(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月24日(24.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/092488 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/28 (2006.01) *B41M 5/337* (2006.01)
B41M 5/333 (2006.01) *B41M 5/46* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037527

(22) 国際出願日: 2017年10月17日(17.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-223933 2016年11月17日(17.11.2016) JP

(71) 出願人: ソニー株式会社 (**SONY CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 Tokyo (JP).

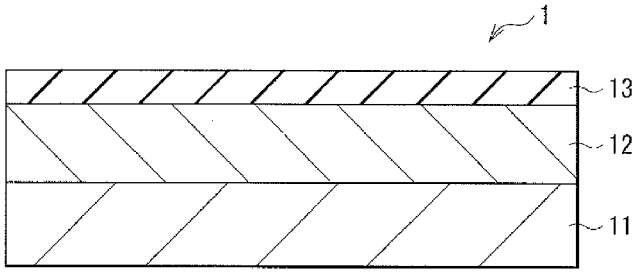
(72) 発明者: 首藤 綾(**SHUTO, Aya**); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 栗原 研一(**KURIHARA, Kenichi**); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 貝野 由利子(**KAINO, Yuriko**); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人つばさ国際特許事務所 (**TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORATION**); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目15番9号さわだビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** REVERSIBLE RECORDING MEDIUM, PAINT FOR REVERSIBLE RECORDING MEDIUM, AND EXTERNAL MEMBER

(54) 発明の名称： 可逆性記録媒体および可逆性記録媒体用塗料ならびに外装部材



(57) **Abstract:** This reversible recording medium comprises a supporting substrate and a recording layer provided upon the supporting substrate and having reversibly changing recording and erasure states. The recording layer includes: a photothermal conversion material comprising at least one type from among a compound having a phthalocyanine skeleton, a compound having a squarylium skeleton, an inorganic compound, and a compound having a cyanine skeleton having, in the molecules thereof, at least either a counter ion SbF_6, PF_6, BF_4, ClO_4, CF_3SO_3, or $(CF_3SO_3)_2N$ or a methine chain having a 5- or 6-membered ring; a chromogenic compound having electron donating properties; and a color developer/reducing agent having electron accepting properties and comprising at least one type among salicylic acid compounds indicated by general formula (1) and having a C25–34 straight chain hydrocarbon group via a linking group having an amide moiety.

(57) 要約：本開示の一実施形態の可逆性記録媒体は、支持基体と、支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、記録層は、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6, PF_6, BF_4, ClO_4, CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する共に、一般式（１）で表わされる、アミド部を含む連結基を介して炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基を有するサリチル酸化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む。

WO 2018/092488 A1

［続葉有］

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

可逆性記録媒体および可逆性記録媒体用塗料ならびに外装部材

技術分野

[0001]　本開示は、画像の記録および消去が可能な可逆性記録媒体および可逆性記録媒体用塗料ならびにこれを備えた外装部材に関する。

背景技術

[0002]　近年、地球環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が認識されている。例えば、印刷物に替わる表示媒体の一例として、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性記録媒体の開発が進められている。

[0003]　可逆性記録媒体は、一般に、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤と、マトリクスポリマーとから構成されている。これに対して、例えば、特許文献１では、顕・減色剤としてサリチル酸系化合物を用いることで発色感度を向上させた可逆性多色記録媒体が開示されている。この可逆性多色記録媒体は、複数の記録層が積層されている。各記録層は、上記材料に加えてシアニン系の光熱変換材料を含んで形成されており、これにより、特定の波長の光を照射することで所望の記録層の色相を選択的に変化させることが可能となっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－１６８０２４号公報

発明の概要

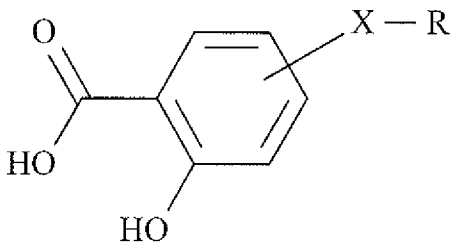
[0005]　ところで、可逆性記録媒体には、発色の安定性および繰り返し描画性が求められている。

[0006]　発色感度を維持しながら発色の安定性および繰り返し描画性を向上させることが可能な可逆性記録媒体および可逆性記録媒体用塗料ならびに外装部材

を提供することが望ましい。

[0007] 本開示の一実施形態の可逆性記録媒体は、支持基体と、支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備えたものであり、記録層は、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む。

[0008] [化1]



…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

[0009] 本開示の一実施形態の可逆性記録媒体用塗料は、溶媒中に、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの

少なくとも１種からなる光熱変換材料と、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する共に、上記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含むものである。

[0010] 本開示の一実施形態の外装部材は、少なくとも一の面に、上記本開示の一実施形態の可逆性記録媒体が設けられたものである。

[0011] 本開示の一実施形態の可逆性記録媒体および一実施形態の可逆性記録媒体用塗料ならびに一実施形態の外装部材では、記録層の材料として、電子供与性を有する呈色性化合物と、上記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを用いるようにした。更に、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料を用いるようにした。これにより、記録層の耐熱性を向上させることが可能となる。

[0012] 本開示の一実施形態の可逆性記録媒体および一実施形態の可逆性記録媒体用塗料ならびに一実施形態の外装部材によれば、記録層を構成する顕・減色剤として、上記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種を用いるようにした。更に、光熱変換材料として、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種を用いるようにしたので、発色感度を維持しながら発色の安定性および繰り返し描画性を向上させることが可能となる。

[0013] なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれの効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本開示の第１の実施の形態に係る可逆性記録媒体の構成の一例を表す断面図である。

[図2]本開示の第２の実施の形態に係る可逆性記録媒体の構成の一例を表す断面図である。

[図3]本開示の変形例に係る可逆性記録媒体の構成の一例を表す断面図である。

[図4]本開示の第３の実施の形態に係る可逆性記録媒体の構成の一例を表す断面図である。

[図5A]適用例１の外観の一例を表す斜視図である。

[図5B]適用例１の外観の他の例を表す斜視図である。

[図6A]適用例２の外観の一例を表す斜視図である。

[図6B]適用例２の外観の他の例を表す斜視図である。

[図7A]適用例３の外観（前面側）の一例を表す斜視図である。

[図7B]適用例３の外観（背面側）の一例を表す斜視図である。

[図8]適用例４の一構成例を表す説明図である。

[図9]実験例２－１～実験例２－３における温度とＯ．Ｄ．値との関係を表す特性図である。

[図10]実験２－４～実験例２－６における温度とＯ．Ｄ．値との関係を表す特性図である。

[図11]２種類のロイコ色素を任意で混合した場合の温度とＯ．Ｄ．値との関係を表す特性図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示における一実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、以下の説明は本開示の一具体例であって、本開示は以下の態様に限定されるものではない。説明する順序は、下記の通りである。

１．第１の実施の形態（サリチル酸骨格を有する顕・減色剤を含む可逆性記録媒体の例）

１－１．可逆性記録媒体の構成

１－２．可逆性記録媒体の製造方法
１－３．可逆性記録媒体の記録および消去方法
１－４．作用・効果
２．第２の実施の形態（複数の記録層を備えた可逆性記録媒体の例）
２－１．可逆性記録媒体の構成
２－２．可逆性記録媒体の記録および消去方法
２－３．作用・効果
３．変形例
３－１．変形例１（１層の記録層で多色表示が可能な可逆性記録媒体の例）
３－２．変形例２（複数種類の呈色性化合物を混合して記録層を形成した例）
４．第３の実施の形態（呈色性化合物としてフタリド骨格を有する化合物を用いた例）
４－１．可逆性記録媒体の構成
４－２．作用・効果
５．適用例
６．実施例

[0016] ＜１．第１の実施の形態＞

図１は、本開示の第１の実施の形態に係る可逆性記録媒体（可逆性記録媒体１）の断面構成を表したものである。可逆性記録媒体１は、例えば、支持基体１１上に、記録状態および消去状態を可逆的に変化させることが可能な記録層１２が配置されたものである。なお、図１は、可逆性記録媒体１の断面構成を模式的に表したものであり、実際の寸法、形状とは異なる場合がある。

[0017] （１－１．可逆性記録媒体の構成）

支持基体１１は、記録層１２を支持するためのものである。支持基体１１は、耐熱性に優れ、且つ、平面方向の寸法安定性に優れた材料により構成さ

れている。支持基体１１は、光透過性および非光透過性のどちらの特性を有していてもよい。支持基体１１は、例えば、ウェハ等の剛性を有する基板でもよいし、可撓性を有する薄層ガラス、フィルムあるいは紙等により構成してもよい。支持基体１１として可撓性基板を用いることにより、フレキシブル（折り曲げ可能）な可逆性記録媒体を実現できる。

[0018] 支持基体１１の構成材料としては、例えば、無機材料、金属材料またはプラスチック等の高分子材料等が挙げられる。具体的には、無機材料としては、例えば、ケイ素（Ｓｉ）、酸化ケイ素（SiO_x）、窒化ケイ素（SiN_x）または酸化アルミニウム（AlO_x）等が挙げられる。酸化ケイ素には、ガラスまたはスピンオングラス（ＳＯＧ）等が含まれる。金属材料としては、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）またはステンレス等が挙げられ、高分子材料としては、例えば、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）またはポリエチルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）ならびにそれらの共重合体等が挙げられる。

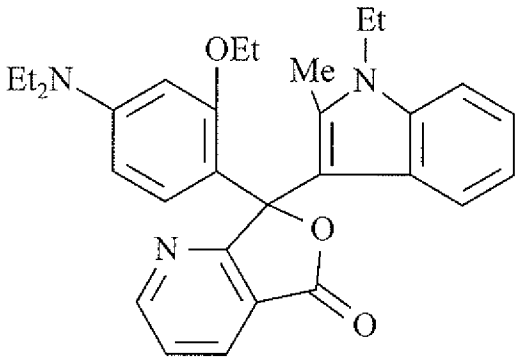
[0019] なお、支持基体１１の上面または下面には、反射層（図示せず）を設けることが好ましい。反射層を設けることにより、より鮮明な色表示が可能となる。

[0020] 記録層１２は、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能なものである。記録層１２は、安定した繰り返し記録が可能な、消色状態と発色状態とを制御し得る材料を用いて構成されている。具体的には、呈色性化合物、顕・減色剤および光熱変換材料を含む、例えば、高分子材料によって形成されている。記録層１２の厚みは、例えば１μｍ以上１０μｍ以下である。

[0021] 呈色性化合物は、例えば、ロイコ色素が挙げられる。ロイコ色素としては、例えば、既存の感熱紙用染料が挙げられる。具体的には、一例として、下記式（２－１）に示した、分子内に、例えば電子供与性を有する基を含む化合物が挙げられる。

[0022]

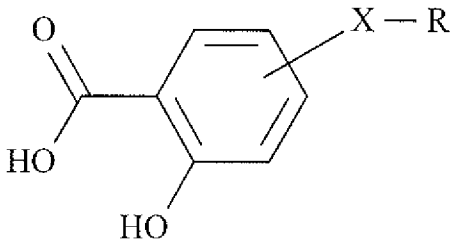
[化2]



…… (2-1)

[0023] 顕・減色剤は、例えば、無色の呈色性化合物を発色または、所定の色を呈している呈色性化合物を消色させるためのものである。顕・減色剤としては、例えば、下記一般式（１）に示したサリチル酸骨格を有し、分子内に電子受容性を有する基を含む化合物が挙げられる。

[0024] [化3]



…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

[0025] 光熱変換材料は、例えば、近赤外線領域の所定の波長域の光を吸収して発熱するものである。光熱変換材料としては、例えば波長７００ｎｍ以上２０００ｎｍ以下の範囲に吸収ピークを有し、可視領域にほとんど吸収を持たな

い近赤外線吸収色素を用いることが好ましい。具体的には、例えば、フタロシアニン骨格を有する化合物（フタロシアニン系染料）、スクアリリウム骨格を有する化合物（スクアリリウム系染料）および、例えば無機化合物等が挙げられる。無機化合物としては、ジチオ錯体等の金属錯体、ジイモニウム塩、アミニウム塩、無機化合物等が挙げられる。無機化合物としては、例えばグラファイト、カーボンブラック、金属粉末粒子、四三酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化銅、チタンブラック、ＩＴＯ等の金属酸化物、窒化ニオブ等の金属窒化物、炭化タンタル等の金属炭化物、金属硫化物、各種磁性粉末等が挙げられる。この他、優れた耐光性および耐熱性を有するシアニン骨格を有する化合物（シアニン系染料）を用いてもよい。なお、ここで、優れた耐光性とは、レーザ照射時に分解しないことである。優れた耐熱性とは、例えば、高分子材料と共に成膜し、例えば１５０℃で３０分間保管した際に、吸収スペクトルの最大吸収ピーク値に２０％以上の変化が生じないことである。このようなシアニン骨格を有する化合物としては、例えば、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するものが挙げられる。なお、本実施の形態の可逆性記録媒体に用いられるシアニン骨格を有する化合物は、上記カウンターイオンのいずれかおよびメチン鎖内に５員環および６員環等の環状構造の両方を備えていることが好ましいが、少なくとも一方を備えていれば、十分な耐光性および耐熱性が担保される。

