

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-506644  
(P2005-506644A)

(43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/0045	G 1 1 B 7/0045	5 D O 9 0
G 1 1 B 23/40	G 1 1 B 23/40	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2003-535185 (P2003-535185)	(71) 出願人	398038580 ヒューレット・パッカード・カンパニー HEWLETT-PACKARD COMPANY アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ハノーバー・ストリート 3000
(86) (22) 出願日	平成14年10月11日 (2002.10.11)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月12日 (2004.4.12)	(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/032713	(74) 代理人	100121061 弁理士 西山 清春
(87) 国際公開番号	W02003/032299		
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		
(31) 優先権主張番号	09/976,877		
(32) 優先日	平成13年10月11日 (2001.10.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

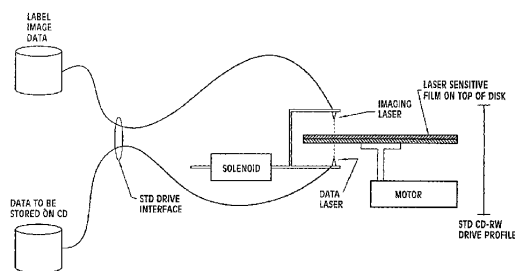
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集積化CD/DVDの記録及びレーベル印刷

(57) 【要約】

デジタル記録機を用いてCD/DVDの読み/書き面に書き込みデータを記録し、レーザを用いてCD/DVDの反対面のレーザ感応性材料の可視変色を起し画像データを記録することによって、記録用媒体を個別にレーベル印刷すると共に、その上にデジタル情報を記録するための統合システム。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

記録用媒体を個別にレーベル印刷すると共に、その上にデジタル情報を個別に記録するためのシステムであって、  
書込みデータソースと、  
画像データソースと、  
前記書込みデータソース及び前記画像データソースと連動するレーザ装置と、  
を具備し、  
前記レーザ装置が1つ以上のレーザエミッタを備え、該1つ以上のレーザエミッタが、 a ) 媒体表面上のレーザ感応性材料に可視変色を起こすことによって記録用媒体上に画像データを記録し、且つ b ) 前記記録用媒体上に書込みデータを記録する、のに使用される、システム。

10

## 【請求項 2】

前記レーザ装置が、 a ) 前記媒体表面上のレーザ感応性材料に可視変色を起こすことによって前記記録用媒体上に画像データを記録し、且つ b ) 前記記録用媒体上に書込みデータを記録する、ための1つのレーザエミッタを備える、請求項 1 に記載のシステム。

## 【請求項 3】

前記レーザ装置が、 a ) 第一レーザエミッタ及び b ) 第二レーザエミッタを備えており、前記第一レーザエミッタが、前記媒体表面上のレーザ感応性材料に可視変色を起こすことによって前記記録用媒体上に画像データを記録し、前記第二レーザエミッタが、前記記録用媒体上に書込みデータを記録する、請求項 1 に記載のシステム。

20

## 【請求項 4】

前記レーザ装置が、赤外線レーザを備える、請求項 1 に記載のシステム。

## 【請求項 5】

前記レーザ感応性材料が、赤外線感応性染料及び感熱染料からなる群の少なくとも1つから選択される、請求項 1 に記載のシステム。

## 【請求項 6】

前記レーザ感応性材料が、少なくとも2つの異なる染料を含み、それぞれの染料が異なる温度で活性化される、請求項 5 に記載のシステム。

## 【請求項 7】

前記レーザ感応性材料が、第一温度で活性化され且つ第二温度で失活する少なくとも1つの染料を含む、請求項 5 に記載のシステム。

30

## 【請求項 8】

前記赤外線感応性染料が、現像剤化合物と反応して染料を生成する無色の電子供与型染料前駆体化合物からなる、請求項 5 に記載のシステム。

## 【請求項 9】

前記赤外線感応性染料が、ラクトン、ラクタム、スルホン、スピロピラン、エステル、及びアミド構造のうち少なくとも1つを有する化合物からなる、請求項 5 に記載のシステム。

## 【請求項 10】

前記感熱性染料が、アミノトリアリールメタン、アミノキサンテン、アミノチオキサンテン、アミノ - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン、アミノフェノキサジン、アミノフェノチアジン、アミノジヒドロフェナジン、アミノジフェニルメタン、ロイコインダミン、アミノヒドロケイ皮酸(シアノエタン、ロイコメチン)及び対応するエステル、ヒドロジン、ロイコインジゴイド染料、アミノ - 2 , 3 - ジヒドロアントラキノン、テトラハロ - p , p ' - ビフェノール、2 ( p - ヒドロキシフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール、フェネチルアニリン、インダノン及びそれらの組合せからなる群から選択されるロイコ染料である、請求項 5 に記載のシステム。

40

## 【請求項 11】

前記光感応性染料及び前記温度感応性染料が、80 ~ 200 の T g を有するポリマー

50

からなるマイクロカプセルによってカプセル封止されている、請求項 5 に記載のシステム。

【請求項 1 2】

前記ポリマーが、ポリウレタン、アクリレート、スチレン及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 1 に記載のシステム。

【請求項 1 3】

記録用媒体上に書込みデータ及び画像データの両方をデジタルレコーダにて記録する方法であって、

デジタルレコーダに記録用媒体を配置すること、

書込みデータを書込みデータソースから前記デジタルレコーダに転送すること、

前記転送された書込みデータをデジタル記録装置を用いて前記媒体上に記録すること、

画像データを画像データソースから前記デジタルレコーダに転送すること、

前記媒体が前記レコーダ内部にある間に、前記媒体上のレーザ感応性材料にレーザ装置を用いて可視変色を起こすことによって前記転送された画像データを前記媒体上に記録すること、

を包含する方法。

10

【請求項 1 4】

前記レーザ装置が、a) 前記媒体表面上のレーザ感応性材料に可視変色を起こすことによって前記記録用媒体上に画像データを記録し、且つ b) 前記記録用媒体上に書込みデータを記録する、1 つのレーザエミッタを備える、請求項 1 3 に記載の方法。

20

【請求項 1 5】

前記レーザ装置が、a) 第一レーザエミッタ及び b) 第二レーザエミッタを備えており、前記第一レーザエミッタが、前記媒体表面上のレーザ感応性材料に可視変色を起こすことによって前記記録用媒体上に画像データを記録し、前記第二レーザエミッタが、前記記録用媒体上に書込みデータを記録する、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記レーザ装置が、赤外線レーザを備える、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記レーザ感応性材料が、赤外線感応性染料及び感熱染料からなる群の少なくとも 1 つから選択される、請求項 1 3 に記載の方法。

30

【請求項 1 8】

前記レーザ感応性材料が、少なくとも 2 つの異なる染料を含み、それぞれの染料が異なる温度で活性化される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記レーザ感応性材料が、第一温度で活性化され且つ第二温度で失活する少なくとも 1 つの染料を含む、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記赤外線感応性染料が、現像剤化合物と反応して染料を生成する無色の電子供与型染料前駆体化合物からなる、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記赤外線感応性染料が、ラクトン、ラクタム、スルホン、スピロピラン、エステル、及びアミド構造のうち少なくとも 1 つを有する化合物からなる、請求項 1 7 に記載の方法。

40

【請求項 2 2】

前記感熱性染料が、アミノトリアリールメタン、アミノキサンテン、アミノチオキサンテン、アミノ - 9 , 1 0 - ジヒドロアクリジン、アミノフェノキサジン、アミノフェノチアジン、アミノジヒドロフェナジン、アミノジフェニルメタン、ロイコインダミン、アミノヒドロケイ皮酸(シアノエタン、ロイコメチン)及び対応エステル、ヒドロジン、ロイコインジゴイド染料、アミノ - 2 , 3 - ジヒドロアントラキノン、テトラハロ - p , p ' - ピフェノール、2 ( p - ヒドロキシフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール、フェネ

50

チルアニリン、インダノン及びそれらの組合せからなる群から選択されるロイコ染料である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】

前記光感応性染料及び前記温度感応性染料が、80 ~ 200 の Tg を有するポリマーからなるマイクロカプセルにてカプセル封止されている、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 24】

前記ポリマーが、ポリウレタン、アクリレート、スチレン及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 23 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、概して、標準の CD-R レコーダとは異なるものを用いて、CD-R CD/DVD にレーザによって「レーベル」印刷する方法に関連する。

【背景技術】

【0002】

コンパクトディスク/デジタルビデオディスク(CD/DVD)のレーベル印刷は、過去においては、決まって、スクリーン印刷法により行われてきた。この方法は、広範なレーベル内容を提供できるが、特異な材料及びセットアップの固定費をラン毎に全てのディスクで負担するため、300~400ディスク未満のランレングスではコスト効果が低くなる傾向がある。スクリーン印刷では、画像のステンシルを準備し、CD/DVDと接触させて配置した後に、ステンシル表面全体にスクイージーをかけてインクを拡げる。ステンシルに存在する開口部位置でインクがCD/DVDの表面まで通過し、こうして画像が形成される。ステンシルの準備は、複雑で、時間と費用の掛かる作業である。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

近年、データの配給媒体としてCD/DVDディスクの使用が著しく高まっており、CD/DVDのデータ内容を反映する専用のレーベル内容を提供する必要性が高まってきている。これらの用途では、ディスクは専用ユーザ情報を標準化CD/DVDフォーマットで記録できるように設計されているので、スクリーンレーベル印刷は窮地に陥っている。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

一実施形態では、本発明は、記録用媒体を個別にレーベル印刷すると共に、その上にデジタル情報を個別に記録するためのシステムに関連し、当該システムは、書込みデータソースと、画像データソースと、書込みデータソース及び画像データソースと連動するレーザ装置と、を具備しており、当該レーザ装置は1つ以上のレーザエミッタを備え、該1つ以上のレーザエミッタは、a)媒体表面上のレーザ感応性材料に可視変色を起こすことによって記録用媒体上に画像データを記録し、且つb)前記記録用媒体上に書込みデータを記録するのに使用される。

40

【0005】

さらに他の実施形態では、本発明は、記録用媒体上に書込みデータ及び画像データの両方をデジタルレコーダにて記録する方法に関連しており、当該方法は、デジタルレコーダに記録用媒体を配置すること、書込みデータを書込みデータソースからデジタルレコーダに転送すること、転送された書込みデータをデジタル記録装置を使って媒体上に記録すること、画像データを画像データソースからデジタルレコーダに転送すること、媒体がレコーダ内部にある間に、媒体上のレーザ感応性材料にレーザビームを用いて可視変色を起こすことによって転送された画像データを媒体上へ記録すること、

50

を包含する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

CD/DVDは、高容積且つ長寿命のデータ記憶媒体である。CD/DVDの最も基本的な種類の1つは、コンパクトディスク-読出し専用メモリ(CD-ROM)CD/DVDである。それは、ランドと呼ばれる沈下していない表面によって分離された、ピットと呼ばれる、間隔の変えられる凹部からなるらせん軌道を備える、射出成型されたポリカーボネートプラスチック基材を具備する。情報は、ディスク基材にあるピット及びランドからなるらせん軌道上に低電力赤外レーザビームをフォーカスさせることにより検索される。ピットと、隣接するランドとの高さの差によって位相シフトが生成され、それによって反射ビームにおける弱め合い干渉(destructive interference)が引き起こされる。反射ビームにおけるこれらの差の効果によって、フォトダイオード検出器へ戻される光の強度が30%(ピット)から70%(ランド)まで変調される。その後、この変調された高周波信号は処理され、トラッキング、フォーカス及びスピードコントロールに用いられ、次いで、デコードされて使用可能なデータに翻訳されるのである。

10

【0007】

CD-書き込み可能型(CD-R)CD/DVDは、情報が射出成形によって複製されるCD-ROMとは対照的に、典型的にはレーザビームによって書き込むことができるCD/DVDであると理解されよう。シアニン、フタロシアニン、及び金属化アゾ染料が、染料層において、ポリマーバインダで被覆されて通常使用される染料である。金属被覆反射層は、典型的に、CD-Rでは金からなり、CD-ROMではアルミニウムからなる。CD-R CD/DVDに書き込むためのCD/DVDライターにおいては、ディスク回転時、レーザビームがポリカーボネート基材を通して染料ポリマーに照射される。

20

【0008】

在来のCD-ROM CD/DVDとは異なり、CD-R CD/DVDの基材は、ピット及びランドからなる軌道を備えていない。その代わりに、基材は、多少、ぐらついた(wobbled)らせん状予備溝を備える。ディスクがフォーカスされたレーザビーム下で正確な速度で回転するとき、その予備溝から光検出器に戻される反射光は、レコーダが続けて稼動するために不可欠なトラッキング、モータ制御及びフォーカス信号をもたらす光電流を発生する。CD-R CD/DVDとCD-ROM CD/DVDとの間の最も重要な差異は、CD-Rには、記録されるべきデータを受けるための感応性染料層が備わっていることである。

30

【0009】

データは、レーザからの熱がそれらの位置で染料層を化学的に変化させて、染料ポリマー中に読取り可能なマークを書式化するとき書き込まれる。マークされた領域内の分解された染料ポリマーは、未マーク領域より反射力が低い。読取り処理中、低電力レーザは、記録されたCD-R CD/DVD中の染料ポリマーを走査する。レーザ光は、未マーク領域からは直接反射するが、マーク領域では散乱するか又は減少する。染料に書き込まれたマークは、成形CD-ROMピットの光散乱効果とよく似ており、フォトダイオード検出器へ戻される光線の強度を変調し、CD-ROMを読取るべく設計された装置で読取られるよう在来のCD-ROMに十分近い反射率(28%及び70%)をもたらす。

40

【0010】

CD-Rとは異なり、CD-再書き込み可能型(CD-RW)CD/DVDは、データを多数回にわたってCD/DVDに再書き込みすることを可能とする。これを達成するために、CD-RW CD/DVDは、ポリカーボネート基材、下部誘電体層、相変化合金記録層、上部誘電体層、アルミニウム合金反射体、及び保護用ラッカーオーバーコートからなる6層設計が利用される。

【0011】

CD-Rディスクの場合のように、CD-RW CD/DVDは、らせん状予備溝がその

50

中に成形される、ポリカーボネート基材を用いる。再使用を可能にするCD-RW CD/DVD技術の真の心臓部は、記録層である。銀、インジウム、アンチモン、及びテルルからなる四元素相変化合金から構成される当該システムは、記録用材料の相を比較的高反射性の結晶状態と比較的低反射性のアモルファス状態との間で変化させるという原理に基づいて機能する。光散乱性バックグラウンド上に高反射率の領域を作り出すことによって「バーンライト」即ちデータを書き込む市販の他の相変化記憶機器とは異なり、CD-RWは、反射性表面上に比較的低反射率のマークを書き込む「バーンダーク」システムである。これによって、生じるアモルファスマーク及び結晶性領域からなる軌道は、成形CD-ROM CD/DVD上のピット及びランドからなるパターンに光学的にできるだけ類似させることが保証されるのである。

10

#### 【0012】

付着した際の状態では、相変化材料はアモルファスであるが、CD-RW CD/DVDは、結晶状態に「予備初期化」されて工場から出荷される。CD-RWは、ダイレクトオーバーライト(DOW)システムであり、これは、存在している情報の上に、既にそこにあるものを予め消去することなく、新しいデータを記録することを意味する。CD-RW CD/DVDに書き込む(比較的低反射率のマークを作成する)には、強力な(8~14mW)780nmのレーザービームを予備溝にフォーカスさせてレーザーのエネルギーを吸収させ、相変化合金をその融点(600)にまで加熱する。それが冷えると、アモルファス状態に再ガラス化して相変化を生ずる。CD-RW CD/DVD上で消去(比較的高反射率のマークを作成)するには、比較的低電力(4-8mW)のレーザーを予備溝上にフォーカスさせ、合金をそのガラス転移温度(200)にまで加熱する。それが冷えると、結晶状態を形成する。

20

#### 【0013】

図1は、それぞれ、CD-ROM、CD-R及びCD-RW CD/DVDの層の比較図である。図からわかるように、3種の層は全て、読み書き表面に基材を、反対の表面に保護層を、そして2つの表面層の間に反射層を有している。CD-R及びCD-RW CD/DVDは、両方とも、基材層と反射層との間に記録層を有している。染料層が、CD-R CD/DVDにおける記録層であり、銀、インジウム、アンチモン、及びテルルの四元素相変化合金からなる金属相変化(金属PC)層が、CD-RW CD/DVDにおける記録層である。CD-RW CD/DVDはさらに、金属PC層の両側に誘電体フィルム層を備える。

30

#### 【0014】

本発明は、概して、標準のCD-Rレコーダとは異なるものを用いて、CD-R CD/DVDにレーザーによって「レーベル」印刷する方法に関連する。一実施形態では、データ用レーザーはまた、レーベル印刷用レーザーとしても機能し、同一のサーボによって、データ及びレーベル印刷の両機能のためのレーザーが作動する。他の実施形態では、レコーダは、ディスク上(ノンデータ側)を追跡する低電力レーベル印刷用レーザー、並びにレーベル印刷用レーザーに必要とされる駆動電子回路を必要とするであろう。この実施形態では、データ用レーザーを駆動するのと同じサーボを用いてレーベル印刷用レーザーを駆動させるか、又は2つの別個のサーボを用いてレーベル印刷用レーザーとデータ用レーザーを駆動させることができる。データ記録時に、市販のレーベル生成ソフトウェアによって生成されたレーベルパターンをラスタライズ(即ち、スパイラル化)し、レーベル印刷用レーザーへ送る。レーベル印刷用レーザーがディスクを照射する領域では、レーザー感応性コーティングが変色し、CD-R CD/DVDの上面側にレーベルパターンが残される。

40

#### 【0015】

本発明では、レーベル印刷用レーザーによって励起される物質のような、感熱発色性(thermochromic)材料及び/又は感光発色性(photochromic)材料からなるレーザー感応性層により、CD-R CD/DVDをコーティングする。レーザーレーベル印刷CDに使用できる感熱発色性材料のいくつかは、感熱紙に用いられるもののような着色剤材料であり、これは、プリントヘッドによって適用される精密な熱手段を有す

50

る画像化装置を通過するとき、紙上に画像を形成する反応を行う。「直接」サーモグラフィでは、化学的又は物理的処理によって色又は光学濃度の変化する物質を含有する記録材料を画像通りに加熱することによって可視画像パターンが形成される。ほとんどの「直接」感熱発色記録材料は化学的な種類のものである。一定の転換温度まで加熱すると、不可逆的な化学反応が起こり、着色画像が作り出されるのである。

**【0016】**

単純なテキスト又はグレースケールの画像に関しては、本質的に、感熱ファックス用紙に使用されるものと同じ化学薬品を本発明に使用することができる。例えば、感熱ファックス用紙における銀金属画像(a silver metal image)の形成は、還元剤と銀ソーブ(a silver soap)との熱誘導酸化還元反応によるものである。同一の方法を本発明に用いることができる。

