「情報産業とその材料」特集

感熱昇華転写記録材料

滝口良平

1. はじめに

感熱昇華転写記録システムは装置が小型で、メンテナンスフリー、得られる画像が高階調で銀塩写真に近いこと、さらにデジタル信号により入力が行なわれることから、コンピューター画像の出力として最適で、注目を浴びている記録システムである。用途としてはデザイン等のコンピューターグラフィックや医療画像の出力、計測器のプリンターおよび印刷の校正用として用いられている。

本技術は繊維の昇華捺染に使用される染料を用いたことから、昇華転写という名称がついたが、その転写挙動を推測すると、その転写過程において、染料の昇華、拡散、気化が同時に進行しており、特に熱による拡散が支配的であることが考えられ、染料熱転写と呼ぶのが好ましいかもしれないが、ここでは従来より使用されている感熱昇華転写を用いることとした。本システムの原理は図1に示したように、ポリエステルフィルムに耐熱滑性層とその反対面に染料と樹脂バインダーを含有する染料層からなる転写フィルム(インクドナーシートとも言う)および染料に染着される受容層を持つ受像紙を圧着させながら記録するものである。微少な発熱体を多数並

図1 転写原理

べたサーマルヘッドは耐熱滑性層側から画像信号に応じて発熱され、その熱量に応じて、染料層から受容層へ染料の移行が行なわれる。

本文では特に感熱昇華転写システムに使用される染料染料層、受容層に用いられる樹脂バインダーの開発における問題点と今後の技術動向について述べる。

2. 昇華転写材料

2.1 染料

樹脂中で染料が熱拡散しやすい性能を持つことを考慮すると、染料自体の凝集力が弱い、繊維の昇華捺染で使用する分散染料が多く用いられている。極性のあるカチオン染料などを用いた例はあるが、現在のところ実用

図2 主な染料の基本骨格

Sublimation Transfer Recording Materials

筆者紹介 RYOHEI TAKIGUCHI

Dai Nippon Printing Co., Ltd., Central Research Institute

大日本印刷株式会社中央研究所 研究室長、工学博士

筆者は、高分子合成化学が専門で、コーティングおよび感熱材料の開発に携わってきておられる。趣味はテニスと絵画。

本稿では、将来が期待される感熱昇華転写材料の現状と今後の動向について解説していただいた。

化されていない。3原色のシアン、マゼンタ、イエローの各色に用いられている染料は図2に示したようにインドアニリン系、アゾ系、アントラキノン系、スチリル系染料等が代表的である^{1,2)}。最近では色相の良さで写真に用いられる色素を油性化して用いられる場合もあり、その動向も注目される。染料に要求される性能は、以下の3つがあげられる。

- ①三原色の色相を持つ。
- ②少ないエネルギーで転写される。
- ③染料として耐久性を持つ。

染料の色相については、基本性能として分光特性(吸収スペクトルの極大($\lambda_{\max}$), 極大波長における分子吸光係数($\epsilon_{\max}$), 半値幅)によって示される。画像は普通反射光として見ることになるが、反射の場合、透過光と比較し、表面反射などの影響で吸収スペクトルがブロードになるため、できる限り、シャープな吸収スペクトルを示す染料を選択する必要がある。また転写媒体や染料の会合などの影響があり、溶液中と転写媒体中とは色相が異なる場合があるので $\lambda_{\max}$ を決める上で注意を要する。さらに1分子の発色濃度という観点で分子吸光係数の高い染料を選択することも重要な条件である。

転写性については染料が染料層から受容層バインダー中を拡散していくという観点で考えると、繊維の昇華捺染における種々の研究例が参考になる³⁻⁵⁾。例えばポリエステルフィルム中での染料の拡散係数を求めた研究では、同一色素では温度の高い程、拡散係数は大となり、異なる色素間では分子量の大きい程、拡散係数は小となる。図3に各種染料の各温度における拡散係数を示し

