感熱記録紙用微粉シリカの開発

水澤化学工業㈱研究開発部 高橋 正男, 田中 正範
佐藤 悌治, 小川 政英

Development of Fine Powdered Silica for Thermal Recording Paper

Masao Takahashi, Masanori Tanaka, Teiji Sato and Masahide Ogawa

Research & Development Division, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

Thermal recording paper typically used in facsimile system has been rapidly expanding to great proportions and has secured a firm position in an information-oriented society. This would result the systematic development between electronic technology in hardware industries and coating technology in paper industries including various raw material industries.

The fine powdered silica, "Mizukasil", has played an important role in the development of the thermal recording paper as a residue-preventing agent on a thermal head. Since this fine powdered silica has extremely fine particles and is inactive, it combines the following advantages in residue-prevention, sticking prevention, color-developing sensisivity, color intensity, dot minuteness, color gradient and runnability of the thermal head.

Keywords : Thermal recording paper, Under coat, Thermal head, Residue-prevention, Sticking prevention, Fine powdered silica, Mizukasil P-527 and P-832

1. はじめに

ファクシミリは今や情報伝達の重要な手段の1つになっており、通信技術の革新を象徴するかのよう日本はもとより全世界的に飛躍的な伸びを見せている。

ファクシミリの技術がここに至るまでには種々の経緯を伴っているが、ハード機器メーカーにおけるエレクトロニクス関連の開発技術と製紙メーカーにおける感熱記録紙開発技術のシステム化が図られ、関連する各種素材メーカーとの一体化が生み出した結果であると言われている。

現在、感熱記録紙の全需要量の70~80%がファクシミリ用で占められ、各種プリンター用、POSラベル用はそれぞれ10~15%と推定されている。ファクシミリが進展してきた特徴的な背景は、メンテナンスフリー、高信頼性、簡便性、高速性および安価であるなど今日の社会にふさわしい条件を満たしていることが上げられ、情報化社会の発展に伴い今後さらに改良が加えられながら多様化、充実化が図られていくと見られる。

記録紙の発色面を熱ペンに接触させるという感熱記録方式において、当社で製造している微粉シリカ・商品名「ミズカシル」は、感熱記録紙の開発当初からサーマルヘッドへのカス付着を防止する素材として重要なかわりを持ってきた。

このシリカは粒子径が極めて微細であり、しかも不活性であるため単にカス付着を防止するだけでなく、発色感度、発色濃度、ドットの精微性向上、色調の階調性向上、サーマルヘッドの走行性改良など数多くの利点を有している。

本稿では感熱記録紙用として使われる微粉シリカの機能を紹介する。

2. 感熱記録紙

現在の感熱記録方式は1964年に米国NCR社によって開発されたものが原型といわれている。これはノーカーボン紙に使用される無色染料とフェノール系の酸性物質を組合せた発色型感熱記録紙でNASA計画にいち早く利用された¹⁾。

我が国では1972年にファクシミリ通信が専用線から公衆電話回線に開放され、更に1975年の電々公社(当時)の家庭用ファクシミリ計画が発表された頃から、ハードと感熱記録紙の開発に拍車がかかった。とりわけサーマルヘッドの開発は高速化と高解像化に躍進をもたらした。1980~'81年頃には薄膜型および厚膜型サーマルヘッドによるG III機の出現を見るに至り、その後は高速化・小型化に成功し現在ではG IV機が作りだされている。

一方、感熱記録紙もその用途がファクシミリだけでなくPOSシステムや自動券売システムなどを含めた各種プリンター用分野へと広がり、感熱記録紙としての改良工夫が活発に行われた。特に、1986~'87年にかけては従来の単一記録層型からアンダーコート層を取り入れた三層構造の感熱記録紙が実用化され、高感度化への対応がいつそう進んだ。これと同時に染料、顕色剤をはじめバインダー、増感剤、保存性向上剤、カス付着防止・ステッキング防止剤(サーマルヘッド走行性改良剤)など多岐に渡る感熱記録紙用薬品の開発・改良が行われ、今なお盛んに研究が進められている。

図1には年度別の感熱記録紙の出荷数量(推定)を示す。感熱記録紙はファクシミリの出荷台数に伴って伸びており、'85年以後の急激な伸びは輸出が多くなったことを示している。微粉シリカ・ミズカシルの感熱記録紙に使われる出荷数量も上記の状況に応じて'80年から使われ始めて以来順調な伸びを示している。