10

**【0017】**

さらに他の実施形態では、感熱染料が用いられる。本発明のインクに使用するために適切な感熱染料は、90 ~ 120 の範囲の温度のような所望の温度にさらされると、分解し、それゆえ、視認でき且つ永久的な変色を生ずるようなものである。当分野で入手可能且つ既知の前記染料の代表的な例として、キーストーンアニリン社からVictoria Greenとして市販されているBasic Green 4と、バスマフワイアンドット社からSudan Yellow 150として市販されている、Solvent Yellow 56が挙げられる。(Lentらによる、米国特許第4,756,758号)本発明に使用し得るインクに混合される感熱染料の他の例として、Chemithermal CFBK90(白-黒)、Chemithermal CFBK120(白-黒)、Chemithermal CFBE90(白-青)、及びChemithermal CFBE120(白-青)が挙げられる。Chemithermal CFBK90とChemithermal CFBK120は、それぞれ、90 もしくは120 のどちらかを越えると黒色に変化し始める。上記インクの各々は、シャーウッドテクノロジー社製であり、Vellum 80、Rafflacoat、Samuel Jones smooth print、Adespan Satin 80、JAC Script、処理又は下塗りされたポリプロピレン及びPETをはじめとする、多数の基材上に印刷することができる。感熱インクの他の例として、インターナショナルインク社製のイエロー、レッド、ブルー、グリーン、オレンジ、パープル及びブラックのPermanent Temp Tell Inkである。感熱紙と共に使用される類似のシステムは、Lewisらによる、米国特許第5,741,592号において検討されている。

20

30

**【0018】**

本発明の他の実施形態では、画像が、近赤外線放射により得られる熱的手段によって完全にもたらされる場合にも、染料組成物が用いられる。そのような実施形態の少なくとも1つでは、熱的に画像化可能な組成物には、少なくとも1つのロイコ染料が含まれる。

**【0019】**

熱により画像化される当該組成物内の染料のロイコ形態は、1つ又は2つの水素原子を有する染料の還元形態であり、ある場合、追加電子と共にそれを除去することで、染料を生成する。そのようなロイコ染料の種類には、アミノトリアリールメタン、アミノキサンテン、アミノチオキサンテン、アミノ-9,10-ジヒドロアクリジン、アミノフェノキサジン、アミノフェノチアジン、アミノジヒドロフェナジン、アミノジフェニルメタン、ロイコインダミン、アミノヒドロケイ皮酸(シアノエタン、ロイコメチン)及び対応するエステル、ヒドロジン、ロイコインジゴイド染料、アミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン、テトラハロ-p,p'-ビフェノール、2(p-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール、フェネチルアニリン、インダノン及びそれらの組合せが含まれる。

40

**【0020】**

好ましいロイコ染料として、限定はしないが、アミノトリアリールメタン、アミノキサンテン、及びロイコインジゴイド染料が挙げられる。

**【0021】**

50

一般的な好ましいアミノトリアリールメタンの種類は、少なくとも2つのアリール基が、メタンの炭素原子への結合に対してパラ位置に $R^1 R^2 N$ -置換基を有するフェニル基であるものであり、その場合、 $R^1$ 及び $R^2$ の各々は、水素、C1~C10アルキル、2-ヒドロキシエチル、2-シアノエチル、及びベンジルからなる群から個々独立に選択され、第3のアリール基は、最初の2つと同じものであっても又は異なってもよく、異なる場合には、下記から選択される。

- a) 低級アルキル、低級アルコキシ、クロロ、ジフェニルアミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシ、フルオロ又はプロモで置換され得るフェニル、
- b) アミノ、ジ-低級アルキルアミノ、アルキルアミノで置換され得るナフチル、
- c) アルキルで置換され得るピリジル、
- d) キノールイル、
- e) アルキルで置換され得るインドリニリデン。

好ましくは、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素又は炭素原子数1~4のアルキルである。

#### 【0022】

アミノトリアリールメタンの範疇には、例として、限定はしないが、トリス(N, N-ジメチルアミノフェニル)メタン(LCV); \*重水素-トリス(N, N-ジメチルアミノフェニル)メタン(D-LCV); トリス(N, N-ジエチルアミノフェニル)メタン(LECV); 重水素-トリス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン(D-LECV); トリス(N, N-ジ-n-プロピルアミノフェニル)メタン(LPCV); トリス(N, N-ジ-n-ブチルアミノフェニル)メタン(LBCV); ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-(4-ジエチルアミノ-2-メチル-フェニル)メタン(LV-1); ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-(4-ジエチルアミノ-フェニル)メタン(LV-2); トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン(LV-3); 重水素-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン(D-LV-1); 重水素-ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-(4-ジエチルアミノフェニル)メタン(D-LV-2); ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-(3,4-ジメトキシフェニル)メタン(LB-8); アミノ部分に種々のアルキル置換基が結合しているアミノトリアリールメタンロイコ染料であって、各アルキル基がC1-C4アルキルから個々独立して選択されるもの; 及びアリール環上の1つ以上のアルキル基でさらに置換されている先に挙げた構造のいずれかを有するアミノトリアリールメタンロイコ染料であって、後者のアルキル基がC1-C3アルキルから個々独立して選択されるもの、が含まれる。\*重水素(D)=重水素化された、即ち、重水素を含むもの。

#### 【0023】

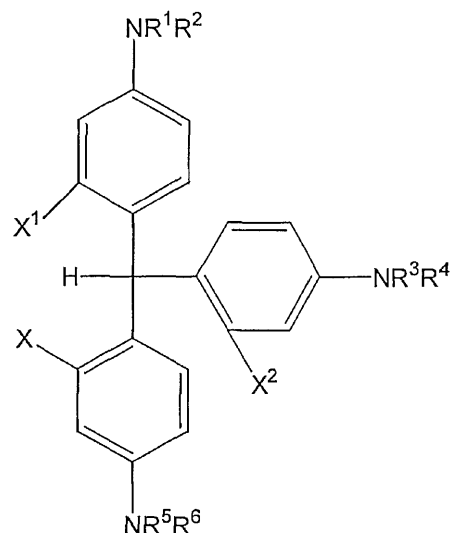
好ましいアミノトリアリールメタンロイコ染料は、D-LECV、LV-1、LV-2、D-LV-1、及びD-LV-2である。最も好ましいアミノトリアリールメタンロイコ染料は、LV-1及びLV-2である。トランス-3-ヒドロキシ-2-(p-ジエチルアミノベンジル)インダノン(LY-1)は、上に挙げた範疇(1)のロイコ染料の一員である。ベンゾ((a)-6-N, N-ジエチルアミノ-9-(2-メトキシカルボニル)-フェニルキサンテン(LM-5)は、範疇(b)のロイコ染料の一員であり、これもまたさらに好ましいものである。

#### 【0024】

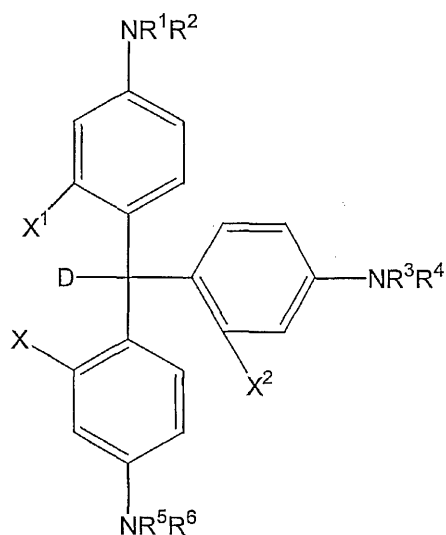
アミノトリアリールメタンロイコ染料の例を、化学構造I~VIIにより以下に図解する。

#### 【0025】

#### 【化1】



10



20

30

## 【0026】

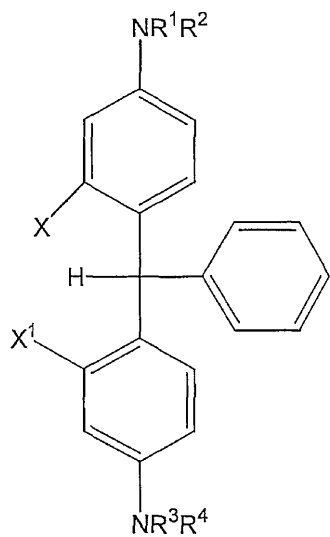
化学構造 I 及び II に関しては、

- a) X、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は H であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は H である。
- b) X、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は H であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は CH<sub>3</sub> である。
- c) X、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は H であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> である。
- d) X、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は H であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は H 及び C<sub>3</sub>-8 アルキルから個々独立に選択される。
- e) X 及び X<sup>1</sup> は H であり、X<sup>2</sup> は CH<sub>3</sub> であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は H 及び C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> アルキルから個々独立に選択される。
- f) X は H であり、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は CH<sub>3</sub> であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は H 及び C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> アルキルから個々独立に選択される。
- g) X、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は H であり、且つ R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>5</sup> は C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> アリール、置換 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> アリールから個々独立に選択され、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> 及び R<sup>6</sup> は H である。

40

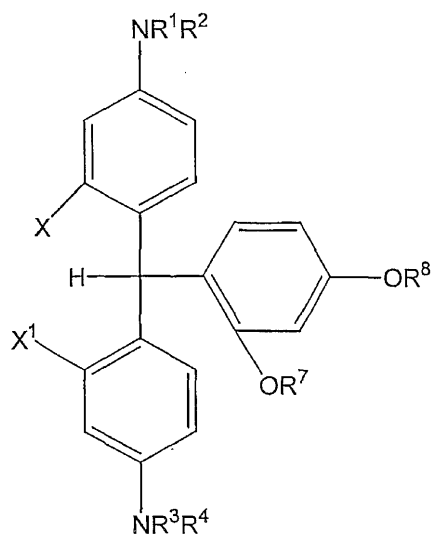
## 【0027】

【化2】



III

10

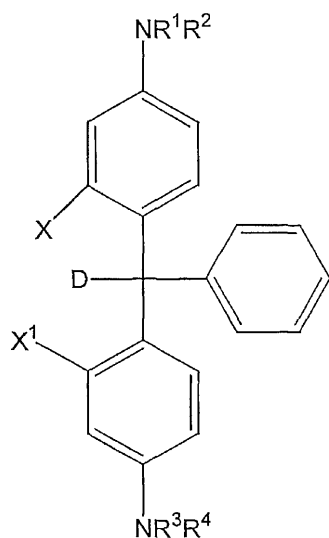


IV

20

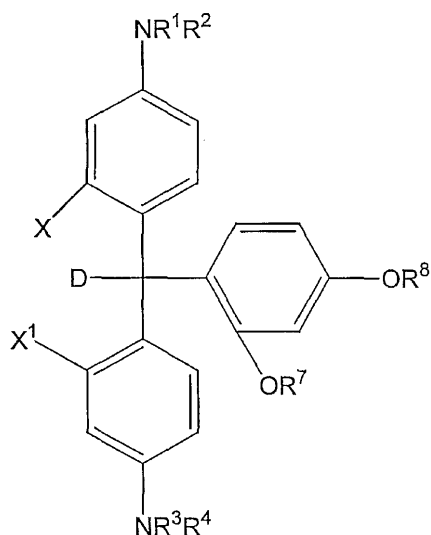
30

【化 3】



V

10



VI

20

30

## 【0028】

化学構造 III ~ VI に関しては、

a) X 及び X<sup>1</sup> は H であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は H 及び C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキルから個々独立に選択される。

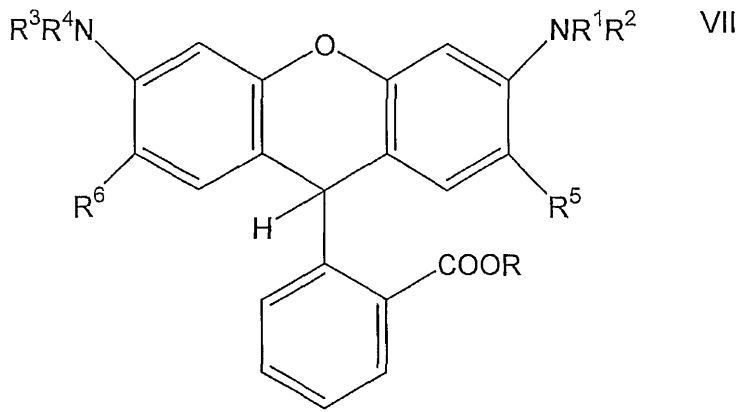
b) X 及び X<sup>1</sup> は H であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> はアリールであり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は H である。

c) X = CH<sub>3</sub>、X<sup>1</sup> = H、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は H 及び C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキルから個々独立に選択され、R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキルから個々独立に選択されるか、又は、R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> は架橋されて CH<sub>2</sub> - 又は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - 結合と環状結合を形成し、それによって、それぞれ、5 - 又は 6 - 員環を形成する。

40

## 【0029】

【化4】



10

## 【0030】

化学構造VIIに関して、

a) RはH、C1-C8アルキルから個々独立に選択され、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はH及びC1-C4アルキルから個々独立に選択され、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>がアリールならR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は水素であるという条件付で、H及びC6-C10アルキル、C6-C10アリールから個々独立に選択される。

## 【0031】

好ましいロイコ染料には、限定はしないが、アミノトリアリールメタンとアミノキサントンが含まれる。

20

## 【0032】

ロイコ染料(単数又は複数)は、当該組成物中に少なくとも約3wt%、好ましくは約4~約20wt%の量で存在することができる。

## 【0033】

近IR放射を吸収し且つそれを熱(熱エネルギー)に変換するのに有効である広範な種々の近IR吸収性染料を本発明に使用することができる。本発明のために適切な特定の近IR吸収性染料として、限定はしないが、以下に定義されるようなDF-1、SQS、RD-1が挙げられる。

## 【0034】

DF-1: 2-(2-(2-(2-クロロ-3-((1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン-1-シクロペンテン-1-イル)エチル)-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウムトリフルオロメタンスルホネート;

30

RD-1: ニュージャージー州07470、ウェインにあるアメリカンシアナミド社の、Cyasorb(登録商標)IR-165 Near IR Dye(1070nmで吸収最大);

SQS4 ノースカロライナ州ピスガーフォレストにあるピスガーラブ(Pisgah Labs)社の、(((3-(((2,6-ビス(1,10-ジメチルエチル)-4H-チオピラン-4-イリデン)メチル)-2-メチル)2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル)-2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)チオピリリウムヒドロキシド、分子内塩

40

## 【0035】

DF-1及びRD-1は、好ましい近IR吸収性染料であり、DF-1がより望ましい。

## 【0036】

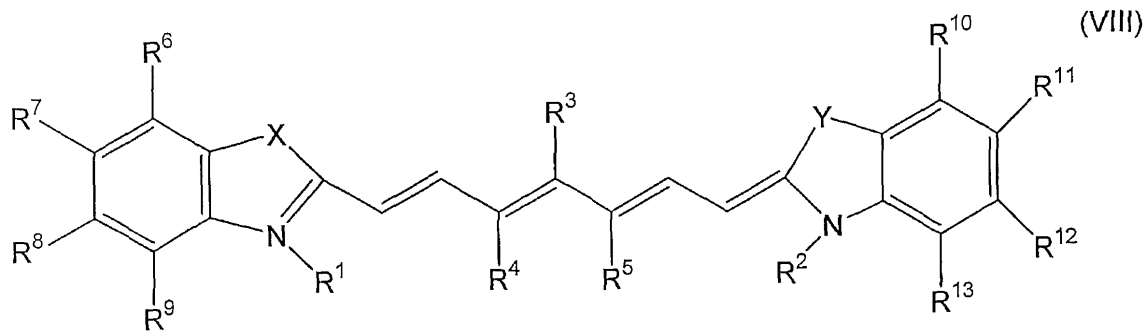
上に挙げた特定の染料に加えて、本発明のために適切な他の近IR染料には、限定はしないが、以下に示すものが含まれる。

## 【0037】

1. 以下の化学構造(VIII)を有するヘプタメチンシアニン染料

## 【化5】

50



10

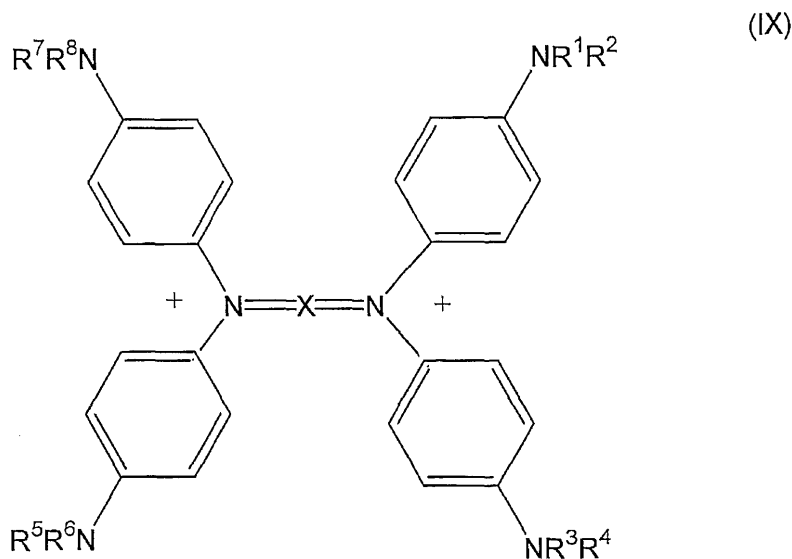
式中、 $R^3$ はH、ハロゲン、アルキル、アリール、アリール、アルコキシ、チオアルキル、又はチオアリールとすることができ、 $R^4$ 及び $R^5$ はH、アルキル、アリールから個々独立に選択されるか又は架橋されて環状結合を形成し、 $R^6 \sim R^{13}$ の各々はH、アルキル、アリールから個々独立に選択されるか又は任意の隣り合った $R^6 \sim R^9$ の2つと任意の隣り合った $R^{10} \sim R^{13}$ の2つが融合アリール (fused aryl) を形成していてもよく、 $R^1$ 及び $R^2$ の各々はアルキル、アリール及び置換アルキルから個々独立に選択され、同じものであるか又は同じものでなくてもよい $X$ 及び $Y$ は、それぞれ、式 $CR'R''$ によって表され、ここで、 $R'$ 、 $R''$ はアルキル、アリール及び置換アルキル、O、S、Se及びTeから個々独立に選択される。陽イオン染料に対する対イオンの選択は、主として、溶解度の必要条件によって決定される。許容し得る対イオンには、限定はしないが、トリフラート、トシラート、過塩素酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヨウ化物、塩化物、臭化物が含まれる。

20

【0038】

2. 以下に示す化学構造 (IX) を有するベンゼンアミニウム染料

【化6】



30

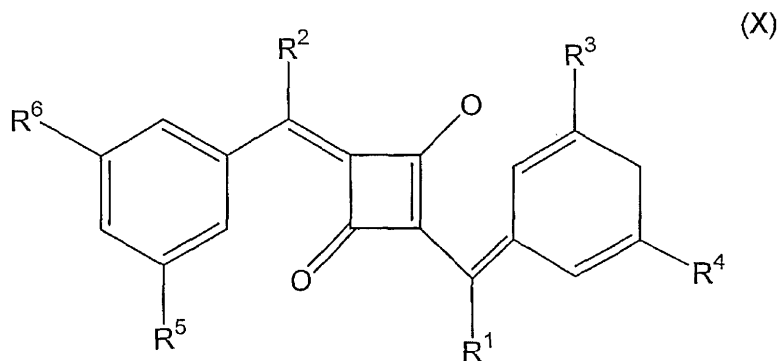
40

式中、 $R^1 \sim R^8$ の各々はC1 - C6アルキルから個々独立に選択され、 $X$ は置換1,4-シクロヘキサジエンである。

【0039】

3. 以下に示す構造 (X) 又は構造 (XI) を有するスクアリリウム染料

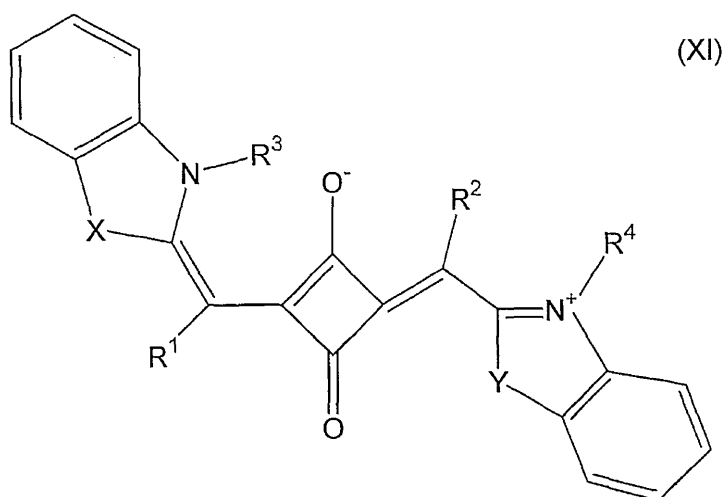
【化7】



10

式中、 $R_1 \sim R_6$ の各々はH、C1 - C6アルキルから個々独立に選択され、X及びYはO、S、Se、Te、N - R7から個々独立に選択され、ここでR7はC1 - C6アルキルから選択される。