[0026] 高分子材料は、呈色性化合物、顕・減色剤および光熱変換材料が均質に分散しやすいものが好ましい。高分子材料としては、例えば、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂が挙げられる。具体的には、例えば、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、エチルセルロース、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、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、

ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、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およびデンプン等が挙げられる。

[0027] 記録層１２は、上記呈色性化合物、顕・減色剤および光熱変換材料を、それぞれ少なくとも１種ずつ含んで構成されている。記録層１２に含まれる呈色性化合物および顕・減色剤は、例えば呈色性化合物：顕・減色剤＝１：２（重量比）であることが好ましい。光熱変換剤については、記録層１２の膜厚に応じて変化する。また、記録層１２は、上記材料の他に、例えば増感剤や紫外線吸収材等の各種添加剤を含んで構成されていてもよい。

[0028] 記録層１２上には、例えば保護層１３を形成することが好ましい。保護層１３は、記録層１２の表面を保護するためのものであり、例えば、紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成されている。保護層１３の厚みは、例えば０．１μｍ以上２０μｍ以下である。

[0029] （１－２．可逆性記録媒体の製造方法）

本実施の形態の可逆性記録媒体１は、例えば、塗布法を用いて製造することができる。なお、以下に説明する製造方法は一例であり、その他の方法を用いて製造してもよい。

[0030] まず、溶媒（例えば、メチルエチルケトン）に、高分子材料として、例えば塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体を溶解させる。この溶液に、顕・減色剤、呈色性化合物および光熱変換材料を添加し、分散させる。これにより、可逆性記録媒体用塗料が得られる。続いて、この可逆性記録媒体用塗料を、支持基体１１上に、例えば３μｍの厚みで塗布し、例えば７０℃で乾燥させ記録層１２を形成する。次に、記録層１２上に、例えばアクリル樹脂を、例えば１０μｍの厚みで塗布したのち乾燥させ保護層１３を形成する。以上により、図１に示した可逆性記録媒体１が完成する。

[0031] なお、記録層１２は、上記塗布以外の方法を用いて形成してもかまわない。例えば、予め別の基材に塗布して膜を、例えば接着膜を介して支持基体１１上に貼付して記録層１２を形成するようにしてもよい。あるいは、支持基体１１を塗料に浸漬して記録層１２を形成するようにしてもよい。

[0032] （１－３．可逆性記録媒体の記録および消去方法）

本実施の形態の可逆性記録媒体１では、例えば、以下のようにして記録および消去を行うことができる。

[0033] まず、記録層１２を、呈色性化合物が消色する程度の温度、例えば１２０℃の温度で加熱し、予め消色状態にしておく。次に、記録層１２の所望の位置に波長および出力を調製した近赤外線を、例えば、半導体レーザ等により照射する。これにより、記録層１２に含まれる光熱変換材料が発熱し、呈色性化合物と顕・減色剤との間で呈色反応（発色反応）が起こり、照射部分が発色する。

[0034] 一方、発色部分を消色させる場合には、近赤外線を消色温度に達する程度のエネルギーで照射する。これにより、記録層１２に含まれる光熱変換材料が発熱し、呈色性化合物と顕・減色剤との間で消色反応が起こり、照射部分の発色が消え、記録が消去される。また、記録層１２に形成された記録の全てを一括で消去する場合には、可逆性記録媒体１を消色する程度の温度、例えば１２０℃で加熱する。これにより、記録層１２に記録された情報が一括で消去される。その後、上述した操作を行うことにより、記録層１２への繰り返し記録が可能となる。

[0035] なお、上述した近赤外線の照射や加熱等の発色反応および消色反応を行わない限り、発色状態および消色状態は保持される。

[0036] （１－４．作用・効果）

前述したように、印刷物に替わる表示媒体の開発が進められており、その１つとして、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な可逆性記録媒体が注目されている。可逆性記録媒体は、一般に、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤と、マトリクスポリマーとから構成されている。更に、可逆性記録媒体は、光熱変換材料を加えることで、特定の波長の光を照射することで記録および消去が可能となる。

[0037] 可逆性記録媒体は、例えばＩＣカードやラベル等への印字の他に、電子機器等の筐体表面の装飾や建造物の内装や外装等への用途が想定される。この

ため、可逆性記録媒体には、耐久性、特に、耐候性が求められる。耐候性とは、「屋外で、日光、風雨、露霜、寒暖、乾燥等の自然の作用に抵抗して変化しにくい性質」のことである。

[0038] 上記状況のうち、風雨、露霜、乾燥等の湿度および濡れに関しては、可逆性記録媒体の表面に耐湿保護膜あるいは、それに準ずるものを形成することで対応することができる。また、日光に関しては、可逆性記録媒体の表面に、例えば紫外線吸収性の保護膜を形成することで対応することができる。しかしながら、寒暖（温度）に対しては、可逆性記録媒体自体の耐久性（長期間における発色の安定性）が求められる。

[0039] 可逆性記録媒体では、一般に、顕・減色剤としてフェノール系化合物が用いられており、新たなフェノール系化合物の開発することで、発色の安定性の向上が試みられている。また、前述した特許文献１に記載の可逆性記録媒体では、顕・減色剤としてサリチル酸系化合物を用いることで発色感度の向上が図られている。この可逆性記録媒体では、さらに、光熱変換材料を用いることで、複数積層された記録層のうちの特定の記録層の色相を選択的に変化させることが可能となっている。

[0040] しかしながら、上記可逆性記録媒体では、１回目の記録（発色）はできるものの、消去（消色）後の２回目以降の記録を行うことが難しく、繰り返し描画性能の向上が求められている。

[0041] これに対して、本実施の形態の可逆性記録媒体１では、電子供与性基を有する呈色性化合物と、上記一般式（１）で表わされるサリチル酸骨格を有すると共に、Ｒに炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基を有する顕・減色剤と、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物および無機化合物のうちのいずれかの光熱変換材料を用いて記録層１２を構成するようにした。これにより、記録層１２の耐熱性、例えば、記録時および消去時のレーザ照射における高温（例えば２００℃超）に対する耐性を向上させることが可能となる。

[0042] 以上、本実施の形態の可逆性記録媒体１では、記録層１２を構成する顕・

減色剤として、上記一般式（１）で表わされるサリチル酸骨格を有すると共に、Ｒに炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基を有する化合物を用いるようにした。また、光熱変換材料として、フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物および無機化合物のうちのいずれかを用いるようにした。これにより、発色感度を維持しつつ、記録層１２の耐熱性が向上する。具体的には、例えば、記録時（描画時）および消去時のレーザ照射における高温（例えば２００℃超）に対する耐性が向上し、繰り返し描画特性を向上させることが可能となる。また、例えば、高温（例えば６０℃）保管時における発色の安定性を向上させることが可能となる。

[0043] 次に、本開示の第２，第３の実施の形態および変形例１，２について説明する。以下では、上記第１の実施の形態と同様の構成要素については同一の符号を付し、適宜その説明を省略する。

[0044] ＜２．第２の実施の形態＞

図２は、本開示の第２の実施の形態に係る可逆性記録媒体（可逆性記録媒体２）の断面構成を表したものである。可逆性記録媒体２は、例えば、支持基体１１上に、記録状態および消去状態を可逆的に変化させることが可能な記録層２１が配置されたものである。この記録層２１は、例えば、３つの層（第１層２２、第２層２３および第３層２４）がこの順に積層されたものであり、各層２２，２３，２４の間には、断熱層２５，２６がそれぞれ設けられている。なお、図２は、可逆性記録媒体１の断面構成を模式的に表したものであり、実際の寸法、形状とは異なる場合がある。

[0045] （２－１．可逆性記録媒体の構成）

記録層２１は、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能なものであり、上記のように、例えば、第１層２２、第２層２３および第３層２４が支持基体１１側からこの順に積層された構成を有する。第１層２２、第２層２３および第３層２４は、互いに異なる色を呈する呈色性化合物と、各呈色性化合物に対応する顕・減色剤と、互いに異なる波長域の光を吸収して発熱する光熱変換材料とを含む、例えば、高分子材料によって形成されている。顕・減

色剤は、上記のように、例えば、無色の呈色性化合物を発色または、所定の色を呈している呈色性化合物を消色させるためのものである。顕・減色剤は、例えば、上記一般式（１）に示したサリチル酸骨格を有し、分子内に電子受容性を有する基を含む化合物から選択される。光熱変換材料は、上記のように、フタロシアニン骨格を有する化合物（フタロシアニン系染料）、スクアリリウム骨格を有する化合物（スクアリリウム系染料）および無機化合物等から選択される。この他、上記第１の実施の形態と同様に、優れた耐光性および耐熱性を有するシアニン骨格を有する化合物（シアニン系染料）を用いてもよい。

[0046] 具体的には、第１層２２は、例えば、シアン色を発色する呈色性化合物、これに対応する顕・減色剤および例えば、波長λ_1の赤外線を吸収して呈する光熱変換材料を含んで構成されている。第２層２３は、例えば、マゼンタ色を呈する呈色性化合物、これに対応する顕・減色剤および例えば、波長λ_2の赤外線を吸収して発熱する光熱変換材料を含んで構成されている。第３層２４は、例えば、イエロー色を呈する呈色性化合物、これに対応する顕・減色剤および例えば、波長λ_3の赤外線を吸収して発熱する光熱変換材料を含んで構成されている。これにより、多色表示が可能な表示媒体が得られる。

[0047] なお、光熱変換材料は、例えば波長７００ｎｍ以上２０００ｎｍ以下の範囲に、光吸収帯が狭く、且つ、互いに重なり合わない材料の組み合わせを選択することが好ましい。これにより、第１層２２、第２層２３および第３層２４のうち所望の層を選択的に発色または消色させることが可能となる。

[0048] 第１層２２、第２層２３および第３層２４の厚みは、例えば、それぞれ１μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、例えば２μｍ以上１５μｍ以下である。各層２２，２３，２４の厚みが１μｍ未満であると十分な発色濃度が得られない虞があるからである。また、各層２２，２３，２４の厚みが２０μｍよりも厚い場合には、各層２２，２３，２４の熱利用量が大きくなり、発色性や消色性が劣化する虞があるからである。

[0049] また、第１層２２、第２層２３および第３層２４は、上記記録層１２と同

様に、上記材料の他に、例えば増感剤や紫外線吸収材等の各種添加剤を含んで構成されていてもよい。

[0050] 更に、本実施の形態における記録層２１では、第１層２２と第２層２３との間および第２層２３と第３層２４との間に、それぞれ断熱層２５，２６が設けられている。断熱層２５，２６は、例えば一般的な透光性を有する高分子材料を用いて構成されている。具体的な材料としては、例えば、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、エチルセルロース、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、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、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、デンプン等が挙げられる。なお、断熱層２５，２６は、例えば紫外線吸収剤等の各種添加剤を含んで構成されていてもよい。

[0051] また、断熱層２５，２６は透光性を有する無機材料を用いて形成するようにしてもよい。例えば、多孔質のシリカ、アルミナ、チタニア、カーボン、またはこれらの複合体等を用いると、熱伝導率が低くなり断熱効果が高く好ましい。断熱層２５，２６は、例えばゾル－ゲル法によって形成することができる。

[0052] 断熱層２５，２６の厚みは、例えば３以上１００μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、例えば５μｍ以上５０μｍ以下である。断熱層２５，２６の厚みが薄すぎると充分な断熱効果が得られず、厚すぎると、可逆性記録媒体２全体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化したり、透光性が低下したりするからである。

[0053] （２－２．可逆性記録媒体の記録および消去方法）

本実施の形態の可逆性記録媒体２では、例えば、以下のようにして記録および消去を行うことができる。なお、ここでは記録層２１は、上述した、それぞれ、シアン色、マゼンタ色、イエロー色を呈する第１層２２、第２層２

３および第３層２４が積層されている場合を例に説明する。

[0054] まず、記録層２１（第１層２２、第２層２３および第３層２４）が消色する程度の温度、例えば１２０℃で加熱し、予め消色状態にしておく。次に、記録層２１の任意の部分に波長および出力を任意に選択した赤外線を、例えば、半導体レーザ等により照射する。ここで、第１層２２を発色させる場合には、波長λ_1の赤外線を第１層２２が発色温度に達する程度のエネルギーで照射する。これにより、第１層２２に含まれる光熱変換材料が発熱し、呈色性化合物と顕・減色剤との間で呈色反応（発色反応）が起こり、照射部分にシアン色が発色する。同様に、第２層２３を発色させる場合には、波長λ_2の赤外線を第２層２３が発色温度に達する程度のエネルギーで照射する。第３層２４を発色させる場合には、波長λ_3の赤外線を第３層２４が発色温度に達する程度のエネルギーで照射する。これにより、第２層２３および第３層２４に含まれる光熱変換材料がそれぞれ発熱し、呈色性化合物と顕・減色剤とで呈色反応が起こり、照射部分にマゼンタ色およびイエロー色がそれぞれ発色する。このように、対応する波長の赤外線を任意の部分に照射することにより、情報（例えば、フルカラーの画像）の記録が可能となる。

