

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4117080号  
(P4117080)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 M 5/36 (2006.01)  
 B 4 1 J 2/32 (2006.01)  
 B 4 1 M 5/337 (2006.01)

B 4 1 M 5/26 102  
 B 4 1 J 3/20 109E  
 B 4 1 M 5/18 101E  
 B 4 1 M 5/18 101A

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平11-49051

(22) 出願日

平成11年2月25日(1999.2.25)

(65) 公開番号

特開2000-313172(P2000-313172A)

(43) 公開日

平成12年11月14日(2000.11.14)

審査請求日

平成18年2月22日(2006.2.22)

(73) 特許権者 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(73) 特許権者 597072486

玉置 信之  
茨城県つくば市並木2丁目305-101

(73) 特許権者 597072464

松田 宏雄  
茨城県つくば市上ノ室1966番地8

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

(73) 特許権者 000006747

株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】可逆記録媒体、該可逆記録媒体を使用した記録方法および可逆記録装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

支持基体上に可逆的コレステリック反射層が設けられ、かつ前記支持基体と可逆的コレステリック反射層の間に、可逆的熱発色層を有して構成され、前記可逆的コレステリック反射層は、該層の一部、あるいは全部の領域をガラス転移温度以上に加熱し、この加熱の加熱温度に応じて現れたコレステリック液晶相の選択反射状態あるいは等方相の透明状態をガラス転移温度以下に固定できるものであることを特徴とする可逆記録媒体。

## 【請求項2】

可逆的熱発色層は、その溶融温度以上に加熱することによって電子供与性呈色化合物と電子受容性化合物の発色体を形成して発色状態となり、また、溶融発色温度より低い温度への再加熱によって電子受容性化合物が発色体から分離して消色状態となるものである請求項1記載の可逆記録媒体。

10

## 【請求項3】

可逆的コレステリック反射層が、該層の一部、あるいは全部の領域を等方相あるいは高温でのコレステリック液晶相を示す温度まで加熱させた後、固定化を所望する選択波長に応じて適当な冷却速度を選択してコレステリック液晶化合物のガラス転移温度以下または常温に冷却することにより、あるいは前記冷却後に結晶化温度まで再加熱することにより、可逆的コレステリック反射層の部分的あるいは全面的にコレステリック液晶相、非晶質相あるいは結晶相のいずれかの分子配列状態を固定できるものである請求項1~2のいずれかに記載の可逆記録媒体。

20

## 【請求項 4】

可逆的熱発色層の発色状態が黒色である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の可逆記録媒体。

## 【請求項 5】

支持体が白色である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の可逆記録媒体。

## 【請求項 6】

可逆的コレステリック反射層を構成するコレステリック液晶化合物が、高分子コレステリック液晶化合物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の可逆記録媒体。

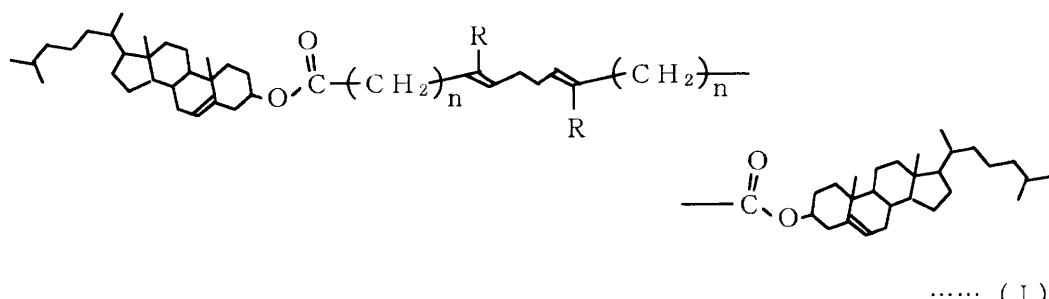
## 【請求項 7】

可逆的コレステリック反射層を構成するコレステリック液晶化合物が、分子量が 2000 以下で、ガラス転移温度が 30 以上の中分子コレステリック液晶化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の可逆記録媒体。 10

## 【請求項 8】

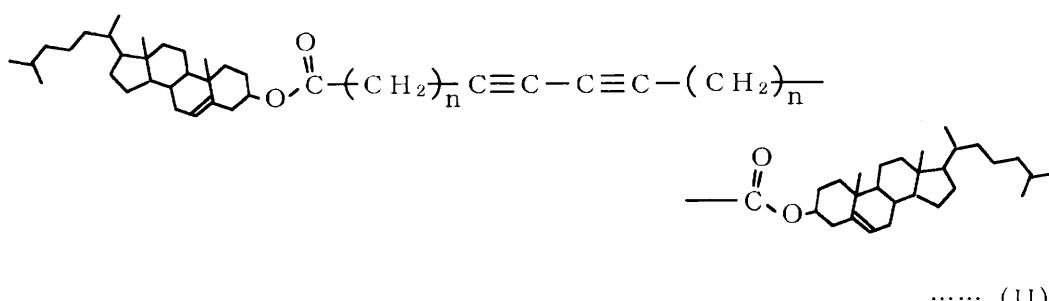
コレステリック液晶化合物が、下記式 (I) で示される少なくとも1種の化合物および / または (II) で示される少なくとも1種の化合物である請求項 7 記載の可逆記録媒体。

## 【化 1】



(式中、n = 5、6、7、R = H、CH<sub>3</sub>)

## 【化 2】



(式中、n = 2、3、4、5、6、7、8、9、10)

## 【請求項 9】

前記可逆的熱発色層の発色開始温度を T<sub>3</sub>、前記可逆的コレステリック反射層中の液晶性化合物の結晶化温度を T<sub>5</sub>とした場合に、T<sub>3</sub> > T<sub>5</sub> の関係を満たすものである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の可逆記録媒体。 40

## 【請求項 10】

前記可逆的熱発色層の発色開始温度を T<sub>3</sub>、前記可逆的コレステリック反射層中の液晶性化合物の等方相転移温度を T<sub>6</sub>とした場合に、T<sub>3</sub> > T<sub>6</sub> の関係を満たすものである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の可逆記録媒体。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の可逆記録媒体の可逆的コレステリック反射層側の表面から記録画像に対応して部分的に加熱して、加熱部直下の可逆的コレステリック反射層お 50

より可逆的熱発色層に、それぞれ、選択反射部および発色部から成る記録画像を重ねて形成し、かつ前記の記録媒体の構成および／または加熱条件を選定し、前記の記録画像の形成を、選択反射部を透過した光を発色部で吸収して、選択反射した光のみを観察できるよう設定することを特徴とする可逆記録方法。

【請求項 1 2】

可逆的コレステリック反射層の記録画像よりも、それに対応した可逆的熱発色層の記録画像を小さく形成する請求項 1 1 記載の可逆記録方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の可逆記録媒体の可逆的コレステリック反射層側の表面から記録画像に対応して部分的に加熱して、加熱部直下の可逆的コレステリック反射層および熱発色層に、それぞれ、選択反射部および発色部から成る記録画像を重ねて形成できる加熱手段、および前記選択反射部を透過した光を発色部で吸収して、選択反射した光のみを観察できるように設定可能な手段を少なくとも有することを特徴とする可逆記録装置。

