

(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2016-175408

(P2016-175408A)

(43) 公開日 平成28年10月6日(2016.10.6)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
B 4 1 M	5/337	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	1 O 1 A
B 4 1 J	2/475	(2006.01)	B 4 1 J	2/475	E
G 0 9 F	3/02	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	1 O 1 B
			G 0 9 F	3/02	U

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2016-34832 (P2016-34832)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		株式会社リコー
(31) 優先権主張番号	特願2015-57024 (P2015-57024)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(32) 優先日	平成27年3月20日 (2015. 3. 20)	(74) 代理人	100107515
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	▲浅▼井 敏明
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	石見 知三
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	川原 真哉
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可逆記録媒体、それを用いた画像処理装置、及びコンペアラインシステム

(57) 【要約】

【課題】製造後初めて記録する状態から画像の書換え処理を繰り返し行っても、レーザ光による照射エネルギーを変更することなく、安定した発色濃度の画像が記録できる熱可逆記録媒体の提供。

【解決手段】支持体と、前記支持体上に、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤を含有する熱可逆記録層と、を有し、前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が、 $0.35\mu\text{m}$ 以下である熱可逆記録媒体である。前記熱可逆記録層が、光熱変換材料をさらに含有する態様、画像記録時の画像が、塗りつぶし画像を含む態様などが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、
前記支持体上に、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤を含有する熱可逆記録層と、を有し、
前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱可逆記録媒体。

【請求項 2】

前記熱可逆記録層が、光熱変換材料をさらに含有する請求項 1 に記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 3】

10

画像記録時の画像が、塗りつぶし画像を含む請求項 1 から 2 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体に対して、光を照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に画像を記録する画像記録ユニット、及び前記熱可逆記録媒体に対して、光を照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に記録された画像を消去する画像消去ユニットの少なくともいずれかを有することを特徴とする画像処理装置。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の画像処理装置を有することを特徴とするコンベアラインシステム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可逆記録媒体、それを用いた画像処理装置、及びコンベアラインシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、物流における通い箱等の搬送容器の管理を必要とするコンベアラインシステムに、熱可逆記録媒体を用いた画像処理装置が組み込まれ活用されている。

【0003】

前記熱可逆記録媒体は、前記搬送容器のラベルとして用いられ、前記画像処理装置から照射されるレーザー光により加熱されることにより非接触で書き換えが可能であることから、ラベルの貼り剥がし作業が不要となり、前記コンベアラインシステムの効率的な運用を可能としている。

30

【0004】

前記熱可逆記録媒体は、例えば、粒子状のロイコ染料、及び可逆性顕色剤等を有しており、これらを溶融する発色温度域以上に加熱して急速に冷却させ、混合した状態において凝固させることにより発色状態（可視化状態）とすることができる。発色状態となった前記熱可逆記録媒体は、前記発色温度域より低い温度域の消色温度域まで加熱し、所定時間保持してから冷却することにより、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤がそれぞれ粒子径が小さい粒子に分離するため、消色状態（不可視状態）とすることができる。

40

【0005】

しかし、前記熱可逆記録媒体が有する前記ロイコ染料、及び前記可逆性顕色剤の粒子径によっては、画像の記録及び消去を繰り返す書き換え処理において、画像記録時のレーザー光による照射エネルギーを一定にすると、熱可逆記録媒体に製造後初めて記録する画像の発色濃度と、2 回目以降に記録する熱可逆記録媒体に記録する画像の発色濃度が異なるという問題があった。また、この現象は、高温環境下で顕著に発生した。

【0006】

具体的には、前記コンベアラインシステムにおいて、前記搬送容器は、繰り返し使用回数が増えていくにつれて傷や打痕等が徐々に増えていき使用できなくなることがある。この場合、使用できなくなった搬送容器の代わりに、新しい熱可逆記録媒体を貼り付けた新

50

しい搬送容器を使用することになる。このとき、新たに投入した新しい搬送容器に貼り付けられた新しい熱可逆記録媒体は、レーザ光照射により、製造後初めて記録するものであり、これまで使用していた搬送容器に貼り付けられた熱可逆記録媒体は、レーザ光照射により、2回目以降に記録するものであることから、製造後初めて記録する熱可逆記録媒体と、2回目以降に記録する熱可逆記録媒体との間において発色濃度に差が発生していた。

【0007】

前記発色濃度に差が発生すると、例えば、読取装置を用いて読み取り画像の読み取り（例えば、スキャン）を行う場合に、レーザ照射条件を2回目以降に記録する画像の発色濃度に達するように設定しておく、と、製造後初めて記録する熱可逆記録媒体においては読み取り画像が読取可能な既定の発色濃度に達しておらず、読み取りができないことがある。これに対して、レーザ照射条件を製造後初めて記録する熱可逆記録媒体の発色濃度に達するように設定しておく、と、2回目以降に記録する熱可逆記録媒体においては、過加熱状態となり発色抜けが発生して発色濃度が低下して読み取りできないことがある。これらの場合、読取装置において読み取り画像の読み取りエラーとなり、コンベアラインシステムが停止してしまい、システムの復帰（再稼働）のために、時間を要し、スループットが低下してしまうという問題がある。

【0008】

この問題を解決するために、画像の繰り返し書換え回数に応じて2回目以降のレーザ光の照射エネルギーを変更する方法が考えられる。しかし、画像の繰り返し回数を識別することは困難であり、また前記コンベアラインシステムでは1日当たりの画像の書換え処理能力が高いことが求められているところ、画像の繰り返し書換え回数に応じて照射エネルギーに変更する処理時間が必要となるため、この方法を採用することは難しい。

【0009】

そこで、前記ロイコ染料、及び前記可逆性顕色剤の体積平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下にすることにより、製造後初めて記録する画像の発色濃度と、2回目以降に記録する画像の発色濃度とが同等となる熱可逆記録媒体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、製造後初めて記録する状態から画像の書換え処理を繰り返し行っても、レーザ光による照射エネルギーを変更することなく、安定した発色濃度の画像が記録できる熱可逆記録媒体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するための手段としての本発明の熱可逆記録媒体は、支持体と、前記支持体上に、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤を含有する熱可逆記録層と、を有し、前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が、 $0.35\mu\text{m}$ 以下である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、製造後初めて記録する状態から画像の書換え処理を繰り返し行っても、レーザ光による照射エネルギーを変更することなく、安定した発色濃度の画像が記録できる熱可逆記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】図1Aは、従来の熱可逆記録媒体における発色濃度－照射エネルギー特性を示すグラフである。

【図1B】図1Bは、本発明の熱可逆記録媒体における発色濃度－照射エネルギー特性を示すグラフである。

【図2A】図2Aは、熱可逆記録媒体の切断面を透過型電子顕微鏡により観察したときの写真の一例である。

10

20

30

40

50

【図 2 B】図 2 B は、図 2 A の写真における粒子径の長軸径及び短軸径を示す説明図である。

【図 3】図 3 は、本発明の熱可逆記録媒体の層構成の一例を示す概略断面図である。

【図 4 A】図 4 A は、熱可逆記録媒体の発色－消色特性を示すグラフである。

【図 4 B】図 4 B は、熱可逆記録媒体の発色－消色変化のメカニズムを表す概略説明図である。

【図 5】図 5 は、画像記録ユニットの一例を示す概略図である。

【図 6】図 6 は、画像消去ユニットの一例を示す概略図である。

【図 7】図 7 は、コンベアラインシステムの一例を示す概略図である。

【図 8】図 8 は、実施例 1 におけるレーザ光の照射エネルギーと発色濃度との関係を示すグラフである。 10

【図 9】図 9 は、実施例 2 におけるレーザ光の照射エネルギーと発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 10】図 10 は、実施例 3 におけるレーザ光の照射エネルギーと発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 11】図 11 は、比較例 1 におけるレーザ光の照射エネルギーと発色濃度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

(熱可逆記録媒体)

本発明の熱可逆記録媒体は、支持体と、前記支持体上に、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤を含有する熱可逆記録層と、を有し、前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が、 $0.35\mu\text{m}$ 以下であり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0015】

本発明の熱可逆記録媒体としては、その形状、構造、大きさなどについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記熱可逆記録媒体は、支持体と、熱可逆記録層と、を有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の層を有してなる。これら各層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【0016】

<熱可逆記録層>

前記熱可逆記録層は、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記熱可逆記録層としては、粒状物を含有してなる。

前記粒状物とは、熱可逆記録層中に含まれるロイコ染料、可逆染色剤等の固形分を意味する。

【0017】

本発明の熱可逆記録媒体は、前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を $0.35\mu\text{m}$ 以下にすることにより、製造後初めて記録する状態から画像の書換え処理を繰り返し行っても、レーザ光による一定の照射エネルギーにより安定した発色濃度の画像が記録することが可能となる。

【0018】

前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を制御することで安定した発色濃度の画像が記録可能になる詳細なメカニズムについては明確にはできていないが、以下の現象が起きていると考えられる。

【0019】

製造後初めて記録する状態から、熱可逆記録層を発色させるためには、ロイコ染料と可逆性顕色剤とが反応するように、これらを溶融させる熱量を発生させるレーザ光の照射エネルギーを照射しなければならない。このとき、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が大きいほど、照射エネルギーは大きくなる傾向にある。

10

20

30

40

50

また、製造後初めて記録する状態から熱可逆記録層を発色させ、その後、消去させた部分においては、ロイコ染料と可逆性顕色剤とが混合して凝固した発色状態から、ロイコ染料と可逆性顕色剤とが分離した消去状態になることにより、熱可逆記録層中の粒状物は、熱可逆記録層内において安定な状態である特定の大きさの平均粒子径になる。この状態から、熱可逆記録層を発色させるためには、この特定の大きさの粒状物の粒子径を溶融させる熱量を発生させるレーザ光の照射エネルギーを照射することとなる。

よって、製造後初めて記録する状態と、2回目以降に記録する状態とにおいて、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が同等である場合には、熱可逆記録層を発色させるために必要なレーザ光の照射エネルギーは同等でよいが、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が異なる場合には、熱可逆記録層を発色させるために必要なレーザ光の照射エネルギーが異なることになる。

10

【0020】

本発明においては、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を $0.35\mu\text{m}$ 以下にすることにより、製造後初めて記録する状態と、2回目以降に記録する状態における熱可逆記録層を発色させるのに必要なレーザ光の照射エネルギーを同等にすることができることを見出した。

【0021】

図1Aは、従来の熱可逆記録媒体における発色濃度－照射エネルギー特性を示すグラフであり、縦軸は発色濃度であり、横軸はレーザー照射エネルギーである。図1A中の点線は、製造後に初めて画像を記録される製造後初めて記録する状態の熱可逆記録媒体R1（記録1回目）の発色濃度－照射エネルギー特性であり、図1A中の実線は、画像の記録が2回目以降に記録する状態である熱可逆記録媒体R2（記録2回目以降）の発色濃度－照射エネルギー特性である。

20

【0022】

図1Bは、本発明の熱可逆記録媒体における発色濃度－照射エネルギー特性を示すグラフであり、縦軸は発色濃度であり、横軸は照射エネルギーである。図1Aと同様に、図1B中の点線は、製造後に初めて画像を記録される熱可逆記録媒体R1（記録1回目）の発色濃度－照射エネルギー特性であり、図1B中の実線は、画像の記録が2回目以降となる熱可逆記録媒体R2（記録2回目以降）の発色濃度－照射エネルギー特性である。

【0023】

図1Aにおいて、R1とR2の発色濃度－照射エネルギー特性を比較すると、R1のほうがR2よりも発色濃度が高くなる領域に達するまでレーザ照射エネルギーが高いことが確認できる。

30

【0024】

照射エネルギーE1のレーザ光を熱可逆記録媒体R1に照射すると、発色濃度が高い画像を記録することができる。しかし、照射エネルギーE1のレーザ光を熱可逆記録媒体R2に照射すると、R2の熱可逆記録層中の粒状物は、熱可逆記録層内で安定な状態である特定の大きさの平均粒子径になっているため、2回目の画像記録工程では過加熱となり発色抜けが発生して発色濃度が低下することがある。そのため、2回目以降に記録する熱可逆記録媒体では、発色抜けを防ぐために照射エネルギーE1からR2の発色濃度が良好となる照射エネルギーE2に変更しなければならない。

40

【0025】

また、照射エネルギーE2のレーザ光を熱可逆記録媒体R2に照射すると、発色濃度が高い画像を記録することができる。しかし、照射エネルギーE2のレーザ光を熱可逆記録媒体R1に照射すると、R1の熱可逆記録層中の粒状物は、R2の熱可逆記録層中の粒状物に比べて、平均粒子径が大きいため、1回目の画像記録工程では照射エネルギー不足となり、発色濃度が低くなる傾向にある。そのため、記録1回目では、照射エネルギー不足を防ぐために、照射エネルギーE2からR2の発色濃度が良好となる照射エネルギーE1に変更しなければならない。

したがって、照射する照射エネルギーを照射エネルギーE1に固定しておくこと、2回目

50

以降に記録する熱可逆記録媒体においては発色濃度が低下する傾向にあり、一方、照射エネルギーE2に固定しておく、製造後初めて記録する熱可逆記録媒体においては、発色濃度が低下する傾向にある。

【0026】

これに対して、図1Bにおいて、本発明の熱可逆記録媒体は、前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を $0.35\mu\text{m}$ 以下にすることにより、製造後初めて記録する熱可逆記録媒体R1の発色濃度－照射エネルギー特性が熱可逆記録媒体R2の発色濃度－照射エネルギー特性に近づく。そのため、製造後初めて記録する状態から画像の書換え処理を繰り返し行っても、レーザ光による一定の照射エネルギーE3で安定した発色濃度の画像が記録することができるようになる。

【0027】

前記粒状物の平均粒子径としては、 $0.35\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.28\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記平均粒子径が、 $0.35\mu\text{m}$ 以下であると、レーザ光による一定のエネルギーを照射する場合に、画像の書換え処理を繰り返し行っても、安定した濃度の画像を記録することができる。

なお、本発明における粒子径とは、前記熱可逆記録媒体の厚み方向に対して垂直に切断した切断面を透過型電子顕微鏡（装置名：JEM-2100、日本電子株式会社製、倍率3,000倍～10,000倍）を用いて観察したときの前記熱可逆記録層中の粒状物の長軸径をaとし、短軸径をbとしたときの、aとbとの積の平方根をとった値を意味する。