[0055] 一方、上記のようにして発色させた第１層２２、第２層２３および第３層２４をそれぞれ消色させる場合には、各層２２，２３，２４に対応する波長の赤外線を消色温度に達する程度のエネルギーで照射する。これにより、第１層２２、第２層２３および第３層２４に含まれる光熱変換材料が発熱し、呈色性化合物と顕・減色剤との間で消色反応が起こり、照射部分の発色が消え、記録が消去される。また、記録層２１に形成された記録の全てを一括で消去する場合には、記録層２１を第１層２２、第２層２３および第３層２４の全てが消色する程度の温度、例えば１２０℃で加熱することによって、記録層２１（第１層２２、第２層２３および第３層２４）に記録された情報が一括で消去される。その後、上述した操作を行うことにより、記録層２１への繰り返し記録が可能となる。

[0056] （２－３．作用・効果）

本実施の形態の可逆性記録媒体２では、例えば、それぞれ、イエロー色、マゼンタ色またはシアン色を呈する呈色性化合物と、対応する顕・減色剤と、互いに異なる吸収波長を有する光熱変換材料とを含む３種の層（第１層２２、第２層２３および第３層２４）を形成し、これを積層させるようにした。これにより、発色感度を維持しつつ、高い発色の安定性および繰り返し描画性を有すると共に、多色での記録が可能な可逆性記録媒体を提供することが可能となる。

[0057] ＜３．変形例＞

（３－１．変形例１）

上記第２の実施の形態では、記録層２１として、互いに異なる色を呈する層（第１層２２、第２層２３および第３層２４）を形成し、これらを積層した多層構造を有する例を示したが、例えば単層構造でも多色表示が可能な可逆性記録媒体を実現することができる。

[0058] 図３は、記録層３２を、例えば、互いに異なる色（例えば、シアン色（Ｃ）、マゼンタ色（Ｍ）およびイエロー色（Ｙ））を呈する呈色性化合物と、各呈色性化合物に対応する顕・減色剤と、互いに異なる波長域の光を吸収して発熱する光熱変換材料とをそれぞれ含む３種類のマイクロカプセル３２Ｃ，３２Ｍ，３２Ｙを混合して形成したものである。この記録層３２は、例えば、上記マイクロカプセル３２Ｃ，３２Ｍ，３２Ｙを、例えば上記記録層１２の構成材料として挙げた高分子材料に分散させ、支持基体１１上に塗布することで形成することができる。なお、上記材料を内包するマイクロカプセルは、例えば、上記断熱層２５，２６を構成する材料を用いることが好ましい。

[0059] （３－２．変形例２）

上記第１の実施の形態および第２に実施の形態では、記録層１２および記録層２１（第１層２２、第２層２３および第３層２４）を、それぞれ、単一（１種類）の呈色性化合物を用いて形成する例を示したが、これに限らない。上記第１，第２の実施の形態における可逆性記録媒体１，２では、記録層

１２，２１（第１層２２，第２層２３，第３層２４）を、それぞれ、互いに異なる色を呈する複数種類の呈色性化合物を混合して用いる形成するようにしてもよい。

[0060] 可逆性記録媒体において、Ｊａｐａｎ ｃｏｌｏｒのＣＭＹ（シアン、マゼンタ、イエロー）の色再現を単一の呈色性化合物（ロイコ色素）を用いて行うことは難しい。また、光熱変換材料には、僅かながら色味があるため、光熱変換材料の種類や含有量によって記録層１２，２１の色味が僅かに変化する。この僅かな変化に対して呈色性化合物をその都度開発することは、生産効率が著しく低下する。

[0061] これに対して、本変形例では、記録層を、複数種類の呈色性化合物を混合して形成することで、Ｊａｐａｎ ｃｏｌｏｒのＣＭＹを含む、様々な色を再現することが可能となる。例えば、シアン色は、青色を呈する呈色性化合物と、緑色を呈する呈色性化合物を所定の割合で混合することで再現することができる。マゼンタ色は、赤色を呈する呈色性化合物と、オレンジ色を呈する呈色性化合物とを所定の割合で混合することで再現することができる。

[0062] なお、一般に、複数種類の呈色性化合物を混合して記録層を形成すると、単一の呈色性化合物を用いた場合と比較して温度に対する消色の度合いが変化する。これは、呈色性化合物毎の酸性度（塩基性度）の違いによる。具体的には、一般に、可逆性記録媒体における記録層は、塩基性の呈色性化合物と、酸性の顕・減色剤とを用いて構成されており、これらが反応することによって呈色し、解離することによって消色する。即ち、呈色性化合物および顕・減色剤の塩基性度および酸性度が高いと呈色能が高くなり、消色しにくくなる。従って、複数種類の呈色性化合物を混合して記録層を形成した場合、その記録層の消色能は、呈色性化合物によって決定される。このため、消色時に同じ温度で消色できなかったり、中間の階調を再現しにくくなったりするという問題が生じる。

[0063] これに対して、本開示の可逆性記録媒体１等では、アルキル鎖長の長い（炭素数２５以上３４以下）顕・減色剤を用いるようにしたので、顕・減色剤

同士の分子間力が高くなり、記録層３１内における顕・減色剤同士が並びやすくなり、消色能が向上する。よって、本開示の可逆性記録媒体１，２では、記録層１２，２１を複数種類の呈色性化合物を用いて形成しても、単一の呈色性化合物と用いて形成した場合と同等の消色性能を得ることができる。なお、上記変形例１の可逆性記録媒体３においても、記録層３１を構成するマイクロカプセル３２Ｃ，３２Ｍ，３２Ｙを、それぞれ、複数種類の呈色性化合物を用いて形成するようにしてもよい。

[0064] ＜４．第３の実施の形態＞

図４は、本開示の第３の実施の形態に係る可逆性記録媒体（可逆性記録媒体４）の断面構成を表したものである。可逆性記録媒体４は、例えば、支持基体１１上に、記録状態および消去状態を可逆的に変化させることが可能な記録層４２が配置されたものである。この記録層４２は、呈色性化合物として下記一般式（３）で表される化合物を用いて形成されたものである。

[0065] （４－１．可逆性記録媒体の構成）

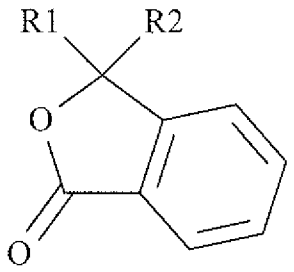
支持基体１１および保護層１３は、上記第１の実施の形態における可逆性記録媒体１と同様の構成を有する。

[0066] 記録層４２は、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能なものである。記録層４２は、安定した繰り返し記録が可能な、消色状態と発色状態とを制御し得る材料を用いて構成されている。具体的には、呈色性化合物、顕・減色剤および光熱変換材料を含む、例えば、高分子材料によって形成されている。記録層４２の厚みは、例えば１μｍ以上１０μｍ以下である。

[0067] 呈色性化合物は、例えば、下記一般式（３）で表されるフタリド骨格を有する電子供与性を有する基を含む化合物が挙げられる。

[0068]

[化4]



----- (3)

（Ｒ１およびＲ２は、各々独立して、フェニル基、アミノフェニル基、インドリル基、ベンゾインドリル基、ジュリロインドリル基、カイロリル基、キノリン基、ナフタレン基およびアルキル基またはそれらの誘導体である。あるいは、Ｒ１およびＲ２は、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）および硫黄（Ｓ）を介して互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香族環を形成していてもよい。）

[0069] 顕・減色剤、光熱変換材料および高分子材料は、上記第１の実施の形態における記録層１２と同様の材料を用いることができる。

[0070] 記録層４２は、上記呈色性化合物、顕・減色剤および光熱変換材料を、それぞれ少なくとも１種ずつ含んで構成されている。記録層４２に含まれる呈色性化合物および顕・減色剤は、上記記録層１２と同様に、例えば呈色性化合物：顕・減色剤＝１：２（重量比）であることが好ましい。光熱変換剤については、記録層４２の膜厚に応じて変化する。また、記録層４２は、上記材料の他に、例えば増感剤や紫外線吸収材等の各種添加剤を含んで構成されていてもよい。

[0071] 記録媒体の発色性を向上させるためには、顕・減色剤の酸性度を上げることが有効な手立てとされている。そのため、顕・減色剤としては、サリチル酸骨格を有する化合物を用いることが好ましい。更に、発色感度を維持しながら発色の安定性および繰り返し描画性を向上させるためには、上記一般式（１）に示したサリチル酸骨格を有し、分子内に電子供与性を有する基（例えば、アルキル鎖）を含む化合物を用いることが望ましい。

[0072] しかしながら、上記顕・減色剤を用いた場合、呈色性化合物の構造によっ

ては耐光安定性が低下する虞がある。例えば、一般的には耐光性が高い色素として挙げられるアザフタリド骨格を有する色素を呈色性化合物として用いると、耐光安定性が低下する場合がある。

[0073] これに対して、本実施の形態の可逆性記録媒体４では、電子供与性を有する呈色性化合物として、分子内にフタリド骨格を有する上記一般式（２）で表される化合物を用いるようにした。よって、上記第１の実施の形態における効果に加えて、耐光安定性を向上させることが可能となるという効果を奏する。

[0074] ＜５．適用例＞

次に、上記第１の実施の形態、第２の実施の形態および第３の実施の形態ならびに変形例１，２において説明した可逆性記録媒体（例えば、可逆性記録媒体１等）の適用例について説明する。ただし、以下で説明する電子機器の構成はあくまで一例であり、その構成は適宜変更可能である。上記可逆性記録媒体１～３は、各種の電子機器あるいは服飾品の一部、例えば、いわゆるウェアラブル端末として、例えば時計（腕時計）、鞄、衣服、帽子、眼鏡および靴等の服飾品の一部に適用可能であり、その電子機器等の種類は特に限定されない。また、電子機器や服飾品に限らず、例えば、外装部材として、建造物の壁等の内装や外装、机等の家具の外装等にも適用することができる。

[0075] （適用例１）

図５Ａおよび図５Ｂは、リライト機能付きIntegrated Circuit（ＩＣ）カードの外観を表したものである。このＩＣカードでは、カードの表面が印字面１１０となっており、例えば、シート状の可逆性記録媒体１等が貼付されて構成されている。ＩＣカードは、印字面１１０に可逆性記録媒体１等を配置することで、図５Ａおよび図５Ｂに示したように、適宜、印字面１１０に描画およびその書き換え並びに消去が可能となる。

[0076] （適用例２）

図６Ａはスマートフォンの前面の外観構成を、図６Ｂは、図６Ａに示した

スマートフォンの背面の外観構成を表したものである。このスマートフォンは、例えば、表示部２１０および非表示部２２０と、筐体２３０とを備えている。背面側の筐体２３０の例えば一面には、筐体２３０の外装部材として、例えば可逆性記録媒体１等が設けられており、これにより、図６Ｂに示したように、様々な色柄を表示することができる。なお、ここでは、スマートフォンを例に挙げたが、これに限らず、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ（ＰＣ）やタブレットＰＣ等にも適用することができる。

[0077]（適用例３）

図７Ａおよび図７Ｂは、鞄の外観を表したものである。この鞄は、例えば収納部３１０と持ち手３２０とを有しており、例えば、収納部３１０に、例えば可逆性記録媒体１が取り付けられている。収納部３１０には、例えば可逆性記録媒体１により、様々な文字や図柄が表示される。また、持ち手３２０部分に可逆性記録媒体１等が取り付けることで、様々な色柄を表示することができ、図７Ａの例から図７Ｂの例のように、収納部３１０の意匠を変更することができる。ファッション用途においても有用な電子デバイスを実現可能となる。

[0078]（適用例４）

図８は、例えばアミューズメントパークにおいて、例えばアトラクションの搭乗履歴やスケジュール情報等を記録可能なリストバンドの一構成例を表したものである。このリストバンドは、ベルト部４１１，４１２と、情報記録部４２０とを有している。ベルト部４１１，４１２は、例えば帯形状を有し、端部（図示せず）が互いに接続可能に構成されている。情報記録部４２０には、例えば可逆性記録媒体１等が貼付されており、上記アトラクションの搭乗履歴ＭＨ２やスケジュール情報ＩＳ（ＩＳ１～ＩＳ３）のほか、例えば情報コードＣＤが記録されている。アミューズメントパークでは、入場者が、アトラクション搭乗予約スポット等の各所に設置された描画装置にリストバンドをかざすことによって上記情報を記録することができる。

[0079]　搭乗履歴マークＭＨ１は、アミューズメントパークにおいて、リストバン

ドを装着した入場者が搭乗したアトラクションの数を示すものである。この例では、アトラクションに搭乗するほど、多くの星形マークが搭乗履歴マークＭＨ１として記録されるようになっている。なお、これに限定されるものではなく、例えば、入場者が搭乗したアトラクションの数によって、マークの色が変化するようにしてもよい。

