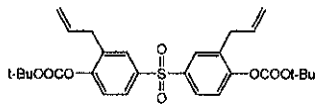
50

顕色剤、化学式 17 に示すイソプロピリデンジフェノール型ブロック顕色剤、化学式 18 に示すチオビフェノール型ブロック顕色剤、化学式 6 乃至 8 に示す(4-)フェニルフェノール型ブロック顕色剤、化学式 9、10 に示すシアノフェノール型ブロック顕色剤、化学式 11 に示すアミノフェノール型ブロック顕色剤、化学式 12 に示すアセチルフェノール型ブロック顕色剤、及び化学式 13 に示すニトロフェノール型ブロック顕色剤を好適に用いることができる。尚、前記化学式 1 乃至 13 の化合物は、本発明に於いて新規に合成したブロック化顕色剤である。化学式 1 乃至 18 中、Ph はフェニル基を、t-Bu は t-ブチル基を表す。

【0016】

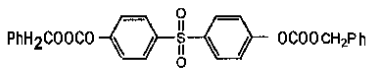
【化32】

化学式 1



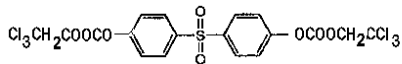
【化33】

化学式 2



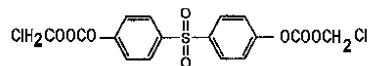
【化34】

化学式 3



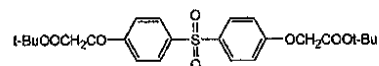
【化35】

化学式 4



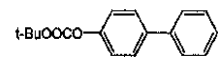
【化36】

化学式 5



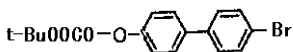
【化37】

化学式 6



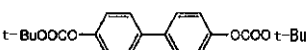
【化38】

化学式 7



【化39】

化学式 8



【化40】

10

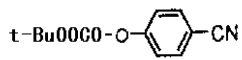
20

30

40

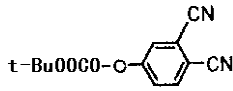
50

化学式 9



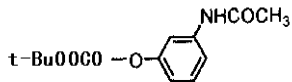
【化 4 1】

化学式 1 0



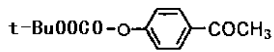
【化 4 2】

化学式 1 1



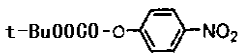
【化 4 3】

化学式 1 2



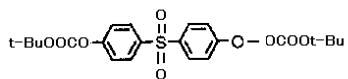
【化 4 4】

化学式 1 3



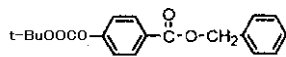
【化 4 5】

化学式 1 4



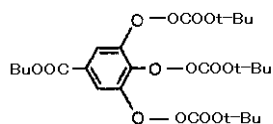
【化 4 6】

化学式 1 5



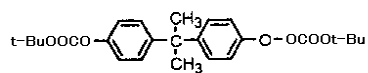
【化 4 7】

化学式 1 6



【化 4 8】

化学式 1 7



【化 4 9】

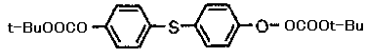
化学式 1 8

10

20

30

40



## 【 0 0 1 7 】

本発明の画像表示材料に用いる光増感剤としては、紫外光ではなく可視光（通常、380乃至780 nm）を吸収して、その吸収エネルギーを光酸発生剤に伝達して酸を発生させる能力を有するものであればよく、中でも、130 以上、より好ましくは、150 以上の温度で熱分解する光増感剤が好適に用いられる。具体的には、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、メロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等のポリメチン系色素及びそれらの誘導体、キサンテン系色素、マラカイトグリーン及びクリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン系色素及びそれらの誘導体、クマリン又はクマリン骨格を有する化合物及びそれらの誘導体等の光増感色素を例示できる。これら光増感色素の内、本発明に於いては、シアニン系色素を好適に用いることができる。これら光増感剤は、それら単独で用いても、それらの二種以上を適宜組み合わせ用いることも随意である。