図3 ポリエステル中での染料の拡散係数³⁾

た。アントラキノン系とアゾ系で傾向はやや異なるが、分子的に小さいp-ニトロアニリン、p-アミノアゾベンゼンは各温度で他の染料より拡散係数が高いことを示している³⁾。ただし分子量が小さいと転写後の画像となったあと、染料が受容層から抜け出て、汚染の原因になりやすいため、適当な分子量が必要である。

染料の耐久性については、本システムにおいて、重要

であり、これは受容層樹脂と関係もあるので受容層バインダーの項で述べたい。

これらの他に、染料の融点が転写感度に大きく影響を与えることなどが報告されている⁶⁾。

2.2 染料層樹脂

転写フィルムのベースはポリエステルフィルムで3.5-6 μm のものが用いられる。熱伝達効率を考えると薄い方が良く、ハンドリングが良く、低コストのベースフィルムの開発が待たれる。染料層は主成分が染料と染料を保持する樹脂バインダーからなっている。この樹脂バインダーを選択する要因として次の2点があげられる。

- ①樹脂中の染料の溶解性。
- ②樹脂のガラス転移温度。

まず染料の樹脂中の溶解性であるが、転写フィルムの状態で染料が析出しては保存性の面で問題がある。そして、染料が樹脂中に多く溶解されるならば、染料層中に染料の絶対量が多くなり、溶解性の低いものと比較し、転写効率が高いことが示されている。例えば同じ染料を溶解性の高い溶媒、低い溶媒に溶解、分散し、表Iに示す組成の転写フィルムを作成し、同じ受像シートに転写したときの転写濃度を図4に示した。溶解性の高い溶解

表I 染料インキ組成⁷⁾

	Formula 1 (dissolved)	Formula 2 (dispersed)
C. I. Disp. Red 60	2.6%	2.6%
Buthylal resin	4.4%	4.4%
Toluene	46.5%	25.1%
Methyl ethyl keton	46.5%	25.1%
Ethanol	—	42.8%

図4 染料と記録特性⁷⁾

系の方が分散系より高濃度の画像を得ていることより、樹脂と染料との溶解性が重要であることがわかる⁷⁾。以上のことは同時に染料バインダー中の染料の存在状態によって感度が異なることも示している。草川らはPVAと染料との相互作用によって感度が異なることを示している⁸⁾。又村らは色材層中で色素がバインダー樹脂にあらかじめ溶解していることが有利であることを示している²⁾。いずれも染料が良く溶解し、バインダー樹脂との相互作用のない方が高感度を与えられと考えられる。

樹脂のガラス転移点と染料の転写効率の関係については、樹脂のガラス転移点が高い程、その転写効率は低いことが予想される。図5には異なったT_gを持つポリエ

図5 染料層バインダーのT_gと相対感度(ポリエステル)

ステル樹脂を用いて、染料フィルムを作成し、同じ印字条件で印字したとき、染料が転移した量を相対感度で示したものである。相対感度とは、ある一定エネルギーで印加した時に得られた画像濃度の比較値で、標準サンプルを1としたとき、相対感度が1より大きければ感度が高いことを示す。ここではT_gが高い程転写効率が低いことを示している。これは昇華捺染においても同様のことが言われている⁸⁾。しかしT_gが低すぎると、樹脂中で染料分子が動きやすくなり、保存安定性のためには、少なくともT_gが使用温度以上でなければならない。

この他にもバインダーの軟化点を低下させることによって高感度が図れたという報告もされている⁹⁾。

2.3 受容層樹脂

受像シートは基材として断熱性を持たせたフィルムか、または、平滑性の良い紙を用い、この上に染料を染色させる樹脂を塗布することによって得られる。これらの基材の断熱性、クッション性によって、受像シートのサーマルヘッドへの形状追従性など決まり、画像のドット再現性、記録感度が大きく影響を受ける。塗布する樹脂はポリエステル、ポリカーボネートやその他ビニルポリマーが用いられている。受容層設計上考慮されなければならない条件としては下記の5点がある。

- ①転写時における染料層と受容層の密着性。
- ②熱印字後の離型性。
- ③受容紙のガラス転移温度。
- ④染料と受容層樹脂との組合せ、および染料の受容層樹脂中での存在状態。
- ⑤受容層樹脂中での染料間の相互作用(光退色)。

