「情報産業とその材料」特集

“サイカラー方式”パנקロカラー画像の紹介

熊谷 芳太郎

1. はじめに

1945年、W. E. F. Gates が、熱と光を使用しメチルメタクリレートのレリーフ画像を最初に作成して以来、写真用画像形成材料として感光性ポリマーが認知されるようになった¹⁾。画像への応用として感光性ポリマーは、ホトレジスト、印刷版、校正刷、ホログラフィーに应用れ、その低価格性、簡便性、使い勝手、高分解能性からますます展開がはかられているのが実状である²⁾。この状況の中でミード社では、カラーコピーやカラー複写機用に“サイカラー”（登録商標）という画期的な新規光画像システムを商品化した。この画像プロセスは、サイカラー方式というもので、ミードコーポレーションの長年に及ぶ研究開発から生まれたものである³⁾。

このサイカラーに至ったブレイクスルーは、リソグラフィー的にアクリル系モノマーをマイクロカプセル化する技術を開発したことと、可視光全領域にわたる感光性を有する有効な光重合開始剤の発明にある。このマイクロカプセル化技術は、画像の濃度調整になくてはならないもので、液状の光重合性モノマーのドライプロセス化に有用である。他技術との比較においても、マイクロカプセル（以下“サイリス”と命名することとする。）は、シングル露光での画像形成を容易にするとともに全般的なプロセスとハードのシンプルさに貢献している。また、可視光全波長にわたって感度を有する光重合開始剤の開発は、従来の写真プロセスに対して、パנקロ・アナログ方式の画像を達成した。初期での開発では、紫外領域及び可視光領域で感光するシステムであったが⁴⁾、その後350nm から450nm に3つの分光特性を持つようなシステムへと実用上変わっていった経緯がある。

2. サイリソグラフィーについて

サイリソグラフィーのプロセスを Fig. 1 に示す。過去

我々が述べているように⁴⁾、サイカラーの専用ベースペーパーまたは専用フィルムには、直径数ミクロンのカーボンを含まないタイプのマイクロカプセルが塗布されている。その一つ一つのマイクロカプセルであるサイリスは、感光性開始剤と色材の前駆体を含むアクリル系モノマーを内部に有し、その周りを殻壁で覆った構造をしている。露光によって、サイリス内部の相が光硬化し、外部からの物理的圧力では破壊されなくなる。すなわち、サイリスに対し露光した部位では光硬化が生じ、未露光部位では未硬化となり、画像上では潜像が形成されたことになる。しかし、このままでは可視画像は得られないため、この潜像形成済み露光シートと受像シートとを重ね圧力を加えると、未硬化のサイリスの殻壁の亀裂からモノマーに溶解していたロイコ染料が放出され受像シートに移行する。そしてこのロイコ染料は、予め受像シート上に塗布してあった顕色剤と反応して、発色し目に見える画像となり、現像が終了する。その際オリジナル画像に対しポジ画像が得られたことになる。

このフルカラーサイカラー方式は、3種の異なったサイリスを混合し、紙あるいはフィルム基材上に一相で塗布することで得られる。その3種のサイリスは、各々シ

Fig. 1. Illustration of the Cycolor process.

An Introduction to the Panchromatic Cycolor Process

筆者紹介 YOSHITARO KUMAGAI

Far East Operations, Mead Corporation

ミードコーポレーション 副社長

筆者は、ミード社(米国)の極東地域担当者として活躍しておられる。

本稿では、ミード社が商品化したカラーコピーやカラー複写機用の新規光画像システムである“サイカラー”（登録商標）についての紹介を英文原稿でいただき、翻訳したものです。

アン、マゼンタ、イエローのロイコ染料を含んでいると同時にそれぞれ R, G, B 光に感じる光重合開始剤を含んでいる。Fig. 2 にこのフルカラーシステムを示す。R 光の露光では、シアン色のロイコ染料を含むサイリスが硬化する。Fig. 1 に示したように、これを受像シートと転写させると、マゼンタ色とイエロー色の染料が発色してくることになる。つまり結果としては、赤色の画像が形成されたことになる。この結果から白色光露光では、白色の画像が得られ、未露光の場合には黒色の画像が得られることになる。

Fig. 2. Illustration of the full Cycolor process.