【0028】

前記aとbとの積の平方根をとった値とは、不定形である熱可逆記録層中の粒状物を真円とみなしたときの真円の直径に相当する値を意味する。

また、前記平均粒子径は、前記観察した2枚～3枚の画像写真又は画像ファイル内の100個の粒子径の平均値である。

前記平均粒子径を求め方の例として、図2A及び図2Bを用いて説明する。図2Aは、熱可逆記録媒体の切断面を透過型電子顕微鏡により観察したときの写真の一例である。図2Bは、図2Aの写真における粒子径の長軸径及び短軸径を示す説明図である。なお、図2A及び図2Bにおいては、主に、熱可逆記録層中の可逆性顕色剤が粒子として観察されていると考えられる。

図2Aの写真における粒子径を、図2Bのように、長軸径a及び短軸径bを測定し、aとbとの積の平方根の値を求め、100個の粒子径の平均値から、平均粒子径を算出することができる。

【0029】

〔透過型電子顕微鏡による粒状物の平均粒子径の測定〕

透過型電子顕微鏡による粒状物の平均粒子径の測定条件の例を下記に示すが、これら条件及び方法に特に制限はなく、適宜同等の装置や装置条件、熱可逆記録媒体の処理方法、熱可逆記録媒体の測定方法を選択することができる。

【0030】

透過型電子顕微鏡による粒状物の平均粒子径は、例えば、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡である装置名：JEM-2100などを用いて測定することができる。

被測定物は、例えば、前記熱可逆記録媒体を30分間硬化型エキシポ樹脂を用いて埋包した後、ガラスナイフでトリミングし、ウルトラミクロトームを使用して切片にし、前記切片をメッシュ上に固定し、 RuO_4 水溶液による蒸気染色を5分間を施すことが好ましい。

【0031】

前記ウルトラミクロトームによる切削条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、切削厚みを 80nm 、切削速度を $0.2\text{mm}/\text{sec} \sim 0.6\text{mm}/\text{sec}$ とし、ダイヤモンドナイフを用いて、厚み方向に対して垂直に切削することが好ましい。

観察条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、明視野法により、加速電圧を200kV、設定条件としてspot sizeを3、CLを1、OLを3、Alphaを3とすることが好ましい。

【0032】

前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を制御する方法としては、例えば、熱可逆記録層を作製するための熱可逆記録層用塗布液を調製する際に、各成分のボールミル等を用いた粉碎分散条件や攪拌条件を制御する方法などが挙げられる。

【0033】

ーロイコ染料ー

前記ロイコ染料は、それ自体無色又は淡色の染料前駆体である。前記ロイコ染料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ロイコ染料としては、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、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(別名: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)-6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3, 3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフルオラン、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-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-o-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N, n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノスピロピラン、6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノスピロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)

10

20

30

40

50

フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン、3-N-メチル-N-イソプロピル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-N-ブチルアニリノ)フルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル}フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル}-6-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-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-クロロフェニルエチレン-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-メトキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-p-クロロフェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-フェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、3-ジメチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3, 3-ビス(2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-p-メトキシフェニル)エテニル-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-ビス{1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル}-5, 6-ジクロロ-4, 7-ジプロモフタリド、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-ナフタレンスルホニルメタン、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-p-トリルスルホニルメタンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

【0034】

ー可逆性顕色剤ー

前記可逆性顕色剤としては、熱を因子として発消色を可逆的に行うことができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(1)前記ロイコ染料を発色させる顕色能を有する構造(例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、リン酸基等)、及び(2)分子間の凝集力を制御する構造(例えば、長鎖炭化水素基が連結した構

10

20

30

40

50

造)、から選択される構造を分子内に1つ以上有する化合物などが好適に挙げられる。なお、連結部分にはヘテロ原子を含む2個以上の連結基を介していてもよく、また、長鎖炭化水素基中にも、同様の連結基及び芳香族基の少なくともいずれかが含まれていてもよい。

前記(1)ロイコ染料を発色させる顕色能を有する構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、フェノールが好ましい。

前記(2)分子間の凝集力を制御する構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、長鎖炭化水素基が連結した構造が好ましい。

前記長鎖炭化水素基における炭素数の下限値としては、8以上が好ましく、11以上がより好ましい。また、前記長鎖炭化水素基における炭素数の上限値としては、40以下が好ましく、30以下がより好ましい。

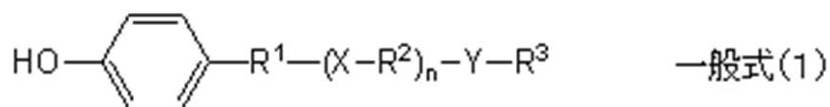
10

【0035】

前記可逆性顕色剤の中でも、下記一般式(1)で表されるフェノール化合物が好ましく、下記一般式(2)で表されるフェノール化合物がより好ましい。

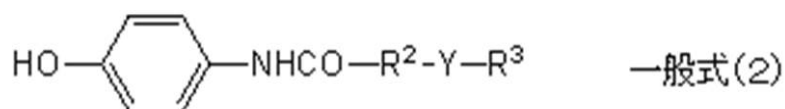
【0036】

【化1】



【0037】

【化2】



20

【0038】

ただし、前記一般式(1)において、 R^1 は、単結合又は炭素数1~24の脂肪族炭化水素基を表す。

前記一般式(1)及び(2)において、 R^2 は、炭素数2以上の脂肪族炭化水素基を表し、前記炭素数2以上の脂肪族炭化水素基が置換基を有していてもよい。前記炭素数としては、5以上が好ましく、10以上がより好ましい。

30

前記一般式(1)及び(2)において、 R^3 は、炭素数1~35の脂肪族炭化水素基を表し、前記炭素数としては、6~35が好ましく、8~35がより好ましい。

前記一般式(1)及び(2)中の、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の違いにより構造が異なる可逆性顕色剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記 R^1 、前記 R^2 、及び前記 R^3 の炭素数の和としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、8以上が好ましく、11以上がより好ましく、上限値としては、40以下が好ましく、35以下がより好ましい。前記炭素数の和が好ましい範囲内であると、発色の安定性及び消色性を維持することができる点から有利である。

40

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよく、不飽和結合を有していてもよいが、直鎖が好ましい。

【0039】

前記脂肪族炭化水素基に結合する前記置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基などが挙げられる。

前記一般式(1)及び(2)において、X及びYは、N原子又はO原子を含む2個の基を表し、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

前記X及び前記Yとしては、例えば、酸素原子、アミド基、尿素基、ジアシルヒドラジン基、シュウ酸ジアミド基、アシル尿素基などが挙げられる。これらの中でも、アミド基、尿素基が好ましい。

50

前記一般式(1)において、 n は、0～1の整数を表す。

【0040】

また、消色促進剤として分子中に —NHCO— 基、 —CONH— 基を少なくとも1つ以上有する化合物を前記可逆性顕色剤と併用することにより、消色状態を形成する過程において前記消色促進剤と前記可逆性顕色剤との間に分子間相互作用が誘起されるため、発消色特性を向上させることができる。前記消色促進剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0041】

本発明の熱可逆記録媒体は、光熱変換材料をさらに含有することが好ましく、熱可逆記録層に光熱変換材料を含有することがより好ましい。

10

【0042】

—光熱変換材料—

前記光熱変換材料は、照射されるレーザ光を吸収して発熱する役割を有するものであり、前記レーザ光の波長における光の吸収率に応じて前記熱可逆記録層に対する含有量を調整することが好ましい。

【0043】

前記光熱変換材料の前記レーザ光の波長における光の吸収率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

なお、前記吸収率が小さい場合では、レーザ光の照射エネルギーを大きくしたり、走査速度を小さくしたりする必要があるため、装置の大型化や画像処理速度を低下しなければならない。また、この場合、レーザ光の照射エネルギーが小さいと、記録した画像に発色濃度不良が発生したり、画像の消去不良が発生したりする可能性がある。

20

また、前記吸収率が大きい場合では、レーザ光の照射エネルギーを大きくしすぎると、過加熱により発色抜けが発生したり、消色しようとしても発色したりする可能性がある。

【0044】

前記光熱変換材料の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記含有量が多い場合では、前記熱可逆記録媒体に記録した画像のコントラストが悪化してしまうことがある。

【0045】

前記光熱変換材料としては、無機系材料と、有機系材料と、に大別できる。

30

前記無機系材料としては、例えば、カーボンブラック、金属、半金属、及びこれらを含む合金、金属ホウ化物、金属酸化物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらは、真空蒸着法や粒子状の材料を樹脂等で接着して層状に形成される。

前記金属としては、例えば、Ge、Bi、In、Te、Se、Crなどが挙げられる。

前記金属ホウ化物及び金属酸化物としては、例えば、6ホウ化物、酸化タングステン化合物、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、スズドープ酸化インジウム(ITO)、アンチモン酸亜鉛などが挙げられる。

前記6ホウ化物としては、例えば、6ホウ化ランタン(LaB_6)などが挙げられる。

【0046】

40

前記有機系材料としては、吸収すべきレーザ光の波長に応じて各種の染料を適宜用いることができるが、光源として半導体レーザを用いる場合には、700nm～1,600nmの波長範囲内に吸収ピークを有する近赤外吸収色素が用いられる。

前記近赤外吸収色素としては、例えば、シアニン色素、キノン系色素、インドナフトールのキノリン誘導体、フェニレンジアミン系ニッケル錯体、フタロシアニン系化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐熱性が優れており、画像の書換え処理を繰り返しても劣化が少ない点から、前記フタロシアニン系化合物が好ましい。

【0047】

前記熱可逆記録層に前記光熱変換材料を含有させることが好ましいが、前記光熱変換材

50

料を含有する光熱変換層を前記熱可逆記録層の近接に設けるようにしてもよい。また、前記光熱変換層を設けた場合、前記熱可逆記録層にも前記光熱変換材料を含有させるようにしてもよい。

前記光熱変換層を設けた場合、前記熱可逆記録層と前記光熱変換層との間に両層が相互作用を抑制する目的でバリア層を形成してもよい。

前記バリア層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱伝導性が良好な材料を用いることが好ましい。

【0048】

また、前記光熱変換層には、前記光熱変換材料の他にバインダー樹脂を含有してもよい。

前記バインダー樹脂としては、前記光熱変換材料を保持できれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記熱可逆記録層で用いるバインダー樹脂と同様なものを好適に用いることができ、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂などが挙げられる。これらの中でも、繰り返し行われる画像書換え処理に対する耐久性を向上させる点から、熱、紫外線、電子線等により硬化可能な前記熱硬化性樹脂が好ましく、イソシアネート系化合物等を架橋剤として用いた熱架橋樹脂がより好ましい。

【0049】

—その他の成分—

前記その他の成分としては、バインダー樹脂と、更に必要に応じて熱可逆記録層の塗布特性や発色消色特性を改善、制御するための各種添加剤を用いることができる。前記添加剤としては、例えば、界面活性剤、導電剤、充填剤、酸化防止剤、光安定化剤、発色安定化剤、消色促進剤などが挙げられる。

【0050】

—バインダー樹脂—

前記バインダー樹脂としては、前記支持体上に前記熱可逆記録層を結着することができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂等の従来から公知の樹脂の中から1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、繰り返し時の耐久性を向上させるため、熱、紫外線、電子線等によって硬化可能な樹脂が好ましく、イソシアネート系化合物などを架橋剤として用いた前記熱硬化性樹脂がより好ましい。

【0051】

前記熱可逆記録層中の前記バインダー樹脂の含有量としては、前記ロイコ染料1質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましい。前記含有量が好ましい範囲内であると、前記熱可逆記録層の熱強度が十分になるとともに発色濃度を維持することができる点から有利である。

【0052】

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソシアネート類、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アミン類、エポキシ化合物などが挙げられる。これらの中でも、前記イソシアネート類が好ましく、イソシアネート基を複数持つポリイソシアネート化合物がより好ましい。

前記架橋剤の前記バインダー樹脂に対する含有量としては、前記バインダー樹脂中に含まれる活性基の数に対する架橋剤の官能基の比が0.01～2となる含有量が好ましい。前記官能基の比が好ましい範囲内であると、熱強度を維持することができるとともに発色特性及び消色特性が良好となる点から有利である。また、架橋促進剤としてこの種の反応に用いられる触媒を用いてもよい。

【0053】

熱架橋した場合の熱架橋樹脂のゲル分率としては、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、70%以上が特に好ましい。前記ゲル分率が好ましい範囲内であると、架橋状態が十分となり、耐久性を維持することができる点から有利である。

【0054】

前記バインダー樹脂が架橋状態か非架橋状態かを区別する方法としては、例えば、塗膜を高溶解性の溶媒中に浸すことによって区別することができる。即ち、非架橋状態にある前記バインダー樹脂は、前記溶媒中に溶解し、溶質中には残らなくなる。

【0055】

前記熱可逆記録層を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(1)前記バインダー樹脂、前記ロイコ染料、及び前記可逆性顕色剤を前記溶媒中に溶解乃至分散させた熱可逆記録層用塗布液を前記支持体上に塗布し、前記溶媒を蒸発させてシート状等にするのと同時に又はその後に架橋する方法、(2)前記樹脂のみを溶解した溶媒に前記ロイコ染料、及び前記可逆性顕色剤を分散させた前記熱可逆記録層用塗布液を前記支持体上に塗布し、前記溶媒を蒸発させてシート状等にするの
10

【0056】

上述の方法において用いる溶剤としては、前記バインダー樹脂、前記ロイコ染料、及び前記可逆性顕色剤の種類等によって異なり一概には規定することはできないが、例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼンなどが挙げられる。なお、前記可逆性顕色剤は、前記熱可逆記録層中では粒子状に分散して存在している。

【0057】

前記熱可逆記録層用塗布液には、コーティング材料用としての高度な性能を発現させる
20

目的で、各種顔料、消泡剤、顔料、分散剤、スリップ剤、防腐剤、架橋剤、可塑剤等を添加してもよい。

塗工方法としては、例えば、ブレード塗工、ワイヤーバー塗工、スプレー塗工、エアナイフ塗工、ビード塗工、カーテン塗工、グラビア塗工、キス塗工、リバーロール塗工、ディップ塗工、ダイ塗工などが挙げられる。

