

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-288976

(P2005-288976A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/26	B 4 1 M 5/18 H	2 C 0 0 5
B 4 2 D 15/10	B 4 2 D 15/10 5 O 1 D	2 H 0 2 6
G 0 6 K 19/07	B 4 2 D 15/10 5 2 1	5 B 0 3 5
G 0 6 K 19/077	B 4 1 M 5/18 1 O 1 A	
	G 0 6 K 19/00 H	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-110610 (P2004-110610)

(22) 出願日 平成16年4月5日(2004. 4. 5)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 東 洋一郎

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

Fターム(参考) 2C005 HA07 HB04 HB05 JA26 JC02

MA08 MB02 NA09 PA33 QB03

RA04 RA22

2H026 AA07 AA09 BB02 BB21 EE03

EE05 FF01

5B035 BB09 CA23

(54) 【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】本発明の明瞭なコントラストを持つ画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能で、且つ安定的に繰り返し形成消去可能であり、更に、カールの少ない可逆性感熱記録材料及び繰り返し印字による破損のないＩＣチップを内蔵した可逆性感熱記録材料を提供することである。

【解決手段】ポリオレフィン被覆紙の少なくとも片面にポリエステルフィルムを積層し、更にその上に通常無色または淡色のロイコ染料、及び加熱により該ロイコ染料を発色させこれを再加熱して消色させる可逆性顕色剤を含有する可逆性感熱記録層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン被覆紙の少なくとも片面にポリエステルフィルムを積層し、更にその上に通常無色または淡色のロイコ染料、及び加熱により該ロイコ染料を発色させこれを再加熱して消色させる可逆性顕色剤を含有する可逆性感熱記録層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【請求項 2】

密度 0.94 g/cm^3 以上の高密度ポリエチレンが、ポリオレフィン被覆紙のポリオレフィンの $20 \sim 100\%$ である請求項 1 記載の可逆性感熱記録材料。

【請求項 3】

ポリオレフィン被覆紙の片面のポリオレフィンが $10 \sim 40 \text{ g/m}^2$ である請求項 1 又は 2 の何れかに記載の可逆性感熱記録材料。

【請求項 4】

積層体の層間に非接触 IC チップを封入することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の可逆性感熱記録材料。

【請求項 5】

非接触 IC チップの両面に、厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上で面積が 4 倍以上のクッション層を設けることを特徴とする請求項 4 記載の可逆性感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化、すなわち、発色及び消色を生じせしめる電子受容性化合物（可逆性顕色剤）を用いて、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料は知られている。（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

このような可逆性感熱記録材料の支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが力学的強度、平滑性、耐水性、耐溶剤性の点で優れており、さらに、耐熱性も高く、テレホンカードやオレンジカード等のプリペイドカードで使用されている。

【0004】

ポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体として用いた場合、感熱用プリンター等で発色させると鮮明な発色画像を得ることができる。また、発色画像は、 $90 \sim 150$ 程度に加熱された熱ロール等を通して加熱することにより、消色することができる。しかしながら、 $100 \mu\text{m}$ 程度の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体として用いると、消色した後、熱による変形が生じて、何回も発色、消色を繰り返す場合に、シワやカールが発生するといった問題点があった。

【0005】

このような問題に対して、支持体の厚みが $250 \mu\text{m}$ 以上であり、かつ該支持体の熱収縮率が $150 \sim 30$ 分で $0.1 \sim 3.0$ であることを特徴とする可逆性感熱記録媒体が提案されている。この場合、同種の素材の中では薄い媒体と比較して、厚みによって剛直性が上がるためカールの抑制効果が認められるという当然の現象ではあるが、カールの大きさについては、印字・消色を行う装置によるところが大きい。特に、カードのような小さい記録メディアは、記録装置の構造に制約が少なく、平らな状態で記録消去が可能であるが、A5 サイズ以上のオフィス用途などでは、記録装置内での屈曲性が必要である。例えば、支持体が $250 \mu\text{m}$ 以上のポリエチレンテレフタレートフィルムでは、搬送性及び印字ヘッドとのヘッドマッチング性が悪くなるため、記録装置に大型化が避けられず、さらに、

10

20

30

40

50

シート１枚の重さが重くなるため、複数枚を一度に持ち歩くことが困難になる。（例えば特許文献２）

【０００６】

一方、ラミネート紙を支持体として可逆性感熱記録層を有する文書記録媒体が提案されている。可逆性感熱記録材料を可逆性感熱記録層とした場合で、かつ、紙を中心に両面を対称に同一の材料を貼り合わせた場合は、全体の厚みに対する紙の比率が４０％以上あれば、カールの小さい屈曲性の良好な可逆性感熱記録材料が得られることがある。しかし、通常の紙を基紙にした場合、印字消去の際に紙の表面のうねりが影響し、印字ムラを発生し、更に印字消去を繰り返すことにより、何割かのシートに気泡が火膨れのように発生する問題があり、未だ、実用化されていない。（例えば特許文献３）

