電子記録紙に関する研究*

第2報 結着剤の光電特性に与える影響(その1)

原崎 勇次・長谷川晴夫・西 谷 徹・桐ヶ谷喜一**

Photoelectric Properties of Electrofax Paper

II. Effect of Binder Resin on Photoelectric Properties (1)

Yuji Harazaki, Haruo Hasegawa, Toru Nishitani and Kiichi Kirigaya

(Research Laboratory, Tomoegawa Paper Mfg. Co., Ltd., Mochimune, Shizuoka, Japan.)

Effect of binder resins for ZnO on dark and light decay of faxpapers were examined.

The resin does not only serve the vital function of keeping moisture away from the crystallite surfaces, but also raises up charge of fax layer, and has an effect on photoconductivity.

There are any interaction between the surface of ZnO and binder resin.

1. 緒 言

電子記録紙は光半導体としての酸化亜鉛を結着剤により紙の上に塗工して感光層を形成せしめる。Amickはこの結着剤の役割を単なる接着、光透過性、耐水性とし、酸化亜鉛の表面に湿気が吸着するのを防ぐものであるとして電子記録紙の感光性を論じており、結着剤に関する報告は未だ発表されていなかった。茲に結着剤を種々変えて電子記録紙を作製した場合、その光電特性の上に極めて大きな影響を与えたので報告する。

2. 試料の作製及測定方法

第1報の2・3試作電子記録紙の諸特性試験の項と同様に実験した。実験に用いた酸化亜鉛は焼成処理を行わないものである。

3. 実験 結 果

各種の代表的結着剤を用いて電子記録紙を作製し、その暗減衰特性、光減衰特性及撮像を実験した。

フェノール系、尿素系、メラミン系及び合成ゴムの中ブタジエン

アクリルニトリル、ポリイソブチレン、クロロブレン、アクリル酸エステルは体積固有電気抵抗が $10^9\sim 10^{13}\Omega\text{cm}$ 程度のもので電気抵抗が低過ぎて初期電位が乗らないものと考えられた。

3.1 ビニール系、エポキシ系

次に電気抵抗の比較的高い樹脂としてビニール系、エポキシ系について実験した。その結果を第1表に示す。

ポリ塩化ビニール・塩化ビニリデンは防湿加工紙の塗工樹脂としてポリエチレンに次ぐ防湿剤であるにも拘らず暗減衰は早く初期電位も低く感度は極めて遅い。ポリ塩化ビニール、ポリビニールブチラールも同様の結果を示した。エポキシ樹脂では全く電気が乗らずエポキシエステルは暗減衰が早く感度が遅い。これ等のものはいずれも像が出なかった。

Table 1 Effects of vinyl and epoxy resins

Resin	Initial charge (—v)	Dark decay rate (%) (after 60 sec.)	Light decay (Lux. sec) E_{50} %	Resin content (%)
Polyvinylbutylal	130	10	—	20
Polyvinylchloride-vinylidenechloride	142	10	—	20
Polyvinylchloride	250	40	250	20
Epon E-1001 (OD-153)	0	0	0	30
Epon E-1007 (")	0	0	0	30
Epoxyester	210	20	400	20

* 原稿受付 37.7.11

** 巴川製紙所・製紙技術研究所

Table 2 Effects of alkyd resins

Resin	Initial charge (-v)	Dark decay (%) (after 60 sec.)	Light decay(Lux. sec.)		Resin content (%)
			E ₅₀ %	E ₁₀ %	
Phenolic alkyd	290	82	130	—	20
Drying oil type alkyd	130	—	100	—	20
Pure alkyd	140	10	—	—	20
Modified by styrene (styrene 45%)	300	43	100	500	30
" (" 50%)	500	40	100	500	30
" (" 55%)	440	55	90	400	30