【0058】

前記熱可逆記録層の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ がより好ましい。
30

前記熱可逆記録層の平均厚みが好ましい範囲内であると、発色濃度が高くなるため、画像のコントラストが高くなるとともに、層内での熱分布の拡散を抑制でき、発色温度に達せず発色しない部分が発生しにくいため、発色濃度が安定する点から有利である。

【0059】

<支持体>

前記支持体としては、その形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記形状としては、例えば、平板状などが挙げられる。

前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

前記大きさとしては、前記熱可逆記録媒体の大きさ等に応じて適宜選択することができる。

【0060】

前記支持体の材料としては、例えば、無機材料、有機材料などが挙げられる。これらは
40

、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記無機材料としては、例えば、ガラス、石英、シリコン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、 SiO_2 、金属などが挙げられる。

前記有機材料としては、例えば、紙、三酢酸セルロース等のセルロース誘導体、合成紙、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル等のフィルムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエステルなどのフィルムが好ましく、ポリエステルのフィルムがより好ましい。

【0061】

前記支持体は、接着性を向上させることを目的として、コロナ放電処理、酸化反応処理
50

(クロム酸等)、エッチング処理、易接着処理、帯電防止処理などを行うことにより表面改質することが好ましい。

前記支持体は、酸化チタン等の白色顔料などを添加することにより、白色にすることが好ましい。

前記支持体の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 2,000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 1,000\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0062】

<その他の層>

その他の層としては、例えば、酸素遮断層、光遮断層、接着層又は粘着層、保護層、中間層、アンダー層、バック層、接着剤層又は粘着剤層、着色層などが挙げられる。

なお、前記酸素遮断層と前記熱可逆記録層との間には、前記中間層、前記保護層、前記接着剤層又は粘着剤層などのその他の層を有していてもよい。

【0063】

<<酸素遮断層>>

前記酸素遮断層としては、前記熱可逆記録層に酸素が進入することを防ぐことにより、前記熱可逆記録層中のロイコ染料の光劣化による消え残りや地肌の着色の発生を抑制できれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、前記熱可逆記録層に酸素が進入することを効果的に防ぐ点から、前記熱可逆記録層の上下で挟みこむように前記酸素遮断層を設けることが好ましい。なお、前記熱可逆記録層の上下に設けた前記酸素遮断層は、同じものであっても異なってもよい。

【0064】

前記酸素遮断層における 25°C で $80\%\text{RH}$ での酸素透過度としては、 $20\text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa})$ 以下が好ましく、 $5\text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa})$ 以下がより好ましく、 $1\text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa})$ 以下が特に好ましい。前記酸素透過度が好ましい範囲内であると、酸素を十分に遮断することができ、前記ロイコ染料が光で劣化しにくくなるため、消え残りの発生を抑制することができる点から有利である。なお、前記酸素透過度は環境の温湿度に依存することから、 25°C で $80\%\text{RH}$ という条件だけでなく、 30°C で $80\%\text{RH}$ 、又は 35°C で $80\%\text{RH}$ のような高温高湿の条件下でも前記酸素透過度が低いことが好ましい。

【0065】

前記酸素透過度は、例えば、JIS K7126B法（等圧法）、ATSM D3985に準じた測定方法を用いて測定することができる。測定装置としては、例えば、酸素透過度測定装置OX-TRAN 2/21、OX-TRAN 2/61（MOC CON社製）、Model 18001（SYSTECH社製）などが挙げられる。

【0066】

前記酸素遮断性の材料として、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンーポリビニルアルコール共重合体などの水溶性樹脂を用いた場合、湿度が低い状態では優れた酸素遮断性を示す。しかし、これらの材料は親水性であるため、周囲の湿度が高くなると吸水して酸素遮断性が著しく低下するため、湿度が高い夏場に屋外で使用する場合には、十分な酸素遮断性を得ることができない場合がある。それゆえ、 25°C で $80\%\text{RH}$ における酸素透過度が $20\text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa})$ 以下であるシリカ、アルミナ等の無機酸化物の無機蒸着層、又はポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン等の高分子フィルム上に無機酸化物を蒸着したシリカ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム、シリカ／アルミナ蒸着フィルムなどの無機蒸着フィルムを用いることが好ましい。これらの中でも、安価で、酸素遮断性が高く、温度及び湿度に対する影響が少ない前記シリカ蒸着フィルムがより好ましい。また、前記無機蒸着フィルムの基材としては、蒸着適性、酸素遮断の安定性、耐熱性などの点から、ポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

【0067】

前記酸素遮断層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すること

ができ、例えば、通常のコーティング法及びラミネート法などを挙げることができる。また、前記酸素遮断層として前記無機蒸着層のみを形成する場合は、蒸着方法として、PVD法、CVD法などが挙げられる。

【0068】

前記酸素遮断層の平均厚みとしては、特に制限はなく、酸素透過性によって異なるが、 $0.005\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.007\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均厚みが好ましい範囲内であると、透明性及び発色濃度安定性の点から有利である。また、前記酸素遮断層として前記無機蒸着層及び前記無機蒸着フィルムのいずれかを用いる場合、前記平均厚みとしては、 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ が好ましく、 $7\text{nm}\sim 80\text{nm}$ がより好ましい。前記平均厚みが好ましい範囲内であると、酸素遮断が十分可能となるとともに、透明性を維持でき、着色の発生を抑制することができる点から有利である。

10

【0069】

<<光遮断層>>

前記光遮断層としては、波長 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ の光の平均透過率が5%以下であり、かつ波長 $380\text{nm}\sim 495\text{nm}$ の光の平均透過率が20%以下であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、単層構造であってもよいし、紫外線遮断層及び後述するブルーライト遮断層からなる積層構造であってもよい。

前記積層構造の場合、前記紫外線遮断層及び前記ブルーライト遮断層の積層順序については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記ブルーライト遮断層中の材料を紫外線から保護したい場合は、前記紫外線遮断層を前記熱可逆記録媒体の表層側に設ける方が好ましく、また、前記保護層を兼ねた前記ブルーライト遮断層を前記熱可逆記録媒体の表層側に設けた場合、層の数を減らすことができ、生産性が向上する。

20

更に、前記紫外線遮断層及び前記ブルーライト遮断層は、隣接していてもよく、前記紫外線遮断層と前記ブルーライト遮断層との間に前記酸素遮断層等の他の層を有していてもよい。

【0070】

ここで、前記光遮断層は、以下の方法で透過率を測定することができる。

不透明な前記支持体上に前記熱可逆記録層等の他の層が設けられており、その上に前記光遮断層が積層され、更に前記保護層等の他の層が積層された前記熱可逆記録媒体において、まず、不透明な前記支持体をカッターの刃先で少しずつ削りながら剥がし取る。次に、前記熱可逆記録層等の他の不透明な層を前記熱可逆記録媒体の裏面側よりカッターの刃先及び紙やすりで少しずつ削っていき、前記支持体や前記熱可逆記録層等の不透明な層を除去する。そして、分光光度計（U-4100、日立ハイテクノロジーズ株式会社製）を用いて、波長 $300\text{nm}\sim 700\text{nm}$ の範囲で1nm毎に透過率を測定し、得られた各波長での透過率の平均値を算出することにより、波長 $380\text{nm}\sim 495\text{nm}$ の光の平均透過率、あるいは波長 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ の光の平均透過率を求めることができる。

30

なお、前記光遮断層において、波長 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ の光の平均透過率としては、前記熱可逆記録層中の前記ロイコ染料の光劣化を抑える点から、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下が特に好ましい。

40

【0071】

前記光遮断層は、バインダー樹脂と、波長 500nm 以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物とを含有し、更に必要に応じて、フィラー、滑剤等のその他の成分を含有してなり、前記保護層を兼ねることもできる。

【0072】

ーバインダー樹脂ー

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記熱可逆記録層で記載した前記熱可塑性樹脂、前記熱硬化性樹脂、前記紫外線硬化樹脂などが挙げられる。

前記バインダー樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン

50

、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0073】

前記バインダー樹脂は、架橋剤により架橋してもよい。

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソシアネート類、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アミン類、エポキシ化合物などが挙げられる。これらの中でも、イソシアネート類が好ましく、イソシアネート基を複数持つポリイソシアネート化合物が特に好ましい。

10

前記架橋剤のバインダー樹脂に対する含有量は、前記バインダー樹脂中に含まれる活性基の数に対する架橋剤の官能基の比が0.01～2となる含有量が好ましい。

【0074】

一波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物ー

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物としては、有機系及び無機系化合物のいずれでも用いることができる。また、波長500nm以下の光を吸収するような構造を主鎖あるいは側鎖に有する高分子を用いることができ、この場合、バインダー樹脂を兼ねることもできる。

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物としては、黄色味の化合物であれば有機系及び無機系化合物のいずれでも用いることができ、長期に亘って使用する場合、光や熱に対して耐性に優れる黄色味の顔料が好ましいが、顔料及び染料のいずれでも用いることができ、例えば、キノフタロン系化合物、イソインドリン系化合物、イソインドリノン系化合物、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、ベンズイミダゾロン系化合物、複合酸化物顔料などが挙げられる。これらの中でも、キノフタロン系化合物、イソインドリン系化合物、イソインドリノン系化合物、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、ベンズイミダゾロン系化合物が好ましい。

20

【0075】

前記キノフタロン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー138などが挙げられる。

30

前記イソインドリン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー139などが挙げられる。

前記イソインドリノン系化合物としては、例えば、ソルベントイエロー163、ソルベントイエロー167などが挙げられる。

前記アントラキノン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー109、ピグメントイエロー110、ピグメントイエロー137、ピグメントイエロー173などが挙げられる。

前記アゾ系及びジスアゾ系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー55、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー169、ピグメントイエロー180、ソルベントオレンジ54などが挙げられる。

40

前記ベンズイミダゾロン系化合物としては、例えば、ピグメントイエロー120、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー175などが挙げられる。

前記複合酸化物顔料としては、例えば、ピグメントイエロー53、ピグメントイエロー157、ピグメントイエロー158、ピグメントイエロー160、ピグメントイエロー184などが挙げられる。

【0076】

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物において、波長300nm～400nmの範囲の光の吸収、反射、又は散乱が不十分な場合、従来公知の紫外線遮断材料を併用して用いることもできる。

50

前記従来公知の紫外線遮断材料としては、有機系紫外線遮断材料、有機系紫外線吸収剤、及び無機系紫外線遮断材料のいずれも用いることができる。

【0077】

前記有機系紫外線遮断材料としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、シアノアクリレート系、ケイ皮酸系トリアジン系の紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系が好ましく、水酸基を隣接する嵩高い官能基で保護したものが特に好ましい。

【0078】

前記有機系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[6-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール)、6, 6', 6''-(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリイル)トリス(3-ヘキシルオキシ-2-メチルフェノール)、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[2-(2-エチルヘキサノイロキシ)エトキシ]フェノールなどが挙げられる。また、長期に亘って使用する場合、紫外線吸収剤の凝集やブリーディングを防止するために、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等の共重合した高分子に前記紫外線吸収能を有する骨格のものをペンダントしてもよく、タルク等の無機材料表面を有機系紫外線吸収剤で被覆した後、ジメチコンで表面処理してもよい。

【0079】

前記無機系紫外線遮断材料としては、平均粒子径100nm以下の金属系化合物が好適であり、例えば、酸化亜鉛、酸化インジウム、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化セリウム、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ビスマス、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化トリウム、酸化ハフニウム、酸化モリブデン、鉄フェライト、ニッケルフェライト、コバルトフェライト、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムのような金属酸化物又はこれらの複合酸化物、硫化亜鉛、硫酸バリウムのような金属硫化物又は硫酸化合物、チタンカーバイド、シリコンカーバイド、モリブデンカーバイド、タンゲステンカーバイド、タンタルカーバイドのような金属炭化物、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化チタニウム、窒化ニオブ、窒化ガリウムのような金属窒化物などが挙げられる。これらの中でも、金属酸化物系超微粒子が好ましく、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ビスマスがより好ましい。これらは、表面をシリコン、ワックス、有機シラン、又はシリカ等で処理することもできる。

【0080】

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の含有量としては、前記光遮断層に対して、1質量%~95質量%が好ましい。

【0081】

前記光遮断層の塗布液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、塗工方法、硬化方法等としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができる。

前記光遮断層の平均厚みとしては、0.1μm~30μmが好ましく、0.5μm~20μmがより好ましい。

【0082】

前記光遮断層において、前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の含有量、あるいは前記光遮断層の平均厚みを調整することにより、前記光遮断層の波長380nm~495nmの光の平均透過率を20%以下とし、10%以下にすることが

好ましく、5%以下にすることがより好ましい。これにより、近赤外領域に吸収を有する金属酸化物の光照射による近赤外領域の吸収増加をより抑えることができる。

【0083】

更に、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物を前記ロイコ染料と同じ層に含有する場合、前記光遮断層の波長380nm～495nmの光の平均透過率が10%以下であっても、前記光遮断層の波長470nmの光の透過率が10%を超える場合は、太陽光等の光を長時間照射すると前記金属酸化物が着色してしまうことがある。これは、前記近赤外領域に吸収を有する金属酸化物と前記ロイコ染料とが混在して初めて発生する現象であり、更に一般に顕色剤と反応する前のロイコ染料は波長420nm～430nm以上の波長領域に吸収を有さないことから予測不能な現象である。この現象を改善するには、より長波長側まで十分に遮断する必要がある、前記光遮断層の波長470nmの光の透過率は10%以下がより好ましく、5%以下が特に好ましい。

10

【0084】

前記光遮断層としては、波長600nm～700nmの光の平均透過率が80%以上であることが好ましい。前記熱可逆記録媒体に記録されたバーコードを読み取る際、一般にバーコードリーダーでは発光波長650nm前後の赤色光が用いられていることから、前記光遮断層としては、波長650nm前後の光を透過しやすい方が好ましい。これにより、前記熱可逆記録媒体に記録された画像のコントラストが十分に得られ、良好なバーコード読み取り性が得られる。