図2には感熱記録紙および感熱記録用ハードに関する年度別公開特許件数を

図1 感熱記録紙の年度別出荷数量

図2 感熱記録紙及び感熱記録ハードに関する年度別公開特許件数

る年度別公開特許件数の推移を示す。'86~'88年にかけて公開件数がやや横ばい傾向に変わりつつあり飽和傾向を示している。

2.1 記録機構

無色化ロイコ染料を利用した発色記録方式は、感圧記録紙と感熱記録紙に代表されるが、それらはロイコ染料(電子供与体)と顕色剤(電子受容体)との物理的な接触方法の違いと行うことができる。また、感熱記録紙は先に開発された感圧記録紙の主要な蓄積技術を受け継いで発達してきたとも言える。

図3には代表的な感熱記録紙の構造を示す。(A)は単一記録層型の感熱記録紙であり、(B)はアンダーコート層を設けた感熱記録紙である。後者は平滑性と

図3 感熱記録紙の構造

図4 CVLとODBのビスフェノールAによる発色反応機構

熱効率を改善するためのものであり、この他に保存性を改良する目的で記録層の上にオーバーコート層を設けた感熱記録紙もある。

通常、記録層はロイコ染料と顕色剤が熱溶融性バインダー中に固体微粒子として分離・分散された状態にあり、常温では無色である。記録時、加熱により一定温度に達すると、記録層は瞬時に融解しロイコ染料と顕色剤が接触し合って初めて発色することになる。

一般的には、染料分子の電子供与基から押し出された電子が共役結合上に流れ出て広く分散し、非局在化すること（共鳴混成体の形成）による分子内電荷移動型の発色機構である。

図4には代表的な青発色と黒発色の例を示す。すなわちCVLなどのラクトン系ロイコ染料やODBなどのフルオラン系ロイコ染料のように、分子内にラクトン環を持つことによって無色化された染料（電子供与体）が、ビスフェノールAのようにフェノール性水酸基を有する固体酸型顕色剤（電子受容体）に電子を供与する（＝プロトンを受容する）ことによりラクトン環の開裂を伴って発色する。

現在、感熱記録紙はほとんど黒発色が主体であり、2～3色のマルチカラー化も期待されている。しかし、インクジェット記録や感熱転写記録のようなフルカラー化は原理的に困難と見られている。

2.2 感熱記録紙の要求特性と微粉シリカの役割

微粉シリカ・ミズカシルが感熱記録紙用に使われて来たことは先に述べたが、ここでその基本的な微粉シ

リカの役割を説明する。

ファクシミリの規格がG I型からG III型へ移行し、記録速度は数分から10秒程度（A4標準原稿）まで短縮された。最近出回りはじめたG IV型では3～4秒の高速記録が可能とされている。この高速化への移行過程で、サーマルヘッドと感熱記録紙表面の間で生じるカス付着、ステッキング、サーマルヘッドの摩耗や腐食などの各種トラブルを改善することが求められた。特に、カス付着は加熱時に溶融状態にある発色物質などがサーマルヘッドに転移付着するものであり、連続記録中に次第に堆積して熱伝導に極めて悪い影響を与え、記録画質が不鮮明になったり濃度の低下をもたらす原因となる。また、ステッキングはサーマルヘッドと感熱記録紙表面がカス付着現象と同じように熱溶融物によって粘着やべつ付きの現象を起こすもので、紙送りがスムーズにゆかなくなり記録画像の乱れをひき起こす原因となる。

これらの問題を解決するために、記録層中に炭酸カルシウム、クレー、タルク、尿素-ホルマリン樹脂そして微粉シリカなどの吸油性填料を添加する方法が知られている²⁾。しかし、感熱記録特性やヘッドマッチング性などの総合面から評価した時、微粉シリカの中でもミズカシルが最も適した填料であることが分かった^{3)～6)}。このミズカシルは熱溶融物を吸収することによって、上記のトラブル発生を抑制するだけでなく同時に滑剤としての機能も有しており、サーマルヘッドの走行性を良好に保つ作用がある。

以下に感熱記録紙用填剤であるミズカシル P-527 と P-832 を使用した場合の特徴を示す。

- (1) 白色度の高い感熱記録紙が得られ、地肌汚れない

ミズカシル P-527, P-832 は感熱記録紙層を隠ぺい率の高い白色の被塗面とする。また、これらのミズカシルは比表面積を極端に小さく制御しており、表面活性点を大幅に少なくしてある。従って、感熱塗液の調製時、記録紙の乾燥時やカレンダーリング時あるいは記録前後の保存時における自然発色（地肌汚れ）は著しく抑制される結果となる。