10

## 【 0 0 1 8 】

又、本発明の画像表示材料にバインダーを配合することも好適に実施できる。斯かるバインダーは、本発明で用いるロイコ染料、光酸発生剤、ブロック化顕色剤、及び光増感剤を、記録体の基材に部分的又は均質に安定に保持させる目的で使用するもので、斯界に於いて通常使用されるバインダーの中から適宜選択して用いることができる。具体的には、ポリスチレン、ポリビニルブチラート、ポリエステル、シリコーンワニス、EB、UV硬化樹脂、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、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、デンプンおよびその誘導体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、カゼイン、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、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、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル共重合体などを例示できる。これらバインダーは、単独又は二種以上を適宜組み合わせ用いることができ、その配合量は、ロイコ染料、光酸発生剤、ブロック化顕色剤、及び光増感剤の全重量に対して、通常、0.1乃至99.9重量%、好ましくは、1乃至99.9重量%、より好ましくは、10乃至99.9重量%の範囲とする。

20

30

## 【 0 0 1 9 】

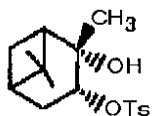
又、本発明の画像表示材料の発色感度を高めるために、酸の作用で自己触媒的に分解し、その分解の過程で新たに酸を連鎖的に発生する酸発生化合物（酸増殖剤）を配合することもできる。斯かる酸増殖剤としては、例えば、シス-1-フェニル-2-(p-トルエンスルホニルオキシ)-1-シクロヘキサノール、シス-3-(2-チオフェンスルホニルオキシ)-2-ピナロール、シス-3-(2-ナフタレンスルホニルオキシ)-2-ピナロール、化学式19（式中、Tsはp-トルエンスルホニル基を表す。）に示す化合物等を例示できる。

40

## 【 0 0 2 0 】

## 【 化 4 5 】

化学式 19



## 【 0 0 2 1 】

本発明の画像表示材料に配合するロイコ染料、光酸発生剤、ブロック化顕色剤、及び光増

50



感剤の配合量は、通常、ロイコ染料1重量部に対して、光酸発生剤を0.01乃至100重量部、ブロック化顕色剤を0.02乃至200重量部、光増感剤を0.001乃至100重量部、酸増殖剤を0.001乃至100重量部、好適には、ロイコ染料1重量部に対して、光酸発生剤を0.1乃至10重量部、ブロック化顕色剤を0.2乃至100重量部、光増感剤を0.01乃至10重量部、酸増殖剤を0.01乃至10重量部、より好適には、ロイコ染料1重量部に対して、光酸発生剤を0.2乃至3重量部、ブロック化顕色剤を0.5乃至20重量部、光増感剤を0.05乃至5重量部、酸増殖剤を0.05乃至5重量部の範囲で配合する。

#### 【0022】

斯くして得られる本発明の画像表示材料は、粉末状、顆粒状、ペレット状などの固体状、懸濁状、或いは液体状の何れの形態であってもよい。液体状で提供する場合、又は、本発明の画像表示材料を適宜基材に塗布する場合、本発明の画像表示材料の配合成分であるロイコ染料、光酸発生剤、ブロック化顕色剤、及び光増感剤の全成分を適宜溶媒に溶解して、最終的に、0.1乃至70% (w/w)、好適には、1乃至50% (w/w)、より好適には、5乃至30% (w/w) 溶液とし、遮光下、冷所にて保存するのが望ましい。前記溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、及びベンジルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン (MEK)、ケトン、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ピリジン、フェノール、ベンゼン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ナフタレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、クレゾール、エーテル、ジエチルエーテル、ジフェニールエーテル、1,2-ジメトキシエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジオキサン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、蟻酸、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、ニトリル、ニトロ化合物、アミン、及び硫黄化合物等の有機化合物、更には、エチレングリコール及びプロピレングリコール等のグリコール類等から選ばれる一種又は二種以上の溶媒、又はそれらの混液を例示することができる。