【0085】

<<<ブルーライト遮断層>>>

前記ブルーライト遮断層は、バインダー樹脂と、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物とを含有し、更に必要に応じて、フィラー、滑剤等のその他の成分を含有してなる。なお、「ブルーライト」とは、可視光線の中で波長380nm～495nmの青色光のことを意味する。

20

【0086】

ーバインダー樹脂ー

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記熱可逆記録層に記載したバインダー樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが好適に挙げられる。

30

前記バインダー樹脂は、架橋剤により架橋してもよい。これらは前記熱可逆記録層で用いられたものと同様のものを好適に用いることもできる。更に必要に応じて、フィラー等のその他の成分を含有してもよい。

【0087】

ー波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物ー

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物としては、前記光遮断層に記載した波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を用いることができる。

40

前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物の含有量としては、前記ブルーライト遮断層に対して、1質量%～95質量%が好ましい。

【0088】

前記ブルーライト遮断層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、塗工方法、硬化方法等としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法から適宜選択することができる。

前記ブルーライト遮断層の平均厚みは、0.1μm～30μmが好ましく、0.5μm～20μmがより好ましい。

【0089】

50

前記ブルーライト遮断層の透過率の測定方法としては、前記光遮断層の透過率の測定方法と同様な測定方法が使用できる。

【0090】

<<<紫外線遮断層>>>

前記紫外線遮断層としては、前記熱可逆記録層中の樹脂成分の紫外線による劣化、あるいはロイコ染料の紫外線による着色及び光劣化による消え残りを防止する目的で、前記熱可逆記録層の支持体とは反対側の面上に設けられることが好ましい。

更に、前記紫外線遮断層は、前記光遮断層中の構成材料の変色や光劣化を防止するために、前記光遮断層の表面側に追加で設けることもできる。

前記紫外線遮断層は、少なくとも紫外線遮断材料を含有し、更に必要に応じて、バインダー樹脂、フィラー、滑剤、着色顔料等のその他の成分を含有してなる。

【0091】

ー紫外線遮断材料ー

前記紫外線遮断材料としては、前記光遮断層に記載した紫外線遮断材料を用いることができる。

前記紫外線遮断材料の含有量としては、有機系紫外線吸収剤の場合では前記紫外線遮断層の全質量に対して1質量%～95質量%が好ましく、無機系紫外線吸収剤の場合では体積分率で1体積%～95体積%が好ましい。

なお、これらの有機系及び無機系紫外線遮断材料は熱可逆記録層に含有させてもよい。

【0092】

ーバインダー樹脂ー

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、前記感熱記録層のバインダー樹脂や熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂成分を用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

また、紫外線吸収ポリマーを用いてもよく、架橋剤により架橋してもよい。これらは前記記録層、あるいは前記保護層で用いられたものと同様のものを好適に用いることもできる。更に必要に応じて、フィラー等のその他の成分を含有してもよい。

前記紫外線遮断層の平均厚みとしては、0.1 μm～30 μmが好ましく、0.5 μm～20 μmがより好ましい。前記紫外線遮断層の塗布液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、紫外線遮断層の塗工方法、紫外線遮断層の硬化方法等としては、前記感熱記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0093】

前記紫外線遮断層の透過率の測定方法としては、前記光遮断層の透過率の測定方法と同様な測定方法が使用できる。また、前記光遮断層が前記ブルーライト遮断層と前記紫外線遮断層とが積層されてなる場合、前記ブルーライト遮断層と前記紫外線遮断層を重ね合わせた形で、前記光遮断層の透過率の測定方法と同様な測定方法が使用できる。

【0094】

<<接着層又は粘着層>>

前記酸素遮断層と下層の間に、接着層又は粘着層を設けてもよい。

前記接着層又は粘着層の形成方法としては、特に制限なく、通常のコーティング法及びラミネート法等を挙げることができる。

前記接着層又は粘着層の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、0.1 μm～20 μmが好ましい。

前記接着層又は粘着層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル-アクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレ

10

20

30

40

50

ン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラル系樹脂、アクリル酸エステル系共重合体、メタクリル酸エステル系共重合体、天然ゴム、シアノアクリレート系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられ、これらの材料は架橋剤により架橋してもよい。また、前記接着層又は粘着層の材料は、ホットメルトタイプでもよい。

更に、無機蒸着フィルムを2層以上積層することにより、更に酸素遮断性を向上させることができる。無機蒸着フィルムを積層する場合には、前記接着層、又は粘着層を用いて貼り合わせることができる。前記接着層又は粘着層は、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有していてもよい。

【0095】

なお、前記熱可逆記録媒体において前記酸素遮断層を有するの可否かを区別する方法としては、例えば、前記酸素透過度測定装置を用いて、前記熱可逆記録媒体の酸素透過度を測定することによって区別できる。即ち、熱可逆記録媒体の酸素透過度が $20\text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下の場合、前記熱可逆記録媒体は酸素遮断層を有すると判断できる。

【0096】

<<保護層>>

前記熱可逆記録媒体には、前記熱可逆記録層を保護する目的で前記熱可逆記録層上に保護層を設けることが好ましい。前記保護層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1層以上に形成してもよく、露出している最表面に設けることが好ましい。

前記保護層は、バインダー樹脂を含有し、必要に応じて、離型剤、フィラー等のその他の成分を含有してなる。前記保護層のバインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱架橋樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線(UV)硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、UV硬化性樹脂、熱架橋樹脂が好ましい。

【0097】

前記UV硬化性樹脂は、硬化後非常に硬い膜を形成することができ、表面の物理的な接触によるダメージ、レーザ加熱による媒体変形を抑止することができるため繰り返し耐久性に優れた熱可逆記録媒体が得られる。また、前記熱架橋樹脂は、前記UV硬化性樹脂にはやや劣るが同様に表面を硬くすることができ、繰り返し耐久性に優れる。

前記UV硬化性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系、ポリエステルアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ビニル系、不飽和ポリエステル系のオリゴマー、各種単官能又は多官能のアクリレート、各種単官能又は多官能のメタクリレート、ビニルエステル、エチレン誘導体、アリル化合物等のモノマーなどが挙げられる。これらの中でも、4官能以上の多官能性のモノマー又はオリゴマーが好ましい。これらのモノマー又はオリゴマーを2種類以上混合することで樹脂膜の硬さ、収縮度、柔軟性、塗膜強度等を適宜調節することができる。また、前記モノマー又はオリゴマーを、紫外線を用いて硬化させるためには、光重合開始剤、光重合促進剤を用いる必要がある。

【0098】

前記光重合開始剤又は光重合促進剤の含有量としては、前記保護層の樹脂成分の全質量に対し0.1質量%~20質量%が好ましく、1質量%~10質量%がより好ましい。

前記紫外線硬化樹脂を硬化させるための紫外線照射は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、紫外線照射装置などが挙げられる。前記紫外線照射装置としては、例えば、光源、灯具、電源、冷却装置、搬送装置等を備えたものなどが挙げられる。

【0099】

前記光源としては、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、カリウムランプ、水銀キセノンランプ、フラッシュランプなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

前記光源の波長としては、前記熱可逆記録媒体に添加されている光重合開始剤及び光重合促進剤の紫外線吸収波長に応じて適宜選択することができる。

前記紫外線照射の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記樹脂を硬化するために必要な照射エネルギーに応じてランプ出力、搬送速度等を決めればよい。

【0100】

前記熱架橋樹脂としては、例えば、前記熱可逆記録層で用いられたバインダー樹脂と同様なものを好適に用いることができる。前記熱架橋樹脂は架橋されていることが好ましい。

前記熱架橋樹脂としては、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のような、架橋剤と反応する基を有しているものを用いることが好ましく、水酸基を有しているポリマーがより好ましい。前記架橋剤としては、例えば、前記熱可逆記録層で用いられた架橋剤と同様なものを好適に用いることができる。

【0101】

前記離型剤としては、搬送性を良好にするため、重合性基を持つシリコン、シリコングラフトをした高分子；ワックス、ステアリン酸亜鉛、シリコンオイルなどが挙げられる。前記離型剤の含有量としては、前記保護層の樹脂成分全質量に対して、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～40質量%がより好ましい。

前記保護層には、更に必要に応じて、顔料、界面活性剤、レベリング剤、帯電防止剤等を添加することができる。

また、前記波長300nm～400nmの範囲の光の吸収、反射、又は散乱が不十分な前記波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有させた場合、紫外線硬化のための紫外線を妨げることがないことから、前記ブルーライト遮断層を兼ねた保護層とすることもできる。この場合、層の数を減らすことができ、生産性を向上できる。

【0102】

前記保護層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、保護層の塗工方法、乾燥方法等は前記熱可逆記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。なお、紫外線硬化樹脂を用いた場合には塗布して乾燥を行った紫外線照射による硬化工程が必要となるが、紫外線照射装置、光源、照射条件については前記の通りである。

前記保護層の平均厚みとしては、0.1μm～20μmが好ましく、0.5μm～10μmがより好ましく、1.5μm～6μmが特に好ましい。前記平均厚みが0.1μm未満であると、前記熱可逆記録媒体の保護層としての機能を十分に果たすことができず、熱による繰り返し履歴によりすぐに劣化し、繰り返し使用することができなくなる場合がある。また、前記平均厚みが20μmを超えると、前記光熱変換材料を含有する層からの熱が前記保護層側へ逃げやすくなり、熱による画像記録及び画像消去が困難になる場合がある。

【0103】

<<中間層>>

前記熱可逆記録層と前記酸素遮断層の接着性向上、あるいは前記熱可逆記録層表面の平滑化の目的で、前記熱可逆記録層上に中間層を設けることが好ましく、これによって画像品質が向上できる。

前記中間層は、少なくともバインダー樹脂を含有し、更に必要に応じて、フィラー、滑剤、着色顔料等のその他の成分を含有してなる。また、前記中間層には、波長500nm以下の光を吸収、反射、又は散乱する化合物を含有させることができる。更に、前記中間層には、紫外線吸収剤を含有させることができる。前記紫外線吸収剤としては、有機系化合物及び無機系化合物のいずれでも用いることができる。

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記熱可逆記録層のバインダー樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂成分を用いることができる。

前記中間層の平均厚みとしては、0.1μm～20μmが好ましく、0.5μm～10

10

20

30

40

50

μm がより好ましい。前記中間層の塗布液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、中間層の塗工方法、中間層の乾燥及び硬化方法等は、前記熱可逆記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0104】

<<アンダー層>>

発熱した熱を有効に利用し高感度化するため、又は支持体と熱可逆記録層との接着性の改善、支持体への記録層材料の浸透防止を目的として、前記熱可逆記録層と前記支持体の間にアンダー層を設けてもよい。

前記アンダー層は、少なくとも中空粒子を含有してなり、バインダー樹脂、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0105】

前記中空粒子としては、中空部が粒子内に一つ存在する単一中空粒子、中空部が粒子内に多数存在する多中空粒子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記中空粒子の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、熱可塑性樹脂などが好適に挙げられる。前記中空粒子は、適宜製造したものであってもよいし、市販品であってもよい。前記市販品としては、例えば、マイクロスフェアR-300（松本油脂株式会社製）、ローペイクHP1055、ローペイクHP433J（いずれも、日本ゼオン株式会社製）、SX866（JSR株式会社製）などが挙げられる。

前記中空粒子の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記アンダー層に対して、10質量%～80質量%が好ましい。

【0106】

前記バインダー樹脂としては、前記熱可逆記録層、又は前記紫外線吸収構造を持つポリマーを含有する層と同様の樹脂を用いることができる。

【0107】

前記アンダー層には、前記その他の成分として必要に応じて、フィラー、滑剤、界面活性剤、分散剤などを添加することができる。

前記フィラーとしては、無機フィラー又は有機フィラーが挙げられ、前記無機フィラーが好ましい。前記無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどが挙げられる。

前記アンダー層の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、 $1\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ が好ましく、 $4\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ がより好ましく、 $12\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0108】

<<バック層>>

前記熱可逆記録媒体のカール及び帯電防止、搬送性の向上のために支持体の熱可逆記録層を設ける面と反対側にバック層を設けてもよい。

前記バック層は、少なくともバインダー樹脂を含有し、更に必要に応じて、フィラー、導電性フィラー、滑剤、着色顔料等のその他の成分を含有してなる。前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱架橋樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線（UV）硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、紫外線（UV）硬化性樹脂、熱架橋樹脂が特に好ましい。前記紫外線硬化樹脂、前記熱架橋樹脂、前記フィラー、前記導電性フィラー、及び前記滑剤については、前記熱可逆記録層、又は前記保護層で用いられたものと同様なものを好適に用いることができる。

【0109】

<<接着剤層又は粘着剤層>>

前記支持体の熱可逆記録層形成面の反対面に接着剤層又は粘着剤層を設けて感熱記録ラベルとすることができる。前記接着剤層又は粘着剤層の材料は一般的に用いられているも

10

20

30

40

50

のが使用可能である。

前記接着剤層又は粘着剤層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニルーアクリル系共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アクリル酸エステル系共重合体、メタクリル酸エステル系共重合体、天然ゴム、シアノアクリレート系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられ、これらの材料は架橋剤により架橋してもよい。

前記接着剤層又は粘着剤層の材料は、ホットメルトタイプでもよい。剥離紙を用いてもよいし、無剥離紙タイプでもよい。このように接着剤層又は粘着剤層を設けることにより、熱可逆記録層の塗布が困難な磁気ストライプ付塩化ビニルカードなどの厚手の基板の全面若しくは一部に貼ることができる。これにより磁気に記憶された情報の一部を表示することができる等、この媒体の利便性が向上する。このような接着剤層又は粘着剤層を設けた感熱記録ラベルは、ICカード、光カード等の厚手カードにも適用できる。

【0110】

<<着色層>>

前記熱可逆記録媒体には、前記支持体と前記熱可逆記録層との間に視認性を向上させる目的で、着色層を設けてもよい。前記着色層は、着色剤及び樹脂バインダーを含有する溶液、又は分散液を対象面に塗布し、乾燥するか、あるいは単に着色シートを貼り合わせる