- (2) カス付着の防止とステッキングの防止

ミズカシル P-527, P-832 は超微粒子でありしかも吸油量が大きく、記録層の熱溶解物を瞬時に粒子間の空隙に吸収保持する。その結果、サーマルヘッドへの溶解カスの付着は全く起こらず、サーマルヘッドと感熱記録紙表面の間の溶解物による粘着やベトつきなどのステッキングも起こらない。

- (3) サーマルヘッドの摩耗や腐食がなく、走行性に優れる

ミズカシル P-527, P-832 のモース硬度は約 1 程度と柔らかいシリカであり、タルクに似たスリップ性を示す。また、超微粒子であるため平滑性に優れた被塗面を作り、サーマルヘッドを摩耗させることがなく走行性も良好となる。さらに、サーマルヘッドを腐食させる原因と考えられている Na^+ , K^+ , Li^+ などのアルカリ金属イオンや F^- , Cl^- などの陰イオンについても、ミズカシル P-527, P-832 に含まれる量は極端に少なくサーマルヘッドを腐食することはない。

- (4) 感熱発色特性の向上

ミズカシル P-527, P-832 を用いた感熱記録紙は熱に対する発色感度（熱応答性）の向上につながり、しかも発色濃度も高く優れたものとなる。この良好な発色感度は加熱時のロイコ染料と顕色剤、そして増感剤を含めた融点降下にもとづく低温融解反応によるものと考えられる。P-527 や P-832 は感熱記録紙内では他の填剤に比べ含有量が少なく済み、しかも微細で均一な分散状態をなすためロイコ染料と顕色剤は容易に接触反応し、しかも発色溶解体は近傍のシリカ粒子にすばやく吸収されることになる。そして、その発色溶解体はシリカ粒子表面に濃縮され粒子を被覆する状態で存在するため、この発色層とシリカの界面では多重の散乱と反射が生じて、発色感度を阻害することなく発色濃度を高めることが出来、同時にドットの精微性向上にも役立つものと考えられる。

- (5) アンダーコート層での使用

アンダーコート層は高感度化のために設けられるが、現在各製紙メーカーではほとんどこの方式を採用している。一般的に使用される填剤としては焼成カオリン、炭酸カルシウム、有機発泡体⁷⁾そして微粉シリカ・ミズカシル P-527⁶⁾などが知られている。

ミズカシル P-527 をアンダーコート層と記録層に用いた感熱記録紙は表面平滑度も高く、発色感度と到達濃度共に優れたものになる。

写真 1, 2 には現在市場に出回っている代表的な感熱記録紙の表面及び断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

写真 1 はアンダーコート層、記録層ともにミズカシ

写真 1 ミズカシル P-527 をアンダーコート層と記録層に使用した感熱記録紙

記録層 アンダーコート層 感熱記録紙断面
写真 2 焼成カオリンをアンダーコート層に使用し、ミズカシル P-527 と炭酸カルシウムを記録層に使用した感熱記録紙

ル P-527 を使用している例、写真 2 はアンダーコート層に焼成カオリンを使用し、記録層にはミズカシル P-527 と炭酸カルシウムを混合して使用した感熱記録紙の例を示す。

3. 感熱記録紙用微粉シリカについて

感熱記録紙用微粉シリカは不活性でしかも嵩高い超微粒子であることが必要である。一般的に知られているホワイトカーボンの製造方法⁸⁾では、得られるシリカの 2 次粒子径が大きくしかも比表面積が 100 m²/g 以上と大きいため、感熱塗液を調合する段階でこのシリカ粒子が顔色剤として働き、感熱塗液がすでに着色してしまうという欠点がある。

3.1 感熱記録紙用微粉シリカの製造方法

感熱記録紙用微粉シリカであるミズカシル P-527、P-832 の製造方法³⁾⁵⁾は以下のごとくである。

ミズカシル P-527 と P-832 はいずれも濃厚な金属塩溶液中において、ケイ酸ナトリウムと鉍酸又はケイ酸ナトリウムとアルカリ土類金属塩との反応によって得られる。金属塩溶液としては無機酸又は有機酸のアルカリ金属塩などが単独又は 2 種以上の組合せで使用出来る。