【化8】



20

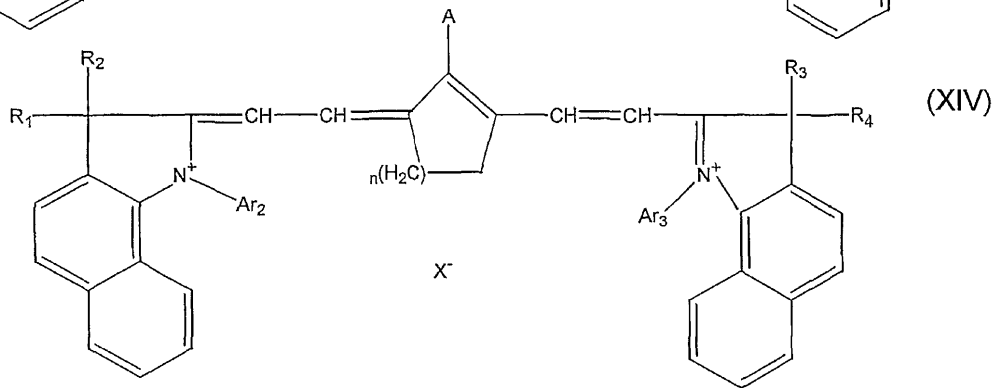
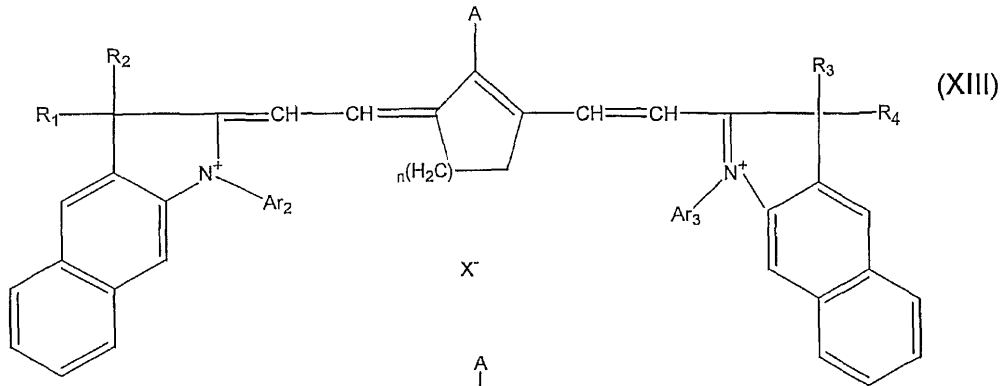
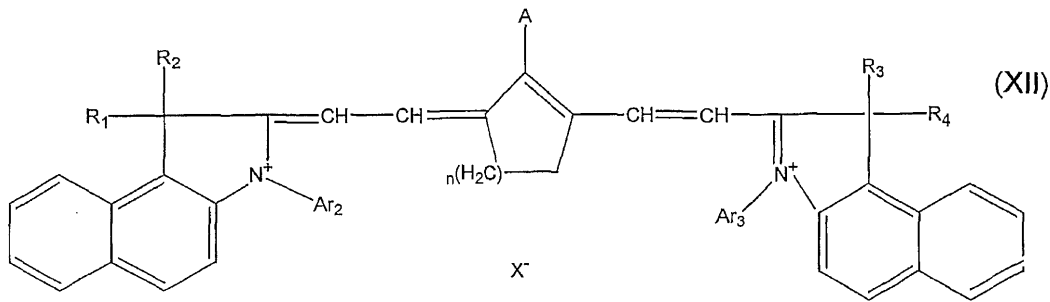
式中、 $R_1$ 及び $R_2$ の各々はH、C1 - C6アルキルから個々独立に選択され、X及びYはO、S、Se、Te、N - R7から個々独立に選択され、ここでR7はC1 - C6アルキルから選択され、 $R_3$ 及び $R_4$ の各々はアルキル、アリール又は置換アルキルから個々独立に選択される。構造(XI)内のベンゼン環は、さらに置換することができる。

30

【0040】

近IR吸収性染料(単数又は複数)は、当該組成物中に存在して近IR放射を吸収し、その後それを熱(熱エネルギー)に変換する。生ずる熱は、主として、画像形成時に起こる色形成反応の開始を招く。近IR吸収性染料は、以下のものからなる群から選択することができる。

【化9】



10

20

30

40

50

式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub>は置換又は未置換のC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルから個々独立に選択され、Aは置換又は未置換のフェニル、ナフチル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、又はC<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アラルキルであり、Ar<sub>2</sub>及びAr<sub>3</sub>は置換又は未置換のフェニル又はナフチルから個々独立に選択され、Xは1価の陰イオンであり、nは1又は2である。組成物は、当該組成物がUVによる手段で画像化されないという条件付で、近IR放射への露出をはじめとする熱的手段によって、画像化される。置換されている上記の近IR吸収性染料構造においては、アルキル、アリール、又はアラルキル基の置換は、限定はしないが、個々独立に、ヒドロキシ、アルコキシ、クロロ、プロモ、シアノ、及びアミノをはじめとする置換基によってすることができる。適切な近IR吸収性染料には、限定はしないが、2 - (2 (3 - (1, 1 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロ - 3 - フェニル - 2 H - ベンズ (e) インドール - 2 - イリデン) エチリデン) - 2 - フェニル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) エテニル) - 1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル - 1 H - ベンズ (e) インドリウム p - トルエンスルホネート (JC - 1); 2 - (2 (3 - (1, 1 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロ - 3 - フェニル - 2 H - ベンズ (e) インドール - 2 - イリデン) エチリデン) - 2 - フェニル - 1 - シクロペンテン - 1 - イル) エテニル) - 1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル - 1 H - ベンズ (e) インドリウム p - トルエンスルホネート (JC - 2); 2 - (2 (3 - (1, 1 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロ - 3 - フェニル - 2 H - ベンズ (f) インドール - 2 - イリデン) エチリデン) - 2 - フェニル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) エテニル) - 1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル - 1 H - ベンズ (f) インドリウム p - トルエンスルホネート (JC - 3); 2 - (2 (3 - (1, 1 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロ - 3 - フェニル - 2 H - ベンズ (f) インドール - 2 - イリデン) エチリデン) - 2 - フェニル

ル - 1 - シクロペンテン - 1 - イル) エテニル) - 1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル - 1 H - ベンズ ( f ) インドリウム p - トルエンスルホネート ( J C - 4 ) ; 2 - ( 2 ( 3 - ( 1, 1 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロ - 3 - フェニル - 2 H - ベンズ ( g ) インドール - 2 - イリデン) エチリデン) - 2 - フェニル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) エテニル) - 1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル - 1 H - ベンズ ( g ) インドリウム p - トルエンスルホネート ( J C - 5 ) ; 2 - ( 2 ( 3 - ( 1, 1 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロ - 3 - フェニル - 2 H - ベンズ ( g ) インドール - 2 - イリデン) エチリデン) - 2 - フェニル - 1 - シクロペンテン - 1 - イル) エテニル) - 1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル - 1 H - ベンズ ( g ) インドリウム p - トルエンスルホネート ( J C - 6 ) が含まれる。これらの染料は、ベンズ ( e , f 又は g ) インドリウム型の染料であり、それぞれ、上記構造のマーカッシュグループにおいて 1、2、及び 3 の順序で挙げた構造を有する。

10

## 【 0 0 4 1 】

ベンズ ( e ) インドリウム型染料は、一般的な種類として好ましいものである。特に好ましい染料は、J C - 1 と J C - 2 である。最も好ましい近 I R 吸収性染料は J C - 1 である。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の他の実施形態では、染料は、スチレン - ブチルアクリレート - P E G アクリレートエマルジョン、及びポリウレタン、アクリレート、及びスチレンのような他のポリマー混合物のような、感熱性ポリマー内に、ポリマーマイクロカプセル封止することができる。媒体をマイクロカプセル化染料を用いて印刷する間、媒体に熱を適用することができる。好ましい実施形態では、マイクロカプセル化染料に用いられるような感熱性ポリマーは、80 ~ 200 の範囲の T g を有する。T g は、脱色中の色密度の中間点に対応する温度として定義されるものである。

20

## 【 0 0 4 3 】

上記実施形態では、C D / D V D 上に多色の又は書込み可能 / 再書込み可能な画像を得ることができる。これは、上述のように、異なる T g を有するマイクロカプセル化染料からなる領域を有する C D / D V D レーベル表面を準備することによって成し遂げられる。これらの種々の染料がどのようにレーザ励起されるかに応じて、特定の多色パターン及びデザインが C D / D V D 表面上に得られるのである。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の他の類似の実施形態は、既知の現像剤と組合せることで双安定にすることができる、本明細書に記載されるもののような、レーザにより活性化可能な染料を用いて達成することができる ( M I T の J a c o b s o n らによる、米国特許第 6, 0 2 2, 6 4 8 号 ) 。そのような双安定染料は、例えば、活性化温度と別の不活性化温度とを有することができる。従って、C D / D V D の表面上ではじめにレーザ活性化された染料は、後に、レーザにより不活性化させることができる。それ故、C D / D V D 上のレーザによりレーベル印刷された画像を消去することができる。さらに、C D / D V D 上で染料を組合せることにより、1つのレーザ表示画像を消去して他のレーザ表示画像を同一表面上に得ることができる。

30

## 【 0 0 4 5 】

本発明の他の実施形態では、3' フェニル - 7 - ジエチルアミノ - 2, 2' - スピロジ - ( 2 H - 1 - ベンゾピラン ) のような感光発色赤外線 ( I R ) 感応性染料をレーザ感応性層に用いることができる。そのような I R 感応性染料を取り込んでいるインクの例は、I R 1 0 0 0 0 F B K ( 白 - 黒 )、I R 1 0 0 0 0 F B E ( 白 - 青 )、I R 1 0 0 0 0 G B K ( 白 - 黒 )、及び I R 1 0 0 0 0 G B E ( 白 - 青 ) であり、それらの各々は、1 0 0 0 0 n m の C O<sub>2</sub> レーザを用いて画像化されるように設計されている。これらのインクは、シャードテクノロジ社で製造されており、フレキソ ( I R 1 0 0 0 0 F B K 及び I R 1 0 0 0 0 F B E ) 又はグラビア ( 1 0 0 0 0 G B K 及び 1 0 0 0 0 F B K ) 印刷技術に適用できるように設計されている。これらのインクは、未コート紙、コート紙、P E T、O P P、P E 及びセロハンのような、多数の基材に適用することができる。さらに、化学線に対

40

50

するそれらの吸収特性を300～420nmの範囲において変化させ得る有機物質も、マスクフィルム上に印刷されるインクに有用であることが知られている。これらの有機物質の例として、芳香族アミン、芳香族フェノール、シアニン、メロシアニン、芳香族トリアゾール、芳香族ラクトン及び芳香族ラクタム(各々の場合において酸性又は塩基性の形態で)、スチルベン、アゾメチン及び酸化性芳香族ヒドロールが挙げられる。好ましい例として、ミヒラーケトン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド又はその塩酸塩、o-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、o-ヒドロキシベンゾフェノン又はそのナトリウムフェノラート、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドロール及びテトラフェニルエチレンが含まれる。より好ましい例には、芳香族アミンとそれらの塩酸塩が含まれる(Barzynskiらによる、米国特許第4,515,877号)。

10

## 【0046】

本発明に有用な発色性感光性材料の例には、限定はしないが、現像剤化合物と反応して染料を生ずる無色の電子供与型染料前駆体化合物が含まれる。そのような色形成物の代表例には、それらの部分骨格にラクトン、ラクタム、スルホン、スピロピラン、エステル又はアミド構造を有する本質的に無色の化合物が含まれる。詳細には、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサンテン化合物、チアジン化合物、スピロピラン化合物等がある。それらの典型例として、クリスタルバイオレットラクトン(Crystal Violet lactone)、ベンゾイルロイコメチレンブルー、マラカイトグリーンラクトン(Malachite Green Lactone)、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー、3-ジアルキルアミノ-7-ジアルキルアミノ-フルオラン、3-メチル-2,2'-スピロピ(ベンゾ-f-クロム)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス-(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、3-ジメチルアミノ-y-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(アセチルメチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(ジベンジルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(メチルベンジルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(クロロエチルメチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(ジエチルアミノ)フルオラン、3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3,3'-ジクロロ-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシベンゾ)-スピロピラン、3-プロピル-スピロジベンゾイジピラン等が挙げられる。

20

30

40

## 【0047】

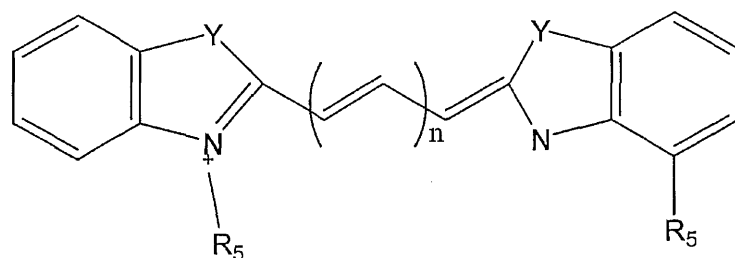
有用な染料は、ホウ酸塩陰イオンと光還元性錯体を形成できるものであり、陽イオン性メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、チアジン、オキサジン及びアクリジン染料である。より好ましくは、当該染料は、陽イオン性シアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、ローダミン及びアゾメチン染料である。

## 【0048】

有用な陽イオン染料は、下式(XX)で表されるシアニン染料である。

## 【化10】

(XX)



10

式中、 $n$ は0、1、2又は3であり、 $R_5$ はアルキル基を表し、 $Y$ は $CH=CH$ 、 $N-CH_3$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $O$ 、 $S$ 又は $Se$ を表す。

【0049】

本発明に使用すべき染料前駆体の例には、無色の電子供与性化合物が含まれる。この化合物の代表例として、それらの部分骨格にラクトン、ラクタム、スルホン、スピロピラン、エステル、又はアミド構造を有する本質的に無色の化合物を挙げることができる。例えば、それらには、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサンテン化合物、フルオラン化合物、チアジン化合物又はスピロピラン化合物を用いることができる。

20

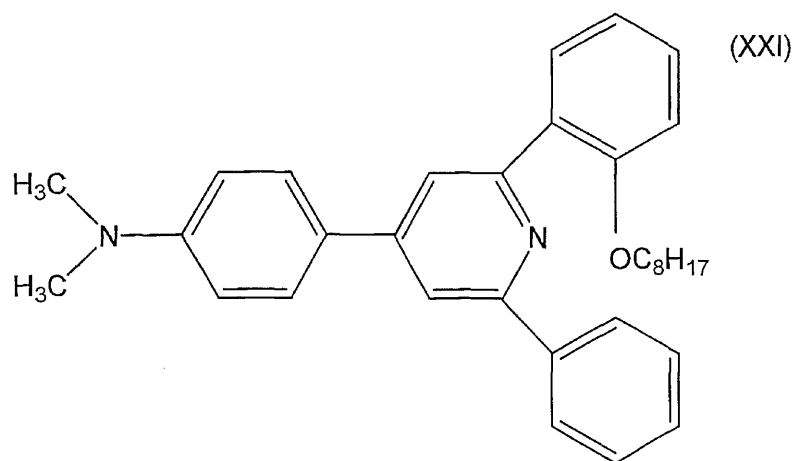
【0050】

次に、イエロー、マゼンタ及びシアンカラーを発色する染料前駆体の特定例を示す。

【0051】

イエロー染料前駆体

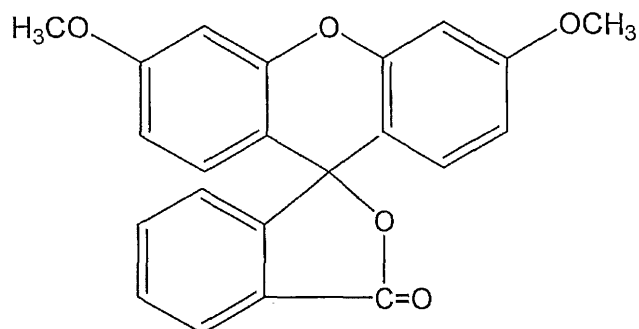
【化11】



30

【化12】

(XXII)



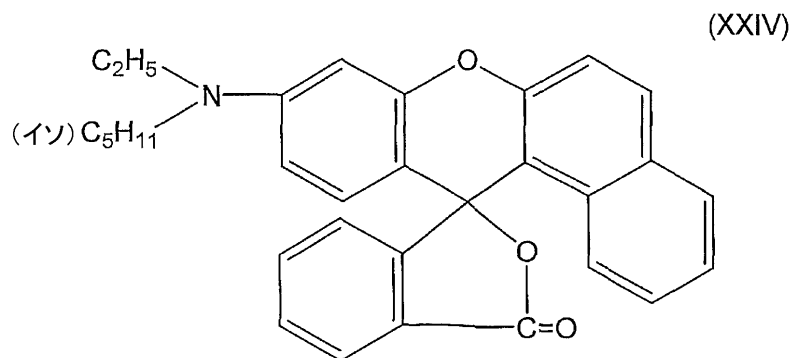
40

50

【 0 0 5 2 】

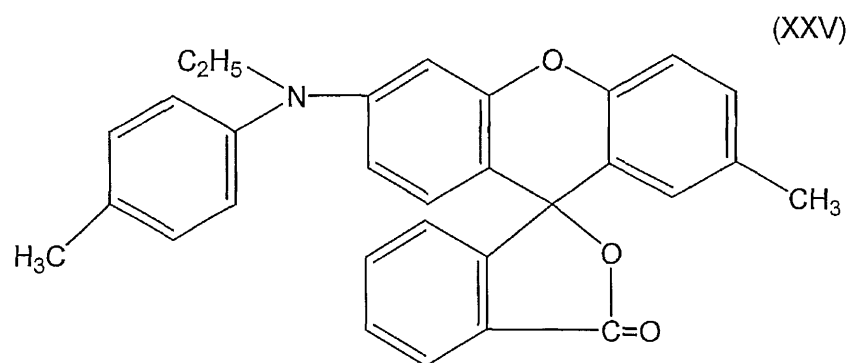
マゼンタ染料前駆体

【 化 1 3 】



10

【 化 1 4 】



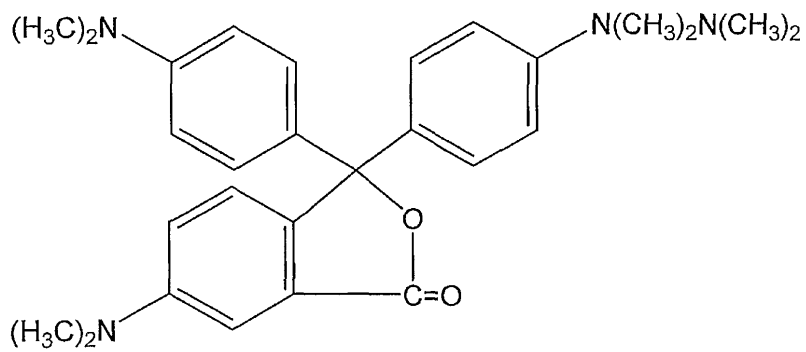
20

【 0 0 5 3 】

シアン染料前駆体

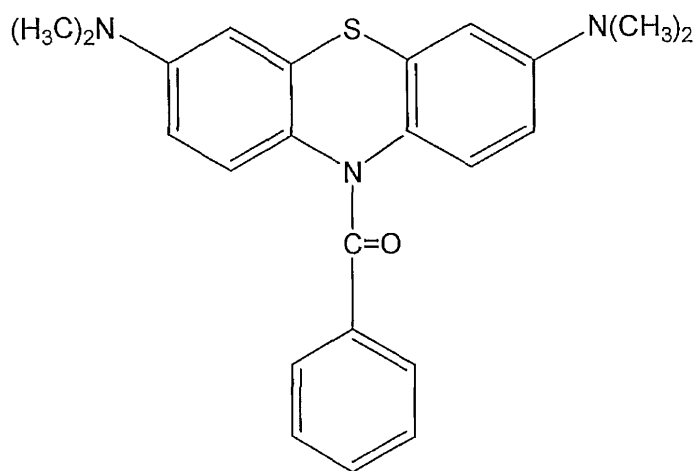
【 化 1 5 】

(XXVI)