染料層と受容層との密着であるが、赤田らは間に多孔質の紙を挟むことにより、転写効率が低くなることを示しており⁷⁾、さらにサーマルヘッドとプラテンロールとの間にかんりの圧力を必要としていることから密着が重要であることがわかる。

次に熱印字後の離型性であるが、一般にこの目的のため、シリコン系又はフッ素系の材料を受容層樹脂中に添加する方法がとられている。例えば受容層樹脂と離型剤をブレンドし、塗布後、熱乾燥時に表面に離型剤(シリコン)がブリードアウトし、表面にシリコンリッチな層が出来ることによって離型効果が出て来ると考えられる。

樹脂のT_gの影響は染料層樹脂のときと同様、低T_gポリエステルが高感度な特性を示すことが報告されている¹⁰⁾。

受容層樹脂と染料との組合せ、および染料の存在状態については保存性の点に着目し、特に耐光性について、その要因を述べる。一般に染料の光退色は繊維の染色にて多く研究され、酸化反応によって多くの染料は退色するとされている。励起状態の染料分子からラジカル種が発生し、三重項酸素と反応し、ペルオキシラジカルが生成し、それによって自動酸化される過程や励起色素からエネルギー移動により一重項酸素を生成し、その一重項酸素が染料を酸化する過程などが研究されている^{11,12)}。例えばアゾ染料では通常は酸化反応で退色するが、基質が染料より酸化されやすいか、または、空気がない条件下では還元反応で退色が進行することが知られている。アゾ染料のポリエステルフィルム中での研究で松岡らは光酸化であることを示し¹³⁾、Freemannらは2つのベンゼンアゾ化合物は光還元機構で進んでいることを示している¹⁴⁾。

本システムの画像の退色挙動で特徴的なのは、上述した染料と基質との組合せによる退色挙動の差異だけでなく、染料の樹脂中での存在状態によって退色性が異なることがあげられる。例えば蛍光染料であるSolvent Yellow 43を転写したときの印字エネルギーとキセノン光8 KJ/m²照射した後の染料の残存率を図6に示した。さらに退光試験をかける前に60°Cで20時間熱アニールした後、退光試験をしたときの残存率を示した。熱アニールすると全体的に残存率が高くなっている。このことは熱

図6 Solvent Yellow 43の退色挙動(Xenon 8 KJ/m²照射)¹⁵⁾

をかけると画像は染料が樹脂の中で安定な部位に染着するためと考えられる¹⁵⁾。特にアニールした印字物は蛍光が観測されることから、染料の染着状態が異なっていることが推定される。

受容層樹脂中での染料間の相互作用を考慮に入れて、染料の選択を行なう必要がある。一般の分散染料系でカタリティックフェーディングの研究例はいくつか報告されている^{16,17)}。本システムでも例えば Disperse Blue 354(シアン色素)とピラゾロアゾメチン染料(マゼンタ色素)との共存状態についての退色挙動を調べた。図7に

図7 Disperse Blue 354(Cy)とピラゾロアゾメチン色素(Mg)(4-[4'-(ジエチルアミノ)-2'-メチルフェニルイミノ]-3-メチル-1-フェニル-5-ピラズロン)の退色挙動¹⁵⁾

示すようにピラゾロアゾメチン染料は単色ではあまり光退色しないが、Disperse Blue 354との共存下では著しく退色する。一方 Disperse Blue 354は逆に退色が抑制されている。さらに興味深いことは印字順序によっても、その染料の耐光性が異なることが見い出されている⁵⁾。

3. 今後の技術動向

今後の動向として本記録システムが高画質カラーハードコピーとして電子写真や銀塩写真のように認知され、広く普及していくためには、その高階調性を生かしつつ欠点である出力スピードの向上や画像の保存性の改良を

図8 転写媒体の温度シミュレーション¹⁸⁾

材料面から進めて行く必要がある。特に染料や樹脂パイナダーの設計をする上で、現在はサーマルヘッドから、転写媒体に伝達される熱エネルギー量や、それによって移行する染料量などをシミュレーションする試みがなされている。図8は静的熱記録における各媒体の温度シミュレーションを示している¹⁸⁾。さらに染料設計においても分子軌道法を用いて、 $\lambda_{\max}$ や半値幅の予測¹⁹⁾が提案されている。今後このような研究が材料設計する上で重要な知見となっていくと思われる。