10

【請求項 1 4】

可逆的コレステリック反射層の記録画像よりも、それに対応した可逆的熱発色層の記録画像を小さく形成できる手段を有する請求項 1 3 記載の可逆記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

20

本発明はコレステリック液晶性材料を用いた書き換えが可能な可逆記録媒体および該可逆記録媒体を使用した可逆的記録方法に関し、特に多色表示のコントラストが大きく、白色表示の高い表示が可能な可逆記録媒体に関する。

前記記録材料は、書き換え可能なフルカラー記録や、多値記録メディアへの応用が可能である。

【0 0 0 2】

【従来技術】

本発明の技術分野に関連した従来技術としては、例えば以下のようものが挙げられる。

1 . 特開平 6 - 9 2 0 1 6 (ロイコ色素の多彩色化構造体)

ロイコ色素、顕色剤、減感剤からなる感温インクの塗布面上に、光の干渉作用をおこす液晶を重ねて形成し、ロイコ色素の発色消色と光干渉性紅彩色を組み合せる。ただし、メモリー性は無い。

30

2 . 特開平 6 - 3 1 3 8 8 0 (書き換え可能型表示媒体)

基体表面に、鱗片状磁性粉が液体中に分散されたマイクロカプセル層と、選択反射を示す高分子液晶層とがこの順に設けられている。単色の選択反射色の可逆表示が可能。

3 . 特開平 6 - 2 7 3 7 0 7

コレステリック高分子液晶は、昇温により出現した液晶状態をガラス転移温度 (Tg) 以下に急冷することにより、そのコレステリック反射色を室温で固定化することができる。このコレステリック高分子液晶を等方相移転温度以上に加熱し、記録層を透明状態にして急冷することで記録像が消去でき、可逆記録が可能である。

40

【0 0 0 3】

3 . N . T a m a o o k i , A . V . P a r f e n o v , A . M a s a k i , H . M a t s u d a , A d v . M a t e r . 1 9 9 7 , 9 , 1  
1 0 2 - 1 1 0 4

1 0 , 1 2 - ドコサジインジオン酸ジコレステリルはコレステリック相を示す 8 7 - 1 1 5 の温度から 0 まで急冷するとコレステリック反射色を示す固体状態に固定される。急冷を開始する温度を変化させることで固定されるコレステリック反射色は連続的に青から赤まで変化し、その色は室温で半年以上安定であった。また、1 1 9 以上に加熱することでコレステリック反射色は消え、さらに別のコレステリック液晶温度から急冷することで別のコレステリック反射色を固定することも可能であった。この記録材料は、書き換

50

え可能なフルカラー記録が可能である。

【0004】

4. 高分子, 47巻, 10月号, 760

分子量が2000以下で、ガラス転移温度が35以上コレステリック液晶化合物または該化合物を含む材料からなる記録材料は、コレステリック液晶相状態より急冷することにより、コレステリック液晶相状態の反射色を常温で長時間保存でき、また、再加熱して液晶相状態に戻せば繰り返し書き込むことができる記録媒体が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前記の記録材料は、前述のように書き換え可能なフルカラー記録や、多値記録メディアの記録材料として有望な特徴をもつものではあるが、選択反射を利用するため、表示コントラストが小さいという課題がある。たとえば透過型の記録媒体の場合、記録媒体の白濁化などにより透過率を低下させるには限界があり、黒色表示の改善が求められる。

10

また、反射型の記録媒体では、記録層の背面に余分な光を吸収する黒色層が必要であり、記録媒体の白濁化で白色表示を得るには限界があった。このため、コレステリック液晶系記録材料では、紙のように白色度が高く、高コントラストの表示をすることが困難であるという課題がある。

本発明は、コレステリック液晶性化合物を用いた可逆記録媒体において、選択反射を利用しただけでは表示が困難な黒色や白色を表示することができ、表示コントラストが向上し、かつ多色表示が可能な可逆記録媒体、可逆記録方法、および可逆記録装置の提供を目的とする。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一は、前記課題を解決するために、支持基体上に可逆的コレステリック反射層が設けられ、かつ前記支持基体と可逆的コレステリック反射層の間に、電子供与性呈色化合物と電子受容性化合物を含む組成物から成る可逆的熱発色層を有して構成され、前記可逆的コレステリック反射層は、該層の一部、あるいは全部の領域をガラス転移温度以上に加熱し、この加熱の加熱温度に応じて現れたコレステリック液晶相の選択反射状態あるいは等方相の透明状態をガラス転移温度以下に固定できるものであり、また、前記可逆的熱発色層は、その溶融温度以上に一時的に加熱することによって電子供与性呈色化合物と電子受容性化合物の発色体を形成して発色状態となり、また、溶融発色温度より低い温度への再加熱によって電子受容性化合物が発色体から分離して消色状態となるものであることを特徴とする可逆記録媒体を提供することにある。

30

【0007】

本発明の第二は、前記課題を解決するために、前記可逆記録媒体を使用した可逆記録方法を提供することにある。

【0008】

本発明の第三は、前記課題を解決するために、前記可逆記録媒体を使用した可逆記録装置を提供することにある。

40

【0009】

以下、本発明の可逆記録媒体、該可逆記録媒体を使用した可逆的書き換え方法および可逆記録装置を図面に基づいて説明する。

1. 本発明の可逆記録媒体の基本構成

図1に本発明の可逆記録媒体の基本的構成を示す。支持体1上に電子供与性呈色性化合物（以下、発色剤とも言う）と電子受容性化合物（以下、顕色剤とも言う）を含む組成物から成る可逆的熱発色層2（以下、発色層と略す）を形成してある。更にその上に、コレステリック液晶相あるいは等方相を形成するサーモトロピック液晶性化合物を含む可逆的コレステリック反射層3（以下、Ch反射層と略す）を形成する。

必要に応じて、発色層2とCh反射層3の間に中間層4を、Ch反射層3の表面に表面保護層5を、支持体1と発色層2の間に下地層6などを設けても良い。

50

## 【0010】

支持体1としては、たとえば、紙、合成紙、PES、PETなどのプラスチックフィルムあるいはこれらの複合体、ガラス板などを用いることが出来る。支持体1は透明でも良いが、反射型でペーパーライクな可逆記録媒体とする場合は白色が好ましい。ペーパーライクな媒体とする場合の支持体1の厚さは通常、50～500μm、好ましくは100～300μm程度とする。その他のディスプレイ装置とする場合は板状の剛体でも良く、支持体の厚さは特に限定されない。

## 【0011】

この可逆記録媒体にサーマルヘッドなどで表面側から熱書き込みを行なうと、Ch反射層3はコレステリック相で固定化され選択反射画像を形成する。また、下層の発色層2も熱書き込みによる加熱により発色温度に到達した場合には、上層の選択反射画像とほぼ相似形の発色画像を形成する。この発色画像が、コレステリック反射色を観測するために必要な光吸収層として作用する。