ことにより形成することができる。

前記熱可逆記録媒体には、カラー印刷層を設けることもできる。

【0111】

なお、前記熱可逆記録媒体は、非可逆性記録層を併用しても構わない。この場合、それぞれの非可逆性記録層の発色色調は同じでも異なってもよい。また、前記熱可逆記録媒体の熱可逆記録層と同一面の一部もしくは全面、又は反対面の一部に、オフセット印刷、グラビア印刷などの印刷、又はインクジェットプリンタ、熱転写プリンタ、昇華型プリンタなどにより任意の絵柄などを施した着色層を設けてもよく、更に前記着色層上の一部分もしくは全面に硬化性樹脂を主成分とするOPニス層を設けてもよい。また、単純に構成する各層のいずれかに染料及び顔料を添加して着色することもできる。

前記熱可逆記録媒体には、セキュリティのためにホログラムを設けることもできる。また、意匠性付与のためにレリーフ状、インタリヨ状に凹凸を付けて人物像、社章、シンボルマーク等のデザインを設けることもできる。

【0112】

また、前記熱可逆記録媒体は、その用途に応じて所望の形状に加工することができ、前記形状としては、例えば、カード状、タグ状、ラベル状、シート状、ロール状などが挙げられる。

前記カード状に加工されたものとしては、例えば、プリペイドカード、ポイントカード、クレジットカードなどが挙げられる。カードサイズよりも小さなタグ状のサイズでは値札等に利用できる。また、カードサイズよりも大きなタグ状のサイズでは工程管理、出荷指示書、チケット等に使用できる。ラベル状のものは貼り付けることができるために、様々な大きさに加工され、繰り返し使用する台車、容器、箱、コンテナ等に貼り付けて工程管理、物品管理等に使用することができる。また、カードサイズよりも大きなシートサイズでは画像記録する範囲が広がるため一般文書、工程管理用の指示書等に使用することができる。

【0113】

図3は、本発明の熱可逆記録媒体の層構成の一例を示す概略断面図である。

図3において、前記熱可逆記録媒体100の層構成としては、支持体101と、前記光熱変換材料を含有する熱可逆記録層102と、第1の酸素遮断層103と、紫外線遮断層104とをこの順に有してなり、支持体101の熱可逆記録層102等を有していない側

の面に第2の酸素遮断層105を有する態様が一例として挙げられる。なお、図示を省略しているが、最表層には保護層を形成してもよい。

【0114】

<画像記録及び画像消去メカニズム>

前記画像記録及び画像消去メカニズムは、熱により色調が可逆的に変化する態様である。前記態様はロイコ染料及び可逆性顕色剤（以下、「顕色剤」と称することがある）からなり、色調が透明状態と発色状態とに熱により可逆的に変化する。

【0115】

ここで、図4Aに、前記樹脂中に前記ロイコ染料及び前記顕色剤を含んでなる熱可逆記録層を有する熱可逆記録媒体について、その温度－発色濃度変化曲線の一例を示し、図4Bに、透明状態と発色状態とが熱により可逆的に変化する前記熱可逆記録媒体の発消色メカニズムを示す。

【0116】

まず、初め消色状態（A）にある前記記録層を昇温していくと、溶融温度 T_1 で、前記ロイコ染料と前記顕色剤とが溶融混合し、発色が生じ溶融発色状態（B）となる。溶融発色状態（B）から急冷すると、発色状態のまま室温に下げることができ、発色状態が安定化されて固定された発色状態（C）となる。この発色状態が得られたかどうかは、溶融状態からの降温速度に依存しており、徐冷では降温の過程で消色が生じ、初期と同じ消色状態（A）、あるいは急冷による発色状態（C）よりも相対的に濃度の低い状態となる。一方、発色状態（C）から再び昇温していくと、発色温度よりも低い温度 T_2 で消色が生じ（DからE）、この状態から降温すると、初期と同じ消色状態（A）に戻る。

【0117】

溶融状態から急冷して得た発色状態（C）は、前記ロイコ染料と前記顕色剤とが分子同士で接触反応し得る状態で混合された状態であり、これは固体状態を形成していることが多い。この状態では、前記ロイコ染料と前記顕色剤との溶融混合物（前記発色混合物）が結晶化して発色を保持した状態であり、この構造の形成により発色が安定化していると考えられる。一方、消色状態は、両者が相分離した状態である。この状態は、少なくとも一方の化合物の分子が集合してドメインを形成したり、結晶化した状態であり、凝集あるいは結晶化することにより前記ロイコ染料と前記顕色剤とが分離して安定化した状態であると考えられる。多くの場合、このように、両者が相分離して前記顕色剤が結晶化することにより、より完全な消色が生じる。

なお、図4Aに示す、溶融状態から徐冷による消色、及び発色状態からの昇温による消色はいずれも T_2 で凝集構造が変化し、相分離や前記顕色剤の結晶化が生じている。

【0118】

更に、図4Aにおいて、前記記録層を溶融温度 T_1 以上の温度 T_3 に繰返し昇温すると消去温度に加熱しても消去できない消去不良が発生したりする場合がある。これは、前記顕色剤が熱分解を起こし、凝集あるいは結晶化しにくくなってロイコ染料と分離しにくくなるためと思われる。繰返しによる前記熱可逆記録媒体の劣化を抑えるためには、前記熱可逆記録媒体を加熱する際に、図4Aの前記溶融温度 T_1 と前記温度 T_3 の差を小さくすることにより、繰返しによる前記熱可逆記録媒体の劣化を抑えられる。

【0119】

以下、本発明において好適に用いられる画像処理装置、及び搬送容器について詳細に説明する。

【0120】

（画像処理方法及び画像処理装置）

前記画像処理方法は、加熱温度及び冷却時間に依存して発色状態及び消色状態のいずれかに可逆的に変化する前記熱可逆記録媒体に対し、レーザ光を照射して加熱し、前記熱可逆記録媒体の画像の消去及び記録を行い、画像を書き換える方法である。

前記画像処理方法は、画像消去工程と、画像記録工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含んでなる。

前記画像処理方法は、画像処理装置を用いて好適に行うことができる。

【0121】

本発明の画像処理装置は、本発明の熱可逆記録媒体に対して、光を照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に画像を記録する画像記録ユニット、及び前記熱可逆記録媒体に対して、光を照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に記録された画像を消去する画像消去ユニットの少なくともいずれかを有し、更に必要に応じて適宜選択したその他のユニットを有してなる。

なお、前記画像処理装置は、前記画像消去ユニット及び画像記録ユニットを別体としたものでもよい。

【0122】

<画像記録ユニット>

前記画像記録ユニットとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

画像が記録される前記熱可逆記録媒体が高効率でレーザ光を吸収するように、出射するレーザ光の波長を選択する必要がある。例えば、前記熱可逆記録媒体は、レーザ光を高効率で吸収し発熱する役割を有する光熱変換材料を少なくとも含有してなる。

よって、含有させる前記光熱変換材料が他材料に比べ最も高効率でレーザ光を吸収するように、出射するレーザ光の波長を選択する必要がある。

前記画像記録ユニットは、レーザ光照射手段を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材を有してなる。

【0123】

<<レーザ光出射手段>>

前記画像記録ユニットにおけるレーザ光出射手段としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、半導体レーザ、固体レーザ、ファイバーレーザ、CO₂レーザなどが挙げられる。これらの中でも、波長選択性が広いこと、レーザ装置としてはレーザ光源自体が小さく、装置の小型化、及び低価格化が可能である点から、半導体レーザが特に好ましい。

【0124】

前記レーザ光出射手段から出射されるレーザ光の波長としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、700nm以上が好ましく、720nm以上がより好ましく、750nm以上が特に好ましい。前記レーザ光の波長の上限値としては、1,600nm以下が好ましく、1,300nm以下がより好ましく、1,200nm以下が特に好ましい。

前記レーザ光の波長を700nmより短い波長にすると、可視光領域では前記熱可逆記録媒体の画像記録時のコントラストが低下してしまう場合や、前記熱可逆記録媒体が着色してしまう場合がある。更に短い波長の紫外光領域では、前記熱可逆記録媒体の劣化が起りやすくなるという問題がある。また、前記熱可逆記録媒体が含有する前記光熱変換材料には、繰返し画像処理に対する耐久性を確保するために高い分解温度を必要とし、光熱変換材料に有機色素を用いる場合、分解温度が高く吸収波長が長い光熱変換材料を得るのは難しい。これよりレーザ光の波長としては1,600nm以下が好ましい。

【0125】

前記画像記録ユニットにおけるレーザ光の出力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、1W以上が好ましく、3W以上がより好ましく、5W以上が特に好ましい。前記レーザ光の出力が好ましい範囲内であると、画像記録が短時間となり、画像記録時間を短時間にしても出力を十分にできる点から有利である。また、前記レーザ光の出力の上限値としては、200W以下が好ましく、150W以下がより好ましく、100W以下が特に好ましい。前記レーザ光の出力の上限が好ましい範囲内であると、レーザ装置の大型化を招きにくい点から有利である。

【0126】

前記画像記録ユニットにおけるレーザ光の走査速度としては、特に制限はなく、目的に

10

20

30

40

50

応じて適宜選択することができるが、下限値としては、 100 mm/s 以上が好ましく、 300 mm/s 以上がより好ましく、 500 mm/s 以上が特に好ましい。前記レーザ光の走査速度が好ましい範囲内であると、画像記録に時間が短縮できる点から有利である。前記レーザ光の走査速度の上限値としては、 $15,000\text{ mm/s}$ 以下が好ましく、 $10,000\text{ mm/s}$ 以下がより好ましく、 $8,000\text{ mm/s}$ 以下が特に好ましい。前記レーザ光の走査速度が好ましい範囲内であると、均一な画像を記録しやすくなる点から有利である。

【0127】

前記画像記録ユニットにおけるレーザ光のスポット径としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、 0.02 mm 以上が好ましく、 0.1 mm 以上がより好ましく、 0.15 mm 以上が特に好ましい。前記レーザ光のスポット径が好ましい範囲内であると、画像の線幅が細くなりやすく、視認性が低下することを抑制できる点から有利である。前記レーザ光のスポット径の上限値としては、 3.0 mm 以下が好ましく、 2.5 mm 以下がより好ましく、 2.0 mm 以下が特に好ましい。前記レーザ光のスポット径が好ましい範囲内であると、画像の線幅が太くなりやすく、隣接する線が重ならず、小さいサイズの画像記録が可能となる点から有利である。

【0128】

前記画像記録ユニットにおけるその他の事項については、特に制限はなく、本発明において説明した事項、及び公知の事項を適用することができる。

【0129】

図5は、画像記録ユニットの一例を示す概略図である。

図5において、画像記録ユニット009は、レーザ光010を図示しない熱可逆記録媒体に照射して加熱することにより、文字、図形、記号、あるいはバーコードなどを記録する。この画像記録ユニット009は、制御部019と、光ファイバ018と、光学ヘッド016とを有している。

【0130】

制御部019は、複数の半導体レーザ(LD)光源からなるLDアレイと、前記LDアレイからのライン状ビームを円形ビームに変換するための特殊光学レンズ系と、光ファイバ018とによりファイバ結合LDを構成している。これにより、高出力で小さい円形ビームを照射することができ、高速で小さい文字を細い線で画像記録することができる。

【0131】

光学ヘッド016は、コリメータレンズユニット017と、焦点位置補正ユニット015と、集光レンズ014と、反射ミラー013と、ガルバノミラーユニット012と、レーザ光出射口011とを備えている。

【0132】

コリメータレンズユニット017は、光ファイバ018を経たレーザ光を平行光にする。

焦点位置補正ユニット015は、レーザ光の照射方向におけるコリメータレンズユニット017の下流側に配置され、前記照射方向にレンズが移動可能なレンズ位置制御機構(不図示)を有しており、光学ヘッド016から出射するレーザ光の焦点距離を補正する。

集光レンズ014は、レーザ光の照射方向における焦点位置補正ユニット015の下流側に配置され、焦点位置補正ユニット015を経たレーザ光を集光する。

反射ミラー013は、レーザ光の照射方向における集光レンズ014の下流側に配置され、集光レンズ014を経たレーザ光をガルバノミラーユニット012に反射させる。これにより、光学ヘッド016のサイズを大型化せずにレーザ光の光路長を長くすることができるため、ガルバノミラーユニット012に照射するレーザ光のビーム径を小さくすることができる。

ガルバノミラーユニット012は、レーザ光の照射方向における反射ミラー013の下流側に配置され、ミラーの角度を変化させることによりレーザ光をレーザ光出射口011から出射させ、前記熱可逆記録媒体に対して走査させる。ガルバノミラーユニット012

は、大型化すると画像記録の精度が悪化するため、照射されるレーザ光のビーム径を小さくすることが好ましい。

【0133】

<画像消去ユニット>

前記画像消去ユニットとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、レーザ光、熱風、温水、赤外線ヒータ等を用いる非接触加熱式装置、サーマルヘッド、ホットスタンプ、ヒートブロック、ヒートローラー等を用いる接触加熱式装置などが挙げられる。これらの中でも、前記熱可逆記録媒体にレーザ光を照射する方法が特に好ましい。

【0134】

<<レーザ光出射手段>>

前記画像消去ユニットにおけるレーザ光出射手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、半導体レーザ、固体レーザ、ファイバーレーザ、CO₂レーザなどが挙げられる。これらの中でも、波長選択性が広いこと、レーザ装置としてはレーザ光源自体が小さく、装置の小型化、及び低価格化が可能である点から、半導体レーザ光が好ましい。更に、短時間で均一に画像を消去するために、半導体レーザアレイと、幅方向平行化手段と、長さ方向光強度分布制御手段とを少なくとも有してなり、ビームサイズ調整手段、走査手段を有することが好ましく、必要に応じてその他の手段を有してなる画像消去ユニットがより好ましい。

【0135】

ここで、画像消去ユニットの一例として、半導体レーザアレイと、幅方向平行化手段と、長さ方向光強度分布制御手段とを少なくとも有してなる画像消去ユニットについて説明する。

前記画像消去ユニットにおいては、前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光強度分布を有するライン状ビームを、温度に依存して色調が可逆的に変化する熱可逆記録媒体に対し照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に記録された画像を消去する。

前記画像消去方法は、幅方向平行化工程と、長さ方向光強度分布制御工程とを少なくとも含んでなり、ビームサイズ調整工程、走査工程、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。前記画像消去方法は、前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光強度分布を有するライン状ビームを、温度に依存して色調が可逆的に変化する熱可逆記録媒体に対し照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に記録された画像を消去する。