10

(XXVII)



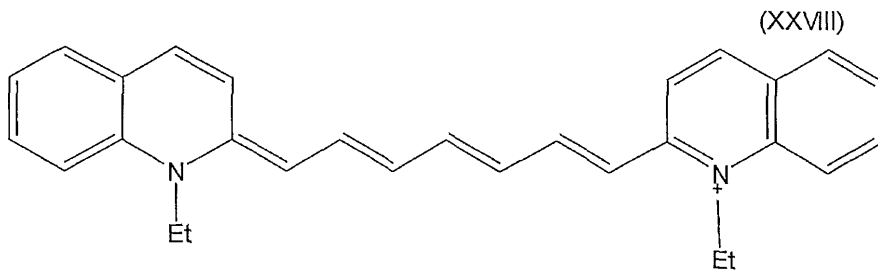
20

## 【 0 0 5 4 】

その他の赤外線感応性陽イオン染料を以下に挙げる。式中、“ P h ” はフェニル基を示し、“ M e ” はメチル基を示し、“ B u ” はブチル基を示し、そして“ E t ” はエチル基を示す。

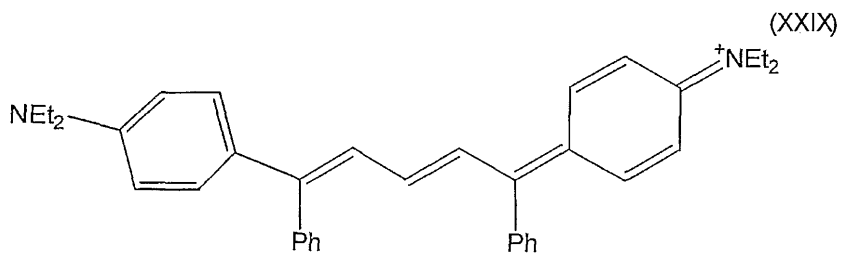
## 【 化 1 6 】

30



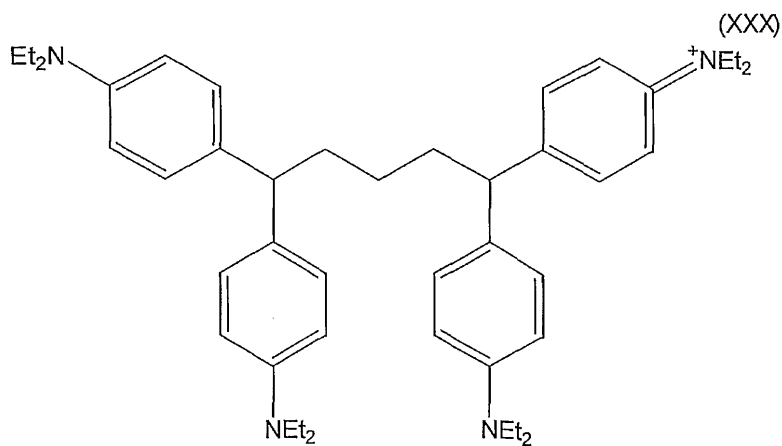
Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

10



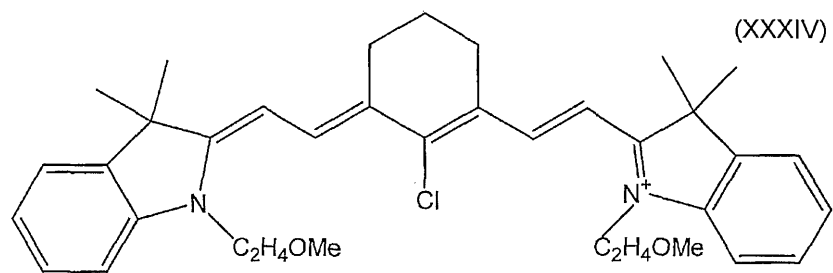
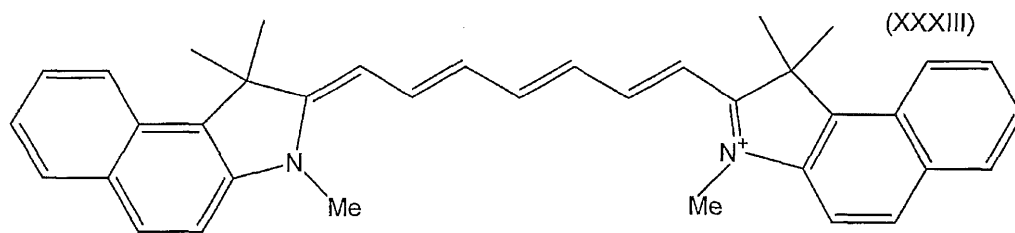
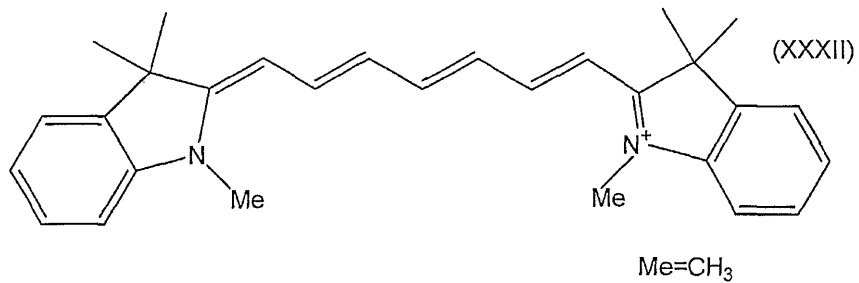
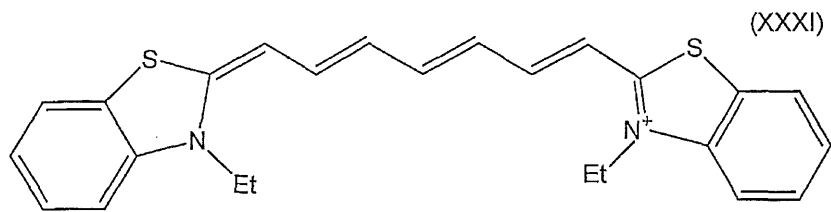
Ph=フェニル

20



30

【化 1 7】

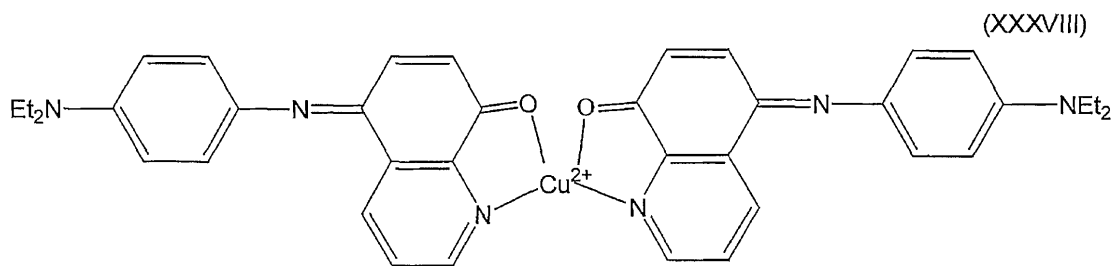
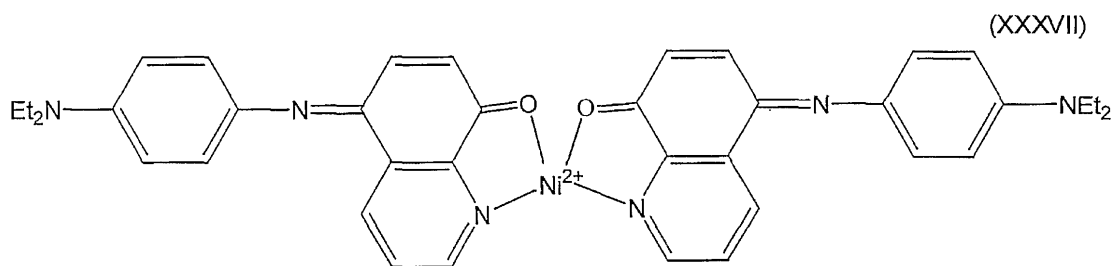
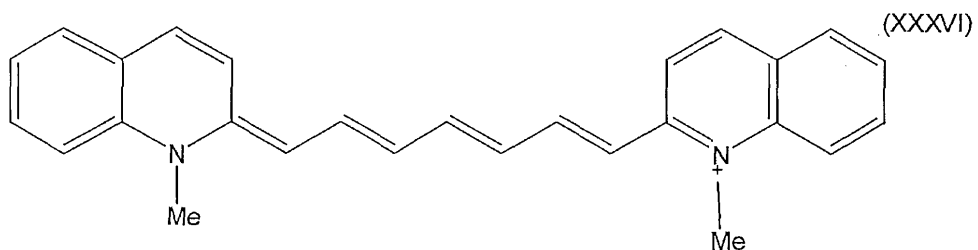
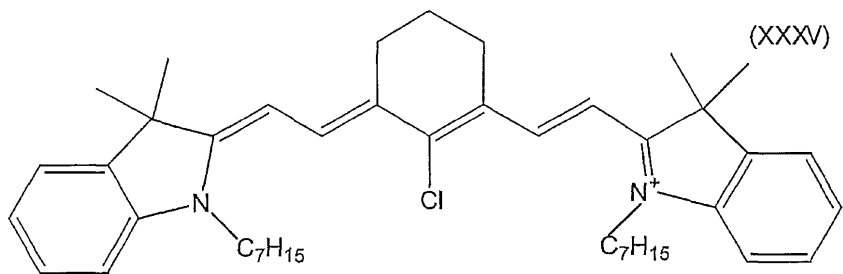


10

20

30

【化 1 8】

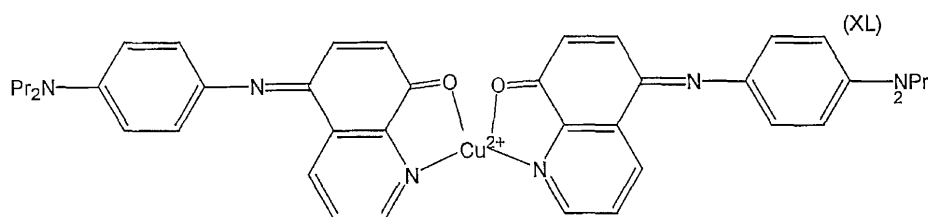
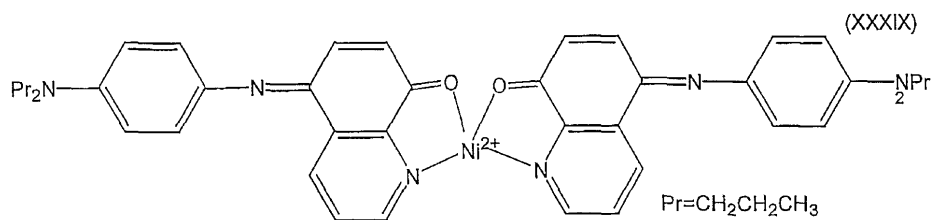