10

## 【0012】

図中に光を矢印で示したように、熱書き込み部では、Ch反射層3で任意の波長光（但し、右または左旋光性の一方）が反射され、残りの波長成分は発色層2に入射する。発色が黒色の場合、入射した波長成分は全て吸収されるため、Ch反射層3での反射光のみが観察され、鮮やかな選択反射色の画像が得られる。発色が黒では無く青色など着色している場合には、発色層2からの反射光とCh反射層3での反射光の加法混色による色の画像が観察される。また、熱書き込み条件を適宜設定してCh反射層3を透明状態に記録し、発色層2に発色画像を形成することで、黒色や青色などの発色画像がそのまま観察される。

20

このように、選択反射画像の可逆記録と同時に、それに対応した部分に光吸収画像を可逆的に形成することで、下地部とのコントラストが大きな多色画像を可逆的に記録出来る。

## 【0013】

## 2. 可逆的Ch反射層の詳細

可逆的コレステリック反射層としては、メモリー性があり、ガラス転移温度以上に加熱し、この加熱の加熱温度に応じて現れたコレステリック液晶相の選択反射状態あるいは等方相の透明状態をガラス転移温度以下に固定できるサーモトロピック液晶化合物を有して構成されるものであればいずれも使用が可能である。前記のような可逆的Ch反射層を構成するサーモトロピック液晶化合物の一例として高分子コレステリック液晶化合物が挙げられる。

30

## 【0014】

## 高分子コレステリック液晶化合物

本発明で使用する高分子コレステリック液晶化合物としては、側鎖型高分子コレステリック液晶が好ましく、特に、ネマティックモノマーとコレステリックモノマーとの共重合体が好ましい。この他、例えば特開平4-174415号公報や特開平6-273707号公報などに記載されているような選択反射を示す高分子液晶であればいずれも使用可能である。

## 【0015】

高分子コレステリック液晶は、ガラス転移温度（Tg）以上かつ等方相転移温度（Tc）未満の温度でコレステリック配向の液晶相を示し、このとき選択反射を示す。そして、コレステリック配向の液晶相を示しているものをTg未満に冷却することにより、コレステリック配向の液晶状態を固定化することができる。

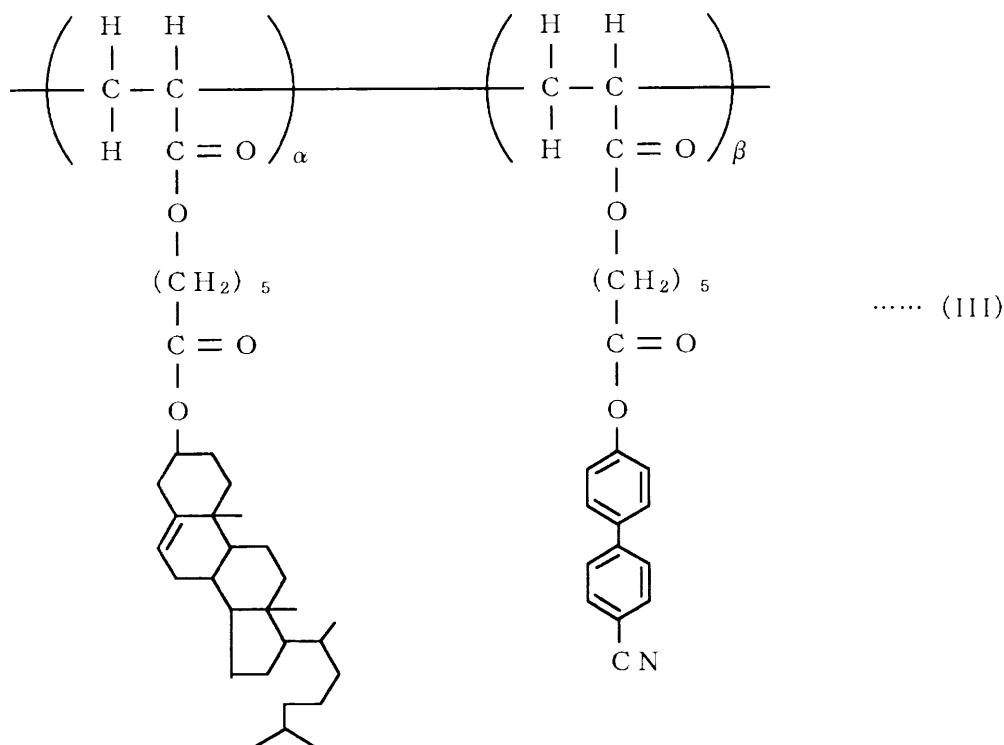
40

## 【0016】

下式（III）に高分子コレステリック液晶化合物の1例を示すが、本発明で使用し得る高分子コレステリック液晶化合物は、この化合物に限定されない。高分子コレステリック液晶化合物の重量平均分子量は、1万から50万の範囲が好ましい。1万より小さいと記録状態の保存安定性が悪くなり、50万より大きいと記録や消去に数時間要してしまうため好ましくない。

## 【化3】

50



## 【0017】

ただし、一般に、高分子コレステリック液晶系では記録時間や消去時間が比較的長くなるという問題がある。また、 $T_g$  が低い場合は記録された固定状態の保存安定性が悪化し、室温程度の温度下での保存により固定状態が消えてしまう場合がある。そのため、 $T_g$  は、少なくとも 30 以上であることが好ましい。但し、本発明の記録媒体及び装置を低温環境下のみで取り扱う場合には、 $T_g$  は特に限定されず、取り扱う環境の温度以上であれば良い。

## 【0018】

そこで、記録速度向上と安定性向上のために、本発明では、分子量が 900 以上 1 万以下、好ましくは 1000 以上 2000 以下、で分子量分布を持たないコレステリック液晶性化合物あるいはその混合物（以後、中分子コレステリック液晶とも記す）を用いることが好ましい。該中分子コレステリック液晶化合物は、等方相あるいは高温でのコレステリック液晶相とした後、ガラス転移温度以下、あるいは常温まで急冷すると、前記加熱状態のコレステリック化合物はその分子配列を保持したままガラス状固体（以下、コレステリックガラス相と呼ぶ。）になり、選択反射色が観測されるものである。

## 【0019】

中分子コレステリック液晶化合物の分子量が 900 より小さいと急冷により結晶化が起こってコレステリックガラス相が固定されない。これは、急冷に伴う分子の再配向が早いためと考えられる。また、分子量が 1 万より大きいと 1 画素が数百ミリ秒程度以下の実用的な記録や消去が困難になる。

## 【0020】

前記中分子コレステリック液晶化合物は、等方相を示す温度まで到達させた後、次に該層をコレステリック反射色を示す温度まで冷却して前記コレステリック反射色を固定させた後、再び加熱し少なくともその一部を結晶化させるか、あるいは、等方相を示す温度まで到達させた後、急冷して少なくとも一部を非晶質状態とすることにより、白色表示ができる。