R. K. Iler⁹⁾によると、ケイ酸ナトリウムにはモノシリケートイオン、ポリシリケートイオンそしてコロイド状シリカイオンミセルなどが含まれており、ケイ酸イオン種としては HSiO_3^- 、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} などの存在が知られている。これらのケイ酸イオンが鉍酸やアルカリ土類金属塩によって分解し、急速に縮合一脱水を始め高分子ケイ酸へと縮重合によって成長することになる。

図 5、6 にはケイ酸イオンの縮重合の過程を示す⁹⁾。

通常、湿式法によって得られる沈降性タイプの微粉ケイ酸やホワイトカーボンはシリカの一次粒子径が 10~30 nm であり、これらの一次粒子がやや強く凝集した二次粒子径は 2.5~10 μm と大きくなるのに対して、ミズカシル P-527 や P-832 は一次粒子径が 40~100 nm と大きく、また表面活性も小さいために一次粒子同士の凝集力は弱く、二次粒子径としては 0.5~2.5 μm と小さくなる。これは図 5、6 に示した縮重合過程においてミズカシルの場合、縮重合がゆっくり

図 5 予想されるシリカの重合ステップ

図 6 Silicic Acid の分子モデル

- 1 : $\text{Si}(\text{OH})_4$
 2 : $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$
 3 : $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3$
 4 : $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_3$
 5 : $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_4$

○ : 酸素原子, ● : 水素原子
 ケイ素原子は酸素原子の正四面体の中心に位置するため見えない

と進むのではなく瞬時に縮重合が進んで高ポリマー化したものと考えられる。

3.2 微粉シリカ・ミズカシルの物理的, 化学的性状

微粉シリカ・ミズカシル P-527, P-832 および P-527 の変性タイプである P-603, P-527H の物理的, 化学的性状を表 1 に示す。

感熱記録紙用のミズカシル P-527, P-832, P-603, P-527H などのモース硬度は約 1 であり, 普通の微粉ケイ酸やホワイトカーボンのモース硬度 1.5~2.0 と比較するとかなり柔かいシリカ粉末であると言える。ちなみに, 焼成カオリンのモース硬度は 3.0~3.5, 軽質炭酸カルシウムは 2.5~3.0 である。

P-603 は P-527 の見掛け比重をやや重く仕上げたタイプで, 塗液に分散させる時に粘性が高くなりず高濃度化が図れる製品である。逆に P-527H は P-527 をやや軽く仕上げたタイプで発色感度とカス付着防止性能を改善した製品である。

シラノール基密度はシリカ粒子の外部と内部表面の Si-OH 密度を表すものであるが, ここでは簡便法

表 1 感熱記録紙用ミズカシルの物理的, 化学的性状

		ミズカシル P-527	ミズカシル P-832	ミズカシル P-603	ミズカシル P-527 H	ホワイト カーボン
真 比 重		1.95～2.10				
モース硬度* ¹⁾		1	1	1	1	1.5～2
白色度 (%)		97	97	97	97	97
水 分 (%)		4.8	5.0	4.5	5.3	8.3
pH		6.70	10.31	7.18	7.43	5.36
見掛比重		0.190	0.185	0.214	0.160	0.166
吸油量 (ml/100 g)		150	137	110	183	210
分散性 (μm)* ²⁾		15～20	17～21	17～23	15～20	100 以上
平均粒径 (μm)* ³⁾		1.75	1.80	2.06	1.67	6.20
比表面積 (m ² /g)* ⁴⁾		55.6	54.1	52.0	58.0	167.5
細孔容積 (cc/g)* ⁵⁾		0.106	0.224	0.095	0.110	0.432
シラノール基密度 (OH 数/nm ²)* ⁶⁾		29.6	47.0	34.2	29.2	11.6
化学組成 (%)	Ig-Loss	4.65	7.21	5.03	4.80	5.52
	SiO ₂	95.10	84.10	94.61	94.93	91.60
	R ₂ O ₃ * ⁷⁾	0.14	0.88	0.20	0.20	1.33
	CaO	0.04	6.76	0.06	0.04	0.04

*¹⁾ 表面のきれいなモース硬度既知の 2 板の同質板の間に測定試料をはさみ, 両方の板を磨き合わせて板に傷がつくかどうか調べる。傷がつく場合, 板の硬度より試料が硬いことを意味するので, モース硬度のより高い板を選び同様の操作をくり返し, 板が傷つく一傷つかないの接点を見出し, これをモース硬度として表示する。