10

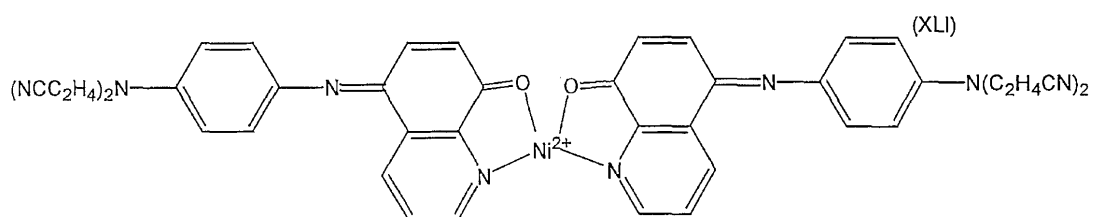
20

30

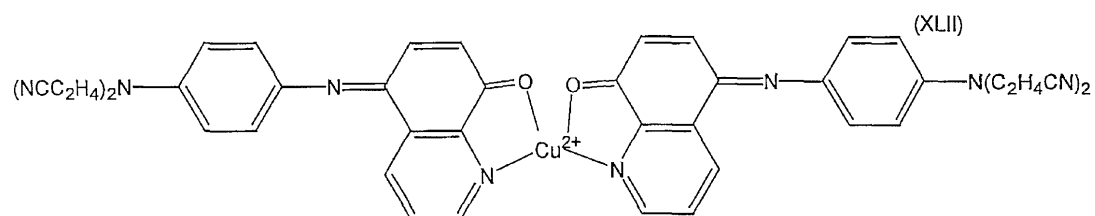
【化 1 9】



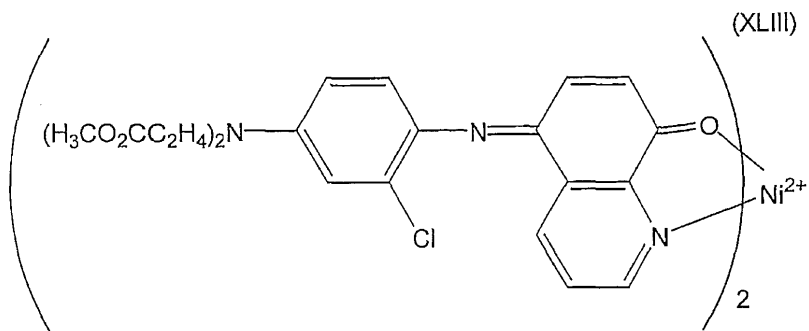
10



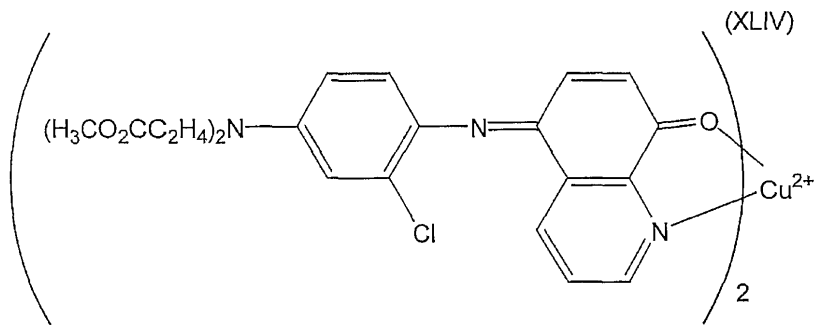
20



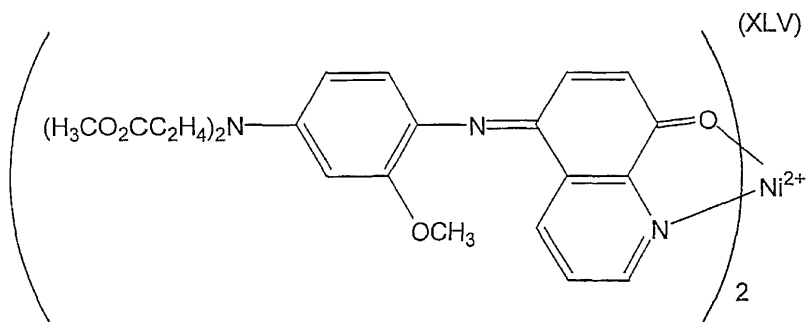
【化 2 0】



10

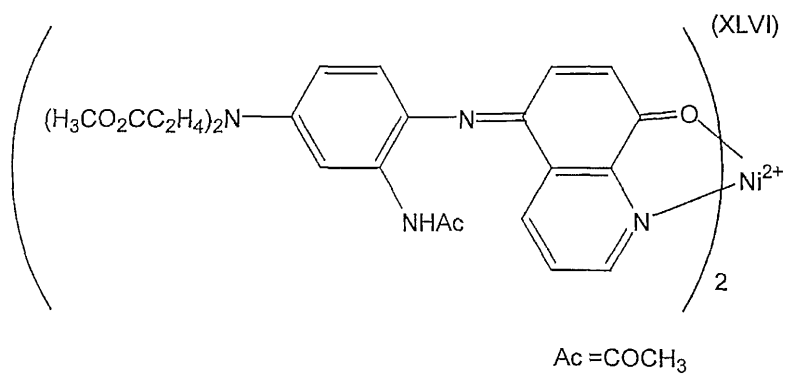


20

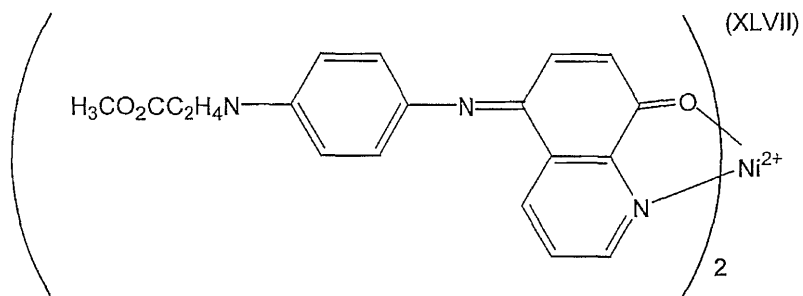


30

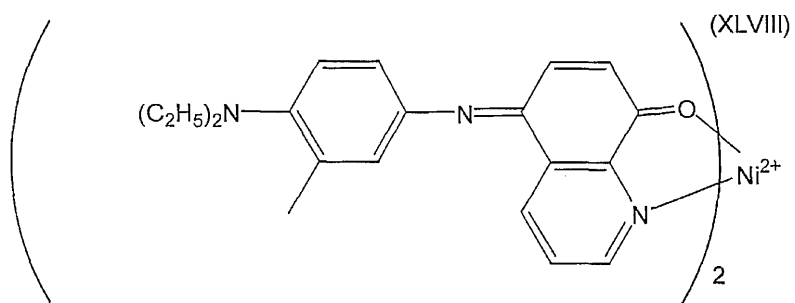
【化 2 1】



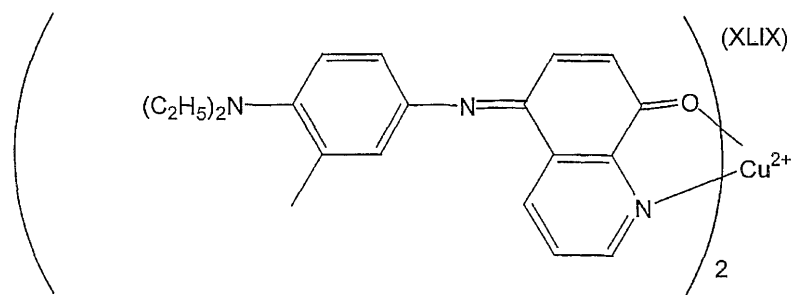
10



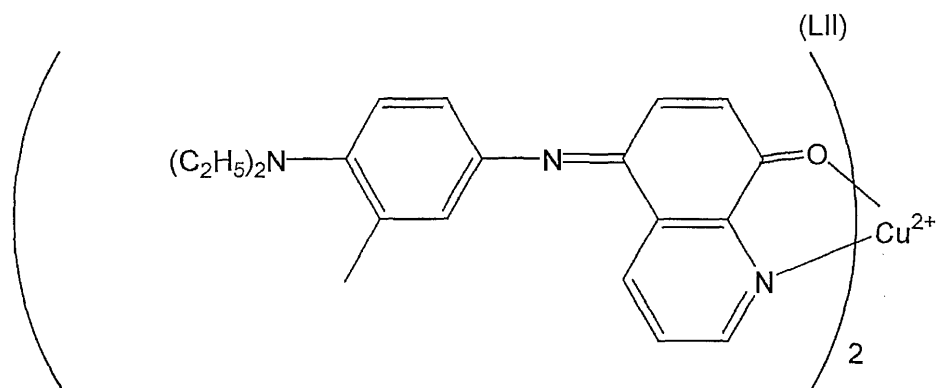
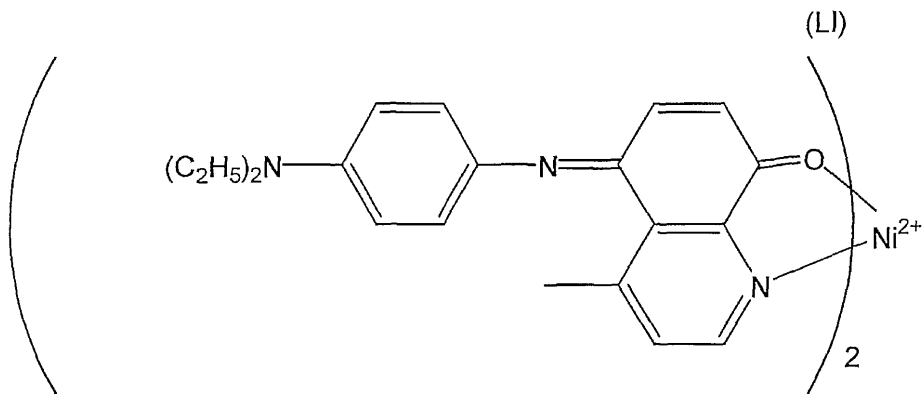
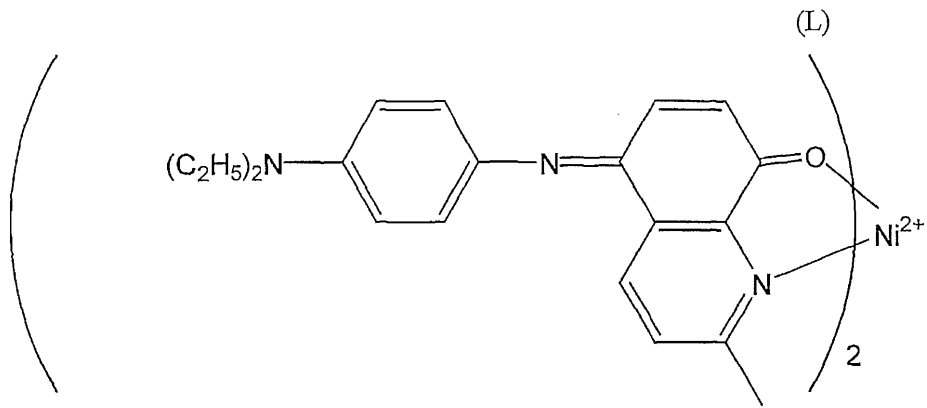
20



30



40



## 【0055】

本発明の好ましい実施形態では、機械的保護のため、レーザ感応性層の上に不活性且つ透明な層がある。

## 【0056】

本発明の他の好ましい実施形態では、媒体表面上に画像データを記録するのに用いられるレーザビームには、赤外線レーザが含まれる。

## 【0057】

通常のCD-R及びCD-RW読み書き駆動メカニズムにおいては、赤外線レーザビームのような光学式記録装置が媒体材料と相互作用してその材料を相変化させ、結果的に反射光の変化を生じさせることによって、媒体上に書込みデータを記録する。本発明の好ましい実施形態では、媒体上に、特に、不可逆感熱発色性の及び不可逆感光発色性の材料の上に、画像データが記録される。赤外線レーザビームが感熱発色性及び/又は感光発色性材料と相互作用すると、永続的な変色が生ずる。赤外線のパルス時間及びそれによって生じ

10

20

30

40

50

る温度は、適切なコントローラとプログラムを用いて調節することができる。特定の温度で変色する材料を選択することができる。それ故、温度差によって、画像に必要な種々の色が生じる。単一コーティングが所望の全ての色を生ずるのに必要とされる化学特性を有する場合は、単一コーティングから多色画像を作るために温度生成色 (temperature-produced color) が用いられる。例えば、パルス時間に基づいて、所与の位置で、シアン、マゼンタ及びイエロー染料を、差異をもって活性化させることができる。

#### 【0058】

本発明の好ましい実施形態では、種々の温度にてカプセル封止されている染料粒子を放出させるようにそれぞれ機能する種々のマイクロカプセル材料を用いて、色々な着色染料を媒体表面上にカプセル封止することができる。レーザは、ミクロンのライン解像度にてCD/DVDを走査し得るため、差異をもって活性化可能なマイクロカプセルによる染料粒子のマイクロカプセル封止を利用する前述の技術によって、ミクロンスケールのドット解像度でのフルカラー画像生成が可能となる。

10

#### 【0059】

図2は、カラーの特定の組合せ、C1、C2及びC3が、特定のマイクロカプセル材料、A1、A2及びA3によってそれぞれどのようにカプセル封止されるか、次にはそれらがどのように異なる温度、T1、T2及びT3にて活性化されるか、を示している。即ち、種々のカラーの組合せは、そのカラーの組合せが存在する特定の領域にレーザが適用され、且つそのカラーの組合せをカプセル封止しているマイクロカプセル材料を破壊するのに必要な特定の温度がその特定の領域において得られた場合に、放出される。その結果、差異をもって発色したミクロンスケールのドットが媒体上に極めて高解像度にて配置され、精密な画像が実現される。

20

#### 【0060】

図3は、本発明の集積化CD/DVDライター-レーベル印刷機システムの概略図である。CD-R上に記録すべきリードデータ情報は、リードデータ格納箇所に格納されている。CD-R CD/DVD上の可視レーベル上に記録すべき画像データ情報は、画像データ格納箇所に格納されている。それぞれの各格納箇所から、デジタル情報、即ち、リードデータ又は画像データのいずれか、を転送するために、その格納箇所と通信できるようにコントローラが配置されている。単一のインターフェースが、格納箇所とレーザ装置との間に配置されている。どちらかの格納箇所からのデジタル情報は、デジタルデータ流を介してデータ用レーザエミッタ及び/又は画像化用レーザエミッタへ転送される。エミッタ(単数又は複数)は、図3に示す実施形態では、2つの個々独立したエミッタである。他の実施形態では、データ用レーザ及び画像化用レーザ機能を、1つのエミッタが兼備する。リードデータ流は、CD-R CD/DVDのリード/ライト面へ送られる。リードデータ流が、CD-R CD/DVDのリード/ライト基材上に送られると同時に、又は、リードデータ流が送られる前又は後のいずれかにおける別の時間に、画像データ流がリード/ライト基材面の反対面に送られる。

30

#### 【0061】

従って、レーザ書込みと組合せて、この材料の組合せをコーティング中に混合させることによって、CD/DVDを画像化するための効果的な画像化技術が提供される。これは、CDライターが現在では既にレーザを備えているため、なおさらその通りである。さらに、CD-Rは、コーティングを即座に採用し易い。CD/DVDレーベル印刷の過去の方法は、厄介であったし、レーベル転送又は特殊なレーベルプリンタを伴うものであった。対照的に、本発明の好ましい実施形態は、直接的画像化設備を備えるCDライターに関連する。これによって、ユーザは、専用の個人レーベルをCD/DVD上に画像化することが可能となる。

40

#### 【実施例1】

#### 【0062】

50

ポリマーによりカプセル封止された染料の調製

Neozapon Red 335 (Cr (III) 及び C.I. Solvent Red 122 を含有する BASF 社製の金属錯体染料) 2.0 g、MMA (メタクリル酸メチル) 10 g、MES (2 - (N - モルホリノ) - エタンスルホン酸) 1.0 g、30% の Rhodafac (ローン ポーレンク社製のリン酸エステル界面活性剤) 1.0 g、及び水 3 g を混合してエマルジョンを形成させた。さらに、別個の水 34 g を 90 に加熱した。KPS (過硫酸カリウム) 0.1 g をその水に添加し、次いで、前記エマルジョンを 10 分間にわたって前記水に添加した。混合物の温度が 45 に達したとき、1 グラムの約  $17.5 \times \text{KOH}$  (水酸化カリウム) を添加した。次いで、その混合物をろ過し、混合物から約 1.8 g の沈殿物を収集した。

10

【実施例 2】

【0063】

ポリマーカプセル封止染料のバルク重合

Neozapon Red 335 0.4 g、MMA 9 g、MES 1.0 g、30% の Rhodafac 2.8 g、KPS 0.11 g、及び水 75 g を混合して、90 にて 1 時間加熱し、冷却した。温度が冷めたとき、1 グラムの約  $17.5 \times \text{KOH}$  (水酸化カリウム) を添加した。次いで、前記混合物をろ過し、混合物から約 0.1 g の沈殿物を収集した。

【実施例 3】

【0064】

マイクロカプセル封止した 2 部組成物の試験

熱感応性の白黒 190 インク (white to black 190 ink) (340 - 0699) の薄膜 (10 ミクロン) からなるドットを、ローラを用いてアルミニウムシート上にコーティングした。薄膜ヒータ及び熱電対を備えるガラススライド上に前記アルミニウム膜を載せた。前記ヒータを 10 / 分にて 170 まで加熱した。白から黒への明確な変色が 150 にて確認され、170 にてさらに黒くなった。加熱を 170 で終了した。冷却された膜は、室温で黒色のマークを保持した。

20

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図 1】CD - ROM、CD - R 及び CD - RW CD / DVD それぞれの概略的な構成材料層を比較する断面図

30

【図 2】特定のマイクロカプセル材料により特定のカラーの組合せをカプセル封止し、次いで、種々の温度にてそれらを活性化させた場合に、CD / DVD 表面上にてどのようにして種々の結果を達成し得るかを示す概略図

【図 3】本発明の集積化 CD / DVD ライター レーベル印刷機の概略図



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
17 April 2003 (17.04.2003)

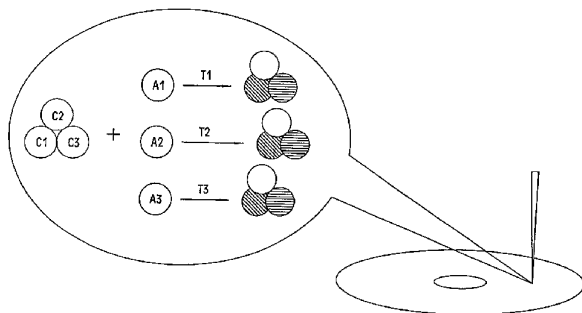
PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/032299 A2

- (51) International Patent Classification: G11B 7/0045, 23/40
- (74) Agent: HAYMOND, W., Bradley: Hewlett-Packard Company, Intellectual Property Administration, 3404 E. Harmony Road, m/s 35, Fort Collins, CO 80525-9599 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/32713
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 11 October 2002 (11.10.2002)
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/976,877 11 October 2001 (11.10.2001) US
- (71) Applicant: HEWLETT-PACKARD COMPANY [US/US]; 3000 Hanover Street, Palo Alto, CA 94304-1112 (US).
- (72) Inventors: ANDERSON, Daryl, E., 32991 SE White Oak Drive, Corvallis, OR 97333 (US); GORE, Makarand, P., 1210 NE Conroy Place, Corvallis, OR 97330 (US); McCLELLAN, Paul, J., 62641 Hawkview Road, Bend, OR 97702 (US).
- (84) Published: without international search report and to be republished upon receipt of that report

[Continued on next page]

(54) Title: INTEGRATED CD/DVD RECORDING AND LABELING



WO 03/032299 A2

(57) Abstract: An integrated system for individually labeling a recording medium at the time that digital information is recorded thereon, by recording write data with a digital recorder on the read/write surface of the CD/DVD and recording image data by inducing visible color change with a laser in laser sensitive materials on the opposite surface of the CD/DVD.

**WO 03/032299 A2** 

---

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 03/032299

PCT/US02/32713

1

5

**INTEGRATED CD/DVD RECORDING AND LABELING**

10

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Labeling of Compact Disk/Digital Video Disk (CD/DVD) has in the past been routinely accomplished through screen printing methods. While this method can provide a wide variety of label content, it tends to be cost ineffective for run lengths less than 300-400 disks because the fixed cost of unique materials and set-up are shared by all the disks in each run. In screen printing a stencil of the image is prepared, placed in contact with the CD/DVD and then ink is spread by squeegee across the stencil surface. Where there are openings in the stencil the ink passes through to the surface of the CD/DVD, thus producing the image. Preparation of the stencil is an elaborate, time consuming and expensive process.

In recent years, significant increases in use of CD/DVD disks as a data distribution vehicle have increased the need to provide customized label content to reflect the data content of the CD/DVD. For these applications, the screen label printing presents a dilemma as disks are designed to permit customized user information to be recorded in standardized CD/DVD formats.

25

**SUMMARY OF THE INVENTION**

In one embodiment, the present invention relates to a system for individually labeling a recording medium as well as individually recording digital information thereon, the system comprising:

30

a write data source;

an image data source; and

a laser device interfacing with the write data source and the image data source, the laser device comprising one or more laser emitters, the one or more laser emitters

WO 03/032299

PCT/US02/32713

2

used to: a) record image data on the recording medium by inducing visible color change in laser sensitive materials on the medium surface; and b) record write data on the recording medium.

In yet another embodiment, the present invention relates to a method for recording in a digital recorder both write data and image data on a recording medium, the method comprising:

5 placing the recording medium in a digital recorder;  
transferring write data from a write data source to the digital recorder;  
recording the transferred write data onto the medium with a digital recording  
10 device;  
transferring image data from an image data source to the digital recorder; and  
recording the transferred image data onto the medium by inducing visible  
color change in laser sensitive materials on the medium with a laser beam while the  
medium is within the recorder.

15

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 compares cross-section illustrations of the layers of material that generally make up a CD-ROM, CD-R and CD-RW CD/DVD respectively.

Figure 2 schematically illustrates how different results can be achieved on the surface of a CD/DVD when specific combinations of colors are encapsulated with specific microcapsule materials which in turn are activated at different temperatures.

Figure 3 is a schematic diagram of the Integrated CD/DVD Writer-Labeler system of the present invention.

#### 25 DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

A CD/DVD is a high-volume and long lived data-storage medium. One of the most basic kind of CD/DVDs is a Compact Disc-Read Only Memory (CD-ROM) CD/DVD. It contains an injection-molded polycarbonate plastic substrate containing a spiral track of variable spaced depressions, called pits, separated by undepressed surface called land. Information is retrieved by focusing a low-powered infrared laser beam onto the spiral track of pits and lands in the disc's substrate. The height  
30

WO 03/032299

PCT/US02/32713

3

difference between the pits and the adjacent lands creates a phase shift causing destructive interference in the reflected beam. The effect of these differences in the reflected beam modulates from 30% (pits) to 70% (lands) the intensity of the light returned to a photodiode detector. This modulated high-frequency signal is then manipulated, used for tracking, focus and speed control and then decoded and translated into usable data.

A CD-Recordable (CD-R) CD/DVD will be understood to be a CD/DVD that can be written on, typically by a laser beam as contrasted with a CD-ROM which information is replicated by injection molding. Cyanine, phthalocyanine, and metallized azo dyes are commonly used dyes coated in a polymer binder in the dye layer. The metallized reflective layer typically consists of gold in CD-R and aluminum in CD-ROM. In a CD/DVD writer to write on a CD-R CD/DVD, a laser beam illuminates the dye polymers through the polycarbonate substrate as the disk spins.

Unlike a conventional CD-ROM CD/DVD, the substrate of a CD-R CD/DVD does not contain a track of pits and lands. Instead, the substrate contains a slightly wobbled spiral pregroove. When the disk is rotated at the correct speed under the focused laser beam, the reflected light returned to the photodetector from the pregroove generates a photocurrent providing the critical tracking, motor control and focus signal for the recorder to stay on course. The most important difference between a CD-R CD/DVD and a CD-ROM CD/DVD is the inclusion of a sensitive dye layer in the CD-R to accept the data to be recorded.

Data is written to the CD-R when the heat from the laser causes the dye layer to chemically change at these locations, formatting readable marks in the dye polymer. The degraded dye polymers in the marked regions are less reflective than the unmarked regions. During the reading process, a low-power laser scans the dye polymer layer in a recorded CD-R CD/DVD. The laser light is reflected directly from the unmarked regions, but is scattered or diminished in the marked regions. The written marks in the dye mimic the light-scattering effects of molded CD-ROM pits, modulating the intensity of the light beam returned to the photodiode detector and

WO 03/032299

PCT/US02/32713

4

providing reflectivities close enough (28% and 70%) to a conventional CD-ROM to be read by a device designed to read a CD-ROM.

Unlike CD-R, CD-Rewritable (CD-RW) CD/DVD allows data to be rewritten to a CD/DVD many times over. To accomplish this, CD-RW CD/DVD uses a six-  
5 layer design consisting of a polycarbonate substrate, a lower dielectric layer, and a phase-change alloy recording layer, an upper dielectric layer, an aluminum alloy reflector, and a protective lacquer overcoat.

As with CD-R disks, CD-RW CD/DVD uses a polycarbonate substrate into which a spiral pregroove is molded. The real heart of CD-RW CD/DVD technology that makes reusability possible is the recording layer. Consisting of a quaternary  
10 phase-change alloy composed of silver, indium, antimony, and tellurium, the system operates on the principle of changing the phase of the recording material between a higher reflective crystalline state and a lower reflective amorphous state. Unlike other phase-change storage implementations available on the market that "burn bright" or  
15 write data by creating areas of increased reflectivity on light-scattering background, CD-RW is a "burn dark" system that writes lower reflectivity marks on a reflective surface. This ensures that the resulting track of amorphous marks and crystalline spaces is as optically close as possible to the pattern of pits and lands on a molded CD-ROM CD/DVD.