## 【0021】

中分子コレステリック液晶性化合物としては、下式（I）および（II）に示されるものが好ましい。また、下式（I）および（II）で示される化合物とも、それぞれ  $n$  の数が異なる。

10

20

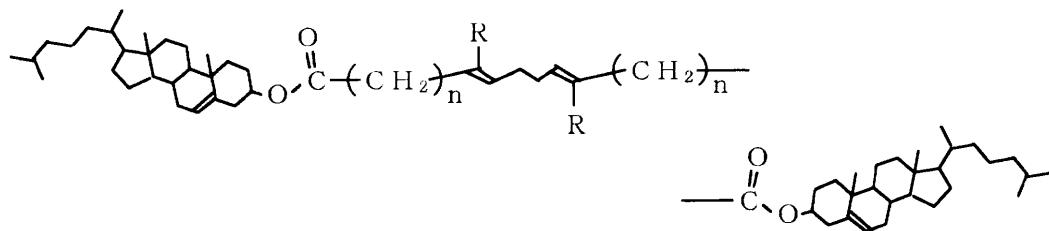
30

40

50

る混合物であってもよく、さらに前式(I)と(II)の混合物であってもよい。

【化4】

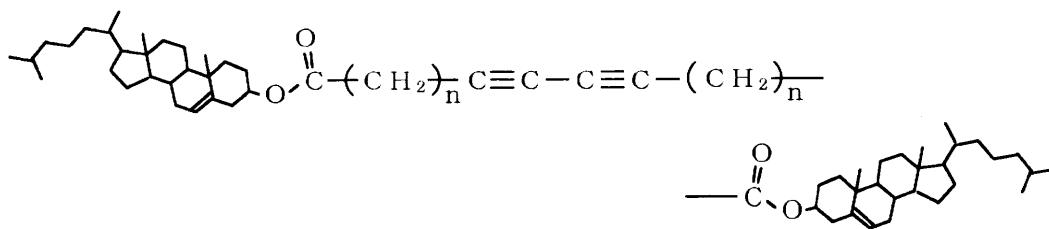


10

..... (I)

(式中、 $n = 5, 6, 7$ 、 $R = H, CH_3$ )

【化5】



20

..... (II)

(式中、 $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ )

【0022】

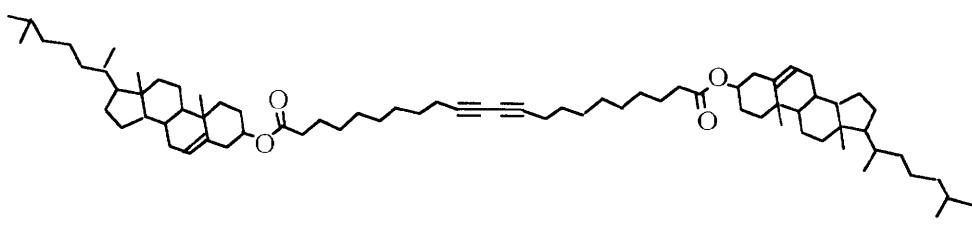
前式(I)および(II)で示される液晶記録材料として用いるコレステリック液晶化合物は、その分子量が2000以下で、ガラス転移温度が30以上で、ガラス転移温度以上でコレステリック液晶相を示し、さらにそれ以上の温度で等方相を示すものである。  
特に前式(II)のnが8である下式(IV)で示されるコレステリック液晶化合物(Dicoholesteryl 10,12-Docosadiynedioate)が固定化されたコレステリックピッチ反射色による安定性が高いので好ましい。

30

本発明で使用するコレステリック液晶化合物は、その複数種類を混合して用いても良い。

【0023】

【化6】



40

..... (IV)

【0024】

なお、Ch反射層は、選択反射を示す液晶性化合物だけで構成することが好ましいが、バインダー樹脂やスペーサー粒子を含有するものであってもよい。バインダー樹脂としては、例えはポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステルなどが挙げられる。スペーサー粒子としては、一般的な

50

液晶ディスプレイ用に用いられているものが使用できる。

【0025】

前記等方相を得るための加熱手段は、特にその種類は制限されるものではないが、必要とする加熱速度に応じて、適宜、適当な加熱手段および加熱条件を選択できるが、加熱手段としては、例えばホットプレート、レーザー光、サーマルヘッドなどを使用することが出来る。ただし、加熱手段はこれらに限定されるものではない。

【0026】

前記コレステリック反射色を固定する急冷手段も、特にその種類は制限されるものではないが、例えば所望するコレステリック反射色に応じて必要とする冷却速度に応じて、適宜、適当な冷却手段および冷却条件を選択できる。冷却手段としては、例えば水冷、空冷、金属板、ガラス板等などを使用することが出来る。ただし、冷却手段はこれらに限定されるものではない。

10

【0027】

選択反射波長は、通常、400～700 nm程度の可視光領域に存在することが好ましく、この場合、人間が視認することができる。ただし、機械により読み取る場合などは、紫外領域や赤外領域に選択反射波長が存在していてもよい。

Ch反射層の厚さは、0.5～50 μm、好ましくは1～20 μmの範囲から適宜選択すればよい。Ch反射層が薄すぎると最大反射が得られる波長における反射率が低くなるため表示画像のコントラストが低下し、厚すぎるとCh反射層内での光吸収が多くなって表示画像のコントラストが低下する。また、厚すぎると下層の発色層2への熱伝達が悪くなる。

20

【0028】

3. 可逆的熱発色層

可逆的熱発色層2は、顕色剤と発色剤の組合せだけによって達成されるものが好ましいが、顕色剤と発色剤の組合せによる方式だけに限らない。発色と消色が熱的に可逆変化する材料系ならば用いることが出来る。

ここで用いられる顕色剤は、その分子内に顕色能を持つ構造と長鎖の脂肪族基（以下、長鎖構造と言う）を持つものである。可逆的熱発色性の組成物では、顕色剤に対し、適当な発色剤の組合せが用いられる。たとえば、この組合せは、両者を加熱溶融し急冷して得た発色状態試料を示差走査熱量分析または示差熱分析したとき昇温過程において発熱現象を示すか否かによって選択され、発熱現象を示すものであれば本発明に適用可能なものである。この可逆的熱発色性の組成物は、顕色剤と発色剤を混合溶融し発色する温度以上に加熱し、急冷することにより発色状態をとることができる。これを再び昇温していくと、発色温度より低いある温度ですみやかにその発色体の消色が起きる。このような発色、消色現象を起こす可逆的熱発色性の組成物に対して消色促進剤を添加しても良い。

30

【0029】

可逆的熱発色層に含まれる顕色剤は、基本的に分子内に発色剤を発色させることができる顕色能を示す構造と、分子間の凝集力をコントロールする長い脂肪族鎖構造部分を合わせ持つ化合物であり、炭素数12以上の脂肪族基を持つ有機リン酸化合物、芳香族または脂肪族カルボン酸化合物あるいはフェノール化合物等である。脂肪族基は、直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基が含まれ、ハロゲン、アルコキシ基、エステル基等の置換基を持っていてもよい。具体的には特開平10-151859号公報に記載される化合物が例示できるが、これらの化合物には限定されない。