引用文献

- 1) 田口信義他, 「昇華型感熱転写記録技術」トリケプス, p. 19 (1988)
- 2) 竹田政民他, 「情報記録システム材料」学会出版センター, p. 127 (1989)
- 3) 酒井豊子, 宮坂啓象, 石川欣造, 織学誌, **30**(12), 571 (1974)
- 4) 増子 徹, 本間善夫, 唐沢幹雄, 織学誌, **34**(3), 136 (1978)
- 5) 増子 徹, 本間善夫, 唐沢幹雄, 織学誌, **34**(3), 216 (1978)
- 6) 草川英昭, 円満字公衛, 電子写真学会誌, **26**, 31 (1978)
- 7) M. Akada, SPIE **1253 Hard Copy and Printing Materials, Media, and Process**, p. 7 (1990)
- 8) P. H. Peters, "Textile Chemistry", Elsevier Scientific Pub Co., Oxford Vol. 8 p. 681 (1975)
- 9) 草川英昭, 円満字公衛, 電子写真学会誌, **29**(4), 384 (1990)
- 10) 佐藤弘次, 小沢 勝, 松木 夏, 清水俊夫, 画像電子学会, **16**(5), 280 (1987)
- 11) N. Kuramoto and T. Kitao, *J. S. D. C.*, **98**, 334

- (1982)
- 12) N. Kuramoto and T. Kitao, *J. Chem. Soc. Parkin Trans.*, **2**, 747 (1977)
- 13) 松岡 賢他, 工化誌, **74**(8), 1655 (1971)
- 14) H. S. Freemann and W. N. Hsu, *Tex. Res. J.*, **57**, 223 (1987)
- 15) 菅藤純平, 宮川俊夫, 1990年日本写真学会秋季大会予稿集, p. 177
- 16) M. W. Rembold and H. E. A. Kramer, *J. S. D. C.*, **96**(3), 22 (1980)
- 17) N. Kuramoto and T. Kitao, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, 129 (1980)
- 18) 江頭典孝, 望月真成, 四十物美裕, 電子情報通信学会秋季全国大会予稿集(6), 248 (1990)
- 19) C. Lubai, C. Xing, H. Yufen, and J. Griffiths, *Dyes and Pigments*, **10**, 123 (1989)
- (平成3年2月28日受理)

第8回アコースティック・エミッション 総合コンファレンス

主催 (社)日本非破壊検査協会

協賛 繊維学会ほか

期日 1991年11月19日(火), 20日(水)2日間

場所 金沢市文化ホール(TEL 0762-23-1221)
〒921 金沢市高岡町 15-1

主な内容 特別講演 1件

一般講演 約40件を募集(1講演15分の予定)
AE計測機器展示

主な日程 1991年6月28日(金)講演申込締切

9月20日(金)論文提出締切

10月31日(木)参加申込締切

11月上旬 論文集配付

講演申込方法

講演希望者は, 所定の講演申込書によりお申込み下さい。論文委員会で採択された論文は, 所定の書式(1500字×6枚以内)に清書して提出していただきます。

参加申込方法

参加希望者は, 所定の参加申込書により登録料を添えてお申込み下さい。11月上旬に論文集を郵送致します。締切後も座席に余裕がある場合は, 参加申込みを受け付けますが, 論文集は会場でお渡しすることになります。

参加登録料

一般 20,000円, 学生 15,000円(消費税込み)

いずれも論文集1部の代金が含まれています。なお, 講演者には別刷50部をお渡しいたします。ご送金は銀行振込, 現金書留のいずれかでお願いします。ただし, 銀行振込は領収書を発行いたしません。

申込先(問い合わせ先)

〒111 東京都台東区浅草橋 5-4-5 ハシモトビル3階
(社)日本非破壊検査協会 AEコンファレンス係
(TEL 03-3863-6521 FAX 03-3863-6524)