[0080] スケジュール情報ＩＳは、この例では、入場者のスケジュールを示すものである。この例では、入場者が予約したイベントや、アミューズメントパークにおいて催されるイベントを含む全てのイベントの情報がスケジュール情報ＩＳ１～ＩＳ３として記録される。具体的には、この例では、入場者が搭乗予約を行ったアトラクション名（アトラクション２０１）と、その搭乗予定時刻が、スケジュール情報ＩＳ１として記録されている。また、パレード等のパーク内のイベントと、その開始予定時刻が、スケジュール情報ＩＳ２として記録されている。また、入場者５があらかじめ予約したレストランと、その食事予定時刻がスケジュール情報ＩＳ３として記録されている。

[0081] 情報コードＣＤには、例えば、リストバンドを識別するための識別情報ＩＤや、ウェブサイト情報ＩＷＳが記録されている。

[0082] ＜６．実施例＞

次に、本開示の実施例について詳細に説明する。なお、下記実験において作製した可逆性記録媒体は、以下を基準にして評価した。

[0083] 可逆性記録媒体は、上記のように、例えばＩＣカードやラベル等への印字の他に、電子機器等の筐体表面の装飾や建造物の内装や外装等への用途が想定される。このため、可逆性記録媒体には、最も厳しい条件下、例えば屋外に放置したと仮定した耐候試験に耐えうる耐候性が望まれる。

[0084] 耐候性の評価方法としては、国際規格ならびにＪＩＳ規格により促進暴露試験を行うことが定められている。促進暴露試験には、塗料、プラスチック、ゴム等の有機系材料の色、光沢、強度等の変化を評価する試験（促進耐候性試験）と、金属素地、メッキ等の無機系材料の耐食性を評価する試験（促進腐食試験）の２つがある。このうち、本開示の可逆性記録媒体の耐候性の

評価には、促進耐候性試験が該当する。

[0085] 促進耐候性試験は、太陽光の分光分布に近似させた人工光源を用いて、温度、湿度および濡れを試験条件に組み込んだ試験である。人工光源の種類としては、キセノンアークランプ、オープンフレームカーボンアークランプ、紫外線カーボンアークランプ、紫外線蛍光ランプ及びメタルハライドランプ等が用いられる。使用する人工光源は、サンプル（試験片）の材質や使用環境により決められていることが多い。試験槽内の温度は、校正用にサンプルと共に投じるブラックパネルの温度が６３±３℃であることを基準とすることが多く、これは光源によらない。

[0086] 試験時間はそれぞれの使用環境や使用方法によって大きく左右されるため、明確に定義することはできない。参考として、日本ウェザリング協会ＨＰにおいて開示されている各種製品規格の試験時間の一覧では、最も厳しい条件として、プラスチック板や安全標識板等に対して１０００時間の試験時間が規定されている。

[0087] 促進耐候性試験では、ブラックパネルの温度が６３±３℃であることから、試験中の可逆性記録媒体の温度がこの温度以上になる可能性は低いと考えられる。このため、本開示の可逆性記録媒体の発色安定性試験の基準値は、６３±３℃において１０００時間とする。発色性は色濃度によって判定することができ、最大発色した状態から８０％以下の濃度になると人間の眼で視認されてしまう。よって、感熱性記録層を発色させた状態で６３±３℃内に１０００時間保管したときに発色濃度が８０％以上保つことを条件とする。

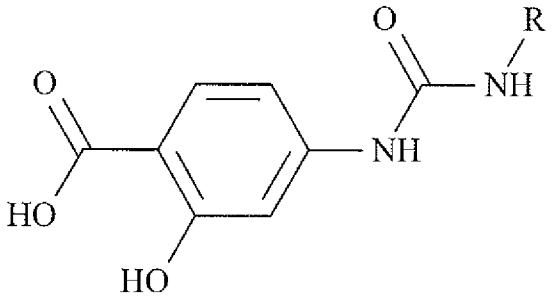
[0088] （実験１：保管安定性および繰り返し描画性の評価）

（実験例１－１）

まず、顕・減色剤を合成した。ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）１０ｇ、トリエチルアミン４．６ｇ、トルエン５０ｍｌをフラスコ内に入れ、４０℃まで加熱した。続いて、ＤＰＰＡ６．３ｇを追加して還流したのち、室温まで放冷した。次に、溶剤を除去してオクタコシルイソシアネート１６．２ｇを得た。続いて、別のフラスコに入れた４－アミノサリチル酸４．２ｇに、

テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶かしたオクタコシルイソシアネート１６．２ｇを追加して加熱還流を行った。これを室温まで冷却し、析出した固体をろ取し、洗浄した。これにより、下記式（１－１）で表わされる顕・減色剤Ｋ－０１を得た。

[0089] [化5]



…… (1-1)

[0090] 次に、可逆性記録媒体用塗料を調製し、記録層を成膜した。メチルエチルケトン（ＭＥＫ）に塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体を溶解し、さらに顕・減色剤Ｋ－０１を加え、ロッキングミルを用いて分散させた。ここに、上記式（２－１）で表わされるロイコ色素を追加し、最終的にロイコ色素：顕・減色剤：塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体（平均分子量１１５０００）＝１：２：４という比率になるように調製した。さらに、フタロシアニン骨格を有する光熱変換材料Ｙ－０１を追加し、可逆性記録媒体用塗料を調製した。続いて、５０μｍ厚のＰＥＴ上にワイヤーバーを用いて可逆性記録媒体用塗料を３μｍ厚に塗膜し、７０℃で３０分乾燥させ、記録層を得た（実験例１－１）。このとき、記録層に含まれる光熱変換材料Ｙ－０１の濃度は、波長９２０ｎｍにおける吸光度の値が１になるように調製した。

[0091] （実験例１－２）

実験例１－２では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{29}H_{59}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０２）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0092] （実験例１－３）

実験例１－３では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{26}H_{53}COOH$に

替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０３）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0093]（実験例１－４）

実験例１－４では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{25}H_{51}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０４）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0094]（実験例１－５）

実験例１－５では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{24}H_{49}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０５）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0095]（実験例１－６）

実験例１－６では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{23}H_{47}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０６）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0096]（実験例１－７）

実験例１－７では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{22}H_{45}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０７）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0097]（実験例１－８）

実験例１－８では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{21}H_{43}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０８）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0098]（実験例１－９）

実験例１－９では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{18}H_{37}COOH$に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－０９）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0099]（実験例１－１０）

実験例１－１０では、ノナコサン酸（$C_{28}H_{57}COOH$）を$C_{14}H_{29}COOH$

に替えて顕・減色剤を合成（顕・減色剤Ｋ－１０）し、これを用いた以外は上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0100]（実験例１－１１）

実験例１－１１では、フタロシアニン骨格を有する光熱変換材料を、スクアリリウム骨格を有する光熱変換材料（Ｙ－０２）に替えた以外は、上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0101]（実験例１－１２）

実験例１－１２では、フタロシアニン骨格を有する光熱変換材料を、金属酸化物からなる光熱変換材料（Ｙ－０３）に替えた以外は、上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0102]（実験例１－１３）

実験例１－１３では、フタロシアニン骨格を有する光熱変換材料を、カウンターイオンとしてヨウ素（Ｉ）を用いたシアニン骨格を有する光熱変換材料（Ｙ－０４）に替えた以外は、上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0103]（実験例１－１４）

実験例１－１４では、フタロシアニン骨格を有する光熱変換材料を、カウンターイオンとしてSbF_6を用い、メチン鎖内に環状構造を含むシアニン骨格を有する光熱変換材料（Ｙ－０５）に変えた以外は、上記実験例１－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0104] 上記実験例１－１～１－１４について、発色性、消色性、６３℃における保管安定性および繰り返し描画性について評価し、その結果を表１にまとめた。発色性については、感熱プリンタを使用し、作製した可逆性記録媒体（サンプル）を加熱することで記録層全体を発色させ、Ｘ－ｒｉｔｅ社製分光測色計を用いて記録層の色濃度を測定した。ここでは、色濃度１．０以上をＡ、１．０未満をＢとした。消色性については、上記発色性評価用に発色させたサンプルを、東陽精機製熱傾斜試験機にて、１２０℃で１秒加熱し、Ｘ－ｒｉｔｅ社製分光測色計を用いて色濃度を測定した。ここでは、色濃度０

．２以下をＡ、０．２よりも大きい場合をＢとした。

[0105] 保管安定性については、発色性評価用に発色させたサンプルを、６３℃の恒温槽に保管し、色濃度が８０％に減衰するまでの時間を測定した。なお、アルキル鎖の長いサンプルは非常に長い時間がかかるため、恒温槽の温度を７０℃または８０℃に上げた状態で測定を実施し、アレニウスプロットから、６３℃での保管時間を算出した。ここでは、記録層の色濃度が８０％まで減衰するのに要した時間が１０００時間以上であった場合をＡ、２５時間以上１０００時間未満であった場合をＢ、２５時間未満であった場合をＣとした。

[0106] 繰り返し描画性については、各実験例１－１～１－１４に用いた光熱変換材料に対応する近赤外波長のレーザを用いた発色工程および消色工程を５回繰り返し、発色濃度の変化を測定した。表１は、各実験例１－１～１－１４の構成およびその結果をまとめたものである。ここでは、５回目の発色濃度が８０％以上保持されている場合をＡとし、８０％未満の場合をＢとした。

[0107]

[表1]

実験例	顕・減色剤	R部のアルキル鎖長	光熱変換剤	発色性	消色性	保管安定性		繰り返し描画性
						発色濃度80%に減衰する時間(h)	判定	
1-1	K-01	28	Y-01	A	A	5×10^5	A	A
1-2	K-02	29	Y-01	A	A	4×10^6	A	A
1-3	K-03	26	Y-01	A	A	1×10^4	A	A
1-4	K-04	25	Y-01	A	A	1500	A	A
1-5	K-05	24	Y-01	A	A	220	B	A
1-6	K-06	23	Y-01	A	A	31	B	A
1-7	K-07	22	Y-01	A	A	4	C	A
1-8	K-08	21	Y-01	A	C	1	C	A
1-9	K-09	18	Y-01	A	C	0.7	C	A
1-10	K-10	14	Y-01	A	C	0.7	C	A
1-11	K-01	28	Y-02	A	A	5×10^5	A	A
1-12	K-01	28	Y-03	A	A	5×10^5	A	A
1-13	K-01	28	Y-04	A	A	5×10^5	A	B
1-14	K-01	28	Y-05	A	A	5×10^5	A	A

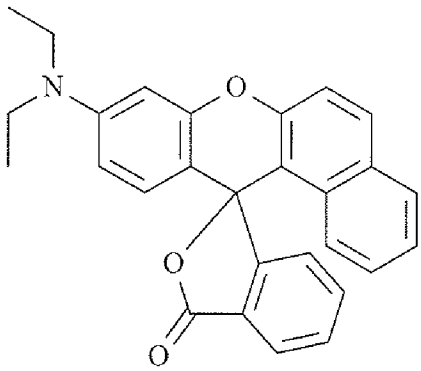
[0108] 保管安定性（発色安定性）は、実験例１－５～実験例１－１０の結果からアルキル鎖長が短い（炭素数１４～２４）と低下することがわかった。また、実験例１－５～実験例１－１０のうち、よりアルキル鎖長が短い実験例１－８～実験例１－１０では、消色性も低かった。このことから、発色安定性が低いものが消色性に優れるわけではないことがわかった。

[0109] 繰り返し描画性は、実験例１－１と実験例１－１１，実験例１－１２の結果から、フタロシアニン骨格またはスクアリリウム骨格を有する光熱変換材料および無機化合物からなる光熱変換材料を用いることで、優れた繰り返し描画性が得られることがわかった。また、シアニン骨格を有する光熱変換材料を用いた実験例１－１３では、この光熱変換材料が劣化し、繰り返し描画

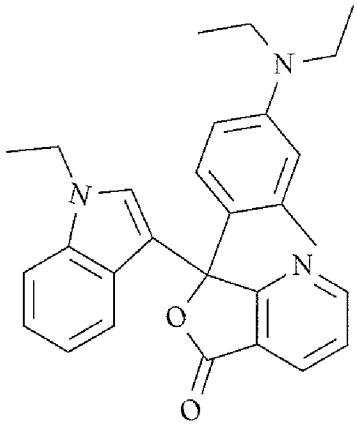
性を維持できなかった。但し、カウンターイオンとしてＳｂＦ$_6$を用い、メチン鎖内に環状構造を含むシアニン骨格を有する光熱変換材料（Ｙ－０５）を用いた実験例１－１４では、優れた繰り返し描画性が得られた。このことから、シアニン骨格を有する光熱変換材料でも、優れた耐光性および耐熱性を有するものであれば、優れた繰り返し描画性を実現できることがわかった。

[0110] なお、実験１では、式（２－１）に示した青色を呈する呈色性化合物（ロイコ色素）のみを用いて保管安定性および繰り返し描画性を評価した結果を示したが、例えば下記式（２－２）～式（２－５）に示したロイコ色素を用いた場合でも同様の結果が得られた。