#### 【0023】

次に、本発明の記録体について説明する。本発明の記録体は、基材としての紙、合成紙、不織布、金属箔、プラスチックフィルム、或いはこれらの二種以上を適宜組み合わせた複合体上に、一種又は二種以上の本発明の画像表示材料を部分的又は均質に被覆、付着、塗布又は含浸してなる記録体である。前記基材の形状に制限はないが、通常、シート状の基材が好適に用いられ、その厚さに制限はないが、通常、1 $\mu$ m乃至10mm、好ましくは、10 $\mu$ m乃至1mm、より好適には、50乃至500 $\mu$ mの範囲から選択して用いる。本発明の画像表示材料を適宜溶媒に溶解した後、その溶液を前記基材に被覆、付着、塗布又は含浸させ、乾燥して本発明の記録体とする。具体的には、基材表面に本発明の画像表示材料を被覆するに際しては、例えば、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、ブレードコート、パーコート、及び化学蒸着 (CVD) 法等、従来公知の方法により本発明の画像表示材料を部分的又は均質に被覆する。本発明の画像表示材料を基材に被覆、付着、塗布、含浸させるに際し、本発明の画像表示材料がバインダーを含んでいない形態で提供される場合は、前述のバインダーの一種又は二種以上を画像表示材料の全固形分に対して0.1乃至50% (w/w) の範囲で配合した後、前記基材に被覆するのが好ましい。

#### 【0024】

更に、本発明の画像形成装置は、本発明の記録体を発色させて画像を形成するための装置であって、記録体に含まれる光増感剤の可視光吸収領域に相当する光を輻射し得る光源を

10

20

30

40

50

備え、かつ記録体の所望の部位を130以上、好ましくは、150以上の温度で加熱する手段を有する画像形成装置である。具体的には、本発明の画像形成装置は、(イ)記録体保持部、(ロ)記録体保持部に保持された記録体を一つずつピックアップするためのピックアップ機構、(ハ)記録体に含まれる光増感剤の可視光吸収領域(好適には、極大吸収波長(max))に相当する可視光を輻射し得る光源、(ニ)前記光源から輻射される可視光を記録体の所望の部位に輻射させるための露光ヘッド、(ホ)(ロ)でピックアップした記録体を前記光源の露光ヘッド部に搬送するための搬送手段、(ヘ)露光された記録体部分を130以上、好ましくは、150以上の温度で加熱する加熱手段、及び(ト)露光された記録体部分を前記加熱手段へ搬送する手段を含んでなる画像形成装置である。前記(ハ)に於ける光源としては、例えば、ポリゴンスキャン又はレーザーアレイ等の半導体レーザ又はLEDアレイから構成され、その個々の輻射光のスポット径は50 $\mu$ m(500dpi相当)以下、好ましくは、20乃至40 $\mu$ m(1,270乃至635dpi相当)の範囲とする。輻射光のスポット径を20 $\mu$ m未満とすることは、画像形成装置の光学系への負担増となると共に、ポリゴンスキャンでは画像形成に長時間を要することになり好ましくない。又、ヒトの目の分解能を勘案すると、20 $\mu$ m未満とする必要性もない。(ニ)において、露光ヘッドから輻射される可視光の駆動は、ストローク駆動又は強弱駆動とし、少なくとも256階調の濃度表現が可能な駆動装置とする。(ヘ)において、加熱手段としては、加圧加熱ロール(ヒートプレッシャーロール)が適している。斯かる本発明の画像形成装置は、従来の画像形成装置をベースにして安価に製造できる上、画像コントラストを光と熱とにより容易に制御できるとの利点を有する。尚、本発明の画像形成装置を用いて記録体に画像を形成させるときの画像形成メカニズムの概略は図1に示す通りである。