10

【０００７】

近年、可逆性感熱記録材料と非接触ＩＣチップを組み合わせたＩＣタグが実用化され始めている。これらは、厚みが４００μｍ以上あり、カードより小さいサイズが主である。工程管理の指示書等には、厚みが２５０μｍ以下で、面積もカードより大きいサイズが好ましいが、シートの厚みが、ＩＣチップの厚みを吸収できず、チップの部分は印字ができない等の問題があり、これも実用化に至っていない。また、シートの裏面に粘着剤等で貼り付けた場合は、印字消去時の熱によりズレを生じ、ＩＣチップの破損の原因になっていた。

【特許文献１】特開平６－２１０９５４号公報

【特許文献２】特開２０００－２０３１６１号公報

20

【特許文献３】特開２００１－２７０２４９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の課題は明瞭なコントラストを持つ画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能で、且つ安定的に繰り返し形成消去可能であり、更に、カールの少ない可逆性感熱記録材料及び繰り返し印字による破損のないＩＣチップを内蔵した可逆性感熱記録材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

30

本発明者らはこれらの課題を解決すべく検討した結果、下記の発明により上記の課題が解決されることを見いだした。

【００１０】

ポリオレフィン被覆紙の少なくとも片面にポリエステルフィルムを積層し、更にその上に通常無色または淡色のロイコ染料、及び加熱により該ロイコ染料を発色させこれを再加熱して消色させる可逆性顕色剤を含有する可逆性感熱記録層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料である。

【００１１】

密度０．９４ｇ／ｃｍ^３以上の高密度ポリエチレンが、ポリオレフィン被覆紙のポリオレフィンの２０～１００％含まれることが好ましい。

40

【００１２】

ポリオレフィン被覆紙の片面のポリオレフィンが１０～４０ｇ／ｍ^２であることが好ましい。

【００１３】

更に、ＩＣチップと組み合わせることでより多くの情報を記録することが可能となり、その場合、積層体の層間に非接触ＩＣチップを封入することが好ましく、非接触ＩＣチップがアンテナと一体化されていても良い。

【００１４】

非接触ＩＣチップの両面に、厚みが１０μｍ以上で面積が４倍以上のクッション層を設けことで、加工時又は画像の記録・消去時にＩＣチップの破損を防止することができる。

50

【発明の効果】

【0015】

本発明は、加熱により画像の形成、消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に画像を保持することが可能な可逆性感熱記録材料の中でも、繰り返し使用において、熱によるシワやカールの少なく、火膨れの発生の無い耐久性に優れた可逆性感熱記録材料及び繰り返し印字による破損のないＩＣチップを内蔵した可逆性感熱記録材料が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明に用いられるポリオレフィン被覆紙は、パルプを主成分とする紙を基質として、その両面がポリオレフィンで被覆されたものである。

10

【0017】

本発明に用いられるポリオレフィンは、各種のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等及びそれらの共重合体を本発明の効果を損なわないかぎりで使用出来る。特にポリエチレンが接着性の点で好ましく、更に、ポリオレフィンの２０から１００％の比率で密度 0.94 g/cm^3 以上高密度ポリエチレンが含まれていることが好ましい。高密度ポリエチレンが含有されることにより、繰り返し画像の記録消去を行った際のカールが非常に小さくなることを見出した。

【0018】

本発明に用いられるポリオレフィン被覆紙は、片面のポリオレフィン量が 10 g/m^2 より少ない場合は、ポリエステルフィルムを熱圧着して積層した際に、接着性、平滑性に劣り、逆に、 40 g/m^2 より多い場合はポリオレフィンが流れ出ることがある。従って、片面のポリオレフィン量が $10\sim40\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

20

【0019】

本発明に用いられるポリオレフィンは、複数種のポリオレフィンを混合して用いることができ、種類及び添加物の含有量の異なるポリオレフィンを複数回に分けて積層することもできる。

【0020】

又、ポリオレフィン樹脂組成物中には、各種の添加剤を含有することができる。例えば、白色顔料として、ルチル型或はアナターゼ型の二酸化チタン、酸化亜鉛、タルク等、離型剤として、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、ポリオルガノシロキサン等の有機シリコン化合物等、酸化防止剤として、ヒンダードフェノール化合物等、着色顔料として、コバルトブルー、群青等、蛍光増白剤等を適宜含有することができる。