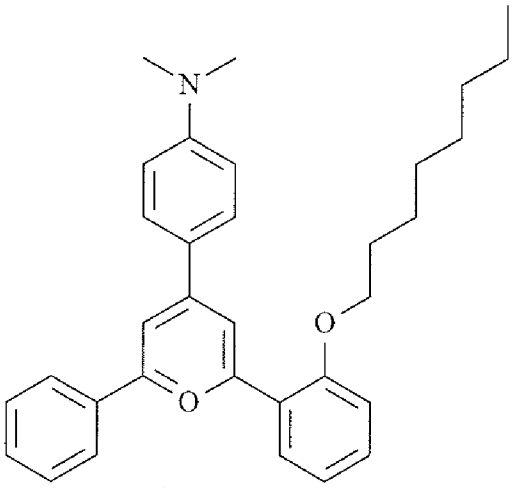
[0111] [化6]



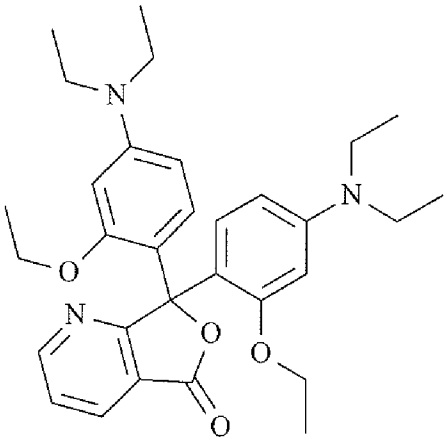
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

[0112] （実験２：顕・減色剤による発色性および消色性の評価）

（実験例２－１）

支持基体上に、呈色性化合物として上記式（２－１）に示したロイコ色素と、顕・減色剤として、顕・減色剤Ｋ－０１とを用いた以外は、上記実験例１と同じ材料および同じ成膜方法を用いて記録層を作製した。

[0113] （実験例２－２）

呈色性化合物として上記式（２－２）に示したロイコ色素を用いた以外は、実験例２－１と同様の方法を用いて記憶層を作製した。

[0114] （実験例２－３）

呈色性化合物として上記式（２－４）に示したロイコ色素を用いた以外は、実験例２－１と同様の方法を用いて記憶層を作製した。

[0115] （実験例２－４）

顕・減色剤Ｋ－０９を用いた以外は、実験例２－１と同様の方法を用いて記憶層を作製した。

[0116] （実験例２－５）

顕・減色剤Ｋ－０９を用いた以外は、実験例２－２と同様の方法を用いて記憶層を作製した。

[0117] （実験例２－６）

顕・減色剤Ｋ－０９を用いた以外は、実験例２－３と同様の方法を用いて記憶層を作製した。

[0118] 上記実験例２－１～実験例２－６について、東陽精機製熱傾斜試験機を用いて一定時間温度をかけて記録層を発色させたのち発色濃度と温度との関係を観察した。図９は、実験例２－１～実験例２－３における温度変化に対する発色濃度（Ｏ．Ｄ．値）の変化をプロットしたものである。図１０は、実験例２－４～実験例２－６における温度変化に対する発色濃度（Ｏ．Ｄ．値）の変化をプロットしたものである。表２は、各実験例２－１～２－６の初期発色濃度を１とした場合に、発色濃度が０．８になる温度（Ｔ１）、発色濃度が０．２になる温度（Ｔ２）を、それぞれまとめたものである。

[0119] [表2]

実験例	顕色剤	ロイコ色素	T1(℃)	T2(℃)
2-1	K-01	(2-1)	92	95
2-2		(2-2)	90	95
2-3		(2-4)	92	100
2-4	K-09	(2-1)	107	125
2-5		(2-2)	105	125
2-6		(2-4)	88	120

[0120] 顕・減色剤Ｋ－０９を用いた実験例２－４～実験例２－６では、Ｔ１の差は１９℃であった。これに対して、顕・減色剤Ｋ－０１を用いた実験例２－１～実験例２－３では、Ｔ１の差は２℃であった。Ｔ２に関しては、顕・減色剤Ｋ－０９を用いた実験例２－４～実験例２－６および顕・減色剤Ｋ－０１を用いた実験例２－１～実験例２－３共に、その差は５℃であった。

[0121] これは、図９および図１０に示した各実験例における温度変化に対する発色濃度（Ｏ．Ｄ．値）の変化を表す消色カーブからわかるように、顕・減色剤Ｋ－０１を用いた実験例２－１～実験例２－３と比較して、顕・減色剤Ｋ－０９を用いた実験例２－４～実験例２－６では、消色カーブの傾きのばらつきが大きいことを示している。消色カーブの傾きにばらつきがある場合、階調表現のための温度制御が難しくなる。また、記録層の色調は、消色開始から消色するまでの温度範囲が狭いほど制御しやすい。以上のことから、可逆性記録媒体に用いる顕・減色剤としては、消去時における温度勾配が急峻な、Ｒ部のアルキル鎖長が長い顕・減色剤（例えば、炭素数２８の顕・減色剤Ｋ－０１）を用いることが好ましいことがわかった。

[0122] また、顕・減色剤Ｋ－０１を用いた実験例２－１～実験例２－３では、Ｔ１の差は２℃と小さかったことから、顕・減色剤Ｋ－０１のように、Ｒ部のアルキル鎖長が長い顕・減色剤を用いることで、ロイコ色素によって消去性は影響を受けにくいことがわかった。即ち、Ｒ部のアルキル鎖長が長い顕・

減色剤は、記録層を構成するロイコ色素の種類を変更したり、あるいは、複数種類のロイコ色素を任意の割合で混合して用いた場合に、非常に有効であることがわかった。

[0123] 図１１は、顕・減色剤としてＫ－０１を、呈色性化合物として式（２－１）および式（２－４）に示した２種類のロイコ色素を用い、２種類のロイコ色素を任意の割合で混合した記録層の消去カーブを示したものである。２種類のロイコ色素の混合比（式（２－１）／式（２－４））は、重量比にてそれぞれ、９／１、８／２、７／３、６／４である。図１１から、本開示の顕・減色剤の一例であるＫ－０１を用いることで、ロイコ色素の混合比によらず、消去カーブがほぼ一定であることがわかった。即ち、記録層を、複数種類の呈色性化合物と、本開示の顕・減色剤とを用いた構成とすることで、発色感度を維持しつつ、高い発色の安定性および高い繰り返し描画性を有すると共に、高い色再現性を備えた可逆性記録媒体を提供することができる。

[0124] （実験３：耐光安定性の評価）

（実験例３－１）

まず、顕・減色剤を合成した。オクタコサン酸（$C_{27}H_{55}COOH$）１０ｇ、トリエチルアミン４．６ｇ、トルエン５０ｍｌをフラスコ内に入れ、４０℃まで加熱した。続いて、ＤＰＰＡ６．３ｇを追加して還流したのち、室温まで放冷した。次に、溶剤を除去してオクタコシルイソシアネート１６．２ｇを得た。続いて、別のフラスコに入れた４－アミノサリチル酸４．２ｇに、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶かしたオクタコシルイソシアネート１６．２ｇを追加して加熱還流を行った。これを室温まで冷却し、析出した固体をろ取し、洗浄した。これにより、上記式（１－１）のＲが$C_{27}H_{55}$の顕・減色剤Ｋ－０１を得た。

[0125] 次に、可逆性記録媒体用塗料を調製し、記録層を成膜した。メチルエチルケトン（ＭＥＫ）に塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体を溶解し、さらに顕・減色剤Ｋ－１１を加え、ロッキングミルを用いて分散させた。ここに、下記式（３－１）で表わされるロイコ色素を追加し、最終的にロイコ色素：顕・

減色剤：塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体（平均分子量１１５０００）＝１：２：４という比率になるように調製した。さらに、フタロシアニン骨格を有する光熱変換材料Ｙ－０１を追加し、可逆性記録媒体用塗料を調製した。続いて、５０μｍ厚のＰＥＴ上にワイヤーバーを用いて可逆性記録媒体用塗料を３μｍ厚に塗膜し、７０℃で３０分乾燥させ、記録層を得た（実験例１－１）。このとき、記録層に含まれる光熱変換材料Ｙ－０１の濃度は、波長９２０ｎｍにおける吸光度の値が１になるように調製した。

[0126] （実験例３－２）

実験例３－２では、式（３－１）で表わされるロイコ色素を下記式（４－１）で表わされるロイコ色素に替えた以外は上記実験例３－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0127] （実験例３－３）

実験例３－３では、式（３－１）で表されるロイコ色素を下記式（３－２）で表わされるロイコ色素に替えた以外は上記実験例３－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0128] （実験例３－４）

実験例３－４では、式（３－１）で表されるロイコ色素を下記式（４－２）で表わされるロイコ色素に替えた以外は上記実験例３－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0129] （実験例３－５）

実験例３－５では、式（３－１）で表されるロイコ色素を下記式（３－３）で表わされるロイコ色素に替えた以外は上記実験例３－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0130] （実験例３－６）

実験例３－６では、式（３－１）で表されるロイコ色素を上記式（２－５）で表わされるロイコ色素に替えた以外は上記実験例３－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0131] （実験例３－７）

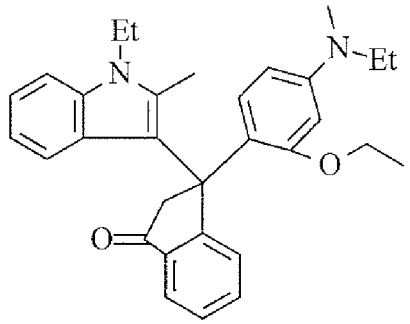
実験例３－７では、４－アミノサリチル酸の替わりに４－アミノメトキシフェノールを用い、実験例３－１と同様の反応を行った後、メトキシ基を脱離し、下記式（１－２）で表される顕・減色剤を合成した。この後、上記実験例３－１と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0132]（実験例３－８）

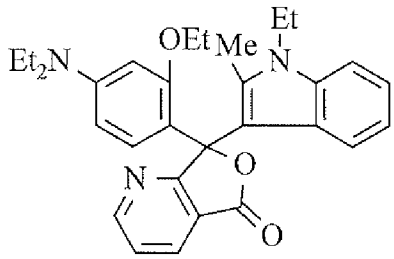
実験例３－８では、式（３－１）で表されるロイコ色素を下記式（３－２）で表わされるロイコ色素に替えた以外は上記実験例３－７と同様の方法を用いて記録層を作製した。

[0133]

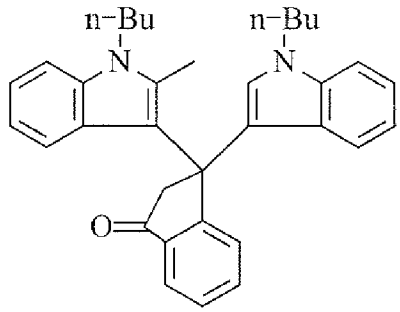
[化7]



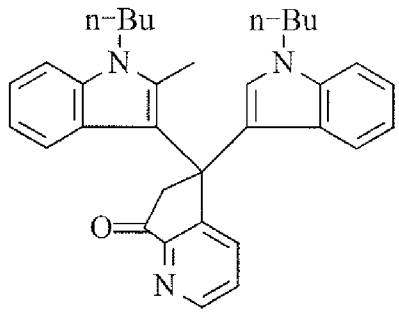
(3-1)



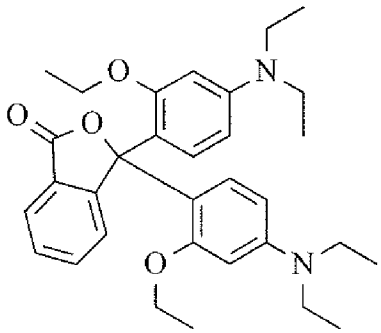
(4-1)



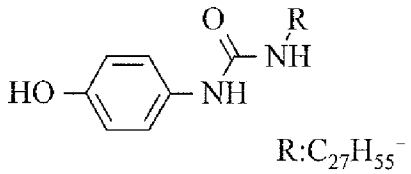
(3-2)



(4-2)



(3-3)



(1-2)

[0134] 上記実験例３－１～３－８について、発色性、消色性、６３℃における保管安定性、繰り返し描画性および耐光安定性について評価し、その結果を表３にまとめた。発色性、消色性および繰り返し描画性については、上記実験１と同様の評価方法および評価基準を用いた。保管安定性については、実験１と同様の評価方法を用い、記録層の色濃度が８０％まで減衰するのに要した時間が１０００時間以上であった場合をＡ、１０００時間未満であった場

合をＢとした。

[0135] 耐光安定性については、発色性評価用に発色させたサンプルの上にＵＶバリア膜を設け、Ｑ－Ｌａｂ社製耐光性試験機にて、６０Ｗ照度のキセノンランプを照射し、色濃度が８０％に減衰する時間を測定した。この時間が２００時間を超えた場合をＡ、２００時間未満であった場合をＢとした。

[0136] [表3]