3.2 アルキッド系

次にアルキッド樹脂について行った実験結果を第2表に示す。

スチレン化アルキッドは初期帯電位が高く比較的感受度がよい結果を示した。他のアルキッドでは初期電位が低い。スチレン化アルキッドのスチレン含有率を多くすると初期電位、暗減衰が改良され感受度がよくなる。スチレンが暗減衰を遅らせる事は明らかで他のアルキッドは硬化剤を用いたが硬化により高次の網状構造になり分子は大きくなったものと考えられる。

3.3 ポリエステル系

次にポリエステル系の樹脂について実験した結果を第3表に示す。

ポリエステルA～Fは不飽和多塩基酸と多価アルコールを原料とした不飽和ポリエステルである。硬化剤にはデイスモジュール L-75を当量用いた。G, Hは不飽和アルキッドとスチレン30%の重合したもので触媒を加えて反応させた。ポリエステルIはヒマシ油の如き乾性油と多価アルコールを原料とし硬化剤にイソシアネートを用いた。

A～FではOH価の低下と共に初期電位は低下し暗減衰も早くなる。即ちエステル結合の多寡が暗減衰特性に影響を与えている。又光減衰は極めて悪く酸化亜鉛の感光性を全く阻害する作用をしている。これは高次の網状構造によるものであろう。G, H, Iでは初期電位も可成り乗り感度も比較的早い。

Table 3 Effects of poly-ester resins

Resin			Initial charge (-v)	Dark decay (%) (after 60 sec.)	Light decay(Lux. sec.) E ₁₀ %	Resin content (%)
No.	acid value	OH value				
A	10.0	420	1600	90	5500	30
B	2.7	310	1080	83	>6000	30
C	1.0	260	600	33	>6000	30
D	5.3	200	400	45	>6000	30
E	6.0	65	0	0	—	30
F	12.8	160	180	27	>6000	30
G			390	55	500	20
H			390	60	600	20
I	1.2	84.6	500	70	800	20

3.4 ポリエステル酸価の影響

増感色素としてローズベンガルを添加して光電特性を測定した。その結果スチレン化アルキッドは増感効果が少くポリエステルIのみ感度が顕著に早くなった。そこでOH価は同じで酸価約4のポリエステルIについてローズベンガル0.08%, 0.2%添加した記録紙をつくり実験した結果、酸価の低い試料では色素が増え余り早くならない。感度は酸価の高い試料の方が遙かに早く、色素添加率0.08%の記録紙でも低酸価のポリエステルIに0.2%色素添加したものと同程度の感度を示した。高酸価ポリエステルIに色素0.2%添

加して作った記録紙では米国のハロイド社製の記録紙よりも高感度のものが得られた。数個のロットについて実験し同様の結果を得、撮像結果も極めて鮮明であった。色素0.2%添加の場合の特性を第4表に示す。

Table 4 Acid value of polyester I and photoelectric properties

	High acid value				Low acid value		
Acid value	3.94	4.02	4.01	4.18	0.56	0.55	1.21
V ₆₀ (-V)	440	420	350	420	210	220	350
E ₁₀ % (Lux. sec.)	50	42	52	37	150	145	110

3.5 ポリエステルの硬化剤添加量の影響

酸価1以下のポリエステルIについて硬化剤の添加

Fig. 1 Effect of isocyanate content on dark decay

Fig. 2 Effect of isocyanate content on light decay

量が光電特性に如何なる影響を与えるかを調べた。

イソシアネートをポリエステルに対して10%, 15%, 20%に変化させ、ローズベンガルは酸化亜鉛に対して0.2%添加した。その光電特性を第1図、第2図に示す。

暗減衰は大きな差を認められないが感度はイソシアネートが増加するに従って著しく悪くなってしまふ。これは恐らく過剰のイソシアネートが高次に網状化を助長するかカルボキシル基と反応して酸化亜鉛との相互作用を阻害しているのではないかと考えられる。

3.6 ポリエステルえのワックス添加

ポリエステルIは高湿度における暗減衰特性が悪いのでこれを改善する目的で防湿効果のよいマイクロクリスタリンワックスを添加して実験した。ローズベンガルの添加量は酸化亜鉛に対してで0.2%である。記録紙は65% RH, 及92% RHに調湿して各々の暗減衰特性を調べた。光電特性の結果を第3図、第4図に示す。