30

【0021】

本発明に用いられる紙基質としては、表面の平滑性が高い方が好ましい。特に、紙基質の可逆性感熱記録層を設ける面は、ベック平滑度が５０秒未満の紙基質では、印字した際に、印字ムラを生じやすくなり、明瞭で精密な画像が得にくくなる。

【0022】

紙基質は複数枚の紙を熱可塑性樹脂の接着層を介して積層されていても良い。この場合、紙基質が、接着層に対する紙の厚みが５０％以上であることが好ましく、可逆性感熱記録材料全体の厚みの６０％以上であることがより好ましい。

40

【0023】

本発明に用いられるポリエステルフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリ－１，４－シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリキシリレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレート（PEN）等のフィルムがあげられる。好ましいポリエステルフィルムとしては、強靱性、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、透明性、電気絶縁性に優れるPETフィルムまたはPENフィルムが挙げられる。

【0024】

ポリエステルフィルムの厚さとしては、特に限定されるものではなく、用途に応じて印

50

字品質及び消去性の良好な厚さを選択することができる。カールの発生の少ない厚さという点では、可逆性感熱記録材料全体の厚さの35%以下3%以上が好ましい。

【0025】

ポリオレフィン被覆紙にポリエステル層を積層する場合に、接着層を設けてもよい。接着層としては、紙とポリエステルフィルムを接着できる熱可塑性樹脂であれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリエステル系、ウレタン系、変性オレフィン系、エポキシ系、シリコン系、アクリル系、ナイロン系、スチレン系、ビニル系の樹脂を単独もしくは混合して用いることができる。

【0026】

層を形成する順番は特に限定されず、ポリエステル層をポリオレフィン被覆紙に積層した後、可逆性感熱記録層をポリエステル層の上に設けても良く、先に、ポリエステル層の上に可逆性感熱記録層を設けて可逆性感熱フィルムとしてからポリオレフィン被覆紙と貼り合わせても良い。また、複数のポリオレフィン被覆紙を予め貼り合わせた後、ポリエステル層と可逆性感熱記録層を設けても良い。

10

【0027】

本発明に係わるロイコ染料は、発色色調の同じロイコ染料を含有する可逆性感熱記録層を積層する事もできる。しかし、本発明を有効に作用させる為には、少なくとも含有するロイコ染料の発色色調が異なる可逆性感熱記録層を積層することが好ましい。

【0028】

本発明に係わるロイコ染料の具体的な例としては、例えば下記に挙げるものがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0029】

3 - ジエチルアミノ - 7 - o - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - m - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - p - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - o - フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - m - フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - p - フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 7 - m - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 7 - p - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 7 - o - フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 7 - m - フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 7 - p - フルオロフェニルアミノフルオラン、

30

【0030】

3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - m - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - トリルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - m - トリルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p - トリルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - トリフルオロメチルフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - m - トリフルオロメチルフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p - アセチルフェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メトキシ - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - エトキシ - 7 - フェニルアミノフルオラン、

40

【0031】

3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - トリルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - m - トリルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p - トリルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 -

50

m - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p -
 - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o -
 フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - m -
 フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p -
 フルオロフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - o -
 トリフルオロメチルフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル
 - 7 - m - トリフルオロメチルフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ -
 6 - メチル - 7 - p - トリフルオロメチルフェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチ
 ルアミノ - 6 - メトキシ - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ -
 6 - エトキシ - 7 - フェニルアミノフルオラン、

10

【0032】

3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - ジ -
 n - ペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - m - トリフルオロメチルフェニルアミノフルオラ
 ン、3 - ピロリジル - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - ピペリジル - 6
 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - メチル - N - イソペンチルアミノ -
 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - メチル - N - シクロヘキシルアミ
 ノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - メチル - N - n - ブチルアミ
 ノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - メチル - N - n - プロピルア
 ミノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - エチル - N - イソペンチル
 アミノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - エチル - N - イソペンチ
 ルアミノ - 6 - メチル - 7 - o - クロロフェニルアミノフルオラン、3 - N - エチル - N
 - p - トリルアミノ - 6 - メチル - 7 - フェニルアミノフルオラン、3 - N - エチル - N
 - (4 - エトキシブチル)アミノ - 6 - メチル - 7 - フェニ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 - オクチルア
 ミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - フェニルフルオラン、3 - ジエチルアミノ -
 7 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン、3 -
 ジエチルアミノ - 7 - (3, 4 - ジクロロアニリノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ -
 7 - (2 - クロロアニリノ)フルオラン、