実験例	顕・減色剤	ﾛｲｺ色素	発色性	消色性	保管安定性	繰り返し描画性	耐光安定性
3-1	K-11	式(3-1)	A	A	A	A	A
3-2	K-11	式(4-1)	A	A	A	A	B
3-3	K-11	式(3-2)	A	A	A	A	A
3-4	K-11	式(4-2)	A	A	A	A	B
3-5	K-11	式(3-3)	A	A	A	A	A
3-6	K-11	式(2-5)	A	A	A	A	B
3-7	K-12	式(3-1)	B	A	—	—	—
3-8	K-12	式(4-1)	B	A	—	—	—

[0137] 実験例３－１および実験例３－２と実験例３－７および実験例３－８とを比較すると、実験例３－７および実験例３－８では、発色性が著しく低下していた。これは、顕・減色剤の酸性度の違いによるものであり、フェノール骨格よりもサリチル酸骨格を有する顕・減色剤の方が酸性度が高い。このことから、顕・減色剤は、より酸性度の高いサリチル酸骨格を有する化合物を用いることが好ましいことがわかった。

[0138] 実験例３－１～実験例３－６を比較すると、式（３－１）、式（３－２）および式（３－３）に示したフタリド骨格を有するロイコ色素を用いた実験例３－１、実験例３－３および実験例３－５では、式（４－１）、式（４－２）および式（２－５）に示したアザフタリド骨格を有するロイコ色素を用いた実験例３－２、実験例３－４および実験例３－６よりも優れた耐光性が確認された。このことから、サリチル酸系の顕・減色剤を用いる場合には、

アザフタリド骨格を有するロイコ色素よりもフタリド骨格を有するロイコ色素を用いることで、高い耐光安定性が得られ、ロイコ色素の他の構造部は耐光安定性に大きな影響を与えないことがわかった。その理由としては、ロイコ色素の分子内における活性点の有無にあると考えられる。アザフタリド骨格を有するロイコ色素は、骨格内に窒素（Ｎ）原子を有している。Ｎ原子部分には空の電子軌道が存在し、その部分が顕・減色剤との反応点（活性点）になる可能性がある。これに対して、フタリド骨格を有するロイコ色素は、骨格内にＮ原子がないため、発色／消色点であるラクトン環以外が顕・減色剤との反応点となる可能性は低い。この他、顕・減色剤の酸性度の高さから、顕・減色剤以外の材料が光を吸収することで高分子材料や他の要素に攻撃し、活性状態のラジカルを作り出してしまう可能性がある。これは、ロイコ色素に対して、直接的あるいは間接的なダメージを与えることとなる。このため、酸性度の高い顕・減色剤を用いる場合には、活性点が少ないロイコ色素、即ち、上記式（３）に示した呈色性化合物を用いることが好ましいと言える。

[0139] 以上、第１、第２の実施の形態および変形例１，２ならびに実施例を挙げて本開示を説明したが、本開示は上記実施形態等で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記第１の実施の形態および第２の実施の形態において説明した全ての構成要素を備える必要はなく、さらに他の構成要素を含んでいてもよい。また、上述した構成要素の材料や厚みは一例であり、記載したものに限定されるものではない。

[0140] なお、本明細書中に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、また、他の効果があってもよい。

[0141] なお、本開示は以下のような構成も取ることができる。

［１］

支持基体と、

前記支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、

前記記録層は、

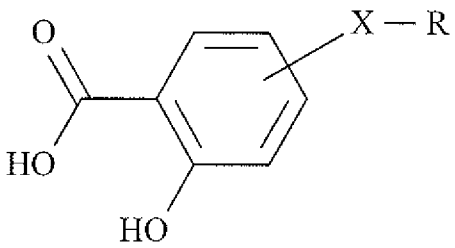
フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、カウンターイオンとしてＳｂＦ$_6$，ＰＦ$_6$，ＢＦ$_4$，ＣＩＯ$_4$，ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$および（ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$）$_2$Ｎのいずれかを含む、または、メチン鎖内に５員環または６員環の環状構造を含むシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む

可逆性記録媒体。

[化1]



…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

［２］

前記記録層は、前記呈色性化合物を２種以上含む、前記［１］に記載の可逆性記録媒体。

［３］

前記記録層は複数の層からなる、前記［１］または［２］に記載の可逆性記録媒体。

［４］

前記記録層は、複数の層として第１層および第２層を有し、

前記第１層および前記第２層は、それぞれ、互いに吸収波長領域の異なる光熱変換材料を含む、前記［１］乃至［３］のうちのいずれかに記載の可逆性記録媒体。

［５］

前記光熱変換材料の吸収ピーク波長は、７００ｎｍ以上２０００ｎｍ以下である、前記［１］乃至［４］のうちのいずれかに記載の可逆性記録媒体。

［６］

前記記録層は、さらに熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を含む、前記［１］乃至［５］のうちのいずれかに記載の可逆性記録媒体。

［７］

前記シアニン骨格を有する化合物は、カウンターイオンとしてSbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のいずれかを含み、且つ、メチン鎖内に５員環または６員環の環状構造を含む、前記［１］乃至［６］のうちのいずれかに記載の可逆性記録媒体。

［８］

所定の波長領域の近赤外線を照射することによって前記記録層への記録および前記記録の消去を行う、前記［１］乃至［７］のうちのいずれかに記載の可逆性記録媒体。

［９］

半導体レーザを照射することによって前記記録層への記録および前記記録の消去を行う、前記［１］乃至［８］のうちのいずれかに記載の可逆性記録媒体。

［１０］

支持基体と、

前記支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、

前記記録層は、

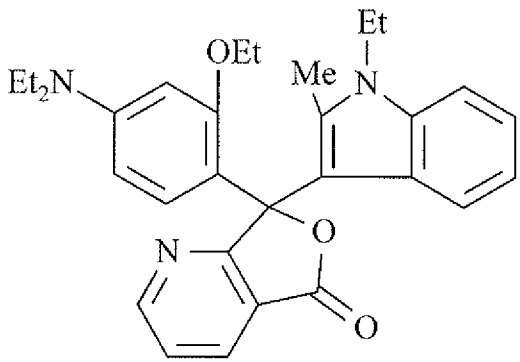
フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および（CF_3SO_3）$_2$Nのうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

電子供与性を有すると共に、下記一般式（２）で表される呈色性化合物と、

電子受容性を有する顕・減色剤とを含む

可逆性記録媒体。

[化2]



…… (2-1)

（Ｒ１およびＲ２は、各々独立して、フェニル基、アミノフェニル基、インドリル基、ベンゾインドリル基、ジュリロインドリル基、カイロリル基、キノリン基、ナフタレン基およびアルキル基またはそれらの誘導体である。あるいは、Ｒ１およびＲ２は、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）および硫黄（Ｓ）を介して互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香族環を形成していてもよい。）

［１１］

溶媒中に、

フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、カウンターイオンとしてSbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および

（CF_3SO_3）$_2$Nのいずれかを含む、または、メチン鎖内に５員環または６員環の環状構造を含むシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

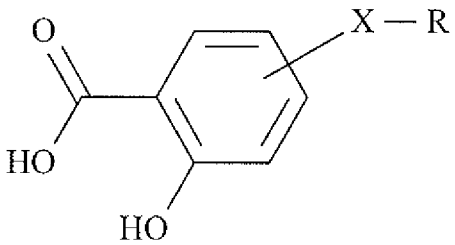
電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む

可逆性記録媒体用塗料。

[化3]



…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

［１２］

少なくとも、可逆性記録媒体が設けられた一の面を有し、

前記可逆性記録媒体は、

支持基体と、

前記支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、

前記記録層は、

フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物

、カウンターイオンとしてＳｂＦ$_6$，ＰＦ$_6$，ＢＦ$_4$，ＣＩＯ$_4$，ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$および（ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$）$_2$Ｎのいずれかを含む、または、メチン鎖内に５員環または６員環の環状構造を含むシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

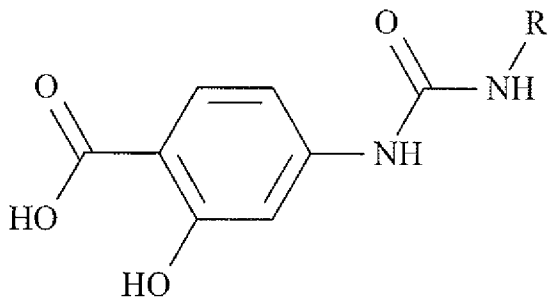
電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む

外装部材。

[化4]



…… (1-1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

[0142] 本出願は、日本国特許庁において２０１６年１１月１７日に出願された日本特許出願番号２０１６－２２３９３３号を基礎として優先権を主張するものであり、この出願の全ての内容を参照によって本出願に援用する。

[0143] 当業者であれば、設計上の要件や他の要因に応じて、種々の修正、コンビネーション、サブコンビネーション、および変更を想到し得るが、それらは添付の請求の範囲やその均等物の範囲に含まれるものであることが理解され

る。

請求の範囲

[請求項1] 支持基体と、

前記支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、

前記記録層は、

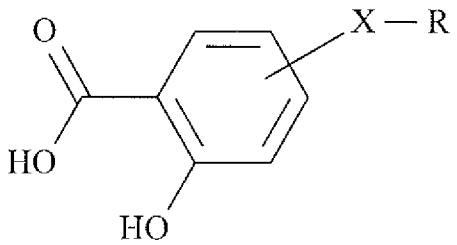
フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む

可逆性記録媒体。

[化1]



…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直

鎖状の炭化水素基である。）

[請求項2] 前記記録層は、前記呈色性化合物を２種以上含む、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項3] 前記記録層は複数の層からなる、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項4] 前記記録層は、複数の層として第１層および第２層を有し、

前記第１層および前記第２層は、それぞれ、互いに吸収波長領域の異なる光熱変換材料を含む、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項5] 前記光熱変換材料の吸収ピーク波長は、７００ｎｍ以上２０００ｎｍ以下である、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項6] 前記記録層は、さらに熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を含む、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項7] 前記シアニン骨格を有する化合物は、分子内に、カウンターイオンとしてSbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のいずれかを含み、且つ、メチン鎖内に５員環または６員環の環状構造を含む、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項8] 所定の波長領域の近赤外線を照射することによって前記記録層への記録および前記記録の消去を行う、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項9] 半導体レーザを照射することによって前記記録層への記録および前記記録の消去を行う、請求項１に記載の可逆性記録媒体。

[請求項10] 支持基体と、

前記支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、

前記記録層は、

フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環

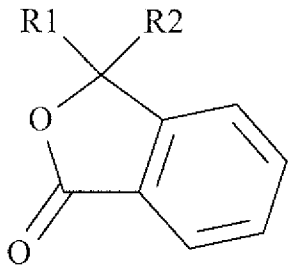
または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

電子供与性を有すると共に、下記一般式（２）で表される呈色性化合物と、

電子受容性を有する顕・減色剤とを含む

可逆性記録媒体。

[化2]



…… (2)

（Ｒ１およびＲ２は、各々独立して、フェニル基、アミノフェニル基、インドリル基、ベンゾインドリル基、ジュリロインドリル基、カイロリル基、キノリン基、ナフタレン基およびアルキル基またはそれらの誘導体である。あるいは、Ｒ１およびＲ２は、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）および硫黄（Ｓ）を介して互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香族環を形成していてもよい。）

[請求項11] 溶媒中に、

フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

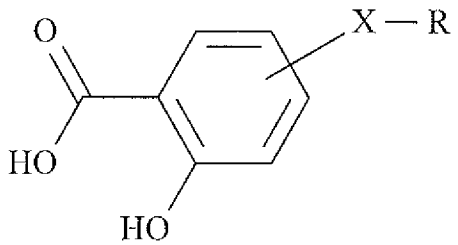
電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む

可逆性記録媒体用塗料。

[化3]



…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

[請求項12] 少なくとも、可逆性記録媒体が設けられた一の面を有し、

前記可逆性記録媒体は、

支持基体と、

前記支持基体上に設けられると共に、記録状態および消去状態が可逆的に変化する記録層とを備え、

前記記録層は、

フタロシアニン骨格を有する化合物、スクアリリウム骨格を有する化合物、分子内に、SbF_6，PF_6，BF_4，ClO_4，CF_3SO_3および$(CF_3SO_3)_2N$のうちのいずれかのカウンターイオンと、５員環または６員環を含むメチン鎖との少なくとも一方を有するシアニン骨格を有する化合物および無機化合物のうちの少なくとも１種からなる光熱変換材料と、

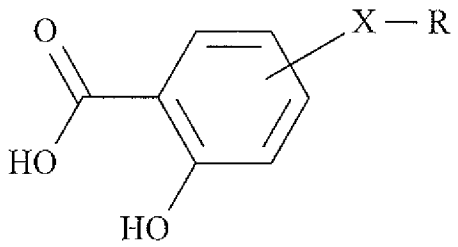
電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子供与性を有する呈色性化合物と、