*²⁾ JIS K 5400.4.4 に従いつぶゲージを用いて測定

*³⁾ Coulter Counter TA-II (AP 径 50 μm) によるメジアン径

*^{4),5)} BET 法による

*⁶⁾ Ig-Loss (110~1,000°C) と比表面積から算出

*⁷⁾ $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

として 110~1,000°C の Ignition-Loss を 2 個の Si-OH 基から 1 個の H_2O 分子が脱離するものと見なし、それを比表面積で除して算出した。P-527, P-832 などはいずれも高いシラノール基密度を示しているが、このことが小さな比表面積であるにもかかわらず嵩高いシリカ粉末であるという特徴と関係がある。

粒子内部のシラノール基は三次元的な Si-O-Si- 結合の切断を意味するもので、それは O-Si-OH のような形で表わされる。一方、表面のシラノール基は粒子と粒子の結合に関与し $\text{Si-O} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{O-Si-}$ のような水素結合 (----) を形成する。このことからシラノール基密度が高いということはシリカ粒子の充填構造がラフになり易く、従って嵩高い粉末となる。

図 7, 8 には BET 吸着法によって求めた P-527 と P-832 の細孔分布図を示す。

いずれも細孔容積は小さく細孔分布のピークも細孔半径 10 Å 付近にシフトしている。ロイコ染料やその発

色体は分子量が大きいためこのマイクロポア中には入らない。

図 9 には P-527, P-832, P-603 および P-527H の Coulter Counter 法によって求めた粒度分布図を示す。

また、図 10 には P-527, P-832, P-603 の水分散におけるシリカ濃度と粘度の関係を示す。

これら上記の性質は感熱記録の発色特性の向上やカス付着防止効果の向上に結びついているものと推察される。

4. 微粉シリカ・ミズカシルを用いた感熱記録特性

感熱記録特性の評価試験として、微粉シリカ・ミズカシル P-527 の他にホワイトカーボン、焼成カオリン、炭酸カルシウムを用いて記録紙を作成し、その記録紙の表面平滑度、地肌汚れ、保存性、カス付着防止効果および印字特性などを調べた。

記録紙は単一記録層型の感熱記録紙とアンダーコート層を設けた感熱記録紙の 2 種類を作成した。

表 2 には 4 種類の各填料の粉末性状を示す。

また写真 3~7 には各填料の走査型電子顕微鏡写真を示す。

ミズカシル P-527, P-832 の 1 次粒子や 2 次粒子の特徴とホワイトカーボンのそれとは大きく異なっている。また、焼成カオリンと炭酸カルシウムはそれぞれ特徴的な形状を示しているが、ミズカシルに比べ粒子径がかなり大きいことが分かる。

4.1 記録紙の調製方法

(1) 単一記録層型の感熱記録紙

染料としてフルオラン系ロイコ染料、顔色剤としてビスフェノール A、増感剤としてステアリン酸アミド、滑剤としてステアリン酸亜鉛を用いて、それぞれ別々にポリビニルアルコール水溶液中にて湿式粉碎を行い、それぞれの平均粒子径を 3 μm 以下 (Coulter Counter 法, AP. tube 50 μm 使用) になるように調整した。

これらの各粉砕液を著者等の標準試験処方に基づき所定量配合し、予め水に分散しておいた填料のスラリーを全体の固型分濃度が 20 重量パーセントとなるように混合し、感熱塗液とした。

この感熱記録塗液を坪量約 45 g/m² の上質紙上にコーティングロッドを用いてコート量が約 5 g/m² になるように塗布し、風乾後ロール圧 5 kg/cm² でカレンダーリングを行い、単一記録層型の感熱記録紙とした。

(2) アンダーコート層を設けた感熱記録紙

アンダーコート用填料としてミズカシル P-527 又は焼成カオリンを用いた。また、塗液は填料：バイン

図 7 ミズカシル P-527 の細孔分布図

図 8 ミズカシル P-832 の細孔分布図

図 9 感熱記録紙用ミズカシルの粒度分布

Coulter Counter Model TA-II, AP 径 50 μm

図 10 ミズカシル P-527, P-832 及び P-603 の水分散におけるシリカ濃度と粘度の関係

ダーの固型分比が0.2になるように填料をSBR(スチレンブタジエンラバー分散液)に高速ディスペーを用いて分散し作成した。

これを坪量約45 g/m²の上質紙にコーティングロッドを用いてコート量が約6 g/m²になるように塗布し, 風乾後ロール圧10 kg/cm²でカレンダーリングを行い, JIS P-8119の方法によるベック平滑度が400~500秒になるように調整し, アンダーコート紙とした。