20

【0033】

3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド(クリス
 タルバイオレットラクトン)、3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル)フタリド、
 3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1, 2 - ジメチルインドール - 3 - イル)
 フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 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、

30

40

【0034】

3 - (2 - エトキシ - 4 - アミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインド
 ール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - メチルアミノフェニル)
 - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2
 - エトキシ - 4 - エチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール -
 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - プロピルアミノフェニル) -
 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 -
 エトキシ - 4 - ヘキシルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール -
 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) -
 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 -

50

10

10

10

10

10

10

10

インドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - プロピルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - ブチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - ペンチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - ヘキシルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - イソプロピルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - フェニルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、

10

【0038】

4, 4' - ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N - クロロフェニルロイコオーラミン、N - 2, 4, 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p - ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー、3 - メチルスピロジナフトピラン、3 - エチルスピロジナフトピラン、3, 3' - ジクロロスピロジナフトピラン、3 - ベンジルスピロジナフトピラン、3 - メチルナフト - (3 - メトキシベンゾ)スピロピラン、3 - プロピルスピロベンゾピラン等が挙げられる。

20

【0039】

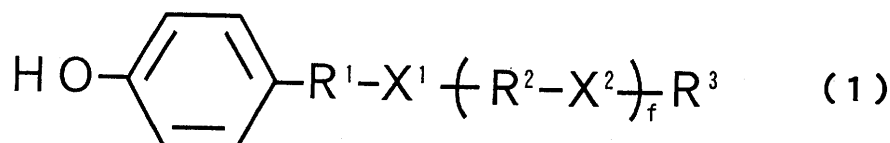
前記のロイコ染料は一つの層中にそれぞれ1種又は2種以上を混合して使用してもよい。また他の色相に発色するロイコ染料を混合することにより調色も行うことができる。

【0040】

本発明に用いられる可逆性顕色剤としては下記一般式(1)で示される化合物が好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0041】

【化1】



30

【0042】

一般式(1)で表される化合物中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ同じであっても、異なってもよい酸素原子、硫黄原子又は両末端に炭化水素原子団を含まない - CONH - 結合を最小構成単位とする二価の基を表す。 R^1 は単結合又は炭素数1から12の二価の炭化水素基を表す。 R^2 は炭素数1から18の二価の炭化水素基を表す。好ましくは炭素数1から4の二価の炭化水素基である。 R^3 は炭素数1から24の一価の炭化水素基を表し、好ましくは炭素数6から24の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数8から24の炭化水素基である。更に、 R^1 、 R^2 及び R^3 の炭素数の和が11以上35以下である場合が特に好ましい。 R^1 、 R^2 及び R^3 は主として、各々アルキレン基及びアルキル基を表す。 R^1 の場合は、芳香環を含んでもよい。 f は0から4の整数を表し、 f が2以上のとき繰り返される R^2 及び X^2 は同一であっても異なってもよい。

40

【0043】

一般式(1)中の X^1 、 X^2 は両末端に炭化水素原子団を含まない - CONH - 結合を最小構成単位とする二価の基を含むが、その具体例としては、ジアシルアミン(-CONHCO-)、ジアシルヒドラジン(-CONHNHCO-)、しゅう酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHCONH-)、アシルセミカルバジド(-NHCONHNH-)、アシルセミカルバジド(-NHNHCONH-)、アシルセミカルバジド(-

50

- CONHNHCONH -、- NHCONHNHCO -)、ジアシルアミノメタン(- CONHCH₂NHCO -)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(- CONHCH₂NHCONH -、- NHCONHCH₂NHCO -)、マロンアミド(- NHCOCH₂CONH -)、3-アシルカルバジン酸エステル(- CONHNHCCOO -、- OCONHNHCO -)等の基が挙げられるが、好ましくはジアシルヒドラジン、しゅう酸ジアミド、アシルセミカルバジドである。

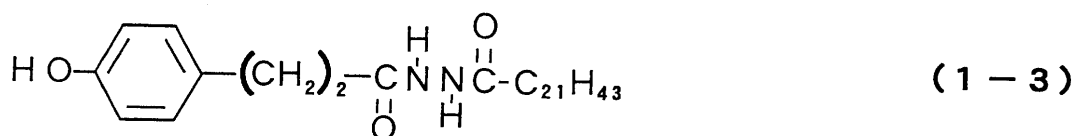
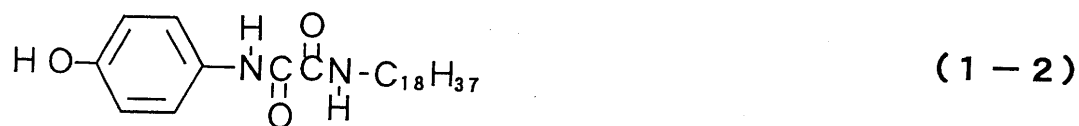
【0044】