40

【0030】

また、可逆的感熱発色層に含まれる発色剤は電子供与性を示すものであり、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず、従来公知のもの、たとえば、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、フタリド系化合物、アザフタリド系化合物などが用いられる。具体的には特開平10-95175号公報に記載される化合物が例示できるが、これらの化合物には限定されない。

【0031】

50

更に、可逆的熱発色層には、消色促進剤として低融点化合物または高融点化合物などを添加することができる。その例として次のような物質が挙げられる。脂肪酸、脂肪酸誘導体または脂肪酸金属塩、ワックスおよび油脂、高級アルコール類、リン酸エステル類、安息香酸エステル類、フタル酸エステル類、オキシ酸エステル類、シリコーンオイル、液晶化合物、界面活性剤など長鎖炭化水素基をもつ化合物を用いることができる。

【0032】

可逆的熱発色層を構成する発色剤と顕色剤の割合は、使用する化合物の物性によって適切な比率を選択する必要がある。その範囲はおおむね、モル比で発色剤1に対し顕色剤が1から20の範囲であり、好ましくは2から10の範囲である。顕色剤がこの範囲より少ないと消色性が不十分となり、また、多すぎると発色濃度が不十分となる。

10

【0033】

発色層2は、層としての形態をとらせるために、必要に応じてバインダー樹脂を用いて顕色剤と発色剤を保持することができる。バインダーとしては、たとえばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコールなどがある。

【0034】

顕色剤および発色剤は、マイクロカプセル中に内包して用いることもできる。顕色剤、発色剤のマイクロカプセル化は、コアセルベーション法、界面重合法、インサイチュ重合法など公知の方法によって行うことができる。発色層2の形成は、従来公知の方法に従い、発色剤および顕色剤をバインダーと共に水または有機溶剤により均一に分散もしくは溶解して、これを支持体上に塗布・乾燥することによって行う。またバインダーを用いない場合、顕色剤と発色剤を混合・溶融して膜とし、冷却して発色層2とすることができます。発色層のバインダー樹脂の役割は、発色・消色の繰り返しによって可逆的熱発色性の組成物を均一に分散させた状態を保持することにある。特に、発色時の熱印加で組成物が集合して不均一化が多いから、バインダー樹脂は耐熱性の高いものが好ましい。

20

【0035】

4. 可逆記録特性

本発明の可逆記録媒体を用いて着色画像を形成させるためには、いったんCh反射層と発色層2を記録温度以上に加熱したのち急冷されるようにすればよい。具体的には、たとえばサーマルヘッドやレーザー光で短時間加熱すると記録媒体が局部的に加熱されるため、直ちに熱が拡散し急激な冷却が起こり、着色状態が固定できる。一方、消色させるためには適当な熱源を用いて比較的長時間加熱し冷却するか、消色温度に一時的に加熱すればよい。長時間加熱すると記録媒体の広い範囲が昇温し、その後の冷却は遅くなるため、その過程で消色が起きる。この場合の加熱方法には、熱ローラ、熱スタンプ、熱風などを用いてもよいし、サーマルヘッドを用いて長時間加熱してもよい。また、レーザー装置を用いることも出来る。高出力の炭酸ガスレーザーなどを用いれば、可視光の吸収層を用いること無く発熱させることが出来る。Ch反射層および発熱層を消色温度域に加熱するためには、例えばサーマルヘッドへの印加電圧やパルス幅を調節することによって、印加工エネルギーを記録時よりやや低下させればよい。この方法を用いれば、サーマルヘッドだけで記録・消去ができ、いわゆるオーバーライトが可能になる。もちろん、熱ローラ、熱スタンプによって消色温度域に加熱して消去することもできる。また、消色時にも光源装置を用いることが出来る。この場合、着色部は特に光を吸収し易いため、効率よく発熱させることが出来る。

30

【0036】

まず、熱発色層2の発色・消色現象について説明する。図2は前記した可逆的熱発色性組成物の発色濃度と温度の関係を示す。この図の横軸は温度を示し、縦軸は濃度を示している。図中Aは常温で消色状態にある組成物を示し、Bは加熱・溶融状態にあり発色した状態の組成物を示す。また、Cは常温で発色状態にある組成物を示す。組成物Aを昇温して

40

50

いく場合、発色開始温度  $T_3$  で発色し始め、発色状態濃度が飽和する温度  $T_4$  (以後、発色飽和温度  $T_4$  と記す) で組成物 B となる。この組成物 B を急冷すると、発色状態を維持したまま、常温に戻り組成物 C に変化する(図中の実線の経路)。発色状態の組成物 C を再び昇温していくと、消色開始温度  $T_1$  で濃度が低下し始め、ついには消色温度  $T_2$  でほぼ消色状態となり組成物 E に変化する。組成物 E を冷却し降温するとそのまま消色状態の組成物 A に戻る(図中の鎖線の経路)。ここで、消色温度  $T_2$  から発色開始温度  $T_3$  までの温度が組成物の消色温度領域となる。本組成物が示す発色・消色現象の特徴は、溶融して発色する温度より低い温度領域に消色温度範囲があり、組成物を常温発色状態からこの範囲に加熱すると消色することである。また、発色と消色の現象は繰り返しが可能である。なお、図 2 は本発明の組成物の代表的な発色と消色の仕方を示したものであり、各温度は用いる材料の組合せで異なる。また、溶融して発色している状態の組成物 B の濃度と、その状態から冷却して得た発色状態の組成物 C の濃度は必ずしも一致するものではなく、異なる場合もある。

#### 【0037】

次に、 $C_h$  反射層の反射・透過現象について説明する。図 3 に、中分子コレステリック液晶性化合物を用いた場合の可逆的  $C_h$  反射層の選択反射色と温度の関係を示す。この図の横軸は温度を示し、縦軸は選択反射色を示している。図中で、常温での結晶状態 a を昇温していくと、等方相転移温度  $T_6$  以上で溶融状態の等方相 b に変化する。この等方相 b からガラス転移温度  $T_g$  (図示せず) 以下まで急冷すると、常温で透明状態の非晶質相 c に固定化される。高温の等方相 b からコレステリック液晶相 e の温度領域に冷却すると、温度に応じた選択反射色 ( $e_R$ 、 $e_G$ 、 $e_B$ ) を示す。前式(IV)で示される 10, 12 - ドコサジインジカルボン酸ジコレステリルエステル(分子量: 1099.8、ガラス転移温度: 80、以下  $chol-8-diyne-8-chol$  と記す)では、115 程度で 430 nm の青色、87 程度で 610 nm の赤色を示す。この状態からガラス転移温度  $T_g$  (図示せず) 以下まで急冷すると、室温で選択反射状態が固定化されたコレステリックガラス相 ( $f_R$ 、 $f_G$ 、 $f_B$ ) が得られる。あるいは、等方相 b での急冷開始温度や急冷速度を変えることで、一段階的に非晶質相 c やコレステリックガラス相 ( $f_R$ 、 $f_G$ 、 $f_B$ ) を得ることも出来る。