このアンダーコート紙の上に, 前記(1)の感熱塗液を同様の方法でコーティングロッドを用いてコート量が約5 g/m²になるように塗布し, 風乾後ロール圧5 kg/cm²でカレンダーリングを行い, アンダーコート層を設けた感熱記録紙とした。

4.2 発色特性およびカス付着防止の評価結果

前記(1), (2)で得られたそれぞれの記録紙の特性を次の装置を用いて調べた。

表 2 実験に使用した各填料の粉末性状

	ミズカシル P-527	ホワイト カーボン	感熱記録紙用 焼成カオリン	感熱記録紙用軽質 炭酸カルシウム
水分 (%)	4.8	8.3	0.3	0.2
pH	6.70	5.36	6.90	11.68
見掛比重	0.190	0.166	0.333	0.478
吸油量 (ml/100 g)	150	210	58	37
Coulter Counter 法による 平均粒径 (μm)	1.75	6.20	1.80	5.27
BET 法による 比表面積 (m^2/g)	55.6	167.5	18.7	13.5

写真 3 ミズカシル P-527

写真 4 ミズカシル P-832

写真 5 ホワイトカーボン

写真 6 焼成カオリン

写真 7 炭酸カルシウム

表 3 単一記録層型感熱記録紙の特性評価結果

	ミズカシル P-527	ホワイト カーボン	感熱記録紙用 焼成カオリン	感熱記録紙用軽質 炭酸カルシウム
平滑度 (秒)* ¹⁾	313	235	257	244
地肌汚れ* ²⁾	0.12	0.26	0.13	0.13
保存性* ³⁾	60°C×24 Hrs	0.13	0.38	0.15
	R.H. 90%×24 Hrs	0.12	0.34	0.14
カス付着防止効果* ⁴⁾	◎	◎	△	△
印字特性* ⁵⁾	◎	×	○～△	△

*¹⁾ベック平滑度試験機（東洋精機製）を用い、JIS P 8119 に基づいて測定

*^{2),3)}Fuji Standard Densito meter FSD-103（富士写真フィルム製）を用い、白地部分の発色濃度を測定

*⁴⁾ベタ印字後のサーマルヘッドに付着するカスを肉眼で観察、また印字面と印字面の間の白地部分にバラまかれる点々状のカスの有無を肉眼で観察

◎：優、○：良、△：やや不良、×：不良

*⁵⁾発色感度、高エネルギー下での到達濃度を総合評価、また地肌汚れも評価

◎：優、○：良、△：やや不良、×：不良

①動的発色特性

感熱印字装置 TH-PMD（大倉電機製）

印字条件：サーマルヘッド抵抗値 2,651 Ω

印字電圧 24 V

パルス周期 2 mSec.

印字パルス幅 0.5～1.5 mSec.

印字濃度の測定；Fuji Standard Densitometer

FS D-103

（富士写真フィルム製）

②カス付着防止

NTT FAX-510 T——ベタ印字後のサーマルヘッドに付着するカスを肉眼で観察した。

印字面へのカス付着——1 cm×1 cm の正方形のベタ印字面を 3 mm 間隔で上下左右に配列したテストパターン紙を作り、これを各記録紙に印字させることによって、白地部分（無印字部分）に記録紙の移動方向に添って現われる小さな黒い点々状の再付着するカスの様子（カスのバラまき）を肉眼で観察した。

(1) 単一記録層型の感熱記録紙

図 11 には各填料を用いた単一記録層型の感熱記録紙の動的発色特性を示す。

表 3 には各填料による感熱記録紙の特性評価結果を示す。

ミズカシル P-527 を用いた記録紙は他の填料に比べ平滑度が高く、地肌汚れ、保存性、カス付着、印字特性（発色感度、高エネルギー下での到達濃度）ともに良好であった。ホワイトカーボンは表面活性がコントロールされていないため地肌汚れが大きく、また粒子径が大きいため平滑度も低く、保存性も不良であっ