10

20

## 【0025】

以下、実施例により、本発明の画像表示材料及び記録体について詳細に説明する。

## 【0026】

## 【実施例1】

<画像表示材料>

ロイコ染料(「PSD-184」、日本曹達(株)製)3重量部、光酸発生剤として、ビス-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホナト(BBI-106)2重量部、ブロック化顕色剤として化学式1の化合物6重量部、及び光増感剤としての光増感色素(商品名『NK-3659』(シアニン系色素)、(株)林原生物化学研究所製)0.5重量部を攪拌混合して本発明の画像表示材料を得た。次いで、この画像表示材料11.5重量部に、バインダーとしてのポリスチレン(重合度約3,000)20%(w/w)含有するメチルエチルケトン(MEK)溶液400重量部を添加し、混合し、この混合溶液を厚さ約100 $\mu$ mの透明PETフィルム上にバーコート法により均質にコーティングし、乾燥して、明所での取り扱い性が容易な本発明の記録体を製造した。次いで、HA30とR68のフィルターをキセノンランプ光路に敷設し、700nmに発光ピークを有し、半値幅約50nmの光を輻射するように構成した画像形成装置を用いて、照射エネルギー8mJ/cm<sup>2</sup>・sec(総量5J/cm<sup>2</sup>)で前記記録体を部分的に輻射し、輻射光を光増感色素に吸収させ、その吸収エネルギーを光酸発生剤に伝達して酸を発生させて記録体中に潜像を形成させた。次いで、前記記録体を150で2分間加熱してブロック化顕色剤のブロック基を脱離させると同時に光増感色素を完全に崩壊させ、記録体中の酸発生部分(可視光輻射部分)のみを発色(黒色発色)させることにより、良好な画像コントラストを有する画像を得た。記録体に印画された画像は、水滴等に接触しても滲むことなく、露光下に於いても長期間に亘って安定に保持されるとの優れた特徴を有している。

30

40

## 【0027】

## 【実施例2】

<画像表示材料>

ロイコ染料としてクリスタルバイオレットラクトンを3重量部、光酸発生剤として、ビス

50

(*t*-4-ブチルフェニル)ヨードニウム *p*-トルエンスルホナト(*t*-BuDPIPTS)3重量部、ブロック化顕色剤として化学式1の化合物を7重量部、及び光増感剤としての光増感色素(商品名『NK-2861』(シアニン系色素)、(株)林原生物化学研究所製)1重量部を攪拌混合し、更に、バインダーとしてのポリスチレン25%(w/w)含有するMEK溶液400重量部を添加し、混合し、本発明の溶液状の画像形成材料を得た。本品を厚さ約90 $\mu$ mの上質紙上にバーコート法により均質にコーティングし、乾燥して、明所での取り扱い性が容易な本発明の記録体を製造した。記録体に印画した画像は、水滴等に接触しても滲むことなく、露光下に於いても長期間に亘って安定に保持されるとの優れた特徴を有している。

【0028】

【実施例3】

<画像表示材料>

ロイコ染料として3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン5重量部、光酸発生剤として、4-メトキシフェニル-フェニルヨードニウム カンファースルホナト(MPI-106)3重量部、ブロック化顕色剤として化学式1の化合物6重量部、及び光増感剤としての光増感色素(『NK-3659』(シアニン系色素)、(株)林原生物化学研究所製)0.5重量部を攪拌混合し、更に、バインダーとしてのポリスチレン30%(w/w)含有するMEK溶液400重量部を添加し、混合して本発明の溶液状の画像表示材料を得た。本品を厚さ約200 $\mu$ mの透明PETフィルム上にディッピング法により均質にコーティングし、乾燥することにより、明所での取り扱い性が容易な記録体を製造した。記録体に印画した画像は、水滴等に接触しても滲むことなく、露光下に於いても、長期間に亘って安定に保持されるとの優れた特徴を有している。