#### 【0038】

非晶質相 c あるいはコレステリックガラス相 f を再度加熱していくと、結晶化温度  $T_5$  で結晶化が始まり白濁状態 d となる。ここで冷却すると結晶状態 a に戻る。また、コレステリック液晶相 e から徐々に冷却すると、結晶化状態 a が得られる場合と、透明状態(図示せず)が得られる場合がある。この原因は明らかではないが、この液晶層が接する界面の影響によるものと考えられる。なお、図 3 は本発明の液晶性組成物の代表的な記録特性を示したものであり、等方相転移温度  $T_6$  や結晶化温度  $T_5$  などは用いる材料で異なる。

#### 【0039】

可逆記録媒体全体としての初期化あるいは記録消去プロセスは、支持基体 1 が白色の場合は、発色層 2 を消色温度  $T_2$  以上に加熱した後冷却する。これは、 $C_h$  反射層が選択反射状態を示していても、発色層 2 が確実に消色していれば、選択反射色は観察されず白色表示が得られるためである。支持基体 1 が透明の場合は、 $C_h$  反射層を結晶化温度  $T_5$  以上、かつ、発色層 2 を消色温度  $T_2$  以上に加熱した後冷却する。これは、透過型の場合は、 $C_h$  反射層も透明あるいは僅かな白濁状態にする必要があるためである。ここで、 $C_h$  反射層の結晶化温度  $T_5$  が発色層の発色開始温度  $T_3$  よりも大きい場合、記録画像を消去するため  $C_h$  反射層を結晶化温度  $T_5$  以上まで加熱すると、発色層が再発色してしまう場合がある。したがって、 $T_3 > T_5$  となるように材料を組み合わせる必要がある。

#### 【0040】

サーマルヘッドなどの加熱装置によって画像を熱書き込みした場合、画像エッジ部(輪郭部)の加熱温度と冷却速度にムラが発生する場合がある。したがって、 $C_h$  反射層の下層全面に光吸収層があるような場合には、記録した画像の輪郭部の選択反射色が異なって観察される場合がある。この輪郭部の色違いを防止するためには、輪郭部の選択反射色を観察

10

20

30

40

50

出来ないようにすれば良い。すなわち、Ch反射層の記録画像よりも、発色層の記録画像を一回り小さく形成すれば、画像輪郭部の選択反射色は観察されず、均一な色の部分の画像のみが観察される。

[ 0 0 4 1 ]

このように、 $C_h$ 反射層の記録画像よりも発色層の記録画像を小さく形成するためには、発色開始温度 $T_3$ が等方相転移温度 $T_6$ 以上( $T_3 > T_6$ )である必要がある。本発明の可逆記録媒体を表面側からサーマルヘッドなどで加熱した場合、上層の $C_h$ 反射層内の温度よりも、下層の発色層内の温度の方が低くなる傾向がある。図4および5の(a)に可逆記録媒体断面の温度分布のモデル図を示す。図中の点線は比較的高温部の分布を、実線の曲線は $T_6$ の分布を、破線の曲線は比較的低温部の分布を示している。 $C_h$ 反射層では $T_6$ 以上に加熱・急冷された部分がコレステリックガラス相とし固定化されるが、輪郭部では温度分布による色ムラが発生し易い。ここで、発色層の発色開始温度 $T_3$ が比較的低い $T_3 < T_6$ の場合、図4の(a)のように発色層は破線曲線部まで発色し、発色部の面積が比較的大きくなる。特に発色開始温度 $T_3$ と発色飽和温度 $T_4$ の差が小さい場合、高濃度に発色した部分の面積も大きくなる。すると選択反射色の輪郭部も観察され易くなるため、図4の(b)のように画像輪郭部の色ムラが発生してしまう。そこで、 $T_3 > T_6$ の条件にすれば、図5の(a)のように $C_h$ 反射層内の記録部面積よりも、発色層内の発色面積の方が確実に小さく出来る。したがって、輪郭部の色ムラの部分には光吸收層が無いため選択反射光は観察されず、図5の(b)のように輪郭部の色ムラの無い均一な画像のみが観察される。

10

[ 0 0 4 2 ]

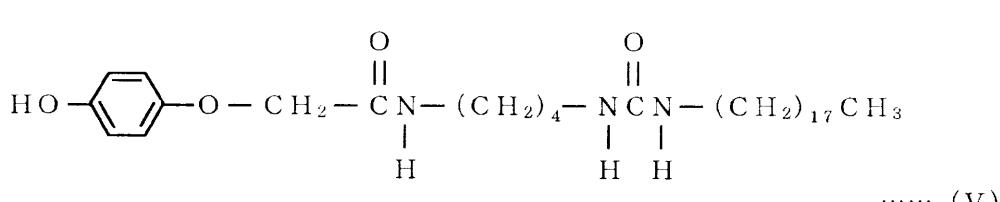
以下に本発明の実施例を示す。

[ 0 0 4 3 ]

## 【実施例】

## 実施例 1

## 顕色剤と



30

発色剤として 2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - n - ジブチルアミノフルオランを用い、これら顕色剤と発色剤を塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体とともにメチルエチルケトンで分散混含し、透明 P E T フィルム上に塗布乾燥して膜厚約 6  $\mu$ m の発色層を形成した。

このフィルム上に、前式(IV)で示されるコレステリック液晶(chol-8-diene-8-chole)系化合物を適量載せて130℃に加熱したホットプレート上に30秒間載せて充分に加熱溶融させた。

[0.0441]

溶融状態で厚さ 25  $\mu\text{m}$  の P E S フィルムを被せ、130  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した対向ホットプレートを載せて 1 kg /  $\text{cm}^2$  の圧力で均一に加圧しながら膜厚約 10  $\mu\text{m}$  に伸ばした後、5 / min の速度で徐々に冷却し、選択反射層を形成した。その結果、発色層の記録特性が消色開始温度  $T_1 = 55$   $^{\circ}\text{C}$  、消色温度  $T_2 = 90$   $^{\circ}\text{C}$  、発色開始温度  $T_3 = 130$   $^{\circ}\text{C}$  、発色温度  $T_4 = 150$   $^{\circ}\text{C}$  で、選択反射層の記録特性が結晶化温度  $T_5 = 97$   $^{\circ}\text{C}$  、等方相転移温度  $T_6 = 120$   $^{\circ}\text{C}$  の透過型の可逆記録媒体を得た。初期化時の冷却条件として徐冷しているため、発色層は無色状態、選択反射層も透明状態で固定化された。

( 0 0 4 5 )