図 11 単一記録層型感熱記録紙の動的発色特性

た。しかし、吸油量が大きいためサーマルヘッドへのカス付着は無かった。

焼成カオリンと炭酸カルシウムは印字特性が劣っており、また吸油量が小さいためサーマルヘッドへのカス付着が見られた。

写真 8～10 にはサーマルヘッドの拡大写真を示す。

写真 8 は填料を使用せずに作成した記録紙を印字した場合のサーマルヘッドの様子である。カスの付着が極めて多く発生し、また印字面の記録濃度も低く白地の無印字部分には点々状の黒いカスが多くバラまかれている。これは紙自体の汚れが大きく目立ち、とても長期間の使用には耐えられないものである。

写真 9 は填料としてミズカシル P-527 を用いた記録紙の場合で、サーマルヘッドへのカス付着は全く起こらず、印字面も記録濃度が高く白地の無印字部分へのカスのバラまきは見られなかった。

写真 10 は填料として炭酸カルシウムを用いた記録

写真 8 填料無添加の感熱記録紙を印字した場合のサーマルヘッドへのカス付着

写真 9 ミズカシル P-527 を用いた感熱記録紙を印字した場合のサーマルヘッドへのカス付着

写真 10 炭酸カルシウムを用いた感熱記録紙を印字した場合のサーマルヘッドへのカス付着

紙の場合で、サーマルヘッドへのカス付着が見られた。また印字面の記録濃度は低く白地の無印字部分へのカスのバラまきも多く出た。焼成カオリンの場合も炭酸カルシウムと同様な結果であった。

(2) アンダーコート層を設けた感熱記録紙

記録層にホホワイトカーボンを用いた場合の試験は地肌汚れが大きいので、ここでは省いた。

図 12 にはミズカシル P-527 をアンダーコート層に用い、各填料を記録層に用いた感熱記録紙の動的発色特性を示す。

図 13 には焼成カオリンをアンダーコート層に用い、各填料を記録層に用いた感熱記録紙の動的発色特性を示す。

また、図 14 には記録層にミズカシル P-527 を使用

図 12 ミズカシル P-527 をアンダーコート層に用いた感熱記録紙の動的発色特性

図 13 焼成カオリンをアンダーコート層に用いた感熱記録紙の動的発色特性

図 14 記録層にミズカシル P-527 を使用し、アンダーコート層には P-527 と達成カオリンを併用した場合の動的発色特性の改善効果

表 4 ミズカシル P-527 をアンダーコート層に用いた感熱記録紙の特性評価結果

	ミズカシル P-527	感熱記録紙用焼成 カオリン	感熱記録紙用軽質炭酸 カルシウム
平滑度 (秒)	710	630	456
地肌汚れ	0.12	0.12	0.12
保存性	60°C×24 Hrs	0.13	0.14
	R.H. 90%× 24 Hrs	0.12	0.13
カス付着防止効果	◎	△	△
印字特性	◎	○	△

表 5 焼成カオリンをアンダーコート層に用いた感熱記録紙の特性評価結果

	ミズカシル P-527	感熱記録紙用焼成 カオリン	感熱記録紙用軽質炭酸 カルシウム
平滑度 (秒)	700	659	430
地肌汚れ	0.12	0.12	0.12
保存性	60°C×24 Hrs	0.13	0.14
	R.H. 90%× 24 Hrs	0.12	0.13
カス付着防止効果	◎～○	△	△
印字特性	◎～○	△	△

し、アンダーコート層には P-527 と焼成カオリンを用いた場合の動的発色特性の改善効果を示す。

表 4 にはミズカシル P-527 をアンダーコート層に用いた感熱記録紙の特性評価結果を示す。

表 5 には焼成カオリンをアンダーコート層に用いた感熱記録紙の特性評価結果を示す。

アンダーコート層を設けた感熱記録紙は単一記録層型の感熱記録紙に比べ平滑度が上り、サーマルヘッドとの密着性が改善されると同時に、アンダーコート層が断熱層として作用しサーマルヘッドからの熱効率(熱応答性)が向上する。この結果、発色感度と発色濃度ともに極めて良好な状態になる。しかし、このような場合でもサーマルヘッドへのカス付着防止対策として、アンダーコート層と記録層には表面活性が小さく、かつ吸油量の大きな填料を含ませておく必要がある。

アンダーコート層にミズカシル P-527 を使用した場合と焼成カオリンを使用した場合の比較において、記録層にはいずれも P-527 を使用したところ(図 14 参照)、両者ともに発色特性に大きな差は見られないも