【0029】

【実施例4】

<ブロック化顕色剤の調製>

ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(『TG-SA』、日本化薬(株)製)6.6g(20mmol)を酢酸エチル66mlに溶解し、攪拌下、二炭酸ジ-tert-ブチル13.1g(60mmol)、ピリジン5mlを続けて滴下した。その後、50 $^{\circ}$ Cで2時間反応させ、得られた反応液を酢酸エチルで希釈後、6%NaOH水溶液、1N塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧して取り除いた。得られた油状物質をイソプロピルアルコール/n-ヘキサンにより結晶化して、化学式1の化合物を8.3g(『TG-SA』に対するモル比収率78%)得た。本結晶の融点は102~103 $^{\circ}$ Cであった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0030】

【実施例5】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノール3.4g(20mmol)を酢酸エチル20mlに溶解し、攪拌下、二炭酸ジ-tert-ブチル6.54g(30mmol)、ピリジン3mlを続けて滴下した。その後、50 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた。反応液を酢酸エチルで希釈した後、6%NaOH水溶液、1N塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた固形物をイソプロピルアルコール/n-ヘキサンにより結晶化し、化学式6の化合物を3.6g(4-フェニルフェノールに対するモル比収率66%)得た。本結晶の融点は111~112 $^{\circ}$ Cであった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0031】

【実施例6】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノールを

-ヒドロキシアセトフェノン2.72g(20mmol)に置き換えた以外は実施例5と同様にして、化学式12の化合物を2.2g(*p*-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シアセトフェノンに対するモル比収率47%)得た。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0032】

【実施例7】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノールを4-シアノフェノール2.74g(23mmol)に置き換えた以外は実施例5と同様にして、化学式9の化合物を4.7g(4-シアノフェノールに対するモル比収率94%)で得た。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0033】

【実施例8】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノールを4-ニトロフェノール2.78g(20mmol)に置き換えた以外は実施例5と同様にして、化学式13の化合物を4.0g(4-ニトロフェノールに対するモル比収率83%)で得た。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0034】

【実施例9】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノールを4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニル4.96g(20mmol)に置き換えた以外は実施例5と同様にして、化学式7の化合物を5.7g(4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニルに対するモル比収率82%)で得た。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0035】

【実施例10】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノールをm-ヒドロキシアセトアニリド3.02g(20mmol)に置き換えた以外は実施例5と同様にして、化学式11の化合物を3.4g(m-ヒドロキシアセトアニリドに対するモル比収率67%)で得た。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0036】

【実施例11】

<ブロック化顕色剤の調製>

4-フェニルフェノールを3,4-ジシアノフェノール2.88g(20mmol)に置き換えた以外は実施例5と同様にして、化学式10の化合物を3.0g(3,4-ジシアノフェノールに対するモル比収率62%)で得た。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0037】

【実施例12】

<ブロック化顕色剤の調製>

4,4'-ビフェノール3.72g(20mmol)を酢酸エチル20mlに溶解し、攪拌下、二炭酸ジ-tert-ブチル13.1g(60mmol)、ピリジン5mlを続けて滴下した。その後、50°Cで1時間反応させた。反応液を氷冷し、吸引濾取し、得られた粗生成物をメタノールにより結晶化し、化学式8の化合物の白色結晶を6.85g(4,4'-ビフェノールに対するモル比収率89%)得た。本結晶の融点は159~160°Cであった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0038】

【実施例13】

<ブロック化顕色剤の調製>

10

20

30

40

50

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 5.0 g (20 mmol) をアセトン 50 ml に溶解し、攪拌下、プロモ酢酸 tert-ブチルエステル 11 g (56 mmol)、炭酸カリウム 5 g (50 mmol) を続けて加えた。その後、室温下で4日間反応させた。反応液を水に注加し、酢酸エチルにて抽出し、飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をメタノールにより結晶化し、化学式5の化合物の白色結晶を7.14 g (ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンに対するモル比収率75%) 得た。本結晶の融点は151~153 であった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0039】