3. サイリスについて

カプセル化技術は、サイカラー方式の紹介で過去に記述した通り、カーボンを使用しないマイクロカプセルの工業化の手法を取り入れている⁵⁾。油/水系エマルジョンは、特定の界面活性剤を含む水溶液を十分に攪拌している中に油相を添加することによって調製される。サイ

カラー方式では、油相は特定のロイコ染料と光重合開始剤を含むアクリル系モノマーである。マイクロカプセルのサイズ調整には、界面活性剤と粘度調整剤が有用である。この他の材料としては、エマルジョンの殻壁を構成するための材料が添加される。

その典型的な材料は、尿素・レゾルシノール・ホルムアルデヒド溶液がある。これらの化合物は、触媒の添加によって徐々に縮合しポリマーを形成する。そしてエマルジョン化されている油滴の周りを覆い水相から分離してくる。更に縮合反応が進み、架橋度合いが増すにつれて高密度な殻壁が形成されて、マイクロカプセルとして分離してくるようになる。本方法によれば、特定のカラーホーマーと光開始剤とを選定することで3種のサイリスを作成し、それぞれを混合することで目的が達成される。

4. 潜像形成の光化学

マイクロカプセル化したアクリル系モノマーを使用した本方式では、3つの明確な連続したメカニズムが考えられた^{4b)}。すなわち(a)光照射によるフリーラジカルが生成する光開始反応過程、(b)アクリル系の反応でよく知られている酸素による阻害効果である自動酸化反応過程、(c)アクリルモノマーがサイリス内部で硬化する重合反応過程である。

5. 光開始

可視光で有用である光開始剤には大きく分けると二種のタイプがある。一方は、一般的なケトン/アミン系開始剤であり、もう一方は、イオン性色素系開始剤である。Scheme I にケトン/アミン系の開始過程を示す。我々のこの特定な方式でのメカニズム的考察は、検討していない。

カチオン性シアニン色素では、別の画像プロセスでも興味ある反応が示されている⁶⁾。その多くはフリーラジカル発生である⁷⁾。サイカラー方式では、シアニン色素のホウ酸塩が、アクリルモノマーの重合には適していることが見いだされ、可視光スペクトルでの適応が可能となった。このシアニンホウ酸塩のフリーラジカル発生のメカニズムは、まだまだ解明されてはいない。しかし、シアニンカチオンの励起が生じ、その結果ホウ酸塩からの電子移動が起こると考えられている⁸⁾。

Scheme I: (Ketone/amine initiation)

Scheme II: (Dye-borate initiation)

一重項励起状態のシアニン色素の寿命は、三重項励起状態に比べ短いと考えられるが、Stern と Volmer は、その電子移動速度が $10^{10} - 10^{12} \text{sec}^{-1}$ であるとしている⁸⁾。このように電子移動は、三重項状態よりもむしろ励起一重項状態で起こっている。この電子移動はかなり速いために TMPTA 溶媒中では、見掛け上密接なイオン対状態であり、電子移動中では、空間的には自由に動ける状態にあると理解されている。ラジカル生成機構を無視すると、このシアニン色素ホウ酸塩を使用することは、アクリルモノマーの重合に有効であり、マイクロカプセル化したアクリルモノマー技術を基礎とするバンクローカラーシステムの開発が可能となった。Fig. 3 に本サイカラー方式のサイリスの R, G, B 光の分光感度カーブを示す。

Fig. 3. Spectral sensitivity curves for the red, blue, and green sensitive cyliaths.

6. 自動酸化

アクリルモノマーの重合において、大気中の酸素がラジカル開始阻害をすることは、よく知られている。また、アクリルモノマーは、重合を開始するまでに誘導期があることもよく知られている。Decker は、この誘導期の間では、アクリルモノマー中の酸素濃度が平衡値の十数パーセントにまで低下しないと重合反応が得られないとしている⁹⁾。サイリソグラフィーにおいても、この誘導期を過ぎないと画像濃度の変化は生じない¹⁰⁾。このように、サイカラー方式の写真特性の感度は、この誘導期中では自動酸化の効力によって必然的に影響を受ける。自動酸化の影響は、以下に示す反応のように停止反応速度に対する成長反応速度の比で表わすことができる。