本発明に用いられる可逆性顕色剤の具体的な例としては以下の構造式(1-1)から構造式(1-16)に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

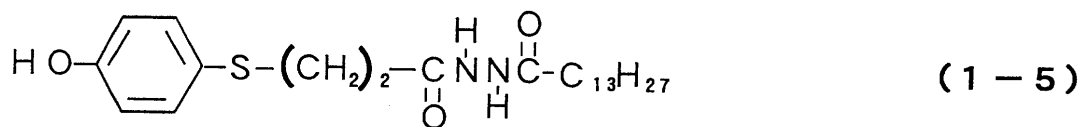
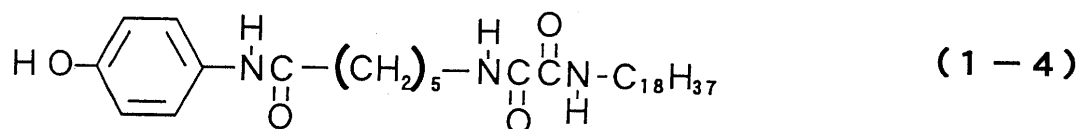
【0045】

10

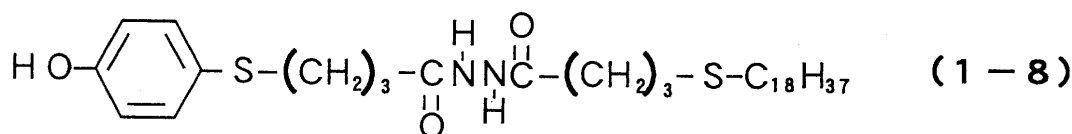
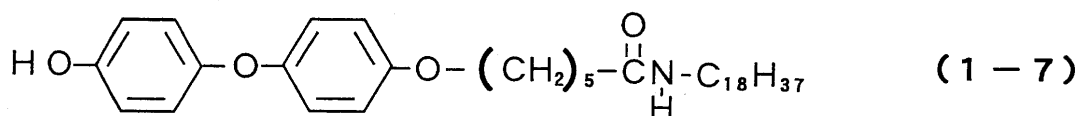
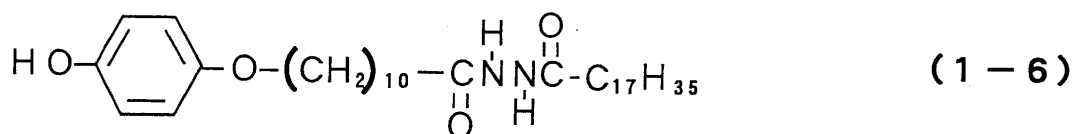
【化2】