【実施例14】

<ブロック化顕色剤の調製>

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 5.0 g (20 mmol) を酢酸エチル 50 ml に溶解し、攪拌下、クロロギ酸ベンジルエステル(30~35 wt%トルエン溶液) 29.3 g (50~60 mmol)、ピリジン 5 ml を続けて滴下した。その後、50 で2時間反応させた。反応液を酢酸エチルで希釈した後、6% NaOH水溶液、1N塩酸、飽和食塩水で洗浄し、次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた固形物をメタノールにより結晶化し、化学式2の化合物の白色結晶を4.6 g (ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンに対するモル比収率44%) 得た。本結晶の融点は139~142 であった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0040】

【実施例15】

<ブロック化顕色剤の調製>

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 5.0 g (20 mmol) をピリジン 50 ml に溶解し、攪拌下、クロロギ酸2,2,2-トリクロロエチルエステル 12.7 g (60 mmol) を滴下した。その後、50 で2時間反応させた。反応液を水に注加し、酢酸エチルで抽出し、6% NaOH水溶液、1N塩酸、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた油状物質をカラム精製し、ヘキサンにより結晶化し、化学式3の化合物の白色結晶を2.3 g (ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンに対するモル比収率19%) 得た。本結晶の融点は82~84 であった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0041】

【実施例16】

<ブロック化顕色剤の調製>

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 5.0 g (20 mmol) を酢酸エチル 50 ml に溶解し、攪拌下、クロロギ酸クロロメチルエステル 7.74 g (60 mmol)、ピリジン 5 ml を続けて滴下した。その後、50 で2時間反応させた。反応液を水に注加し、酢酸エチルで抽出し、6% NaOH水溶液、1N塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた油状物質をカラム精製し、メタノール/イソプロピルアルコールにより結晶化して、化学式4の化合物の白色結晶を2.84 g (ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンに対するモル比収率33%) 得た。本結晶の融点は114~115 であった。本品は、本発明の画像表示材料用ブロック化顕色剤として好適に使用できる。

【0042】

【発明の効果】

以上述べたとおり、本発明の画像表示材料は、可視光及び/又は130 以上の温度制御下、顕色剤とロイコ染料とを反応させて発色させる画像表示材料である。斯かる画像表示材料は、自体、安定であると共に、発色後の安定性も高く、比較的安価に供給できると共に、点、線、文字、色、及び各種画像を高品位で表現し、保存するための画像表示材料として優れた特徴を有している。又、本発明の画像表示材料は、ロイコ染料を適宜選択する

10

20

30

40

50

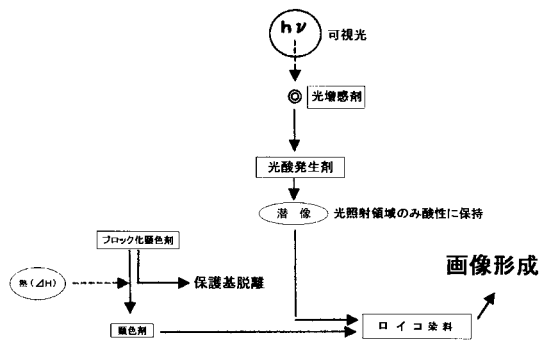
ことにより、種々のカラーを容易に表現できるとの利点をも有している。更に、本発明の画像表示材料を用いる記録体は、容易かつ安価に製造できると共に、保存安定性も良好で、廃棄物としての問題も殆どないことから、パーソナルユースから業務用に至るまでの幅広い分野で有利に用いることができる。又、本発明の画像形成装置は、可視光を輻射し得る光源と、130℃以上に加熱し得る加熱手段とを要部とする装置であって、比較的低コストで容易に製造できると共に、当該装置に用いる記録体は比較的安価に製造できることから、ランニングコストも低いとの利点がある。

このように、本発明が斯界に与える影響は極めて大きいと言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による画像形成メカニズムの概略を示す図である。

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 F 7/004 5 1 1

審査官 井口 猶二

(56)参考文献 特開平05-177950(JP,A)  
特開平06-183153(JP,A)  
特開2000-335130(JP,A)  
特開平10-001508(JP,A)  
特開平07-172045(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/26-5/46