50

サーマルヘッド装置で記録媒体の保護層表面に画像情報を熱書き込みした。ドット密度 6 d o t / mm、印加電力 0.2 W / d o t、書き込み速度 5 mm / sec の条件で使用し、駆動パルス幅を数 msec から数十 msec の範囲で変化させて、単位面積当たりの記録エネルギーを制御した。常温環境下で、画像状に 65 mJ / mm<sup>2</sup> のエネルギーで記録し、サーマルヘッド出口に冷風を送風して強制的に冷却したところ、発色層はほぼ無色のままで、Ch 反射層にはコレステリックガラス相が得られた。このコレステリックガラス相は赤色波長の選択反射を示しており、透過光としては補色のシアン光が目視観測された。同様に画像状に 85 mJ / mm<sup>2</sup> エネルギーで記録し、サーマルヘッド出口にファンで送風して冷却したところ、今度は発色層も黒色に発色し、Ch 反射層にはコレステリックガラス相が得られた。このコレステリックガラス相は緑色波長の選択反射を示しており、発色層での補色光の光吸収により、反射光では目視で緑色の記録画像が観察された。この部分は発色層で透過光が吸収されるため、透過光では黒色が観察される。記録後のシートを OHP で投影したところ、白色表示の下地の中にシアン色と黒色の画像が表示され、コントラストが高い多色表示が得られた。また、このシート全体をホットプレート上で 125 まで加熱して、5 / min の速度で徐々に冷却したところ、発色層は消色し、Ch 反射層は透明状態になった。OHP で投影したところ全面白色表示が得られ、記録画像が消去できた。

## 【0046】

## 実施例 2

顕色剤として下式 (VII) の化合物を用い、また、発色剤として 2-(o-クロロフェニル) アニリノ-6-ジブチルアミノフランを用い、これら顕色剤と発色剤を塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体とともにメチルエチルケトン中で分散混合し、白色 PET フィルム上に膜厚約 6 μm の発色層を実施例 1 と同様形成した。

## 【化 8】



## 【0047】

このフィルム上に実施例 1 で使用したコレステリック系液晶化合物を適量載せて 130 で加熱溶融させた。実施例 1 と同様に、溶融状態で厚さ 25 μm の PES フィルムを被せて均一に加圧し、膜厚約 10 μm に伸ばして冷却し、Ch 反射層を形成した。その結果、発色層の記録特性が消色開始温度 T<sub>1</sub> = 62 、消色温度 T<sub>2</sub> = 80 、発色開始温度 T<sub>3</sub> = 92 、発色温度 T<sub>4</sub> = 100 で、Ch 反射層の記録特性が結晶化温度 T<sub>5</sub> = 97 、等方相転移温度 T<sub>6</sub> = 120 の反射型の可逆記録媒体を得た。初期化時の冷却条件として徐冷しているため、発色層は最初の発色状態から無色状態に変化し、Ch 反射層も透明状態で固定化された。

## 【0048】

同様に画像上に 110 mJ / mm<sup>2</sup> エネルギーで記録した、サーマルヘッド出口にファンで送風して強制的に冷却したところ、発色層は黒色が固定化され、Ch 反射層には透明状態の非晶質相が固定化された。以上のようにして、ペーパーライクな白色表示の下地の中に赤、緑、青、黒の多色画像が表示できた。なお、サーマルヘッド出口での送風強度や空気温度などの冷却条件は、記録条件に応じて適宜変化させた。ここで、緑色画像の輪郭部を拡大観察したところ、赤色が記録されている部分もあった。これは、T<sub>4</sub> < T<sub>6</sub> で発色温度 T<sub>4</sub> が比較的低いため、発色部の画像面積が比較的大きくなり、液晶ガラス部の輪郭部に発生した固定化状態のムラの選択反射色をそのまま表示しているためである。しかし、この輪郭部の色ムラは実用上問題無いレベルであった。

次に、ホットプレート上で、シート全体を結晶化温度 T<sub>5</sub> より僅かに高い 100 まで加熱して急冷したところ、Ch 反射層は結晶化して僅かに白濁化したが、T<sub>3</sub> < T<sub>5</sub> である

10

20

30

40

50

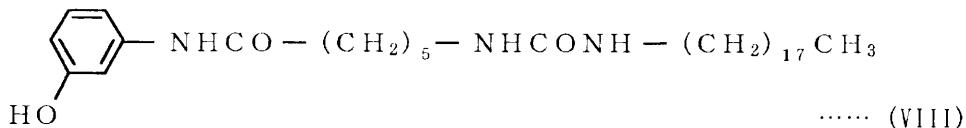
ため、画像は一度消色したものの全面が再発色してしまった。そこで、再度ホットプレート上で 130 まで加熱して徐々に冷却したところ、発色層は消色し、Ch 反射層は透明状態になった。

【0049】

実施例 3

顕色剤として下式 (VIII) の化合物を用い、発色剤として 2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - n - ジブチルアミノフルオランを用いた以外は、実施例 2 と同様にした。その結果、発色層の記録特性が消色開始温度  $T_1 = 70$  、消色温度  $T_2 = 90$  、発色開始温度  $T_3 = 140$  、発色温度  $T_4 = 150$  で、選択反射層の記録特性が結晶化温度  $T_5 = 97$  、等方相転移温度  $T_6 = 120$  の反射型の可逆記録媒体を得た。  $T_3 > T_5$  および  $T_4 < T_6$  の条件を満たしている。

【化9】



【0050】

実施例 2 と同様な方法で熱記録したところ、良好な多色画像を形成することが出来た。緑色画像の輪郭部を拡大観察したが、輪郭部に赤色は観察されなかった。これは、等方相転移温度  $T_6$  が発色温度  $T_4$  よりも小さいため、Ch 反射層の記録面積よりも発色層の発色面積の方が一回り小さくなり、液晶ガラス部の輪郭部の選択反射色を表示できなくなつたためである。但し、発色画像の面積が僅かに小さくなるため線が細くなつたが、実用上問題無いレベルであった。

次に、サーマルヘッド装置を用いて、シート表面を  $T_5$  以上の 110 になるように  $55 \text{ mJ/mm}^2$  のエネルギーで加熱したところ、発色層内部は  $T_2$  まで達成し消色した。ここでは、 $T_3 > T_5$  で発色開始温度  $T_3$  が十分に大きいため発色層の再発色は発生しなかつた。また、Ch 反射層も  $T_5$  で結晶化して僅かに白濁化したため、全面白色表示が得られ、記録画像の消去ができた。

【0051】

比較例 1

可逆的熱発色層を設けず、黒色 PET フィルム上に実施例 1 のコレステリック系液晶化合物を適量載せて 130 で加熱溶融させた。溶融状態で厚さ  $25 \mu\text{m}$  の PES フィルムを被せて均一に加圧し、膜厚約  $10 \mu\text{m}$  に伸ばして冷却し、Ch 反射層のみを形成した。Ch 反射層の記録特性が結晶化温度  $T_5 = 97$  、等方相転移温度  $T_6 = 120$  の反射型の可逆記録媒体を得た。初期化時の冷却条件として徐冷しているため、Ch 反射層は透明状態で固定化された。

実施例 2 と同様な方法で熱記録したところ、黒色の下地の中に赤、緑、青の多色画像が表示できた。また、黒色の下地の中に白色の画像を記録するために、画像状に 100 まで加熱したところ、結晶化により白濁したが、膜厚が薄いため十分な白色表示は得られなかつた。