In its deposited state, phase-change material is amorphous, but CD-RW  
20 CD/DVD comes from the factory "pre-initialized" to a crystalline state. CD-RW is a Direct Overwrite (DOW) system, which means new data is recorded over existing information without first erasing what is already there. To write (create a lower-reflectivity mark) to the CD-RW CD/DVD, a powerful (8-14 mW) 780nm laser beam  
25 is focused in the pregroove and the laser energy is absorbed and heats the phase-change alloy to its melting point (600 degrees Celsius). When it cools it reverts to the amorphous state to create the phase change. To erase (create a higher-reflectivity mark) on the CD-RW CD/DVD, a lower power (4-8 mW) laser is focused on the pregroove and heats the alloy to its glass transition temperature (200 degrees  
30 Celsius). When it cools it forms a crystalline state.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

5

Figure 1 is a comparative illustration of the layers of a CD-ROM, CD-R and CD-RW CD/DVD respectively. As can be seen, all three have a Substrate layer on the read write surface, a Protective layer on the opposite surface, and a Reflective layer in between the two surface layers. The CD-R and CD-RW CD/DVDs both have a recording layer between the Substrate layer and the Reflective layer: the dye layer being the recording layer in the CD-R CD/DVD and the metal phase change (Metal PC) layer, which consists of a quaternary phase-change metal alloy with silver, indium, antimony and tellurium, being the recording layer in the CD-RW CD/DVD. The CD-RW CD/DVD in addition contains a dielectric film layer on both sides of the Metal PC layer.

The invention relates generally to a method for laser "label"ing a CD-R CD/DVD in what is otherwise a standard CD-R recorder. In one embodiment, the data laser also functions as the labeling laser and the same servo can move the laser for both the data and labeling function. In another embodiment, the recorder would need a low power labeling laser that tracks above the disk (the non-data side) as well as the necessary drive electronics for the labeling laser. In this embodiment, the labeling laser can be moved by the same servo that moves the data laser, or the labeling laser and the data laser can be moved by two separate servos. At the time of data recording, the label pattern, generated by commercially available label generation software, is rasterized (or spiralized) and fed to the labeling-laser. Areas where the labeling laser illuminate the disk, the laser-sensitive coating changes color, leaving a label pattern on the top side of the CD-R CD/DVD.

In the present invention, the CD-R CD/DVD is coated with a laser-sensitive layer comprising thermochromic and/or photochromic materials, such materials being activatable by the labeling laser. Some of the thermochromic materials that can be used in laser labeling CD's are colorant materials such as the ones used in thermal papers, that, when passed through an imaging device with precise measures of heat applied by the print head, undergo a reaction that creates an image on the paper. In "direct" thermography a visible image pattern is formed by imagewise heating of a recording material containing matter that by chemical or physical process changes color or optical density. Most of the "direct" thermochromic recording materials are

WO 03/032299

PCT/US02/32713

6

of the chemical type. On heating to a certain conversion temperature, an irreversible chemical reaction takes place and a colored image is produced.<sup>1</sup>

For simple text or grayscale imaging, essentially the same chemicals used in thermal fax paper can be used in the present invention. For example, the production of a silver metal image on thermal fax paper is by means of a thermally induced oxidation-reduction reaction of a silver soap with a reducing agent. The same process can be used in the present invention.

In yet another embodiment of the present invention, heat sensitive dyes are used. Suitable heat-sensitive dyes for use in the inks of this invention are those which undergo decomposition and hence a visible and permanent color change when exposed to the desired temperature, such as temperatures in the range of from 90° to 120°C. Typical examples of such dyes available and known in the art are Basic Green 4, commercially available as Victoria Green from Keystone Aniline Corp., and Solvent Yellow 56, commercially available as Sudan Yellow 150, from BASF Wyandotte Corp. ((Lent et al., U.S. Patent No. 4,756,758) Other examples of heat sensitive dyes incorporated into inks that can be used in the present invention include Chemithermal CFBK90 (white to black), Chemithermal CFBK120 (white to black), Chemithermal CFBE90 (white to blue), and Chemithermal CFBE120 (white to blue). Chemithermal CFBK 90 and Chemithermal CFBK120 start to turn black over either 90°C or 120°C respectively. Chemithermal CFBE90 and Chemithermal CFBE120 start to turn blue over either 90°C or 120°C respectively. Each of the above inks are manufactured by Sherwood Technology Ltd. and can be printed on numerous substrates including: Vellum 80, Rafflacoat, Samuel Jones smoothprint, Adespan Satin 80, JAC Script, treated or primed polypropylene and PET. Another example of heat-sensitive inks are Permanent Temp Tell Ink in Yellow, Red, Blue, Green, Orange, Purple and Black manufactured by International Ink Company. A similar system used with thermal paper is discussed in Lewis et al., U.S. Patent No. 5,741,592.

In another embodiment of the present invention, dye compositions are used in which imaging is completely effected by thermal means obtained from near infrared

WO 03/032299

PCT/US02/32713

7

radiation. In at least one of such embodiments, the thermally imageable compositions include at least one leuco dye.

The leuco form of the dye in this thermal imaging composition is the reduced form of the dye having one or two hydrogen atoms, the removal of which together with an additional electron in certain cases produces the dye. The classes of such leuco dyes include:

aminotriarylmethanes; aminoxanthenes; aminothioxanthenes; amino-9,10-dihydroacridines; aminophenoxazines; aminophenothiazines; aminodihydrophenazines; aminodiphenylmethanes; leuco indamines; aminohydrocinnamic acids (cyanoethanes, leuco methines) and corresponding esters; hydrozines; leuco indigoid dyes; amino-2,3-dihydroanthraquinones; tetrahalo-p,p'-biphenols; 2(p-hydroxyphenyl)-4,5-diphenylimidazoles; phenethylamines; indanones and combinations thereof.

Preferred leuco dyes include, but are not limited to, aminotriarylmethanes, aminoxanthenes, and leucoindigoid dyes.

A general preferred aminotriarylmethane class is that wherein at least two of the aryl groups are phenyl groups having an  $R^1R^2N$ -substituent in the position para to the bond to the methane carbon atom wherein each of  $R^1$  and  $R^2$  are independently selected from hydrogen, C1-C10 alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-cyanoethyl, and benzyl and the third aryl group may be the same as or different from the first two, and when different, is selected from the following:

- a) phenyl which can be substituted with lower alkyl, lower alkoxy, chloro, diphenylamino, cyano, nitro, hydroxy, fluoro or bromo;
- b) naphthyl which can be substituted with amino, di-lower alkylamino, alkylamino;
- c) pyridyl which can be substituted with alkyl;
- d) quinolyl;
- e) indolinylidene which can be substituted with alkyl.

Preferably,  $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen or alkyl of 1-4 carbon atoms.

30

WO 03/032299

PCT/US02/32713

8

Within the category of aminotriarylmethanes, examples include but are not limited to: tris(N,N-dimethylaminophenyl)methane (LCV); \* deuterio-tris(N,N-dimethylaminophenyl)methane (D-LCV); tris(N,N-diethylaminophenyl)methane (LECV); deuterio-tris(4-diethylaminophenyl)methane (D-LECV); tris(N,N-di-n-propylaminophenyl)methane (LPCV); tris(N,N-din-butylaminophenyl)methane (LBCV); bis(4-diethylaminophenyl)-(4-diethylamino-2-methyl-phenyl)methane (LV-1); bis(4-diethylamino-2-methylphenyl)-(4-diethylamino-phenyl)methane (LV-2); tris(4-diethylamino-2-methylphenyl)methane (LV-3); deuterio-bis(4-diethylaminophenyl)-(4-diethylamino-2-methylphenyl)methane (D-LV-1); deuterio-bis(4-diethylamino-2-methylphenyl)(4-diethylaminophenyl)methane (D-LV-2); bis(4-diethylamino-2-methylphenyl)(3,4-dimethoxyphenyl)methane (LB-8); aminotriarylmethane leuco dyes having different alkyl substituents bonded to the amino moieties wherein each alkyl group is independently selected from C1-C4 alkyl; and aminotriaryl methane leuco dyes with any of the preceding named structures that are further substituted with one or more alkyl groups on the aryl rings wherein the latter alkyl groups are independently selected from C1-C3 alkyl.

Preferred amino triarylmethane leuco dyes are D-LECV, LV-1, LV-2, D-LV-1, and D-LV-2. The most preferred aminotriarylmethane leuco dyes are LV-1 and LV-2. Trans-3-hydroxy-2-(p-diethylaminobenzyl)indanone (LY-1) is a member of category (l) of leuco dyes as listed above. Benzo((a)-6-N,N-diethylamino-9-(2-methoxycarbonyl)-phenyl)xanthene (LM-5) is a member of category (b) of leuco dyes and is also more preferred.

Examples of aminotriarylmethane leuco dyes are illustrated by chemical structures I through VII below.

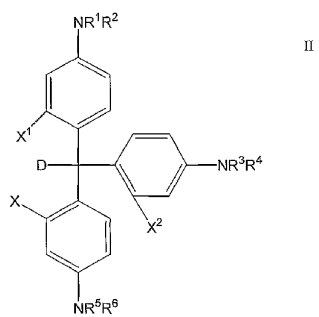
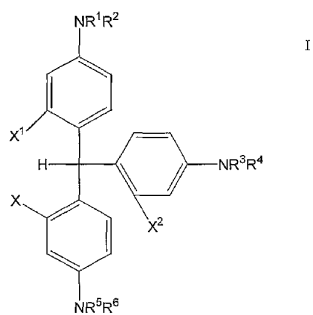
\*deutero (D)= deuterated, i.e. containing deuterium

30

WO 03/032299

PCT/US02/32713

9



For chemical structures I and II:

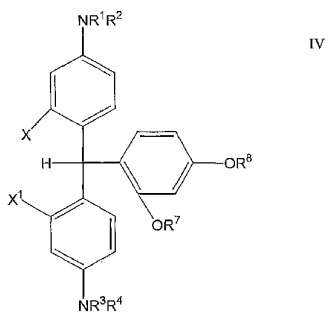
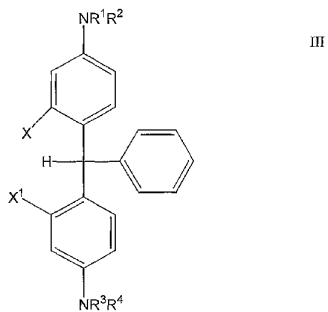
- 5
- a) X, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are H; R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> are H.
  - b) X, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are H; R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> are CH<sub>3</sub>.
  - c) X, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are H; R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> are C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.
  - d) X, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are H; R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> are independently selected from H and C3-8 alkyl.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

10

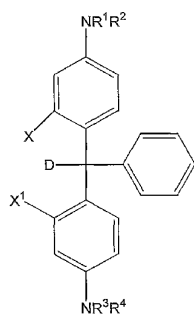
- e) X and X<sup>1</sup> are H; X<sup>2</sup> is CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> are independently selected from H and C1-C8 alkyl.
- f) X is H; X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> are independently selected from H and C1-C8 alkyl.
- 5 g) X, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are H; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>5</sup> are independently selected from aryl C6-C10; substituted C6-C10 aryl; and R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, and R<sup>6</sup> are H.



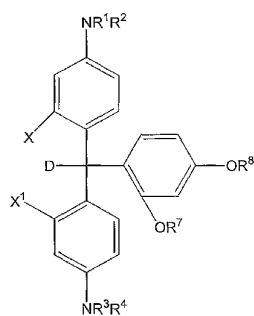
WO 03/032299

PCT/US02/32713

11



V



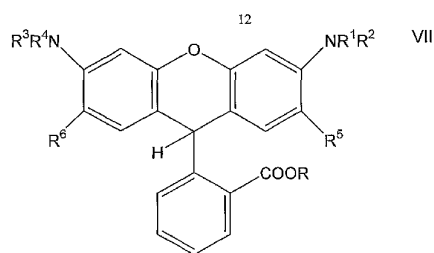
VI

For chemical structures III through VI:

- a) X and X¹ are H; and R¹ through R⁴ are independently selected from H and C1-C8 alkyl
- 5 b) X and X¹ are H and R¹ and R³ are aryl; and R² and R⁴ are H
- c) X = CH₃, X¹ = H and R¹ through R⁴ are independently selected from H and C1-C8 alkyl; and R⁷ and R⁸ are independently selected from C1-C8 alkyl, or R⁷ and R⁸ are bridged to form a cyclic attachment with a CH₂- or C₂H₄- bond, thereby forming a five- or six-membered ring, respectively

WO 03/032299

PCT/US02/32713



For chemical structure VII:

- a) R is independently selected from H, C1-C8 alkyl; R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from H and C1-C4 alkyl; R<sup>1</sup> through R<sup>4</sup> are independently selected from H and C1-C6 alkyl, C6-C10 aryl with the proviso that, if R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are aryl, then R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are hydrogen

Preferred leuco dyes include, but are not limited to, aminotriarylmethanes and aminoxanthenes.

- 10 The leuco dye(s) can be present in the compositions in the amount of at least about 3% by weight, preferably about 4 to about 20% by weight.

A variety of different near IR-absorbing dyes that are effective in absorbing near IR radiation and converting it efficiently to heat (thermal energy) can be employed in this invention. Specific suitable near IR-absorbing dyes for this

- 15 invention include, but are not limited to, DF-1, SQS, RD-1 as defined below.

DF-1: 2-((2-chloro-3-(((1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene)-1-cyclopenten-1-yl)ethenyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indolium trifluoromethanesulfonate;

- 20 RD-1: Cyasorb® IR-165 Near IR Dye, American Cyanamid Co., Wayne, N.J. 07470 (absorption maximum at 1070 nm)

SQS 4(((3-(((2,6-bis(1,10-dimethylethyl)-4H-thiopyran-4-ylidene)methyl)-2-methyl)-2-hydroxy-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylidene)methyl)-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)thiopyrillium hydroxide, inner salt, Pisgah Labs, Pisgah Forest, N.C.

WO 03/032299

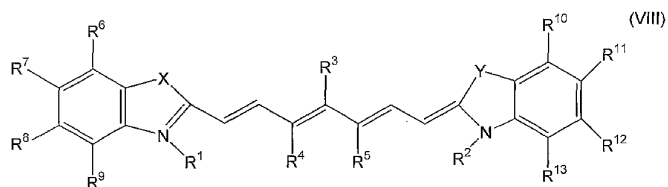
PCT/US02/32713

13

DF-1 and RD-1 are preferred near IR-absorbing dyes, and DF-1 is more preferred.

In addition to specific dyes as listed above, other suitable near IR dyes for this invention include, but are not limited to, those shown below:

- 5 1. Heptamethine cyanine dyes having a chemical structure (VIII) as shown below:



- where R3 can be H, halogen, alkyl, aryl, aryl, alkoxy, aryloxy, thioalkyl, or thioaryl;
- 10 R4 and R5 are independently selected from H, alkyl, aryl, or are bridged to form a cyclic attachment; each of R6 through R13 is independently selected from H, alkyl, aryl, or any two adjacent R6 through R9 and any two adjacent R10 through R13 can form R10 through R13 can form a fused aryl; each of R1 and R2 are independently selected from alkyl, aryl and substituted alkyl; X and Y, which may or may not be
- 15 identical, are each represented by the formula CR'R' where R', R'' are independently selected from alkyl, aryl and substituted alkyl; X and Y, which may or may not be identical, are each represented by the formula CR'R'' where R', R'' are independently selected from H, C1-C6 alkyl, O, S, Se and Te. Choice of counterion for cationic dyes is dictated mainly by solubility requirements. Acceptable counterions include but at
- 20 not limited to triflate, tosylate, perchlorate, hexafluorophosphate, tetrafluoroborate, iodide, chloride, bromide.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

14

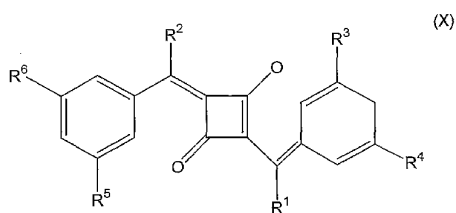
2. Benzenaminium dyes having a chemical structure (IX) as shown below:



wherein each of R<sup>1</sup> through R<sup>8</sup> is independently selected from C1-C6 alkyl; X is a substituted 1,4-cyclohexadiene.

5

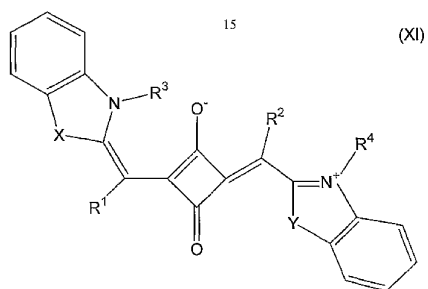
3. Squarylium dyes having structure (X) or structure (XI) as shown below:



wherein each of R<sup>1</sup> through R<sup>6</sup> is independently selected from H, C1-C6 alkyl; X and  
 10 Y are independently selected from O, S, Se, Te, N-R<sup>7</sup>, wherein R<sup>7</sup> is selected from C1-C6 alkyl.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

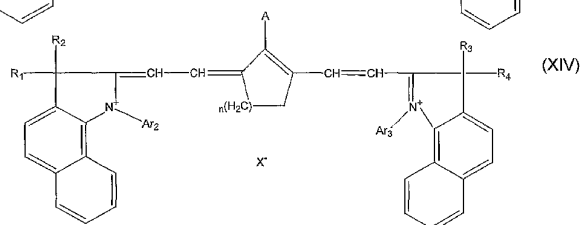
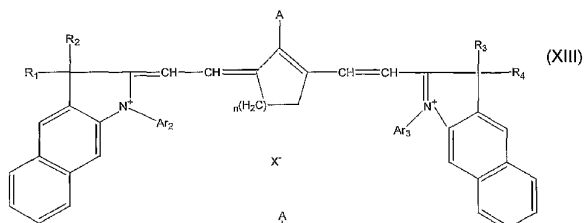
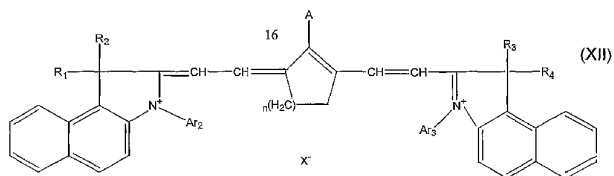


wherein each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is independently selected from H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl; each of X and Y is independently selected from O, S, Se, Te, N—R<sub>7</sub>, wherein R<sub>7</sub> is selected from C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl; each R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> is independently selected from alkyl, aryl or substituted alkyl. The benzene rings in structure (XI) may be further substituted.