前記画像消去方法は、前記画像消去ユニットにより好適に実施することができ、前記幅方向平行化工程は前記幅方向平行化手段により行うことができ、前記長さ方向光強度分布制御工程は前記長さ方向光強度分布制御手段により行うことができ、前記ビームサイズ調整工程は前記ビームサイズ調整手段により行うことができ、前記走査工程は前記走査手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0136】

ー半導体レーザアレイー

前記半導体レーザアレイは、複数の半導体レーザを直線状に配列した半導体レーザ光源である。前記半導体レーザアレイが有する半導体レーザの数としては、3個～300個が好ましく、10個～100個がより好ましい。前記半導体レーザの数が好ましい範囲内であると、照射エネルギーを十分に上げることができるとともに、前記半導体レーザアレイを冷却するための大規模な冷却装置が不要となる点から有利である。

【0137】

前記半導体レーザアレイの光源長さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1mm～30mmが好ましく、3mm～15mmがより好ましい。前記半導体レーザアレイの光源長さが好ましい範囲内であると、照射エネルギーを十分に上げることができるとともに、前記半導体レーザアレイを冷却するための大規模な冷却装

10

20

30

40

50

置が不要となる点から有利である。

【0138】

前記半導体レーザアレイにおけるレーザ光の波長としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、700nm以上が好ましく、720nm以上がより好ましく、750nm以上が特に好ましい。前記レーザ光の波長の上限としては、1,600nm以下が好ましく、1,300nm以下がより好ましく、1,200nm以下が特に好ましい。

前記レーザ光の波長を700nmより短い波長にすると、可視光領域では熱可逆記録媒体の画像記録時のコントラストが低下したり、前記熱可逆記録媒体が着色したりする場合がある。更に短い波長の紫外光領域では、前記熱可逆記録媒体の劣化が起りやすくなるという問題がある。また、前記熱可逆記録媒体に含有させている前記光熱変換材料には、繰返し画像処理に対する耐久性を確保するために高い分解温度を必要とし、前記光熱変換材料に有機色素を用いる場合、分解温度が高く吸収波長が長い光熱変換材料を得るのは難しい。このため、レーザ光の波長としては1,600nm以下が好ましい。

【0139】

ー幅方向平行化工程及び幅方向平行化手段ー

前記幅方向平行化工程は、複数の半導体レーザを直線状に配列した半導体レーザアレイから出射されたレーザ光の幅方向の広がり平行にしてライン状ビームとする工程であり、幅方向平行化手段により実施することができる。

前記幅方向平行化手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1枚の片面凸型のシリンドリカルレンズ、複数の凸型シリンドリカルレンズの組み合わせなどが挙げられる。

前記半導体レーザアレイのレーザ光は長さ方向に比べて幅方向の拡散角が大きく、前記幅方向平行化手段が前記半導体レーザアレイの出射面に近接配置されていることで、ビーム幅が広がることを避けることができ、レンズを小さくできる点から好ましい。

【0140】

ー長さ方向光強度分布制御工程及び長さ方向光強度分布制御手段ー

前記長さ方向光強度分布制御工程は、前記幅方向平行化工程で形成されたライン状ビームの長さを前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光強度分布にする工程であり、長さ方向光強度分布制御手段により実施することができる。

前記長さ方向光強度分布制御手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、2枚の球面レンズ、非球面シリンドリカルレンズ（長さ方向）、シリンドリカルレンズ（幅方向）の組合せで実現可能である。前記非球面シリンドリカルレンズ（長さ方向）としては、例えば、フレネルレンズ、凸レンズアレイ、凹レンズアレイなどが挙げられる。

前記光強度分布均一化手段は、前記平行化手段の出射面側に配置されている。

【0141】

ービームサイズ調整工程及びビームサイズ調整手段ー

前記ビームサイズ調整工程は、熱可逆記録媒体上で、半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光強度分布を有するライン状ビームの長さ及び幅の少なくともいずれかを調整する工程であり、ビームサイズ調整手段により実施することができる。

前記ビームサイズ調整手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、シリンドリカルレンズ、球面レンズの焦点距離変更、レンズ設置位置の変更、装置と熱可逆記録媒体とのワーク間距離の変更などが挙げられる。

【0142】

調整後のライン状ビームの長さとしては、10mm～300mmが好ましく、30mm～160mmがより好ましい。前記ビーム長さにより消去可能な領域が決まるので狭いと消去領域が狭くなり、ビーム幅が広いと消去不要な領域にもエネルギーを加えてしまい、エネルギーロス及び破損を引き起こすことがある。

【0143】

前記ビーム長さとしては、前記半導体レーザアレイの光源長さよりも2倍以上長いことが好ましく、3倍以上長いことがより好ましい。前記ビーム長さが前記半導体レーザアレイの光源長さよりも短いと、長い消去領域を確保するには半導体レーザアレイの光源を長くする必要があり、装置のコスト及び装置サイズが大きくなることがある。

【0144】

調整後のライン状ビームの幅としては、0.1mm～10mmが好ましく、0.2mm～5mmがより好ましい。また、前記ビーム幅を調整することにより熱可逆記録媒体を加熱する時間を制御でき、前記ビーム幅が狭いと加熱時間が短くなり、消去性が低下してしまい、前記ビーム幅が広いと加熱時間が長くなり、余計なエネルギーを前記熱可逆記録媒体に加え、高いエネルギーが必要で高速での消去ができないため、前記熱可逆記録媒体の消去特性に適した前記ビーム幅を調整することが必要である。

10

【0145】

このように調整されたライン状ビームの出力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、10W以上が好ましく、20W以上がより好ましく、40W以上が特に好ましい。前記レーザ光の出力が好ましい範囲内であると、画像消去が短時間となり、画像消去時間を短時間にしても出力が十分であるため画像の消去不良が発生しにくい点から有利である。また、前記レーザ光の出力の上限値としては、500W以下が好ましく、200W以下がより好ましく、120W以下が特に好ましい。前記レーザ光の出力が好ましい範囲内であると、前記半導体レーザの光源の冷却装置が大型化することを避けることができる点から有利である。

20

【0146】

－走査工程及び走査手段－

前記走査工程は、前記熱可逆記録媒体上で、前記半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光強度分布を有するライン状ビームを、一軸方向に走査する工程であり、走査手段により実施することができる。

前記走査手段としては、ライン状ビームを一軸方向に走査することができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、一軸のガルバノミラー、ポリゴンミラー、ステッピングモータミラーなどが挙げられる。

前記一軸のガルバノミラーやステッピングモータミラーでは速度調整を細かく制御することが可能であり、前記ポリゴンミラーでは速度調整は困難であるが低価格である。

30

【0147】

前記ライン状ビームの走査速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下限値としては、2mm/s以上が好ましく、10mm/s以上がより好ましく、20mm/s以上が特に好ましい。前記走査速度が好ましい範囲内であると、画像消去が短時間となる点から有利である。また、前記レーザ光の走査速度の上限値としては、1,000mm/s以下が好ましく、300mm/s以下がより好ましく、100mm/s以下が特に好ましい。前記走査速度が好ましい範囲内であると、均一な画像の消去を行うことが容易になる点から有利である。

【0148】

また、半導体レーザアレイの光源長さより長く、かつ長さ方向に均一な光強度分布を有するライン状ビームに対して、熱可逆記録媒体を移動手段により移動させ、前記熱可逆記録媒体上で前記ライン状ビームを走査させて、前記熱可逆記録媒体に記録された画像を消去することが好ましい。

40

前記移動手段としては、例えば、コンベア、ステージなどが挙げられる。この場合、熱可逆記録媒体が箱表面に貼り付けられており、前記箱をコンベアにより移動させることで前記熱可逆記録媒体を移動させることが好ましい。

【0149】

－その他の工程及びその他の手段－

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、

50

例えば、制御工程などが挙げられる。

前記その他の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、制御手段などが挙げられる。

前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0150】

前記画像消去ユニットにおけるその他の事項については、特に制限はなく、本発明において説明した事項、及び公知の事項を適用することができる。

10

【0151】

図6は、画像消去ユニットの一例を示す概略図である。

図6において、前記の半導体レーザアレイ030と、幅方向平行化手段027と、長さ方向光強度分布制御手段026とを少なくとも有してなる画像消去ユニット008の一例について示す。

前記画像消去ユニット008は、幅方向平行化手段027と、長さ方向光強度分布制御手段026、ビーム幅調整手段023、024、025、走査手段としての走査ミラー022を有するため、長い光路長が必要になる。そこで、画像消去ユニットのサイズを大型化せずに光路長を可能な限り長く確保するために、反射ミラー028を用いてコの字型に光路を設けると共に、レーザ光の出射口021を画像消去ユニットの端部に配置させている。

20

なお、図6中、020は画像消去ユニットのレーザ照射光、029は画像消去ユニットの筐体、031は冷却ユニットをそれぞれ表す。

【0152】

<搬送容器>

前記搬送容器に用いる材料としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、木材、紙、段ボール、樹脂、金属、ガラスなどが挙げられる。これら中でも、成形性、耐久性、及び軽量性の点から、樹脂が特に好ましい。

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ふっ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐薬品性、機械的強度、及び耐熱性の点から、ポリプロピレン樹脂が好ましい。

30

前記搬送容器に用いる材料が透明な場合には、着色剤を含有させることが好ましい。着色剤を含有させない透明な搬送容器であると、前記搬送容器内に入っている内容物が外側から見えてしまうことがある。透明な搬送容器が望まれる場合もあるが、搬送容器内の内容物が外側から見えると、内容物によってはプライバシーの侵害や情報漏洩が起きてしまうことがある。

40

【0153】

ー着色剤ー

前記着色剤には、顔料と染料とがある。これらの中でも、コンベアラインシステムにおいて繰り返して前記搬送容器を使用する点から、耐候性に優れる顔料が好ましい。

前記顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フタロシアニン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、キナクリドン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノ系、酸化チタン、コバルトブルー、群青、カーボンブラック、酸化鉄、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、黄鉛、酸化クロムなどが挙げられる

50

。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0154】

前記着色剤は、例えば、樹脂を用いた搬送容器であれば、搬送容器成形時に樹脂に混練させておくことよい。また搬送容器に含有させる着色剤の含有量としては、目的に応じて適宜選択することができるが、搬送容器内の内容物が外側から見えなくなる量を添加させておくことがよい。

【0155】

前記樹脂を用いた搬送容器の成形方法としては、特に制限はなく、目的に応じて例えば、押出成形法、ブロー成形法、真空成形法、カレンダー加工法、射出成形法などが挙げられる。前記搬送容器の表面には、表面の傷を防止する目的で表面保護剤、外観向上の目的で艶出し剤、艶消し剤、防汚剤、錆防止剤などを塗工してもよいし、ラベルの剥がしやすさ向上の目的でシボ加工を施してもよい。

【0156】

(コンベアラインシステム)

本発明のコンベアラインシステムは、前記熱可逆記録媒体を貼付した前記搬送容器を管理するコンベアラインシステムであって、前記熱可逆記録媒体にレーザ光を照射して画像記録及び画像消去の少なくともいずれかを行う前記画像処理装置を配置してなり、更に必要に応じてその他の装置を有してなる。

前記コンベアラインシステムは、コンベアライン上を流れる前記搬送容器に貼り付けられた熱可逆記録媒体に対してレーザ光を照射することで、前記搬送容器に入れる商品の内容物、配送先の情報、日付、管理番号などの画像を形成するシステムである。

【0157】

前記レーザ光の照射は、コンベアライン上を流れる前記搬送容器に貼り付けられた前記熱可逆記録媒体が所定の位置に達したときに行う。前記所定位置とは、前記熱可逆記録媒体の画像を書き換えるために前記画像処理装置が照射するレーザ光が前記熱可逆記録媒体のみに照射される位置を示す。このとき、高品質な画像を得るために、前記熱可逆記録媒体の温度又は周辺温度を検出する温度センサ、前記熱可逆記録媒体と前記画像処理装置の間の距離を検出する距離センサを用いて、それぞれのセンサで検出された結果に基づいて照射するレーザ光の出力、走査速度、及びスポット径の少なくともいずれかを制御して、レーザ光の照射エネルギーを前記熱可逆記録媒体に照射することが好ましい。

なお、前記照射エネルギーは、レーザ光の出力をP、走査速度をV、レーザ光の走査方向に対して垂直方向の媒体上におけるスポット径をrとしたときに、 $(P \times r) / V$ で表すことができる。

【0158】

図7は、コンベアラインシステムの一例を示す概略図である。

図7において、画像処理装置は、コンベアライン002の上流から画像消去ユニット008、画像記録ユニット009の順に配置され、また画像消去ユニット008と画像記録ユニット009を隣接させて設置することが好ましい。図7において、001はコンベアラインシステム、003はコンベアラインの搬送方向、004は搬送容器、005は熱可逆記録媒体、006は画像消去ユニット008のレーザ光、007は画像記録ユニットのレーザ光をそれぞれ表す。

前記隣接とは、熱可逆記録媒体005にレーザ光を照射する画像記録や画像消去に影響なく、かつコンベアライン002を流れる搬送容器004の搬送に影響なく、かつ温度センサや距離センサのセンサ結果に基づいて照射レーザ光を制御する制御手段、電源コードや配線等の配置に影響のない範囲内で、画像消去ユニット008と画像記録ユニット009が最も近くに配置されている状態のことであり、画像消去ユニット008と画像記録ユニット009が接している必要はない。

画像処理装置を図7に示すような配置にすることで、画像消去ユニット008と画像記録ユニット009を離して設置している場合に比べて、レーザ光が周囲に漏れるのを防ぐための安全カバーを小型化することができる。また、例えば、画像記録時に搬送容器00

4の位置ずれが生じ、情報読み取りコードであるバーコードが正確に画像記録されないことにより、画像記録ユニット009の下流に設置されている情報読み取り装置で読み取りエラーが生じた場合には、読み取りエラーが生じた搬送容器004を含むその手前の搬送容器004を、画像消去からやり直さなければならなくなるが、画像消去ユニット008と画像記録ユニット009を隣接させて設置している場合は、離して設置している場合に比べ、画像処理をやり直しする搬送容器数が少なくできるため、短時間でより多くの搬送容器004に貼り付けられた熱可逆記録媒体005の画像を書き換えることができる。