電子受容性を有する共に、下記一般式（１）で表わされる化合物のうちの少なくとも１種からなる顕・減色剤とを含む

外装部材。

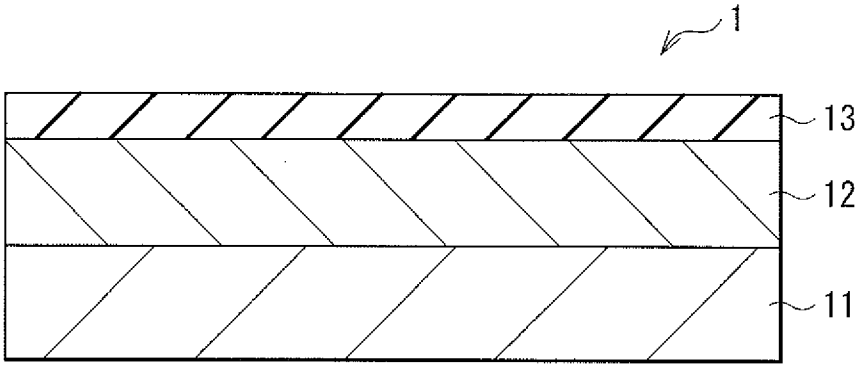
[化4]



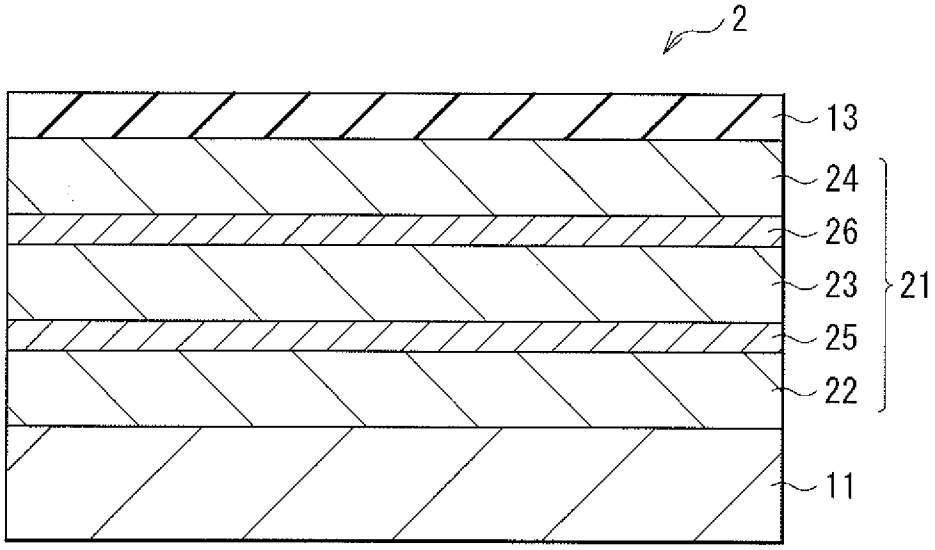
…… (1)

（Ｘは、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨＣＯ－、－ＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＮＨＣＯＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯＮＨＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨＮＨＣＯＮＨ－のうちのいずれかである。Ｒは、炭素数２５以上３４以下の直鎖状の炭化水素基である。）

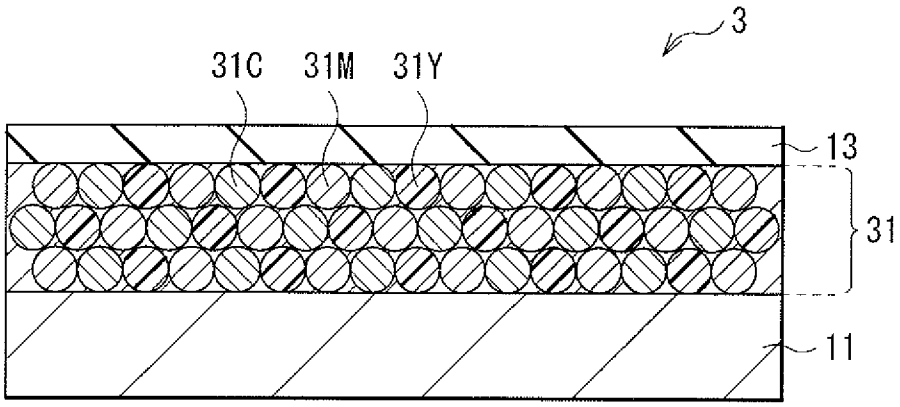
[図1]



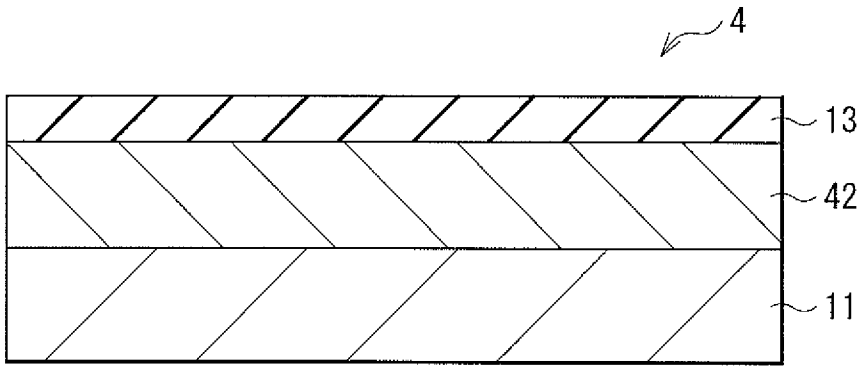
[図2]



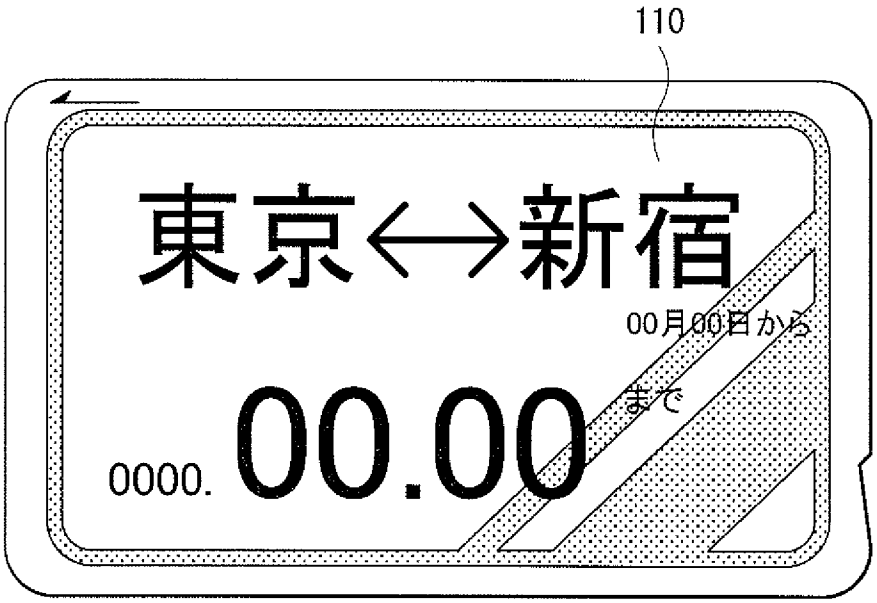
[図3]



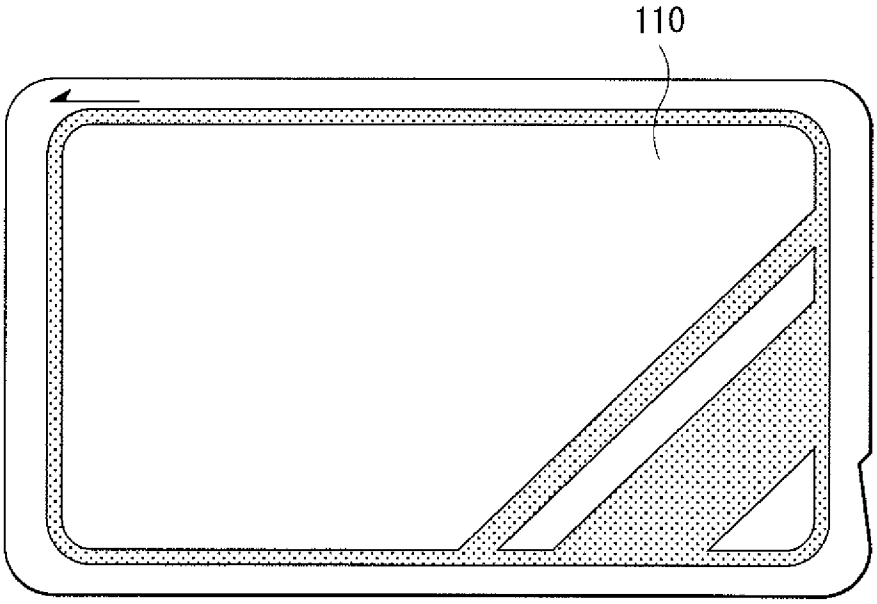
[図4]



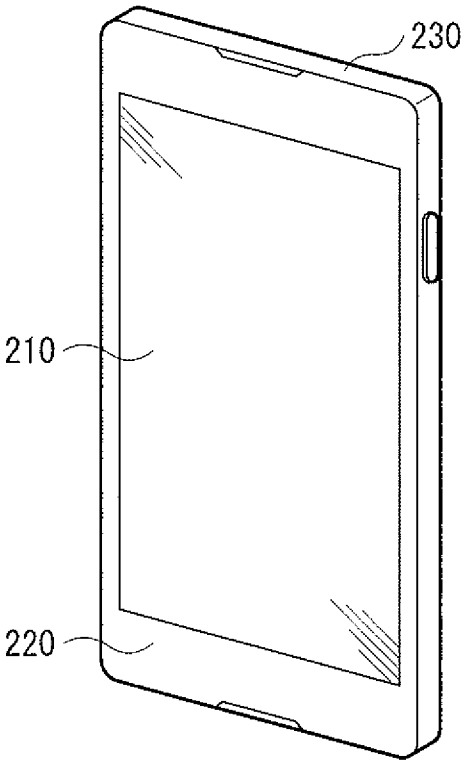
[図5A]



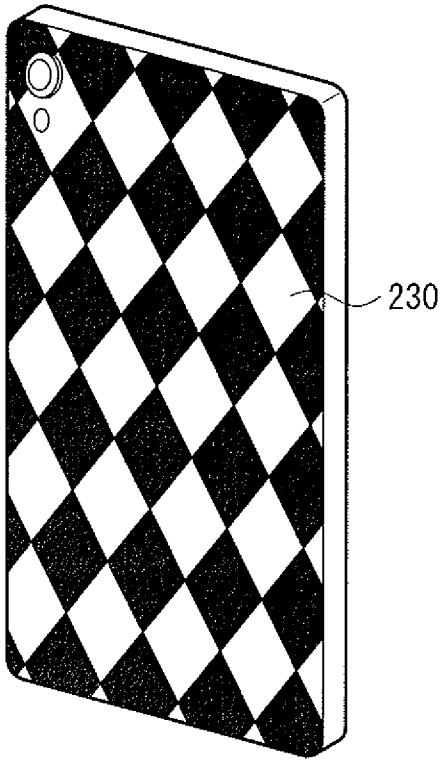
[図5B]



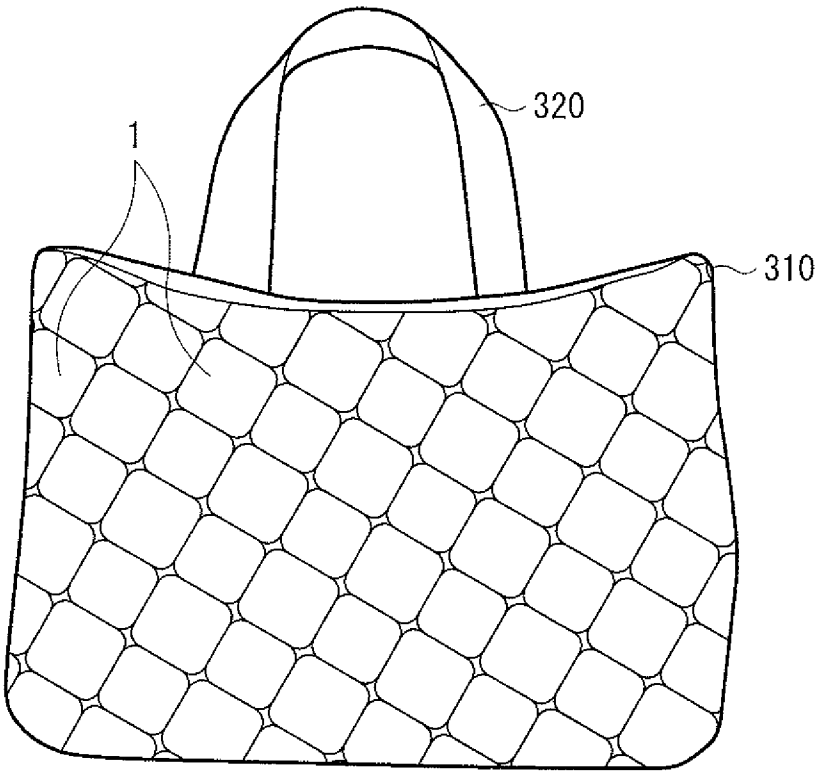
[図6A]