The near IR-absorbing dye(s) is present in the compositions to absorb near IR radiation, which is subsequently converted to heat (thermal energy). The heat produced is primarily responsible for initiation of the color forming reactions that occur in forming the image. The near IR-absorbing dyes may be selected from the group consisting of:

WO 03/032299

PCT/US02/32713



wherein R1-R4 are independently substituted or unsubstituted C1-C6 alkyl; A is substituted or unsubstituted phenyl, naphthyl, C1-C6 alkyl, or C7-C10 aralkyl; Ar2 and Ar3 are independently substituted or unsubstituted phenyl or naphthyl; X is a monovalent anion; and n is 1 or 2. Imaging of the composition is by thermal means involving exposing with near IR radiation with the proviso that the composition is not imaged by UV means. In the near IR-absorbing dye structures given above that are substituted, the substitution of alkyl, aryl, or aralkyl groups independently can be with substituents that include, but are not limited to, hydroxy, alkoxy, chloro, bromo, cyano, and amino. Suitable near IR-absorbing dyes include, but are not limited to 2-(2(3-((1,1-dimethyl-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-benz(e)indol-2-ylidene)ethylydene)-2-phenyl-1-cyclohexen-1-yl)ethenyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-benz(e)indolium p-

WO 03/032299

PCT/US02/32713

17

toluenesulfonate (JC-1); 2-(2(3-((1,1-dimethyl-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-benz(e)indol-2-ylidene)ethylidene)-2-phenyl-1-cyclopenten-1-yl)ethenyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-benz(e)indolium p-toluenesulfonate (JC-2); 2-(2(3-((1,1-dimethyl-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-benz(f)indol-2-ylidene)ethylidene)-2-phenyl-1-cyclohexen-1-yl)ethenyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-benz(f)indolium p-toluenesulfonate (JC-3); 2-(2(3-((1,1-dimethyl-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-benz(f)indol-2-ylidene)ethylidene)-2-phenyl-1-cyclopenten-1-yl)ethenyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-benz(f)indolium p-toluenesulfonate (JC-4); 2-(2(3-((1,1-dimethyl-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-benz(g)indol-2-ylidene)ethylidene)-2-phenyl-1-cyclohexen-1-yl)ethenyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-benz(g)indolium p-toluenesulfonate (JC-5); 2-(2(3-((1,1-dimethyl-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-benz(g)indol-2-ylidene)ethylidene)-2-phenyl-1-cyclopenten-1-yl)ethenyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-benz(g)indolium p-toluenesulfonate (JC-6). These dyes are benz(e, f, or g)indolium-type dyes, which respectively have the structures listed in the order one, two, and three in the Markush groups of the structures given above.

The benz(e)indolium-type dyes are preferred as a general class. Specific preferred dyes are JC-1 and JC-2. The most preferred near IR-absorbing dye is JC-1.

In another embodiment of the present invention, dyes can be polymer-microencapsulated in heat sensitive polymers such as: styrene-butylacrylate-PEG acrylate emulsion and other blends of polymers such as polyurethanes, acrylates, and styrenes. Heat can be applied to the medium while the medium is being printed with the microencapsulated dyes. In a preferred embodiment, such heat sensitive polymers used to microencapsulate dyes have Tg's in the range of from 80° to 200°C. Tg is defined as the temperature corresponding to the midpoint in color density during decoloration.

With the above embodiment, it is possible to achieve multi-colored or writeable/rewriteable images on the CD/DVD. This can be done by preparing the CD/DVD label surface with areas of microencapsulated dyes having different Tg's, as described above. According to how these different dyes are laser-activated, specific multicolored patterns and designs are achieved on the CD/DVD surface.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

18

Other similar embodiments of the invention can be achieved with laser activatable dyes, such as those disclosed herein, which can be rendered bistable in combination with known developers (U.S. Patent No. 6,022,648, Jacobson et al., MIT). Such bistable dyes may have, for example, an activation temperature and a different deactivation temperature. Thus a dye which is first laser activated on the surface of a CD/DVD may later be laser deactivated. Therefore a laser labeled image on a CD/DVD can be erased. Furthermore, with a combination of dyes on the CD/DVD, one laser labeled image can be erased and another laser labeled image can be obtained on the same surface.

In another embodiment of the present invention, photochromic infrared (IR) sensitive dyes such as 3'-phenyl-7-diethylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) can be used in the laser-sensitive layer. Examples of inks incorporating such IR-sensitive dyes are IR 10000FBK (white to black), IR 10000FBE (white to blue), IR 10000GBK (white to black), and IR 10000GBE (white to blue), each of which are designed to be imaged using a 10000 nm CO<sub>2</sub> laser. These inks are manufactured by Sherwood Technology Ltd. and designed to be applied with a Flexo (IR 10000FBK and IR 10000FBE) or Gravure (10000GBK and 10000GBE) printing technique. These inks can be applied to numerous substrates such as uncoated paper, coated paper, PET, OPP, PE and Cellophane. Furthermore, organic substances that are capable of altering their absorption characteristics with respect to actinic light in the range from 300 to 420 nm are known to be useful in inks printed on mask films. Examples of these organic substances include aromatic amines, aromatic phenols, cyanines, merocyanines, aromatic triazoles, aromatic lactones and aromatic lactams (in the acidic or basic form in each case), stilbenes, azomethines and oxidizable aromatic hydrois. Preferred examples include: Michler's ketone, p-dimethylaminobenzaldehyde or its hydrochloride, o-hydroxyphenylbenzotriazole, o-hydroxybenzophenone or its sodium phenolate, 4,4'-bis(dimethylamino)benzhydrol and tetraphenylethylene. More preferred examples include aromatic amines and their hydrochlorides. (Barzynski et al., U.S. Patent No. 4,515,877)

30

WO 03/032299

PCT/US02/32713

19

Examples of chromogenic photosensitive materials useful in the present invention include, but are not limited to, colorless electron donating type dry precursor compounds which react with a developer compound to generate a dye. Representative examples of such color formers include substantially colorless compounds having in their partial skeleton a lactone, a lactam, a sulfone, a spiropyran, an ester or an amido structure. Specifically, there are triarylmethane compounds, bisphenylmethane compounds, xanthen compounds, xanthen compounds, thiazine compounds, spiropyran compounds and the like. Typical examples of them include Crystal Violet lactone, benzoyl leuco methylene blue, Malachite Green Lactone, p-nitrobenzoyl leuco methylene blue, 3-dialkylamino-7-dialkylamino-fluoran, 3-methyl-2,2'-spirobi(benzo-f-chrome), 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindole-3-yl)phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(2-phenylindole-3-yl)phthalide, 3,3-bis(1,2-dimethylindole-3-yl)-5-dimethylaminophthalide, 3,3-bis(1,2-dimethylindole-3-yl)-6-dimethylaminophthalide, 3,3-bis(9-ethylcarbazole-3-yl)-5-dimethylaminophthalide, 3,3-bis(2-phenylindole-3-yl)-5-dimethylaminophthalide, 3-p-dimethylaminophenyl-3-(1-methyl pyrrole-2-yl)-6-dimethylaminophthalide, 4,4'-bis-dimethylaminobenzhydrin benzyl ether, N-halophenyl leuco Auramine, N-2,4,5-trichlorophenyl leuco Auramine, Rhodamine-B-anilino lactam, Rhodamine-(p-nitroanilino)lactam, Rhodamine-B-(p-chloroanilino)lactam, 3-dimethylamino-y-methoxyfluoran, 3-diethylamino-7-methoxyfluoran, 3-diethylamino-7-(acetyl(methylamino)fluoran, 3-diethylamino-7-(dibenzylamino)fluoran, 3-diethylamino-7-(methylbenzylamino)fluoran, 3-diethylamino-7-(chloroethylmethylamino)fluoran, 3-diethylamino-7-(diethylamino)fluoran, 3-methyl-spiro-dinaphthopyran, 3,3'-dichloro-spiro-dinaphthopyran, 3-benzyl-spiro-dinaphthopyran, 3-methyl-naphtho-(3-methoxybenzo)-spiropyran, 3-propyl-spirodibenzoidipyrans, etc.

Useful dyes can form a photo-reductive complex with a borate anion and are cationic methine, polymethine, triarylmethane, indoline, thiazine, oxazine and acridine dyes. More preferably, the dyes are cationic cyanine, carbocyanine, hemicyanine, rhodamine and azomethine dyes.

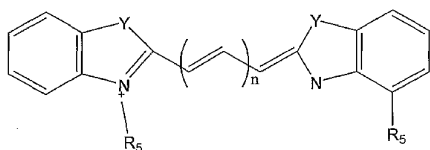
WO 03/032299

PCT/US02/32713

20

Useful cationic dyes are the cyanine dyes represented by the following formula(XX);

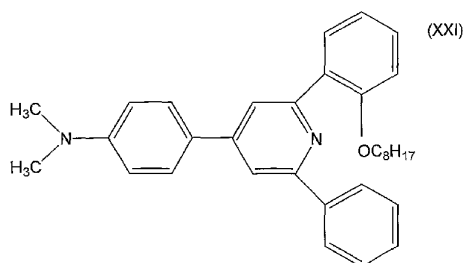
(XX)



wherein n is 0, 1, 2 or 3; R5 represents an alkyl group; and Y represents CH=CH, N-  
 5 CH3, C(CH3)2, O, S or Se.

Examples of the dye precursor to be used in the present invention may include  
 a colorless electron-donative compound. Representative examples of this compound  
 may include a substantially colorless compound that has a lactone, lactam, sulfone,  
 spiropyran, ester, or amide structure in the partial skeleton thereof. For example, they  
 10 may be triarylmethane compounds, bisphenyl methane compounds, xanthene  
 compounds, fluoran compounds, thiazine compounds or spiropyran compounds.  
 Next, specific examples of dye precursors, which develop yellow, magenta and cyan  
 colors, are given.

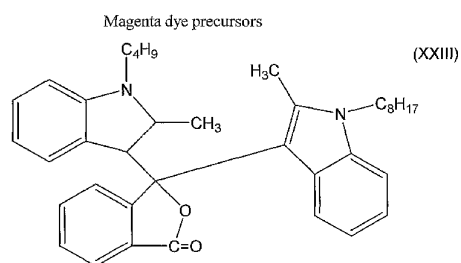
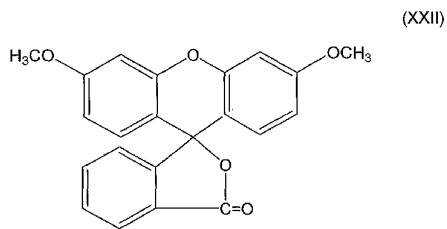
#### Yellow dye precursors



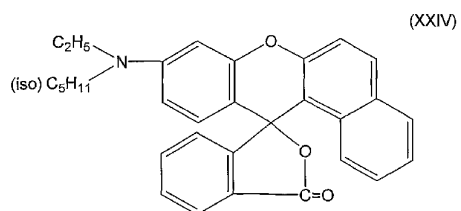
WO 03/032299

PCT/US02/32713

21



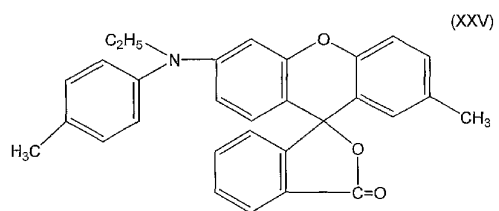
5



WO 03/032299

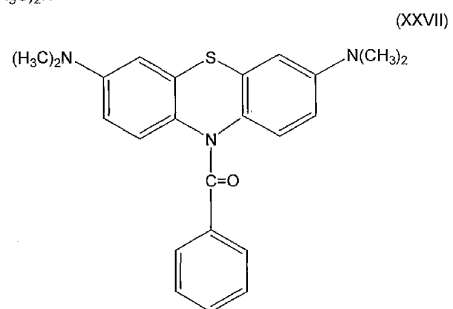
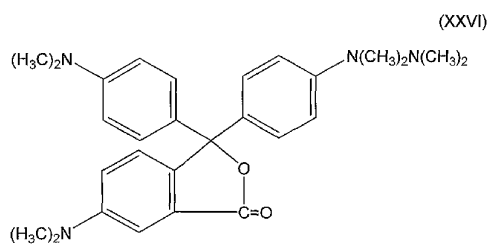
PCT/US02/32713

22



Cyan dye precursors

5

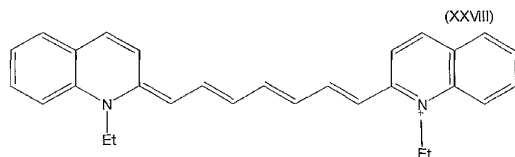
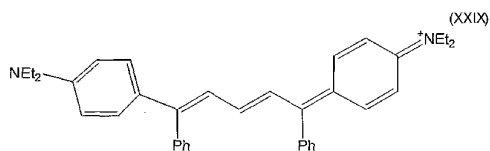


WO 03/032299

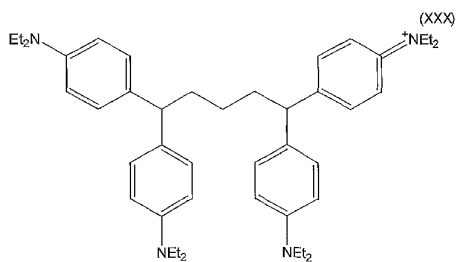
PCT/US02/32713

23

Other infrared sensitive cationic dyes are listed as follows, where "Ph" indicates a phenyl group, "Me" indicates a methyl group, "Bu" indicates a butyl group, and "Et" indicates an ethyl group:

Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

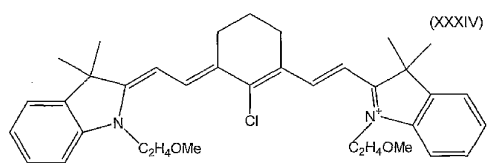
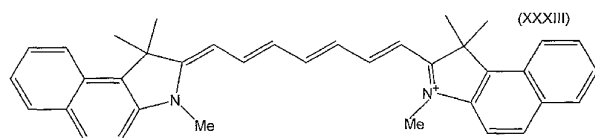
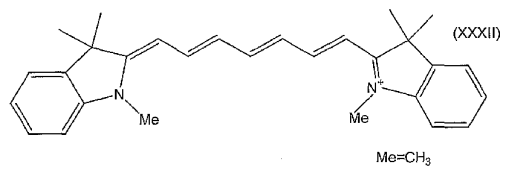
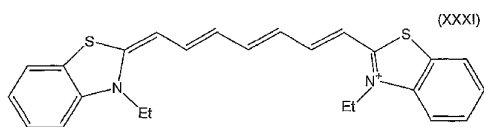
Ph=phenyl



WO 03/032299

PCT/US02/32713

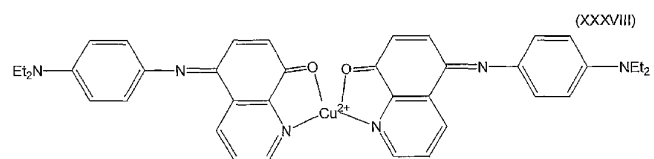
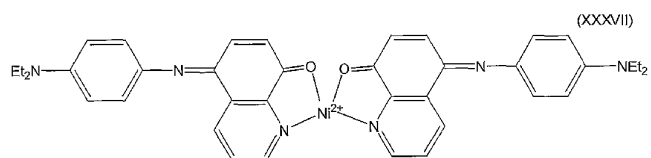
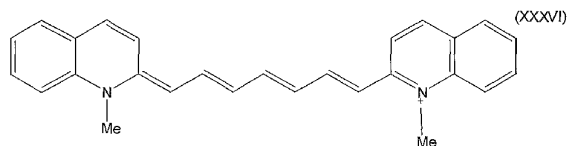
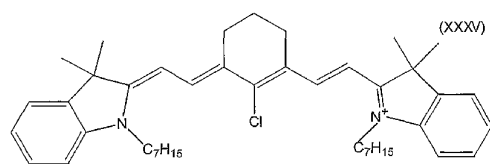
24



WO 03/032299

PCT/US02/32713

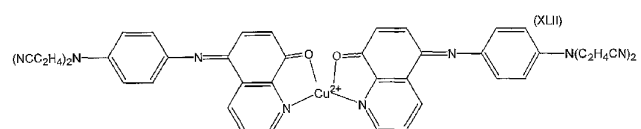
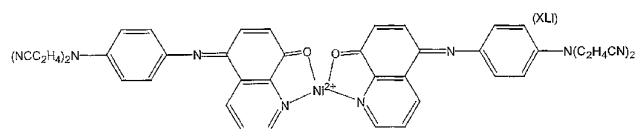
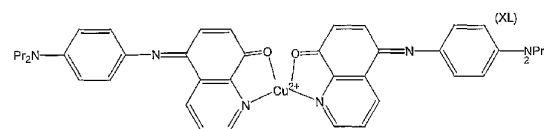
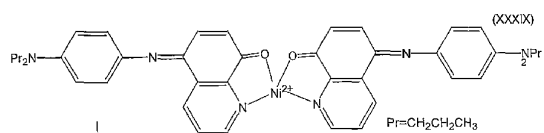
25



WO 03/032299

PCT/US02/32713

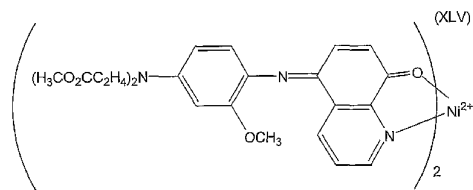
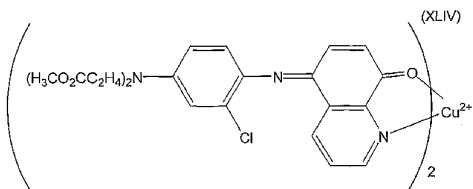
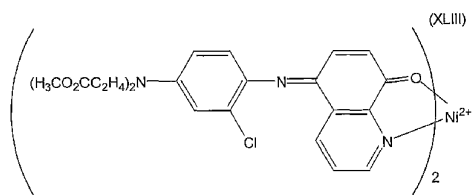
26



WO 03/032299

PCT/US02/32713

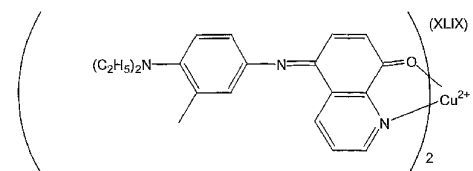
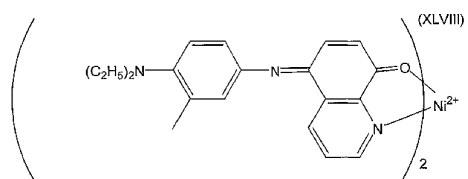
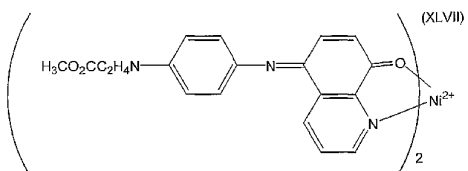
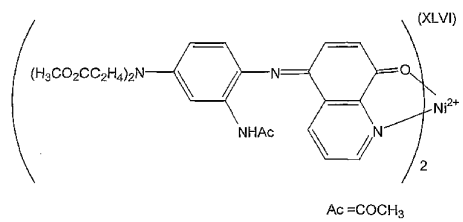
27



WO 03/032299

PCT/US02/32713

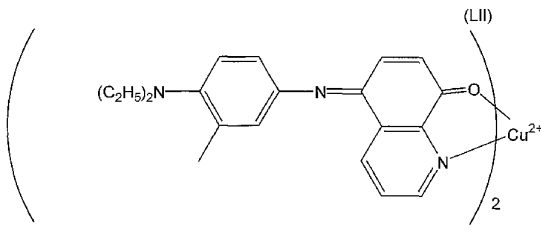
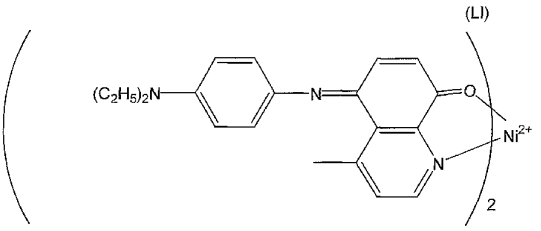
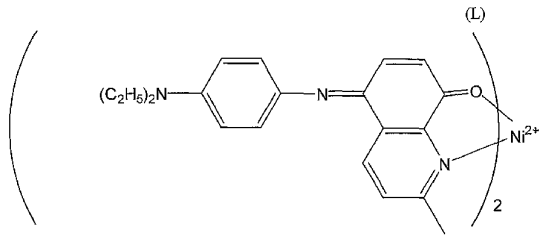
28



WO 03/032299

PCT/US02/32713

29



In a preferred embodiment of the present invention, there is a passive, transparent layer over the laser-sensitive layer for mechanical protection.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

30

In another preferred embodiment of this invention, the laser beam used for recording the image data on the surface of the medium comprises an infrared laser.