20



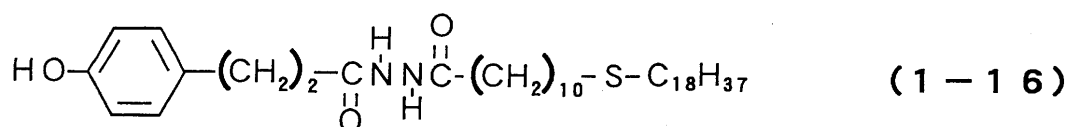
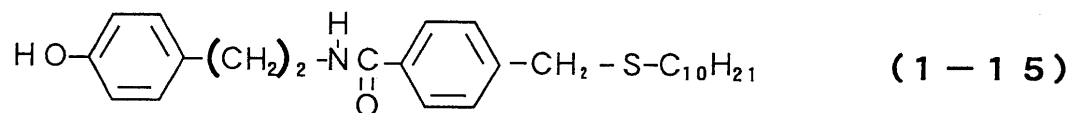
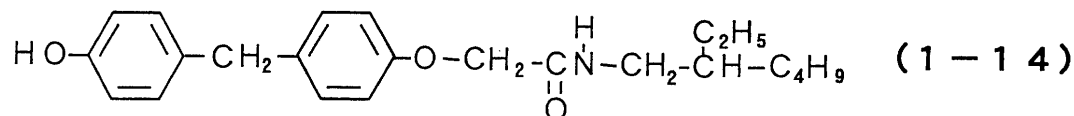
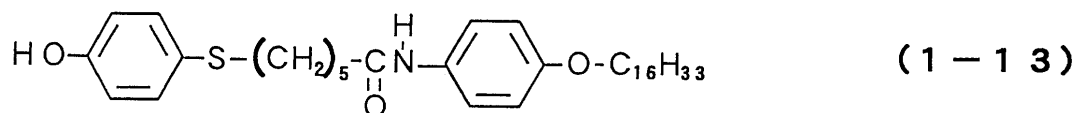
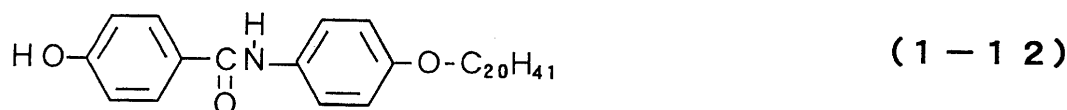
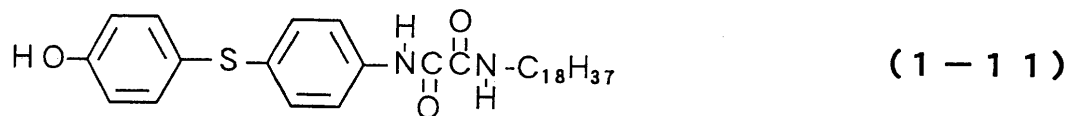
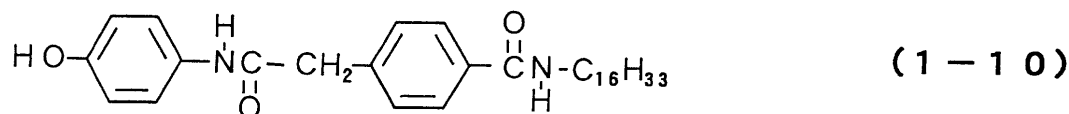
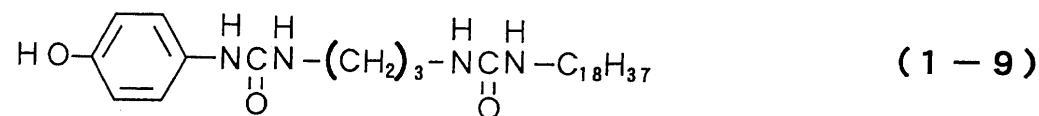
30



40

【0046】

【化 3】



10

20

30

【0047】

本発明に用いられる可逆性顕色剤はそれぞれ1種又は2種以上を混合して使用してもよく、通常無色ないし淡色のロイコ染料に対する使用量は、5～5000質量%、好ましくは10～3000質量%である。

【0048】

次に本発明の可逆性感熱記録材料の具体的製造方法について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0049】

本発明に用いられる可逆性感熱記録層の製造方法の具体例としては、通常無色ないし淡色のロイコ染料、可逆性顕色剤を主成分とし、これらをポリエステルフィルムに塗布或いは印刷して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

40

【0050】

通常無色ないし淡色のロイコ染料、可逆性顕色剤を可逆性感熱記録層に含有させる方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等により混合液を作り、支持体上に塗布又は印刷後乾燥することにより層を形成する事ができる。

【0051】

50

また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に添加する事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール等が挙げられる。これらのバインダーの役割は、組成物の各素材が印字、消去の熱印加によって片寄ることなく均一に分散した状態を保つことにある。したがって、バインダー樹脂には耐熱性の高い樹脂を用いることが好ましい。最近になって、プリペイドカード、ストアドカードといった付加価値の高い可逆性感熱記録材料が用いられることが多くなり、それに伴い、耐熱性、耐水性、さらには接着性といった高耐久品が要求されるようになってきている。このような要求に対しては、硬化性樹脂は特に好ましい。

10

【0052】

硬化性樹脂としては、例えば熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、セルロースアセートプロピオネート樹脂等の水酸基、カルボキシル基が架橋剤と反応し、硬化するものが挙げられる。この際の架橋剤としては、例えば、イソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ類等が挙げられる。

20

【0053】

電子線及び紫外線硬化樹脂に用いられるモノマーとしては、アクリル系に代表される単官能性モノマー、二官能モノマー、多官能モノマー等が挙げられるが、特に紫外線架橋の際には光重合開始剤、光重合促進剤を用いる。

【0054】

各層を積層する場合は、塗布する段階での最上層が次に塗る層の溶媒に溶けにくいことが好ましい。その為には、硬化性樹脂を用いた場合は、十分に硬化した後に次の層を重ねることが好ましい。特に、塗布する段階での最上層がロイコ染料を含有する層で耐溶媒性の無い場合は、ロイコ染料が次の層にマイグレーションすることを防ぐ層（中間層）を設けることがより好ましい。その場合、中間層は透明なほど好ましい。