の、前者の方が発色感度が高く、カス付着防止効果も良いという結果が得られた。

また、高感度化する目的でミズカシル P-603 をアンダーコート層に用い、記録層の方に P-527 H を用いる例があるが、これは構造的に記録層の方に吸油量の大きい P-527 H を使うことによって記録層中の微粉ケイ酸の添加割合を少なく出来るため、結果的にロイコ染料と顕色剤や増感剤などの熱溶解時における反応効率が高められるためと思われる。

最近、感熱記録紙とサーマルヘッドの間に生じるステッキング現象を定量的に測定しようという試みがあり、ステッキングが最初に影響を及ぼすと見られる感熱記録紙の紙送りのためのステッピングモーターの負荷増をトルク測定によって求めている¹⁰⁾。

このような研究と共に、サーマルヘッドによる熱溶解物の物性解明も待たれており、今後カス付着防止やステッキング防止に役立つものと見られている。

4.4 微粉シリカ以外の感熱記録紙用填料

著者等はいずれもカス付着防止および地肌汚れ抑制やサーマルヘッドとのマッチング性を十分に向上させるものである。

例えば、官能性アミノ基含有成分とホルムアルデヒド成分とを実質上等モル比で触媒の存在下で縮合して得られるアミノ樹脂の微粒子で、20～90 ml/100 g の吸油量と 20 m²/g 以下の比表面積とを有するもの¹¹⁾、ヘミモルファイト又はウイレマイト構造のケイ酸亜鉛から成る填料¹²⁾、そして非晶質ケイ酸アルミニウム微粒子(SiO₂=45～65%、Al₂O₃=30～50%、Ig-Loss=5%以下、酸強度関数が+1.5 までの固体酸量=0.035 ミリ当量/g 以下、吸油量=50 ml/100 g 以上、Coulter Counter 法によるメジアン径=4.0 μm 以下、ハンター白色度=75%以上、見掛比重=0.20～0.50 g/ml)、およびこのケイ酸アルミニウムと非晶質シリカ微粒子(吸油量=80 ml/100 g 以上、比表面積=30 m²/g 以上)をそれぞれ 100:5～100:100 の重量比で含む均質組成物から成る填料¹³⁾などが上げられる。

これらはいずれもカス付着防止および地肌汚れ抑制やサーマルヘッドとのマッチング性を十分に向上させるものである。

5. ま と め

ファクシミリは今後も総合デジタル通信網(ISDN)の進展、ハードの低価格品の開発などによりさらに普及してゆくものと予想され、それに伴う感熱記録紙の需要拡大が期待される。一方、普通紙使用の G IV ファクシミリの普及動向は感熱記録紙システムを推進する側にとって気になるところであるが、感熱記録の持つ

多くの優位性（ハードの小型化，メンテナンスフリー，トータルコストなど）から，感熱記録紙はG IIIおよびG IVファクシミリを中心に今後更に伸びるものと予想されている。

現在，感熱記録紙の改善課題は保存性の向上，超高度化，低コスト化などであり，それぞれ素材の選択を含めた総合的な評価・検討が進められている。

本稿では感熱記録紙に使われる微粉シリカの特性とその機能を紹介したが，この微粉シリカの果たす役割は重要であり，更に新たな視点からの機能性付与も求められている。

今後，感熱記録紙の分野で微粉シリカを中心とした素材が更に貢献できることに期待するものである。

参考文献

- 1) ペーパーセールスエンジニアリング・シリーズ 4；新・情報産業用紙，紙業タイムス社，218(1984)
- 2) 志賀 喬；紙パルプ技術タイムス，27(8)，34 (1984)
- 3) 特開昭 59-22794（水澤化学）
- 4) 特開昭 59-26292（三菱製紙）
- 5) 特開昭 59-133093（水澤化学）
- 6) 特公昭 61-56118（神崎製紙）
- 7) 特開昭 63-21180（リコー）
- 8) 通商産業省化学工業局プロセスフロシート研究会編；製造工程図全集第1巻，化学工業社，352 (1968)
- 9) R. K. ILLER；THE CHEMISTRY OF SILICA, A Wiley-Interscience Publication JOHN WILEY & SONS (1979)
- 10) 兵頭建二；紙パルプ技術タイムス，32(5)，32 (1989)
- 11) 特開昭 60-58890（水澤化学）
- 12) 特開昭 61-86284（水澤化学）
- 13) 特開昭 64-90787（水澤化学）