【0052】

【効果】

1. 請求項 1、2、3、6

支持基体と可逆的コレステリック反射層の間に可逆的熱発色層を設けているので、選択反射現象だけでは表示が困難な色を表示することができ、かつ、非画像部とのコントラストが向上した可逆記録媒体が得られる。

2. 請求項 4

可逆的熱発色層の発色状態が黒色であるので、選択反射現象だけでは表示が困難な黒色を表示することができ、かつ、鮮やかな選択反射色を得ることが出来る可逆記録媒体が得ら

10

20

30

40

50

れる。

3 . 請求項 5

支持基体が白色であるので、選択反射現象だけでは表示が困難な白色を表示することができ、かつ、ペーパーライクで多色表示が可能な可逆記録媒体が得られる。

4 . 請求項 7 ~ 8

中分子コレステリック液晶化合物を用いているので、高速に記録・消去ができ、かつ多色表示が可能な可逆記録媒体が得られる。

5 . 請求項 9

熱発色層の発色開始温度とコレステリック反射層中の結晶化温度の関係を最適化しているので、確実に記録画像が消去できる可逆記録媒体が得られる。

10

6 . 請求項 10

熱発色層の発色開始温度とコレステリック反射層中の等方相転移温度の関係を最適化しているので、画像輪郭の色ムラが少なくなり、シャープな多色画像の形成が可能な可逆記録媒体が得られる。

7 . 請求項 11

選択反射現象だけでは表示が困難な黒色や白色も表示できる多色記録が可能な可逆記録方法が得られる。

8 . 請求項 12

画像輪郭の色ムラが少なくなり、シャープな多色画像の形成が可能な可逆記録方法が得られる。

20

9 . 請求項 13

選択反射現象だけでは表示が困難な色を表示することができ、かつ、非画像部とのコントラストが向上した可逆記録媒体が得られる可逆記録装置が提供される。

10 . 請求項 14

画像輪郭の色ムラが少なくなり、シャープな多色画像の形成が可能な可逆記録媒体が得られる可逆記録装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の可逆記録媒体の基本的構成を示す模式的断面図である。

【図 2】本発明の可逆記録媒体の発色性組成物の発色濃度と温度の関係を示す図である。

【図 3】中分子コレステリック液晶性化合物を用いた場合の可逆的 C h 反射層と温度の関係を示す図である。

30

【図 4】T 6 > T 3 の場合の可逆記録媒体断面の温度分布のモデル図 ( a ) および該媒体の輪郭部の色ムラの発生状態を示す図 ( b ) である。

【図 5】T 3 < T 6 の場合の可逆記録媒体断面の温度分布のモデル図 ( a ) および該媒体の輪郭部の色ムラの発生状態を示す図 ( b ) である。

【符号の説明】

1 支持基体

2 可逆的熱発色層

3 可逆 C h 反射層

4 中間層

40

5 保護層

6 下地層

A 常温で消色状態にある組成物

B 加熱・溶融状態にあり発色した組成物

C 常温で発色状態にある組成物

a 常温での結晶状態

b 等方相

c 常温で透明状態の非晶質相

d 白濁状態

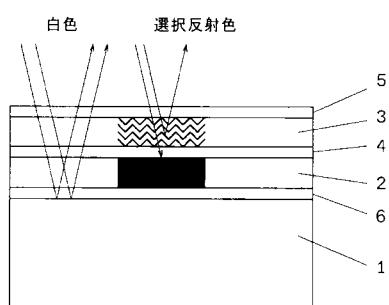
e <sub>B</sub> 青色の選択反射色を示すコレステリック液晶層

50

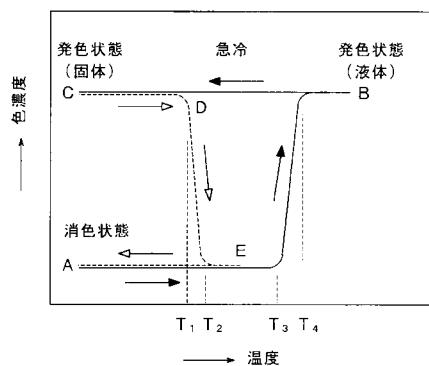
- e<sub>G</sub> 緑色の選択反射色を示すコレステリック液晶層  
 e<sub>R</sub> 赤色の選択反射色を示すコレステリック液晶層  
 f<sub>B</sub> 青色のコレステリックガラス相  
 f<sub>G</sub> 緑色のコレステリックガラス相  
 f<sub>R</sub> 赤色のコレステリックガラス相  
 T<sub>1</sub> 消色開始温度  
 T<sub>2</sub> 消色温度  
 T<sub>3</sub> 発色開始温度  
 T<sub>4</sub> 発色状態濃度が飽和する温度  
 T<sub>5</sub> 結晶化温度  
 T<sub>6</sub> 等方相転移温度

10

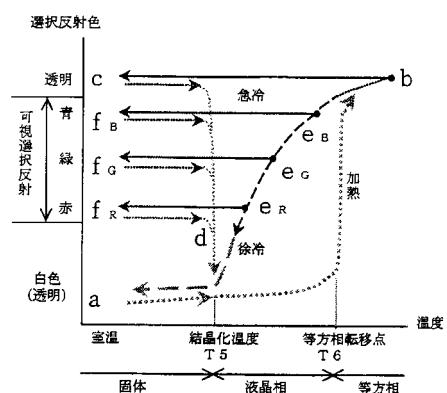
【図1】



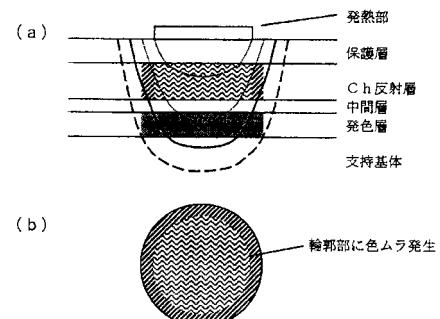
【図2】



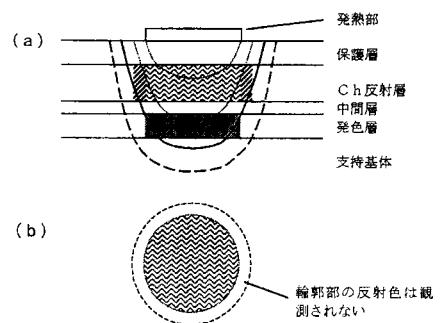
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100094466  
弁理士 友松 英爾  
(74)代理人 100100664  
弁理士 川島 利和  
(72)発明者 杉本 浩之  
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 二村 恵朗  
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 筒井 恭治  
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 玉置 信之  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内  
(72)発明者 松田 宏雄  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開平09-071056 (JP, A)  
特開平02-000576 (JP, A)  
特開平06-155903 (JP, A)  
特開平06-273707 (JP, A)  
特開平11-024027 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/36  
B41M 5/337  
B41J 2/32