【0159】

また、本発明のコンベアラインシステムにおいて、前記画像記録時の画像が塗りつぶし画像を含む場合には、粒状物の平均粒子径が $0.35\mu\text{m}$ 以下である。

10

ここで、前記塗りつぶし画像とは、少なくとも複数のレーザ光描画線を重ねることにより形成させる画像、又は少なくとも複数のレーザ光描画線を隣接させることにより形成させる画像を意味し、例えば、バーコード、QRコード（登録商標）等の二次元コード、白抜き文字、太文字、ロゴ、記号、図形、絵などが挙げられる。

前記バーコードとしては、例えば、ITF、Code128、Code39、JAN、EAN、UPC、NW-7などが挙げられる。

【0160】

これらの前記塗りつぶし画像は、少なくとも複数のレーザ光描画線を重ねて又は隣接させて画像記録するために、蓄熱しやすい。よって、作製された前記熱可逆記録媒体の前記熱可逆記録層に含有される粒状物が粗大粒子である場合には、繰り返し2回目以降に前記塗りつぶし画像を記録した際に過加熱により発色抜けや発色濃度の低下が顕著に発生し、画像の発色濃度が不十分で読み取りが困難になる傾向にある。

20

【0161】

<その他の装置>

前記その他の装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、搬送容器を搬送するコンベアライン、画像情報を制御する装置、形成した画像を読み取る情報読み取り装置などが挙げられる。

【0162】

本発明のコンベアラインシステムは、例えば、物流管理システム、配送管理システム、保管管理システム、工場内での工程管理システムなどの使用に適したものである。

30

【実施例】

【0163】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0164】

（実施例1）

<熱可逆記録媒体の作製>

熱により色調が可逆的に変化する熱可逆記録媒体を、以下のようにして作製した。

【0165】

—支持体—

40

平均厚み $125\mu\text{m}$ の白色ポリエステルフィルム（帝人デュボン株式会社製、テترونフィルムU2L98W）を用いた。

【0166】

—アンダー層—

スチレンーブタジエン系共重合体（日本エイアンドエル株式会社製、PA-9159）30質量部、ポリビニルアルコール樹脂（株式会社クラレ製、ポパールPVA103）12質量部、中空粒子（松本油脂製薬株式会社製、マイクロスフェアR-300）20質量部、及び水40質量部を添加し、均一状態になるまで約1時間攪拌して、アンダー層塗布液を調製した。

次に、得られたアンダー層塗布液を前記支持体上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、8

50

0℃で2分間加熱及び乾燥して、平均厚み20μmのアンダー層を形成した。

【0167】

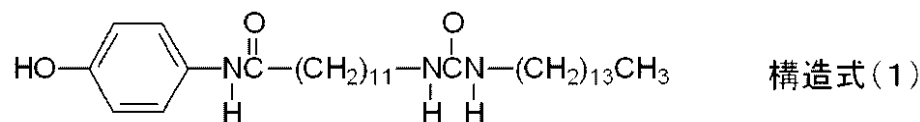
－熱可逆記録層－

下記構造式(1)で表される可逆性顕色剤5質量部、下記構造式(2)及び下記化学式(3)で表される2種類の消色促進剤をそれぞれ0.5質量部ずつ、アクリルポリオール50質量%溶液(水酸基価=200mg KOH/g)10質量部、及びメチルエチルケトン100質量部を、ボールミルを用いて粉碎分散した。

〔可逆性顕色剤〕

<構造式(1)>

【化5】

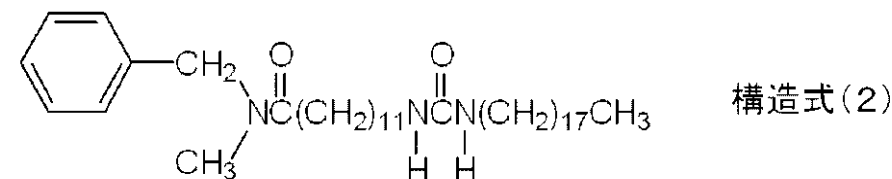


10

〔消色促進剤〕

<構造式(2)>

【化6】



20

〔消色促進剤〕

<化学式(3)>



【0168】

次に、前記可逆性顕色剤を粉碎分散させた分散液に、ロイコ染料として2-アニリノー3-メチルー6-ジエチルアミノフルオラン1質量部、光熱変換材料としてのLaB₆の1.85質量%分散溶液(住友金属鉱山株式会社製、KHf-7A)1.2質量部、及びイソシアネート(日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL)5質量部を加え、よく攪拌させて熱可逆記録層用塗布液を調製した。

30

次に、得られた前記熱可逆記録層用塗布液を、前記アンダー層が形成された前記支持体上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、100℃にて2分間加熱して乾燥させた後、60℃で24時間キュアを行い、平均厚み14.5μmの熱可逆記録層を形成した。

【0169】

－紫外線遮断層－

紫外線吸収ポリマーの40質量%溶液(株式会社日本触媒製、UV-G302)10質量部、イソシアネート(日本ポリウレタン株式会社製、コロネートHL)1.0質量部、及びメチルエチルケトン12質量部を加え、よく攪拌して紫外線遮断層塗布液を調製した。

40

次に、前記熱可逆記録層上に、前記紫外線遮断層塗布液をワイヤーバーで塗布し、90℃で1分間加熱して乾燥させた後、60℃にて24時間加熱し、平均厚み13.5μmの紫外線遮断層を形成した。

【0170】

－酸素遮断層－

ウレタン系接着剤(東洋モートン株式会社製、TM-567)5質量部、イソシアネート(東洋モートン株式会社製、CAT-R-37)0.5質量部、及び酢酸エチル5質量部を加え、よく攪拌して接着層塗布液を調製した。

50

次に、シリカ蒸着PETフィルム（大日本印刷株式会社製、IB-PET-C、酸素透過度 $15\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ ）上に、前記接着層塗布液をワイヤーバーで塗布し、 80°C にて1分間加熱して乾燥させた。これを、前記紫外線遮断層と貼り合せ、 50°C にて24時間加熱し、平均厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ の酸素遮断層を形成した。

【0171】

－粘着剤層－

アクリル系粘着剤（東洋インキ製造株式会社製、BPS-1109）50質量部と、イソシアネート（三井武田ケミカル株式会社製、D-170N）2質量部からなる組成物を十分に攪拌し、粘着剤層塗布液を調製した。

次に、前記支持体の熱可逆記録層とは反対側の面上に、前記粘着剤層塗布液をワイヤーバーで塗布し、 90°C にて2分間乾燥させた後、平均厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層を形成した。

以上により、熱可逆記録媒体を作製した。

【0172】

〔透過型電子顕微鏡による粒状物の平均粒子径の測定〕

〔手順〕

（1）作製した熱可逆記録媒体をはさみで適切な大きさの三角形に切り出したのち、かみそりで鋭角な厚み方向に対する垂直な断面を整えた。

（2）断面を整えた熱可逆記録媒体を試料ホルダーに固定させた後、30分間硬化型エポキシ樹脂を用いて埋包した。

（3）ウルトラミクロトームを用いて、ガラスナイフでトリミング後、ウルトラソニックで薄片を作製し、エラスティック膜つきメッシュに熱可逆記録媒体の厚み方向に対して垂直な断面を有する薄片をのせ、自然乾燥させた。

（4） RuO_4 水溶液で蒸気染色（室温5分間）のち、ドラフト内で乾燥させ、TEM観察を行った。

〔切削条件〕

・切削装置：ライカ社製 ウルトラミクロトーム
（付属のダイヤモンドナイフ（Ultra Sonic 35° ）使用）

・切削厚み： 80 nm

・切削速度： $0.2\text{ mm}/\text{sec} \sim 0.6\text{ mm}/\text{sec}$

〔観察条件〕

・使用装置：日本電子株式会社製、透過型電子顕微鏡 JEM-2100

・加速電圧： 200 kV

・形態観察：明視野法

・設定条件：spot size：3、CL：1、OL：3、その他：なし、Alpha：3

【0173】

製造後初めて記録する熱可逆記録媒体の厚み方向に垂直な断面に対して、透過型電子顕微鏡により、前記熱可逆記録層中の粒状物を倍率3,000倍で観察し、2枚の画像写真から、長軸径a及び短軸径bを測定し、aとbとの積の平方根の値を求め、前記値の100個の粒子径の平均値から平均粒子径を求めた。前記平均粒子径は $0.273\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0174】

作製した熱可逆記録媒体を用いて、以下のようにして、製造後初めて記録する熱可逆記録媒体における発色濃度と、画像の記録及び消去の繰り返しを10回行った後の熱可逆記録媒体における発色濃度との差異を評価した。

【0175】

<画像評価1>

リコーライタブルレーザーマーカ（LDM200-110、株式会社リコー製）を用いて、出力： 7.7 W （照射エネルギー： $5.51\text{ mJ}/\text{mm}^2$ ）、照射距離： 150 mm

、スポット径：0.48mm、走査速度：3,000mm/sの条件により、粘着剤層を介して、平均厚みが2mmの青色ポリプロピレン（PP）樹脂板（三甲株式会社製、PPシート）からなる搬送容器に貼り付けた前記熱可逆記録媒体（媒体温度：40℃）に、中心波長が980nmのレーザ光を照射して、高さ：8.0mm、幅：8.0mmの四角形の塗りつぶし画像を記録し、前記画像の濃度を、X-rite社製のポータブル分測色度計939を用いて測定した。

また、出力を10.2W（照射エネルギー：7.29mJ/mm²）、12.7W（照射エネルギー：9.02mJ/mm²）、15.0W（照射エネルギー：10.70mJ/mm²）、17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）、19.6W（照射エネルギー：13.94mJ/mm²）、21.8W（照射エネルギー：15.49mJ/mm²）、及び23.9W（照射エネルギー：17.00mJ/mm²）に変更した以外は、上記と同様にして、画像を記録し、発色濃度を測定した。結果を図8に示す。

このとき、発色濃度が最大値を示す出力17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）における画像記録した画像の濃度は、1.411であった。

【0176】

<画像評価2>

リコーライタブルレーザマーカ（LDM200-110、株式会社リコー製）を用いて、出力：17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）、照射距離：150mm、スポット径：0.48mm、走査速度：3,000mm/sの条件により、平均厚み2mmの青色ポリプロピレン（PP）樹脂板（三甲株式会社製、PPシート）からなる搬送容器に貼り付けた前記熱可逆記録媒体（媒体温度40℃）に、中心波長が980nmのレーザ光を照射して、高さ8.0mm、幅8.0mmの四角形の塗りつぶし画像を記録した。

次に、リコーライタブルレーザ消去機（LDE800-A、株式会社リコー製）を用いて、出力：64W、照射距離：110mm、短手ビーム幅：1.1mm、走査速度：46mm/sの条件により、画像記録した熱可逆記録媒体（媒体温度：40℃）に、中心波長が976nmのレーザ光を照射して、前記四角形の塗りつぶし画像を消去した。

上記の条件で、画像記録と画像消去とを10回繰り返し、目視で確認したところ、四角形の塗りつぶし画像記録と消去とが可能であることが確認できた。

ここでは画像処理は、画像記録及び画像消去の順に行い、画像記録及び画像消去を1回ずつ行った時の繰り返し回数を1回とした。

前記画像記録と画像消去とを10回繰り返した場所に、画像評価1と同様にして、各出力において画像を記録し、発色濃度を測定した。結果を図8に示す。

このとき、画像評価1と同じ出力17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）における画像記録した画像の濃度は、1.415であった。

【0177】

<発色濃度差異>

前記画像評価1及び前記画像評価2における発色濃度から、下記評価基準に基づいて、製造後初めて記録する熱可逆記録媒体における発色濃度と、画像の記録及び消去の繰り返しを10回行った後の熱可逆記録媒体における発色濃度との差異（発色濃度差異）を評価した。なお、前記発色濃度差異は、絶対値を用いて表した。結果を下記表1に示す。

－評価基準－

○：画像評価1と画像評価2との画像の発色濃度差異が、0.1未満である

×：画像評価1と画像評価2との画像の発色濃度差異が、0.1以上である

【0178】

（実施例2）

実施例1において、熱可逆記録層の熱可逆記録層用塗布液の調製において、ボールミルを用いて粉碎分散条件及び攪拌条件を調節することにより、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を0.294μmに変更した以外は、実施例1と同様にして、熱可逆記録媒体を作製した。なお、前記粒状物の平均粒子径は、実施例1と同様にして測定した。

【0179】

次に、実施例1と同様にして、画像評価1及び画像評価2の各出力における発色濃度を測定した。結果を図9及び表1に示す。

このとき、画像評価1において発色濃度が最大値を示す出力17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）で画像記録した画像の発色濃度は、1.404であり、画像評価2において出力17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）で画像記録した画像の発色濃度は、1.395であった。

また、実施例1と同様にして、発色濃度差異を評価した。結果を下記表1に示す。

【0180】

（実施例3）

実施例1において、熱可逆記録層の熱可逆記録層用塗布液の調製において、ボールミルを用いて粉碎分散条件及び攪拌条件を調節することにより、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を0.340μmに変更した以外は、実施例1と同様にして、熱可逆記録媒体を作製した。なお、前記粒状物の平均粒子径は、実施例1と同様にして測定した。

【0181】

次に、実施例1と同様にして、画像評価1及び画像評価2の各出力における発色濃度を測定した。結果を図10及び表1に示す。

このとき、画像評価1において発色濃度が最大値を示す出力19.6W（照射エネルギー：13.94mJ/mm²）で画像記録した画像の発色濃度は、1.372であり、画像評価2において出力19.6W（照射エネルギー：13.94mJ/mm²）で画像記録した画像の発色濃度は、1.331であった。

また、実施例1と同様にして、発色濃度差異を評価した。結果を下記表1に示す。

【0182】

（比較例1）

実施例1において、熱可逆記録層の熱可逆記録層用塗布液の調製において、ボールミルを用いて粉碎分散条件及び攪拌条件を調節することにより、熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径を0.381μmに変更した以外は、実施例1と同様にして、熱可逆記録媒体を作製した。なお、前記粒状物の平均粒子径は、実施例1と同様にして測定した。