ワックスの添加量の増加と共に暗減衰はよくなるが92% RHでは65% RHより遙かに低い電位を示した。又感度はワックス添加量の増加と共に悪くなった。前にも述べた如く茲にも又結着剤はAmickの言うような単なる防湿効果だけでは説明出来ないような酸化亜鉛との相互作用が存在するものと考えられる。

Fig. 3 Effect of wax on dark decay

Fig. 4 Effect of wax on light decay

4. 考 察

以上の実験結果により樹脂による光電特性への影響が極めて大きい事が明らかとなったが、これらの樹脂の如何なる因子が特性を変化させるであろうかという事について考察を行ってみる。第5図は酸化亜鉛を用いずに樹脂のみ塗工した紙と電子記録紙の暗減衰特性を調べたものである。樹脂層は酸化亜鉛を用いた感光層中の樹脂と同量になる如く約 $6\text{g}/\text{m}^2$ に塗工した。

Fig. 5 Dark decay of resins and faxpapers

この図から比較的感度のよいポリエステル及スチレン化アルキッドは樹脂の帯電位が低く特にスチレン化アルキッドは暗減衰が極めて早いにも拘らず記録紙では帯電位も高く減衰は遅い。フェノール変性アルキッドでは樹脂層も記録紙も略同様である。処が感光性のないポリビニルブチラールの場合は逆に記録紙では暗減衰が早く電位も低い。ポリエステル I, スチレン化アルキッドの場合にこのような樹脂層と記録層で帯電位が変わるという事は明らかに酸化亜鉛と樹脂との相互作用の存在を示すものである。そしてこの相互作用が感度にも影響を与えていると考えられる。

これを分子構造の上から考察して見ると、実験に用いたポリ塩化ビニル、塩ビ・塩化ビニリデン、ポリビニルブチラール、エポキシエステル等は透明であるが皆重合度が少くとも 100 以上である。又ポリエステル

系のものは多く高次の縮合をしており網状化が多い。しかるに感光性を与える結着剤ポリエステル I, スチレン化アルキッドはフタル酸基が 10 以下の重縮合物である。又これらは分子の端にカルボキシル基を残している。ポリエステル A~F の如き普通のポリエステルでは感度がよくなく像の出ないものが多い事からエステル結合が多くなると帯電位は高めるが感度は悪くなると考えられる。分子端のカルボキシル基は酸化亜鉛と所謂化学反応はしていないであろう。もし反応していれば酸化亜鉛はイオン状となり暗減衰を大きくすると考えられるからである。するとカルボキシル基中の酸素原子の一つが共鳴を起して $-O^-$ となり酸化亜鉛に吸着を起しているものと考えられる。これは恰も酸化亜鉛に対して空気中の酸素が $O=$ 又は O^- となって吸着を起し、これがエネルギー準位のバリアを上昇させ暗抵抗と光導電性に寄与しているのと同様と思われる。

5. 結 言

多くの結着剤について電子記録紙の光電特性を測定した結果樹脂のみの帯電位から感光層の暗減衰特性を推定する事は出来ず感度は帯電位とは無関係で極く僅かな結着剤が感光性に寄与した。

重合又は縮合度が極めて小さく分子端にカルボキシル基を持つ樹脂がよい光電特性を示した。

電子記録紙における結着剤の役割は酸化亜鉛表面に対して吸着の如き何等かの相互作用を起す事により感光層の暗時帯電位を高め光が当たった時電気の逃げるような働きを助長しているものと考えられる。

この研究を行なうに当り御指導を賜った電々公社通信研究所電信課、岩崎通信機技術研究所並びに発表の機会を与えられた巴川製紙所篠田社長、北沢取締役、実験に協力された当研究所第2課の各位に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) J. A. Amick; RCA Review 20 4 (1959) p. 753
- 2) 原崎, 長谷川, 桐ヶ谷, 相馬。電子記録紙に関する研究 (第1報) 投稿中。