この値は、 $\Phi_{\text{ox}} = (1 + k_2[\text{RH}]/k_3)$ で表わされ、酸素分子がパーラジカルを生成して消費されていく程度を示すものである。そして、その値が 7 以上であるとの報告がある¹¹⁾。この自動酸化過程においてより大きな効率を得るには、本 R, G, B 感光システムのサイリス内部にドナー性のアミンを加えればよい¹²⁾。

Scheme III: (Autoxidation)

Process	Reaction	Rate
(initiation)	$\text{initiator} \xrightarrow{k_1} \text{R}^{\bullet}$	$1k$
(oxidation)	$\text{R}^{\bullet} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{RO}_2^{\bullet}$	$k_1[\text{R}^{\bullet}][\text{O}_2]$
(propagation)	$\text{RO}_2^{\bullet} + \text{RH} \xrightarrow{k_3} \text{RO}_2\text{H} + \text{R}^{\bullet}$	$k_2[\text{RO}_2^{\bullet}][\text{RH}]$
(termination)	$\text{RO}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{inert products}$	$k_3[\text{RO}_2^{\bullet}]$

7. 重 合

ラジカルが、アクリルモノマーの重合を引き起こすことはよく知られており、この事実、高分子化学の入門書にもよく明記されている。サイカラー方式の重合過程の画期的特徴を高分子化学的な解釈としては述べてはいないので、ここで、化学的考察をすることにする。

Fig. 4 に示したように、重合は画像形成上の動的要素を制御し、その結果としてシステムの γ (ガンマ) が制御される。つまりサイリスに圧力が加わった時、その殻壁が破れないように抵抗する程度で色素濃度制御が可能になっている。したがって、サイカラー方式では、重合効率を機械的強度のコントロールに役立っていることになる。多官能性アクリルモノマーは、架橋性や 1-2 パーセント以下の添加でゲル化点に達することが知られて

Fig. 4. Typical H and D curve for cyliography.

いる。さらに反応は架橋密度を増加させ、ゲルの機械的強度をも増加させる。この多官能性は、画像を得るためには不可欠になっている。しかし、実質上重要なことは、粘度、色素溶解性、開始剤溶解性、コスト等でモノマー選択条件が決定される。

8. カラー色調再現性

サイリソグラフィーでは、階調表現要素が従来の銀塩写真での γ 調整と異なっていることが重要である。未露光、それに伴って起きる各々のカプセル内相での重合による硬化反応の促進があり、そして受像シートと重ね合わせて機械的圧力をかけ転写されると、そのカプセル内相の硬化度合いで色素濃度差が生じ、圧力現像が成される。つまり、本システムの γ 調整方法は、光重合反応が機械的強度を制御することが基本となっている。このサイリソグラフィーの開発で、我々は、モノマーの選択で γ 調整が可能であることを見出した。また、高い γ 特性を得るためにサイリスを塗布により形成し、 γ 調整を可能にした。そして各々のサイリスに異なった感度を持たせたこともその一因となっている¹³⁾。これによって感度の分布が生じ、Fig. 5 に示したように色調範囲を増加させている原因となっている。

Fig. 5. Control of gamma by blending cyliths prepared at two different photographic sensitivities.

この色調範囲は、低露光ではその曲線上で肩部のシフトとして増加してくる。このカプセル画像材料を使用したデバイスでは、画像露光をする際に酸素の影響を極力なくすことによって、露光が達成される¹⁰⁾。この条件下での露光は、フィルム平面への実質露光値の対数尺度での値となっており、感光性材料の顕著な相違点を差し引いて考えられる。

前述したように、写真特性感度は、反応式Ⅲに示したように多くの部分では、自動酸化過程の効率に起因する。サイリスの殻壁を通して酸素がゆっくり拡散することが、長い露光時間を必要とする原因となってい

る¹¹⁾。この長い露光時間における酸素のゆっくりとした拡散は、感度的には劣るが酸化誘導期を大幅に伸ばすことにつながる。しかし、このサイリスを使用する方法では、高強度の露光でしかもそれが短時間範囲では、その拡散がないことも明らかになった¹¹⁾。Fig. 6 には紫外とB光での感光システムでの代表例を示す。この時間範囲で酸素拡散がない場合には、開始剤によって生じたフリーラジカルのような反応性中間体が高濃度で発生する。高濃度状態での反応中間体は、画像形成に必要な酸化反応や重合反応を引き起こすよりも、もっと高い確率で互いに停止反応を生じさせる。Fig. 6 は、露光時間と感度についての関係を示した。

Fig. 6. Short time-scale failure of reciprocity in the blue-sensitive cyliths.