[図6B]



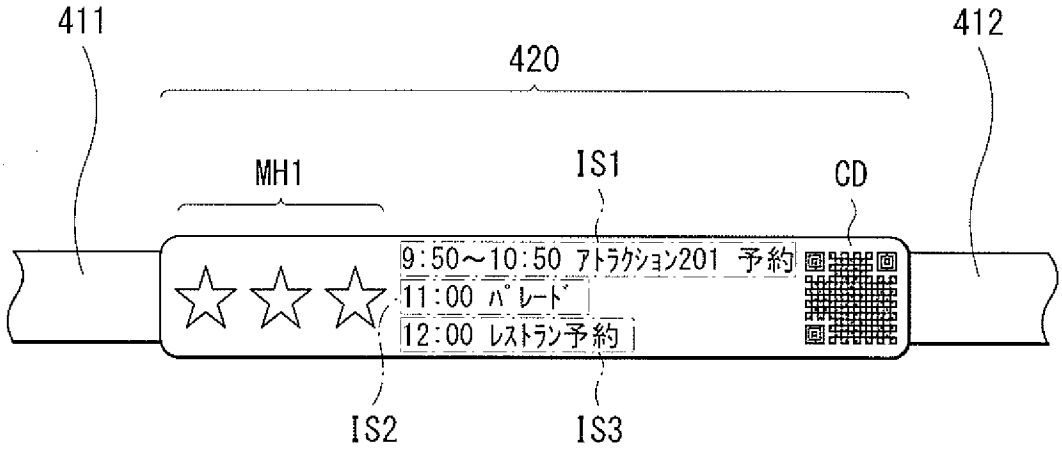
[図7A]



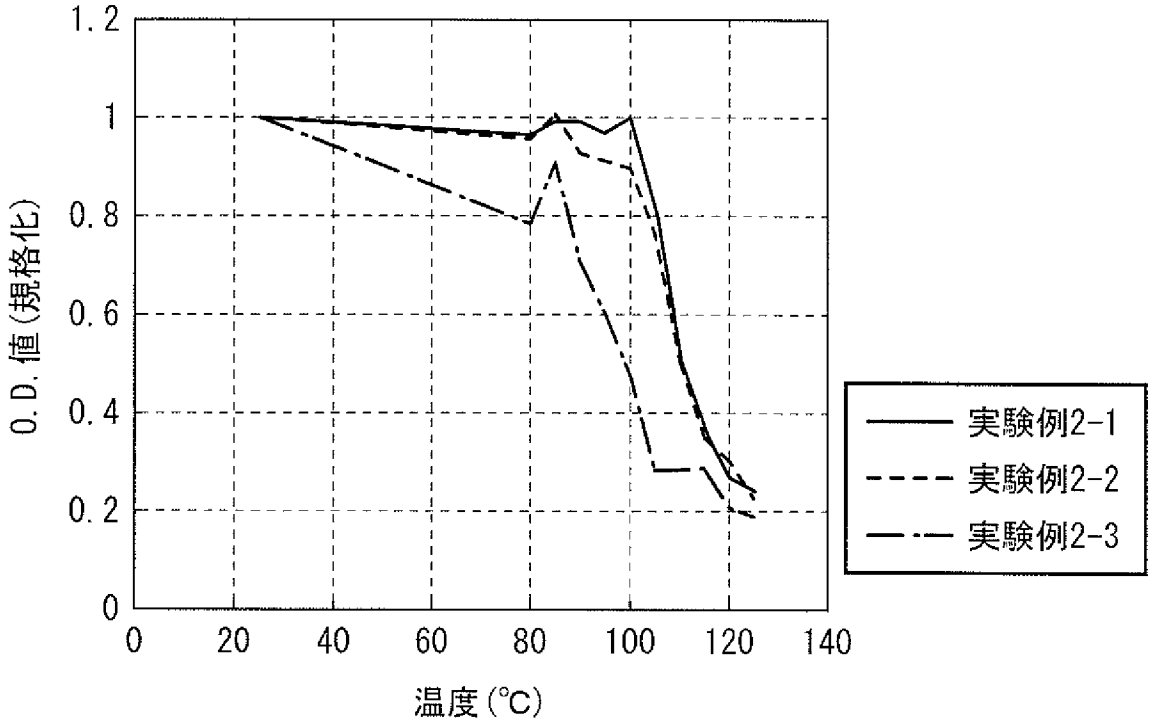
[図7B]

1

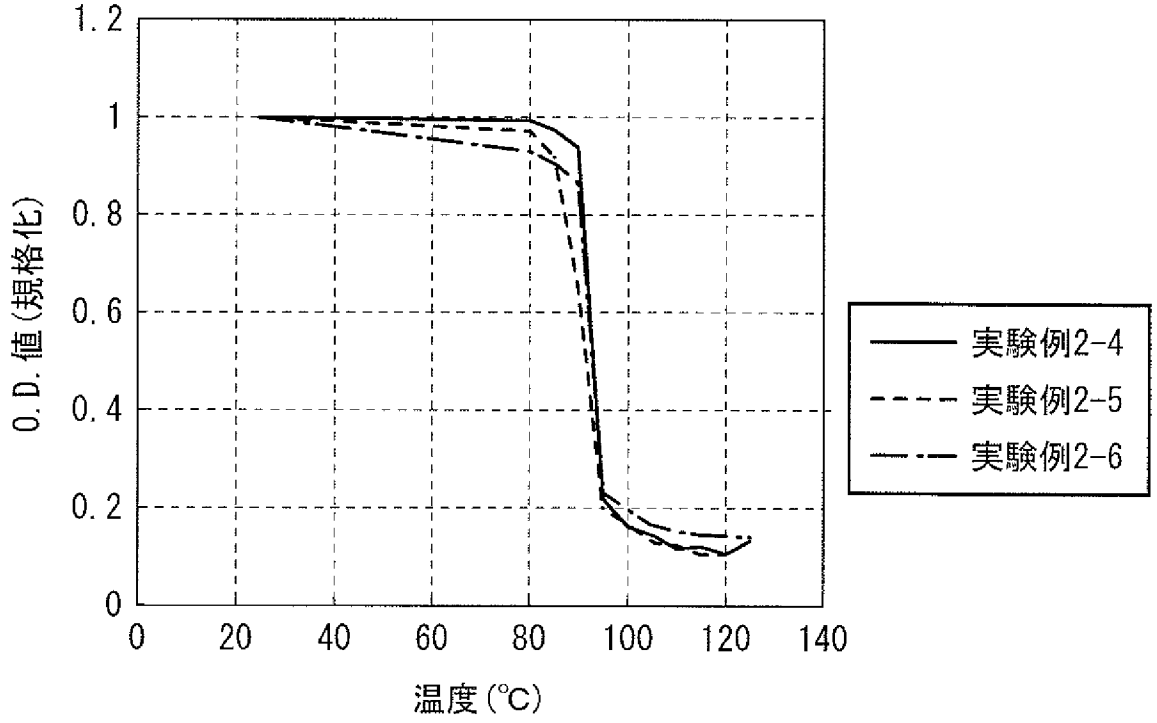
[図8]


411
420
412
MH1
IS1
CD
9:50～10:50 アトラクション201 予約
11:00 パレード
12:00 レストラン予約
IS2
IS3

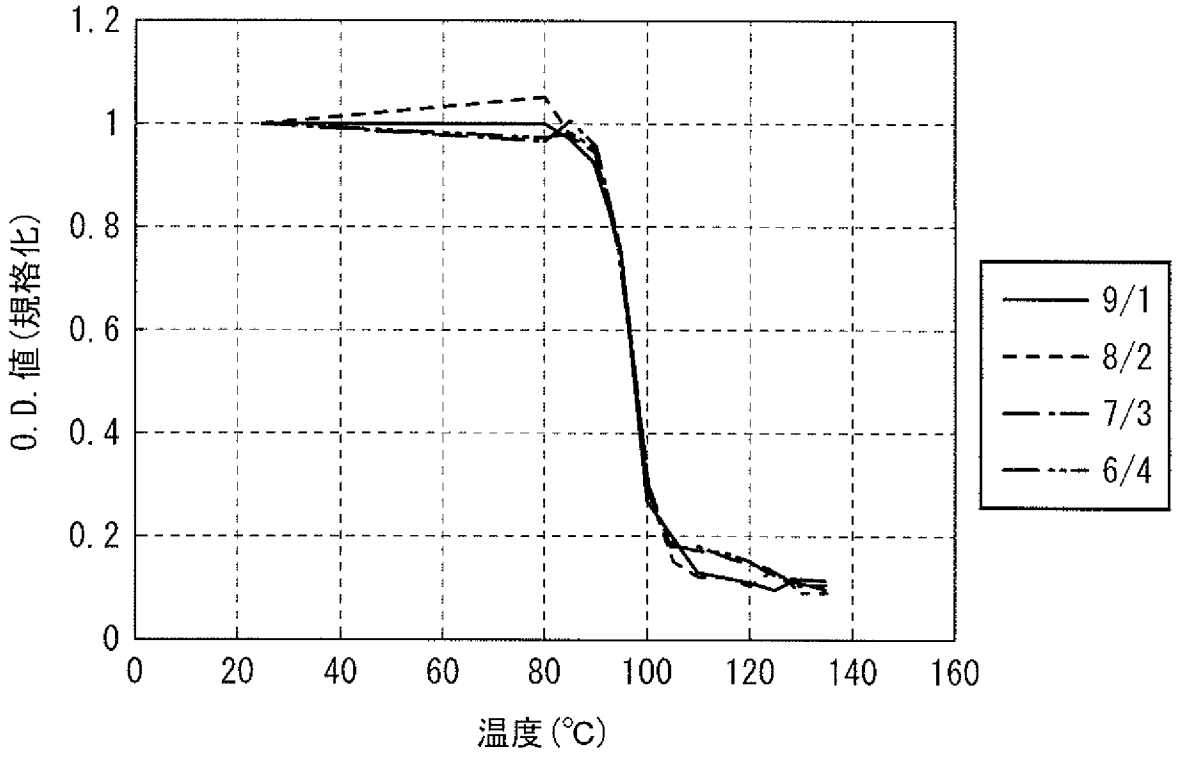
[図9]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.D.値(規格化)
0
20
40
60
80
100
120
140
温度(℃)
実験例2-1
実験例2-2
実験例2-3

[図10]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.D.値(規格化)
0
20
40
60
80
100
120
140
温度(℃)
実験例2-4
実験例2-5
実験例2-6

[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B41M5/28(2006.01)i, B41M5/333(2006.01)i, B41M5/337(2006.01)i, B41M5/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B41M5/28, B41M5/333, B41M5/337, B41M5/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-168024 A (SONY CORP.) 17 June 2004, claims, paragraph [0068], test example B3, C3, fig. 1 (Family: none)	1-12
X	JP 2005-238746 A (SONY CORP.) 08 September 2005, claims, examples, fig. 1 (Family: none)	10
X	JP 2005-153156 A (SONY CORP.) 16 June 2005, claims, examples, fig. 1-2, 8 (Family: none)	10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December 2017 (12.12.2017)

Date of mailing of the international search report
26 December 2017 (26.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-66936 A (SONY CORP.) 17 March 2005, claims, examples, fig. 1-2, 12 & US 2006/0276335 A1, examples, claims, fig. 1-2, 12 & WO 2005/018948 A1	10
X	JP 2005-28788 A (SONY CORP.) 03 February 2005, claims, paragraph [0047], example, fig. 1 (Family: none)	10
X	JP 2005-28770 A (SONY CORP.) 03 February 2005, claims, paragraph [0043], examples, fig. 1 (Family: none)	10
A	JP 2014-172185 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 22 September 2014 (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３７５２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/28(2006.01)i, B41M5/333(2006.01)i, B41M5/337(2006.01)i, B41M5/46(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/28, B41M5/333, B41M5/337, B41M5/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-168024 A（ソニー株式会社）2004.06.17, 特許請求の範囲,[0068],試験例B3,C3,図１（ファミリーなし）	1-12
X	JP 2005-238746 A（ソニー株式会社）2005.09.08, 特許請求の範囲,実施例,図１（ファミリーなし）	10
X	JP 2005-153156 A（ソニー株式会社）2005.06.16, 特許請求の範囲,実施例,図1-2,8（ファミリーなし）	10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
１２．１２．２０１７

国際調査報告の発送日
２６．１２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　９７１１
野田　定文
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2005-66936 A（ソニー株式会社）2005.03.17, 特許請求の範囲, 実施例, 図 1-2, 12 & US 2006/0276335 A1, 実施例, 特許請求の範囲, 図 1-2, 12 & WO 2005/018948 A1	10
X	JP 2005-28788 A（ソニー株式会社）2005.02.03, 特許請求の範囲, [0047], 実施例, 図 1（ファミリーなし）	10
X	JP 2005-28770 A（ソニー株式会社）2005.02.03, 特許請求の範囲, [0043], 実施例, 図 1（ファミリーなし）	10
A	JP 2014-172185 A（三菱製紙株式会社）2014.09.22,（ファミリーなし）	1