30

【0055】

可逆性感熱記録材料の老化を防止する目的で、ゴム製品等にも用いられている老化防止剤を添加することもできる。また、老化防止剤を可逆性感熱記録層の上層又は下層に含有させることもできる。

【0056】

老化防止剤としては、p, p' - ジアミノジフェニルメタン、アルドール - α - ナフチルアミン、N, N' - ジフェニル - p - フェレンジアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のフェノール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、トリアジン化合物、ベンゾフェノン化合物、安息香酸エステル類等が挙げられる。その他、o - フェニレンチオ尿素、2 - アミノベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルチオカルバミン酸ニッケル、酸化亜鉛、パラフィン等が挙げられる。また、これらの老化防止剤構造を有するモノマーを重合の一成分として含むポリマーや、ポリマー主鎖に老化防止剤構造をグラフト化したものも用いることができる。2種類以上の老化防止剤を組み合わせることもできる。

40

【0057】

また、可逆性感熱記録層の発色感度及び消色温度を調節するための添加剤として、熱可融性物質を可逆性感熱記録層中に含有させることができる。60 ~ 200 の融点を有

50

するものが好ましく、特に 80 ~ 180 の融点を有するものが好ましい。一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。例えば、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等のワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルピフェニル、4-アリルオキシピフェニル等のピフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

【0058】

10

本発明に係わる可逆感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層の上に保護層を設けることもできる。この場合、保護層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。更に可逆性感熱記録層中、他の層、可逆性感熱記録層が設けられている面や反対側の面等に、電気的、磁氣的、光学的に情報が記録可能な材料を含んでもよい。また、複数の紙基質の間にICチップを挟んでも良い。また、帯電防止を目的として帯電防止層を片面または両面に設けることもできる。

【0059】

可逆性感熱記録材料の層間にICチップを封入する場合は、複数のポリオレフィン被覆紙の層間または、ポリオレフィン被覆紙とポリエステルフィルムとの層間に封入することができる。好ましくは、可逆性感熱層から離れた層間に封入することが印字品質の点で好ましい。

20

【0060】

非接触のICチップを封入する場合は、アンテナと共に封入することができる。封入する際の圧力によりICチップが破損することを防ぐ目的で、クッション層を設けることができる。クッション層の厚みとしては、10 μm に満たないとクッション性が不十分であるため10 μm 以上が好ましく、面積が小さいとICチップにかかる圧力が大きくなるため、面積はICチップに対して4倍以上が好ましい。クッション層は、片面もしくは両面に設けることができる。両面にクッション層を設けることがより好ましい。クッション層としては、熱可塑性の樹脂が好ましく。発泡樹脂であれば、よりクッション性が良い為、ICチップの破損を防ぐことができる。

30

【0061】

また、可逆性感熱記録層、保護層、中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、界面活性剤、蛍光染料等を含有させることもできる。

【実施例】

【0062】

40

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部数は質量基準である。

【0063】

実施例 1

[ポリオレフィン被覆紙の作製]

坪量 170 g/m^2 の基紙に表面にルチル型酸化チタンを含有する低密度ポリエチレン(密度 0.92 g/cm^3)を 27 g/m^2 になるように熔融押し出しコーティングした。次に、低密度ポリエチレン 20%と高密度ポリエチレン(密度 0.94 g/cm^3) 80%の比率で混合したポリエチレン混合物を 32 g/m^2 になるように熔融押し出しコーティングし、実施例 1 に用いられるポリオレフィン被覆紙を得た。

50

〔可逆性感熱記録層作製〕

青発色ロイコ染料（山本化成（株）製、BLUE-63）20部、N-[3-（p-ヒドロキシフェニル）プロピオノ]-N'-n-ドコサノヒドラジド100部、ポリエステルポリオール（大日本インキ化学工業（株）製、バーノックD-293-70）50部、硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートHL）40部、硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL）10部、メチルエチルケトン300部、トルエン300部をそれぞれ添加し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで5時間粉碎し分散液を得た。上記の分散液をポリエチレンテレフタレート（24 μm 白色透明）シートに固形分6 μm となる様に塗工し、乾燥して可逆性感熱記録層を設けた。次に、2,2'-メチレンビス[6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（2-ヒドロキシメチル）フェノール]10部、ポリエステルポリオール（大日本インキ化学工業（株）製、バーノックD-293-70）50部、硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートHL）50部、メチルエチルケトン300部、トルエン300部をガラスビーズと共にペイントシェーカーで5時間粉碎し紫外線吸収剤の分散液を得た。この液を、可逆性感熱記録層の上に固形分1 μm となる様に塗工し、紫外線吸収層を得た。更に、アクリレート系紫外線硬化樹脂の20%イソプロピルアルコール溶液を2 μm となる様に塗工し、紫外線で硬化させて保護層を塗工した。次に、上記ポリオレフィン被覆紙の表面に可逆性感熱フィルムをプレス機（100、28 kg/cm^2 、10分間）で貼り合わせ、実施例1の可逆性感熱記録材料を得た。