参考文献

- 1) British Patent 566, 715 (1945)
- 2) a. *Neblette's Handbook of Photography and Reprography*, John M. Sturge, Ed; Van Nostrand Reinhold (1977). b. C. G. Roffey, *Photopolymerization of Surface Coatings*, John Wiley and Sons (1982)
- 3) U. S. Patents 4,399,209 (1983); 4,440,846 (1984); 4,536,463 (1985); 4,551,407 (1985); 4,562,137 (1985)
- 4) a. R. F. Wright, "The Mead Microencapsulated Imaging Systems", *Proceedings, 23rd Fall Symposium, SPSE* (1983). b. J. S. Arney, "A Mechanistic Description of the Mead Microencapsulated Imaging System", *ibid*
- 5) A. Kondo, *Microcapsule Processing and Technology*, Marcel Decker (1979)
- 6) U. S. Patents 3,567,453; 4,307,182; 4,343,891; 4,447,521; 4,450,227
- 7) P. R. Friedman, "A New Imaging Material Utilizing Exposure Induced Free Radical Reduction of Stabilized Soluble Metal Salts" *Proceedings, 40th Annual*

- Conference, SPSE, May 1987
- 8) European Patent Application, Publication No. 0,233,587 (1986)
- 9) C. Decker and A. D. Jenkins, *Macromolecules*, **18**, 1241 (1985)
- 10) U. S. Patent 4,482,624 (1984)
- 11) J. S. Arney, *J. Imaging Science*, **31**, 27 (1987)
- 12) German Patent 3,623,522 (1987)
- 13) U. S. Patent 4,587,194 (1986)
- (平成3年2月19日受理)

第9回次世代産業基盤技術シンポジウム

—高機能性高分子材料—

主 催 高分子基盤技術研究組合
財団法人 日本産業技術振興協会

日 時 平成3年7月9日(火) 9:30~17:35
7月10日(水) 9:30~17:35

会 場 経団連ホール(東京都千代田区大手町1-9-4)

内 容 高効率高分子分離膜材料, 導電性高分子材料,
高結晶性高分子材料の3テーマの10年間の研究
をまとめた最終報告会

参加費 一般 12,000円, 大学・官公庁 3,000円

申込締切 平成3年6月20日

申込先 東京都港区虎ノ門2-5-21 寿ビル
高分子基盤技術研究組合
Tel 03-3595-0681 Fax 03-3595-0863

油化学講演会

—油化学とニューケミストリー—

主 催 日本油化学協会

共 催 繊維学会ほか

日 時 平成3年5月14日(火) 10:00~16:45

会 場 エーザイ(株) 本社5階ホール
東京都文京区小石川4-6-10 電話 03-3817-5185
[交通] 地下鉄丸の内線 茗荷谷駅下車,
東へ700メートル, 小石川4丁目バス停よ
り北へ入る

参加費(テキスト代を含む)
本会正会員 4,000円 共催(協賛)学会正会員 5,000円
非会員 8,000円 学 生 2,000円

申込方法 当日, 会場にてお申し込み下さい。

問い合わせ先
〒103 東京都中央区日本橋3-13-11
油脂工業会館7階 日本油化学協会
電話 03-3271-7463~4 FAX 03-3271-7464(電話共
用)

“先端材料の新潮流シンポジウム” 1991

—材料科学・技術・開発のトレンド—

主 催 日本学術会議 材料工学研究連絡委員会,
高分子学会, 日本工学アカデミー材料専門部会,
材料連合フォーラム

後 援 日本経済新聞社

協 賛 材料系 約46学協会

日 時 平成3年5月28日(火) 10:30~15:30

場 所 幕張プリンスホテル プリンズホール
(JR京葉線 - 海浜幕張駅下車 徒歩5分)

聴講料無料 要旨集有料
[問い合わせ先 高分子学会行事係(03-3543-7858)]