In the normal CD-R and CD-RW read write drive mechanisms the optical recording device, such as an infrared laser beam, records write data on the medium by interacting with the material of the medium to produce a phase change in the material, resulting in change in reflectance. In a preferred embodiment of the present invention, image data is recorded on the medium, specifically on irreversibly thermochromic and irreversibly photochromic materials. When the infrared laser beam interacts with the thermochromic and/or photochromic materials, a permanent color change is produced. The pulse duration of the infrared beam and hence resulting temperature can be adjusted using proper controllers and programs. It is possible to choose materials that change color at certain temperatures. Therefore, producing the necessary differing colors for the image depends on a differential in temperature. The temperature-produced color is used to make multicolored images from a single coating, when the single coating incorporates the necessary chemistry to produce all the desired colors. For example, cyan, magenta and yellow dyes may be activated differentially at a given location based on pulse duration.

In a preferred embodiment of the invention, various microcapsule materials, each activated by releasing the encapsulated dye particles at a different temperature, can be used to encapsulate different colored dyes on the surface of the medium. Such a technique using microencapsulation of dye particles with differentially activatable microcapsules allows full color production of images to the resolution of micron scale dots, since the laser can scan the CD/DVD at the resolution of a micron line.

Figure 2 shows how specific combinations of colors: C1, C2 and C3, are encapsulated with specific microcapsule materials: A1, A2, and A3 which in turn are activatable at different temperatures: T1, T2 and T3 respectively. Thus, each different combination of colors is released when the laser is applied to the specific area where that combination of colors is and the specific temperature is achieved in that specific area which is necessary to burst the microcapsule material encapsulating that combination of colors. The result is a very high-resolution placement on the medium of differently colored micron scale dots to achieve a precise image.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

31

Figure 3 is a schematic diagram of the Integrated CD/DVD Writer-Labeler system of the present invention. The read data information to be recorded on the CD-R is stored in a Read Data storage location. The image data information to be recorded on the visible label on the CD-R CD/DVD is stored in the Image Data storage location. To transfer the digital information, either the Read Data or the Image Data, from their respective storage locations, a controller is placed in communication with the storage locations. A single interface is positioned between the storage locations and the laser device. Digital information from either of the storage locations is transferred via a digital data stream to the data laser emitter and/or the imaging laser emitter, the emitter(s) being two separate emitters in the embodiment shown in Figure 3. In another embodiment, the data laser and imaging laser function are combined into one emitter. The read data stream is beamed onto the read/write side of the CD-R CD/DVD as the disk spins around on the turntable propelled by the CD-R drive motor. At the same time that the read data stream is beamed onto the read/write substrate side of the CD-R CD/DVD, or at a different time, either before or after the read data stream is beamed, the image data stream is beamed onto the side opposite the read/write substrate side.

Therefore, this combination of materials incorporated into a coating combined with laser writing provides for a powerful imaging technique for imaging a CD/DVD. This is especially so since CD writers are already currently equipped with a laser. Furthermore, CD-R's are amenable to ready adoption of the coatings. Past methods of CD/DVD labeling have been cumbersome and involve label transfer or special label printers. In contrast, the preferred embodiment of the present invention relates to a CD writer with direct imaging facility. This provides to the consumer the capability to image specialized personal labels on the CD/DVD.

#### EXAMPLES

Example 1: Preparation of Polymer-encapsulated dye

2.0g of Neozapon Red 335 (a metal complex dye made by BASF, containing Cr(III) and C.I. Solvent Red 122), 10 g of MMA (methyl methacrylate), 1.0 g of MES (2-(N-Morpholino)-ethane sulfonic acid), 1.0 g of 30% Rhodafac (a phosphate ester

WO 03/032299

PCT/US02/32713

32

surfactant made by Rhone Poulenc), and 3g of water were combined together to form an emulsion. An additional 34 g of water was heated to 90°C. 0.1g of KPS (potassium persulfate) was added to the water, then the emulsion was added to the water over a period of 10 minutes. When the temperature of the combined mixture reached 45°C, one gram of ~17.5 x KOH (potassium hydroxide) was added. The combined mixture was then filtered and ~1.8 g of precipitate was collected from the combined mixture.

Example 2: Bulk Polymerization of Polymer-encapsulated dye

0.4g of Neozapon Red 335, 9g of MMA, 1.0 g of MES, 2.8g of 30% Rhodafac, 0.11g of KPS and 75g of water were combined together heated to 90°C for one hour and cooled. When the temperature had cooled, one gram of ~17.5 x KOH (potassium hydroxide) was added. The combined mixture was then filtered and ~0.1 g of precipitate was collected from the combined mixture.

Example 3: Testing of Microencapsulated 2 part Composition

A dot consisting of a thin (10 micron) film of thermal reactive white to black 190 ink (340-0699) was coated on a sheet of aluminum using a roller. The aluminum film was mounted on a glass slide equipped with a thin film heater and a thermocouple. The heater was heated at 10C/min to 170 C. A distinctive color change from white to black at 150 was observed which further darkened at 170C. The heating was terminated at 170 C. The cooled film retained the black mark at room temperature.

What is claimed is:

WO 03/032299

PCT/US02/32713

33

## CLAIMS

1. A system for individually labeling a recording medium as well as individually  
5 recording digital information thereon, the system comprising:  
a write data source;  
an image data source; and
- a laser device interfacing with the write data source and the image data source,  
10 the laser device comprising one or more laser emitters, the one or more laser emitters  
used to: a) record image data on the recording medium by inducing visible color  
change in laser sensitive materials on the medium surface; and b) record write data on  
the recording medium.
- 15 2. The system of claim 1, wherein the laser device comprises a laser emitter that  
both: a) records image data on the recording medium by inducing visible color change  
in laser sensitive materials on the medium surface; and b) records write data on the  
recording medium.
- 20 3. The system of claim 1, wherein the laser device comprises a) a first laser  
emitter and b) a second laser emitter, the first laser emitter recording image data on  
the recording medium by inducing visible color change in laser sensitive materials on  
the medium surface; and the second laser emitter recording write data on the recording  
medium.
- 25 4. The system of claim 1 wherein the laser device comprises an infrared laser.
5. The system of claim 1 wherein the laser sensitive material is selected from at  
least one of the group consisting of infrared sensitive dyes and heat sensitive dyes.
- 30

WO 03/032299

PCT/US02/32713

34

6. The system of claim 5, wherein the laser sensitive material comprises at least two different dyes, each dye activatable at a different temperature.
7. The system of claim 5, wherein the laser sensitive material comprises at least one dye that is activatable at a first temperature and deactivatable at a second temperature.
8. The system of claim 5 wherein the infrared sensitive dyes comprise colorless electron donating type dry precursor compounds which react with a developer compound to generate a dye.
9. The system of claim 5 wherein the infrared sensitive dyes comprise a compound having at least one of a lactone, lactam, sulfone, spiropyran, ester, and amide structure.
10. The system of claim 5 wherein the heat sensitive dyes are leuco dyes selected from the group consisting of:  
aminotriarylmethanes; aminoxanthenes; aminothioxanthenes; amino-9,10-dihydroacridines; aminophenoxazines; aminophenothiazines;  
aminodihydrophenazines; aminodiphenylmethanes; leuco indamines;  
aminohydrocinnamic acids (cyanoethanes, leuco methines) and corresponding esters;  
hydrozines; leuco indigoid dyes; amino-2,3-dihydroanthraquinones; tetrahalo-p,p'-biphenols; 2(p-hydroxyphenyl)-4,5-diphenylimidazoles; phenethylanilines; indanones and combinations thereof.
11. The system of claim 5 wherein the light sensitive and temperature sensitive dyes are encapsulated in microcapsules, the microcapsules comprising polymers having  $T_g$  from 80°C to 200°C.
12. The system of claim 11 wherein the polymers are selected from the group consisting of polyurethanes, acrylates, styrenes and combinations thereof.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

35

13. A method for recording in a digital recorder both write data and image data on a recording medium, the method comprising:  
placing the recording medium in a digital recorder;  
transferring write data from a write data source to the digital recorder;  
5 recording the transferred write data onto the medium with a digital recording device;  
transferring image data from an image data source to the digital recorder; and  
recording the transferred image data onto the medium by inducing visible color change in laser sensitive materials on the medium with a laser device while the  
10 medium is within the recorder.
14. The method of claim 13, wherein the laser device comprises a laser emitter that both: a) records image data on the recording medium by inducing visible color change in laser sensitive materials on the medium surface; and b) records write data  
15 on the recording medium.
15. The method of claim 13, wherein the laser device comprises a) a first laser emitter and b) a second laser emitter, the first laser emitter recording image data on the recording medium by inducing visible color change in laser sensitive materials on  
20 the medium surface; and the second laser emitter recording write data on the recording medium.
16. The method of claim 13 wherein the laser device comprises an infrared laser.
17. The method of claim 13 wherein the laser sensitive material is selected from at  
25 least one of the group consisting of infrared sensitive dyes and heat sensitive dyes.
18. The method of claim 17, wherein the laser sensitive material comprises at least two different dyes, each dye activatable at a different temperature.
19. The method of claim 17, wherein the laser sensitive material comprises at least  
30 one dye that is activatable at a first temperature and deactivatable at a second temperature.

WO 03/032299

PCT/US02/32713

36

20. The method of claim 17 wherein the infrared sensitive dyes comprise colorless electron donating type dry precursor compounds which react with a developer compound to generate a dye.
- 5 21. The method of claim 17 wherein the infrared sensitive dyes comprise a compound having at least one of a lactone, lactam, sulfone, spiropyran, ester, and amide structure.
- 10 22. The method of claim 17 wherein the heat sensitive dyes are leuco dyes selected from the group consisting of:  
aminotriarylmethanes; aminoxanthenes; aminothioxanthenes; amino-9,10-dihydroacridines; aminophenoxazines; aminophenothiazines;  
aminodihydrophenazines; aminodiphenylmethanes; leuco indamines;  
15 aminohydrocinnamic acids (cyanoethanes, leuco methines) and corresponding esters; hydrozines; leuco indigo dyes; amino-2,3-dihydroanthraquinones; tetrahalo-*p,p'*-biphenols; 2(*p*-hydroxyphenyl)-4,5-diphenylimidazoles; phenethylanilines; indanones and combinations thereof.
- 20 23. The method of claim 17 wherein the light sensitive and temperature sensitive dyes are encapsulated in microcapsules, the microcapsules comprising polymers having  $T_g$  from 80°C to 200°C.
- 25 24. The method of claim 23 wherein the polymers are selected from the group consisting of polyurethanes, acrylates, styrenes and combinations thereof.

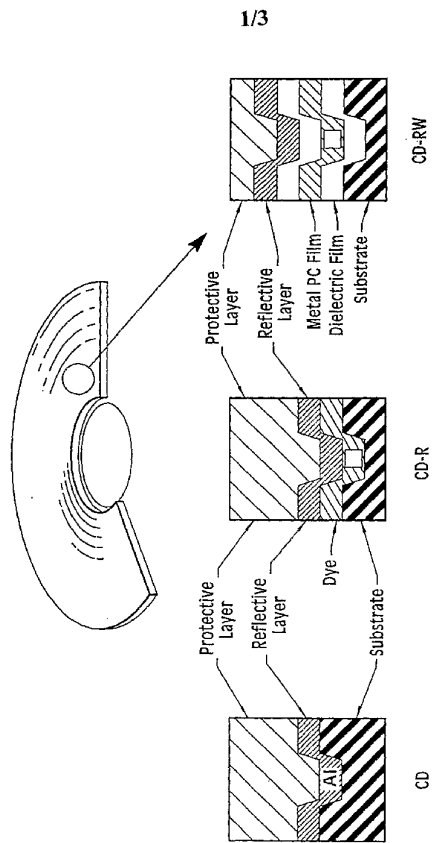


Figure 1

2/3

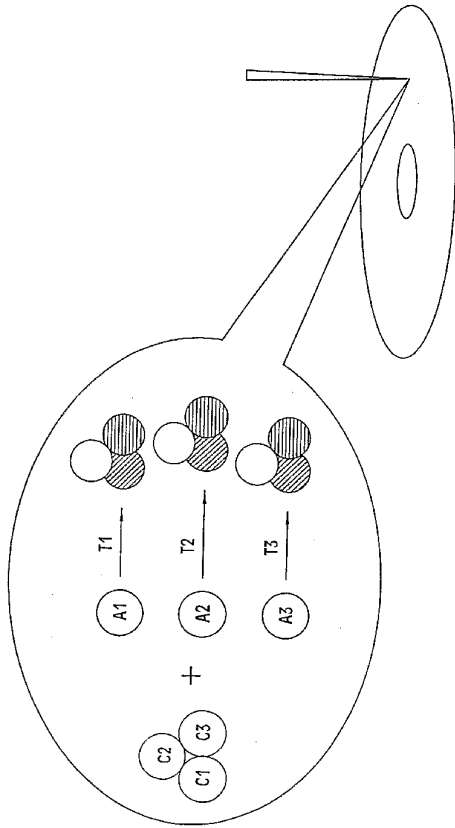


Figure 2

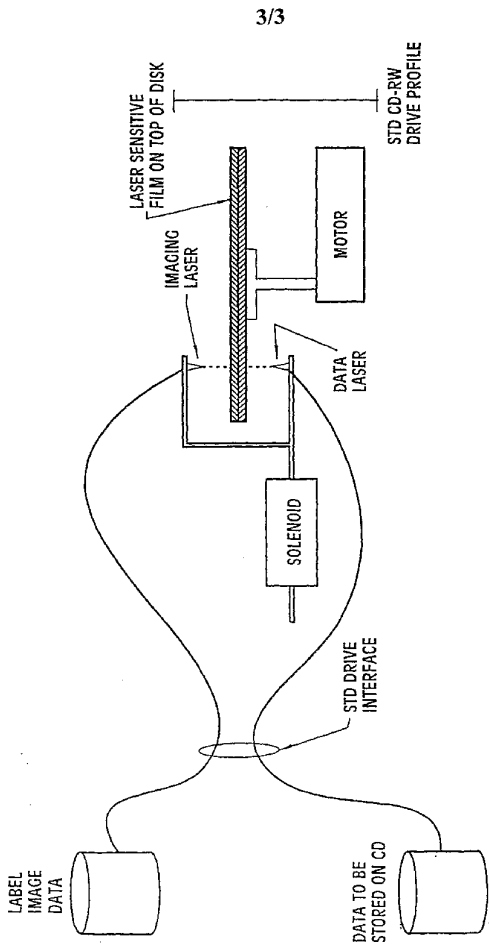


Figure 3

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/032299 A3

- (51) International Patent Classification: G11B 7/0045, 23/40
- (21) International Application Number: PCT/US02/32713
- (22) International Filing Date: 11 October 2002 (11.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/976,877 11 October 2001 (11.10.2001) US
- (71) Applicant: HEWLETT-PACKARD COMPANY [US/US], 3000 Hanover Street, Palo Alto, CA 94304-1112 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(72) Inventors: ANDERSON, Daryl E., 32991 SE White Oak Drive, Corvallis, OR 97333 (US); GORE, Makarand, P., 1210 NE Conroy Place, Corvallis, OR 97330 (US); McCLELLAN, Paul, J., 62641 Hawkview Road, Bend, OR 97702 (US).

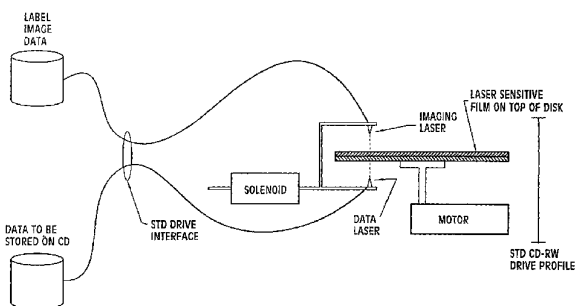
Published: with international search report

(88) Date of publication of the international search report: 31 July 2003

(74) Agent: HAYMOND, W. Bradley; Hewlett-Packard Company, Intellectual Property Administration, 3404 LE Harmony Road, m/s 35, Fort Collins, CO 80525-9599 (US).

[Continued on next page]

(54) Title: INTEGRATED CD/DVD RECORDING AND LABELING



WO 03/032299 A3

(57) Abstract: An integrated system for individually labeling a recording medium at the time that digital information is recorded thereon, by recording write data with a digital recorder on the read/write surface of the CD/DVD and recording image data by inducing visible color change with a laser in laser sensitive materials on the opposite surface of the CD/DVD.

**WO 03/032299 A3**



---

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/32713
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G11B7/0045 G11B23/40		
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) IPC 7 G11B B41J B65C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) -8 JP 11 086505 A (FUJII PHOTO FILM CO LTD), 30 March 1999 (1999-03-30)	1-3, 13-15
Y	abstract	4-12, 16-24
P, X	paragraphs '0030!', '0051!'; figures 1,2 -8 US 2002/122378 A1 5 September 2002 (2002-09-05) cited for language reasons paragraphs '0035!', '0036!', '0058!'; figures 2-4	
Y	EP 1 081 695 A (STAR MFG CO) 7 March 2001 (2001-03-07) the whole document	4-12, 16-24
	---	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims) 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 March 2003		Date of mailing of the international search report 01/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Holubov, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/32713
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/026531 A1 (TAKAHASHI TAKESHI ET AL) 4 October 2001 (2001-10-04) the whole document ---	1,13
A	WO 99 54141 A (COVERT MARKUS WILLARD ; JONES RANDY QUINN (US); ELESYS INC (US); BR) 28 October 1999 (1999-10-28) column 10, line 19 -column 11, line 11 ---	1,13
A	US 5 781 221 A (WEN XIN ET AL) 14 July 1998 (1998-07-14) column 2, line 9 -column 3, line 30 ---	1,13
A	WO 99 30481 A (COMPULOG CORP) 17 June 1999 (1999-06-17) page 1 -page 2 page 7 -----	1,13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 02/32713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11086505	A 30-03-1999	US 2002122378 A1	05-09-2002
EP 1081695	A 07-03-2001	JP 2001067759 A JP 2001067756 A EP 1081695 A2	16-03-2001 16-03-2001 07-03-2001
US 2001026531	A1 04-10-2001	JP 2001283464 A EP 1148484 A2	12-10-2001 24-10-2001
WO 9954141	A 28-10-1999	US 6264295 B1 AU 749967 B2 AU 3563099 A CA 2329174 A1 EP 1071560 A1 JP 2002512140 T WO 9954141 A1 US 2001035886 A1	24-07-2001 04-07-2002 08-11-1999 28-10-1999 31-01-2001 23-04-2002 28-10-1999 01-11-2001
US 5781221	A 14-07-1998	NONE	
WO 9930481	A 17-06-1999	US 6074031 A US 6270176 B1 AU 1806199 A WO 9930481 A2	13-06-2000 07-08-2001 28-06-1999 17-06-1999

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 アンダーソン, ダリル, イー  
アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 3 , コーバリス, サウスイースト・ホワイト・オーク・ドライブ・3 2 9 9 1

(72) 発明者 ゴア, マカランド, ピー  
アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 0 , コーバリス, ノースイースト・コンロイ・プレイス・1 2 1 0

(72) 発明者 マクレラン, ポール, ジェイ  
アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 7 0 2 , ベンド, ホークビュー・ロード・6 2 6 4 1

Fターム(参考) 5D090 AA01 BB13 BB16 CC14 DD01 KK13 KK15