10

【0064】

20

実施例2

坪量140 g/m^2 の基紙に表面に低密度ポリエチレン（密度0.92 g/cm^3 ）を12 g/m^2 になるように溶融押し出しコーティングした。次に、低密度ポリエチレン70%と高密度ポリエチレン（密度0.94 g/cm^3 ）20%の比率で混合したポリエチレン混合物を20 g/m^2 になるように溶融押し出しコーティングし、実施例2に用いられるポリオレフィン被覆紙を得た。次に実施例1の可逆性感熱フィルムを表面に、36 μm の白色PETを裏面にプレス機（120、14 kg/cm^2 、10分間）で貼り合わせ、実施例2の可逆性感熱記録材料を得た。

【0065】

実施例3

30

非接触ICチップ（オムロン製）をポリオレフィン被覆紙の裏面と36 μm 白色PETの間に封入した以外は、実施例2と同様に実施例3の可逆性感熱記録材料を得た。

【0066】

実施例4

ICチップの両面に700 μm の両面テープ5mm角を貼り、ポリオレフィン被覆紙の裏面と36 μm 白色PETの間に封入した以外は、実施例2と同様に実施例4の可逆性感熱記録材料を得た。

【0067】

比較例1

125 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、可逆性感熱記録層、紫外線吸収層、保護層を実施例1と同様に設け、比較例1の可逆性感熱記録材料を得た。

40

【0068】

比較例2

比較例1の可逆性感熱記録材料の裏面に非接触ICチップをビニールテープで完全に覆うように貼り付けて、比較例2の可逆性感熱記録材料を得た。

【0069】

比較例3

24 μm PETフィルムの代わりに38 μm のPETを使用して可逆性感熱フィルムを作製し、可逆性感熱層と反対側の面にポリエステルの接着層（5 μm ）を設け、厚さ100 μm の基紙の両面に120に加熱し、3 kg/cm^2 の圧力で熱圧着して、比較例3

50

の可逆性感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 0 】

[印字消去試験]

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の可逆性感熱記録材料を 1 0 c m x 2 1 c m サイズにカットし、リライト用プリンター (R P - 3 1 : 三和ニューテック株式会社製) の標準印字消去エネルギーで印字消去を 5 0 回繰り返した。5 0 回目には得られた画像の濃度を濃度計マクベス R D 9 1 8 で測定した。また、消去した部分の濃度と未印字部分の濃度を測定し、コントラストとして差を求めた。これらの結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 1 】

[カール試験]

印字消去試験を行った後の実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の可逆性感熱記録材料について、4 角のカールが水平面より上になるように平滑な板に置き、4 角の頂点の水平面からの距離をそれぞれ測定した。カールの最大値が 2 m m 未満の場合を ○、2 m m 以上 4 m m 以下の場合を ◯、4 m m 以上を × とし、表 1 に示した。

【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

	印字濃度	消去コントラスト	カール性
実施例 1	1 . 0 5	0 . 0 1	○
実施例 2	1 . 0 7	0 . 0 1	◎
実施例 3	1 . 0 6	0 . 0 1	◎
実施例 4	1 . 0 5	0 . 0 1	◎
比較例 1	0 . 8 8	0 . 0 2	×
比較例 2	0 . 8 3	0 . 0 2	×
比較例 3	0 . 7 5	0 . 0 2	○

【 0 0 7 3 】

表 1 の結果から明らかな様に、実施例 1 ~ 4 は繰り返しの後の印字濃度が高く、消去性良い画像が得られた。更に、印字消去の繰り返しによるカールが非常に小さい結果となった。一方、比較例 1 及び 2 は、印字濃度及び消去性が実施例 1 ~ 3 と比較すると劣り、可逆性感熱記録層の発色能力及び消去能力を十分に発言できておらず、更に、カールも大きい結果となった。実施例 1 ~ 4 は 5 0 回の繰り返しにおいても、火膨れの発生が全く見られなかったが、比較例 3 は、3 0 回繰り返しで火膨れの発生が見られた。火膨れ部分は印字・消去の不良となった。また、実施例 2 及び 3 は I C チップの破損もなくアンテナ部も印字することができ、実施例 3 は I C チップの上も印字することができた。一方、比較例 2 は、印字できない部分が多く鮮明な画像が得られなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 0 6 K 19/00

K