【0183】

次に、実施例1と同様にして、画像評価1及び画像評価2の各出力における発色濃度を測定した。結果を図11及び表1に示す。

このとき、画像評価1において発色濃度が最大値を示す出力21.8W（照射エネルギー：15.49mJ/mm²）で画像記録した画像の発色濃度は、1.364であり、画像評価2において出力21.8W（照射エネルギー：15.49mJ/mm²）で画像記録した画像の発色濃度は、1.111であった。

また、実施例1と同様にして、発色濃度差異を評価した。結果を下記表1に示す。

【0184】

10

20

30

【表 1】

		熱可逆記録層中の粒 状物の平均粒子径 (μm)	発色濃度		発色濃度差異	評価結果
			画像評価1	画像評価2		
実施例	1	0.273	1.411	1.415	0.004	○
	2	0.294	1.404	1.395	0.009	○
	3	0.340	1.372	1.331	0.041	○
比較例	1	0.381	1.364	1.111	0.253	×

【0185】

(実施例4)

実施例1と同様にして、熱可逆記録媒体を作製した。

【0186】

<バーコードの読み取り性>

<<画像評価3>>

粘着剤層を介して前記熱可逆記録媒体（媒体温度：40℃）を貼り付けた平均厚みが2mmの青色ポリプロピレン（PP）樹脂板（三甲株式会社製、PPシート）からなる搬送容器を、搬送速度2m/minのコンベア装置により搬送した。搬送路に直交する方向の一側の、コンベア装置上流にリコーライタブルレーザ消去機（LDE800-A、株式会社リコー製）、コンベア装置下流側にリコーライタブルレーザマーカ（LDM200-110、株式会社リコー製）を配置した。画像評価2の画像消去と同様の条件により、画像消去のためのレーザ光を照射した後、リコーライタブルレーザマーカ（LDM200-110、株式会社リコー製）を用いて、出力：17.3W（照射エネルギー：12.34mJ/mm²）、照射距離：150mm、スポット径：0.48mm、走査速度：3,000mm/sの条件により、レーザ光を照射してバーコードを記録した。なお、バーコードの消去の際には、搬送容器をレーザ消去機に対向する位置に停止させてバーコードの消去を行い、バーコードの記録の際には、搬送容器をレーザマーカに対向する位置に停止させてバーコードの記録を行った。得られたバーコードを、ハンディスキャナ（THIR-6780U、株式会社マーストーケンソリューション製）を用いて、読み取り、下記評価基準に基づいて、「バーコードの読み取り性」を評価した。結果を下記表2に示す。

－評価基準－

○：バーコードの読み取りができる

×：バーコード読み取りができない

【0187】

<<画像評価4>>

画像評価3において、バーコードの消去と記録を合計1回行ったことを、合計10回行ったことに変更した以外は、画像評価3と同様にして、「バーコードの読み取り性」を評価した。結果を下記表2に示す。

【0188】

(比較例2)

実施例4において、熱可逆記録媒体を、比較例1の熱可逆記録媒体に変更した以外は、実施例4と同様にして、バーコードの記録、又はバーコードの記録及び消去を繰り返し行った後にバーコードの記録を行った。

得られたバーコードについて、実施例4の画像評価3及び画像評価4と同様にして、「バーコードの読み取り性」を評価した。結果を下記表2に示す。

【0189】

【表2】

		熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径 (μm)	評価結果	
			バーコードの読み取り性	
			画像評価3	画像評価4
実施例	4	0.273	○	○
比較例	2	0.381	×	○

10

【0190】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

<1> 支持体と、

前記支持体上に、ロイコ染料、及び可逆性顕色剤を含有する熱可逆記録層と、を有し、前記熱可逆記録層中の粒状物の平均粒子径が、 $0.35\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱可逆記録媒体である。

<2> 前記熱可逆記録層が、光熱変換材料をさらに含有する前記<1>に記載の熱可逆記録媒体である。

20

<3> 前記画像記録時の画像が、塗りつぶし画像を含む前記<1>から<2>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

<4> 前記粒状物の平均粒子径が、 $0.30\mu\text{m}$ 以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

<5> 前記粒状物の平均粒子径が、 $0.28\mu\text{m}$ 以下である前記<1>から<4>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体である。

<6> 前記<1>から<5>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体に対して、光を照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に画像を記録する画像記録ユニット、及び前記熱可逆記録媒体に対して、光を照射して加熱することにより前記熱可逆記録媒体に記録された画像を消去する画像消去ユニットの少なくともいずれかを有することを特徴とする画像処理装置である。

30

<7> 前記画像記録ユニットが、レーザ光照射手段を有する前記<6>に記載の画像処理装置である。

<8> 前記レーザ光照射手段が、半導体レーザ、固体レーザ、ファイバーレーザ、及び CO_2 レーザから選択される少なくとも1種である前記<6>から<7>のいずれかに記載の画像処理装置である。

<9> 前記<6>から<7>のいずれかに記載の画像処理装置を有することを特徴とするコンベアラインシステムである。

【0191】

前記<1>から<5>のいずれかに記載の熱可逆記録媒体、前記<6>から<8>のいずれかに記載の画像処理装置、及び前記<9>に記載のコンベアラインシステムによると、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

40

【符号の説明】

【0192】

- 001 コンベアラインシステム
- 002 コンベアライン
- 003 コンベアラインの搬送方向
- 004 搬送容器
- 005 熱可逆記録媒体
- 006 画像消去ユニットのレーザ光

50

- 007 画像記録ユニットのレーザ光
- 008 画像消去ユニット
- 009 画像記録ユニット
- 010 画像記録ユニットのレーザ照射光
- 020 画像消去ユニットのレーザ照射光
- 100 熱可逆記録媒体
- 101 支持体
- 102 光熱変換材料を含有する熱可逆記録層

【先行技術文献】

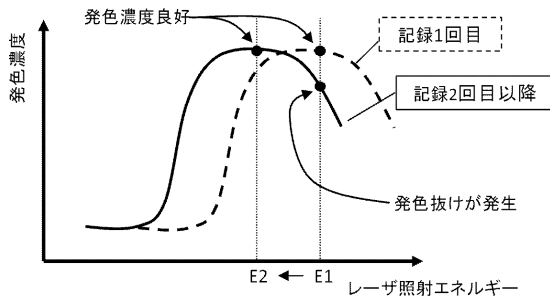
【特許文献】

【0193】

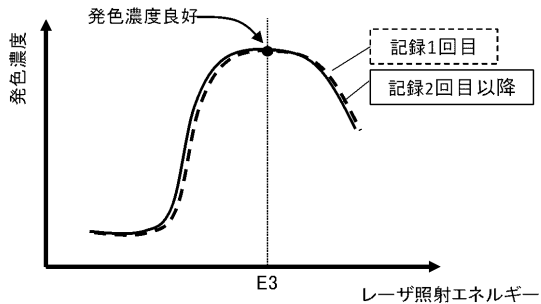
【特許文献1】特開平8-156419号公報

10

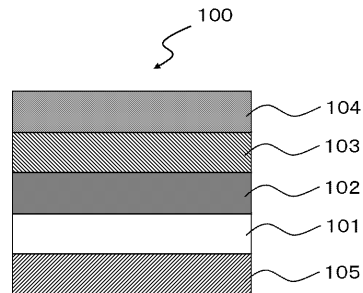
【図1A】



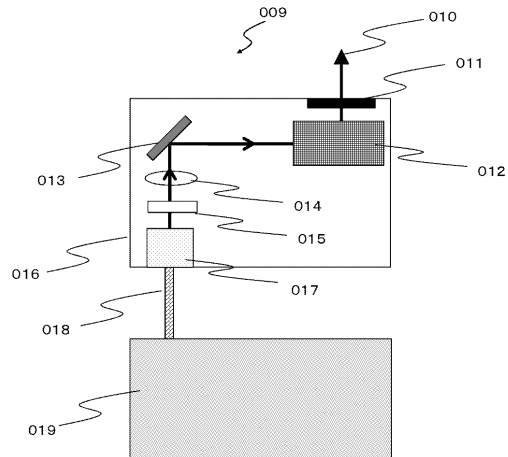
【図1B】



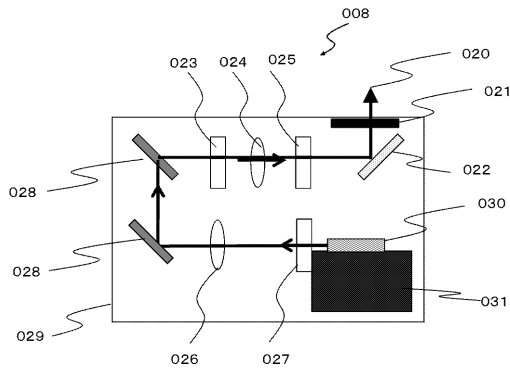
【図3】



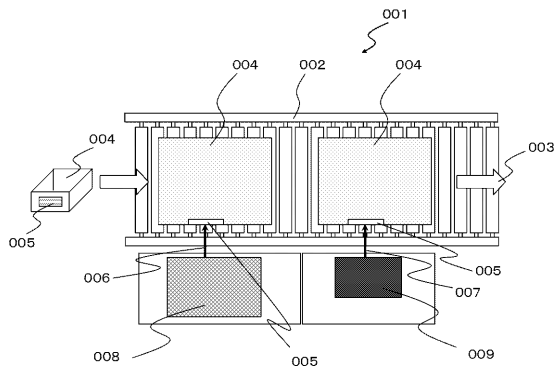
【図5】



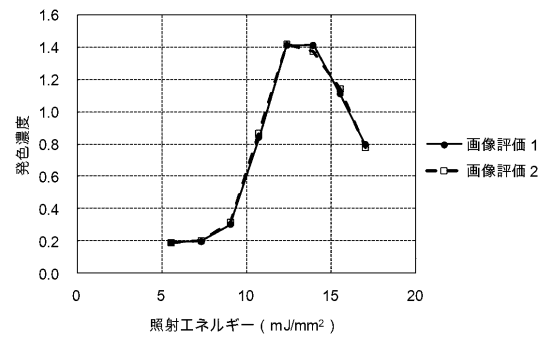
【図 6】



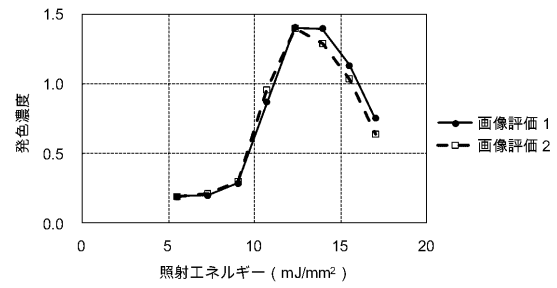
【図 7】



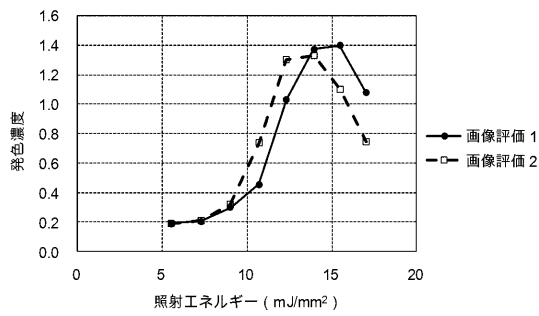
【図 8】



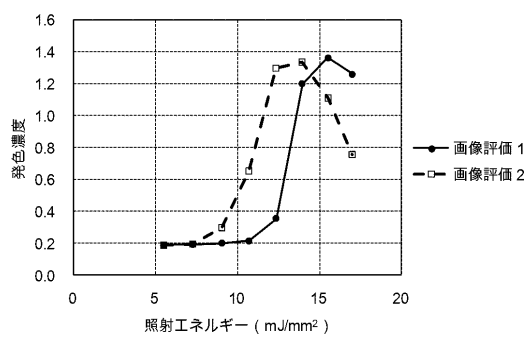
【図 9】



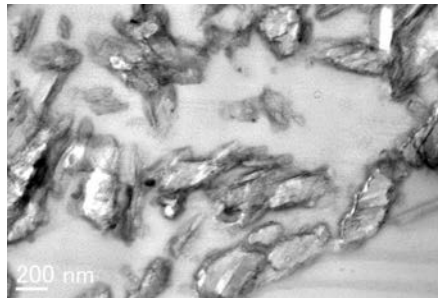
【図 10】



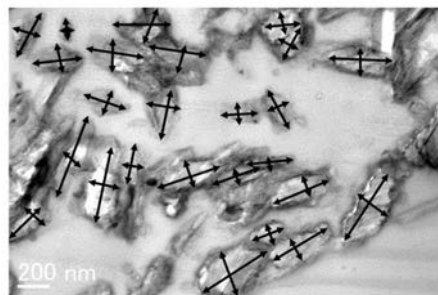
【図 11】



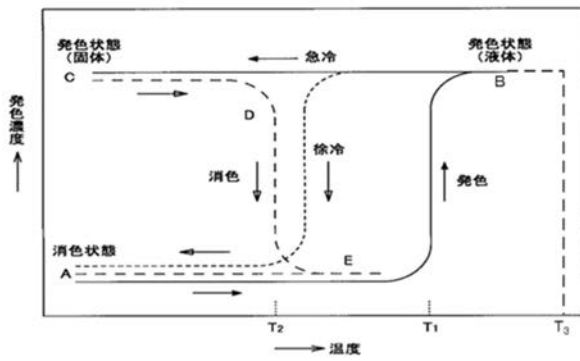
【図 2 A】



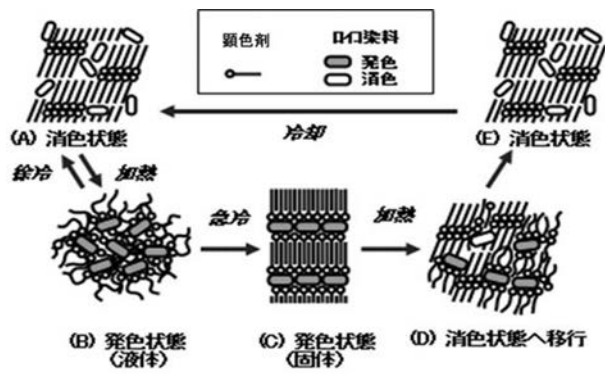
【図 2 B】



【図 4 A】



【図 4 B】



フロントページの続き

(72)発明者 大井 克也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H026 AA07 AA09 AA24 BB02 BB24 DD03 DD45 DD53