記録材料におけるマイクロカプセル

松川 寛治

Hiroharu Matsukawa, 富士写真フイルム (株) 富士宮研究所

1. はじめに

マイクロカプセルの技術が生まれてからおおよそ30年、包み込まれる芯となる物質もいろいろな材料がとり上げられ、また被覆するマイクロカプセル壁も各種の材料が用いられ、その性質も詳しく調べられている。一般に高分子のマイクロカプセルとは、直径数 μm (10^{-4}cm) から数百 μm (数分の1mm) までの大きさの物質粒子 (固体でも液体でもよい) の表面を、高分子物質で覆った被膜微小粒子のことである。

これらのマイクロカプセルは、包み込まれた芯物質の保護、隔離、液体の粉体化・表面の性質の改変などの今までにない新しい機能をもっている。また必要なときに、マイクロカプセルを圧や熱で破壊し、一度に全量を取り出したり、壁膜を通して芯物質を徐々に放出したりする非常に興味ある性質をもっている。

マイクロカプセル化技術の進歩とともに、これらの新しい今までにない機能、性質が着目され、種々な分野、全く思いもかけないところに、このマイクロカプセルを利用し、また応用しようとする試みが数多くなされている。

2. ノーカーボン紙

マイクロカプセルを応用した工業製品の代表例である。むしろ逆にノーカーボン紙を商品化するために生まれた技術がこのマイクロカプセルなのである。

図1にノーカーボン紙の構成を示す。マイクロカプセルは、上用紙、中用紙の裏面に均一に塗布されており、このマイクロカプセルは、平均5~10 μm のサイズを有している。内部に包み込まれている芯物質はロイコ染料を溶解した合成オイルの溶液である。ボールペン、ドットプリンターの圧力が加えられると、マイクロカプセルは破れ、ロイコ染料溶液が中用紙、下用

紙表面の顔色剤層に転写され、発色してコピーが得られる。

ノーカーボン紙のマイクロカプセルは

- 1) ロイコ染料溶液を見掛け上粉体化する。
- 2) 長期間ロイコ材料を安定に保護し変質を防止する。
- 3) ロイコ染料と顔色剤を隔離し、圧力を加えられたときはじめて発色反応を起こさせる。

などの役割を果たしている。経時によって複写能力を失ったり、自然にノーカーボン紙全体が発色してしまうことを防止しているわけである。

ノーカーボン紙には、米国 N.C.R. 社によって開発されたゼラチンとアラビアゴムによるコンプレックスコアセルベーション法のマイクロカプセルが主に採用されていたが、水分や高温多湿のふん囲気中では芯物質の保護、隔離にやや欠ける点があること、工業的に高濃度のスラリー液が得にくいことなどの理由で、最近では In-Situ 法ポリウレタンカプセル、界面重縮合によるポリウレタ、ポリウレタンカプセル、熱硬化性樹脂の水溶性初期縮合物を用い、これを硬化させてつくるメラミン-ホルマリン、尿素-ホルマリン樹脂マイクロカプセルが採用されている。これら合成の高分子壁を有するマイクロカプセルは、芯物質の透過性が少ないばかりでなく、50% もの高濃度のマイクロカプセルスラリー液を得ることができ、さらに容易にカプ

松川寛治 富士写真フイルム (株) 富士宮研究所 (418 富士宮市大中里200) 研究部長代理

昭和38年金沢大理学部化学科卒。38年富士写真フイルム入社、現在に至る。各種マイクロカプセル化法、感圧紙、感熱紙の研究に従事。

<趣味> サツキ盆栽、クラシック音楽鑑賞

図1 感圧複写紙の構成

セル壁の厚さを変えることができる利点をもっている。

ノーカーボン紙に使われているマイクロカプセルの強度は一般にコピーの際の圧力である $300 \sim 500 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ で破壊するよう設計されている。コピーをとるとき以外の裁断、印刷、輸送時の弱い圧力では破壊せず、ボールペン、ドットプリンターの圧力で効率よくカプセルが破壊し最大のコピーが得られるようカプセル径、壁厚がコントロールされている。ノーカーボン紙の原材料、カプセル化法、製造法についてはすでに多くの文献によって紹介されているので、ここでは省略する^{1)~3)}。

3. 圧力判別シート

マイクロカプセルを応用した記録表示材料の一つに圧力によるマイクロカプセルの破壊特性を利用した圧力判別シート（プレスケール）がある。カプセルの強度は壁材の種類、直径およびその壁厚によって決まる。

ノーカーボン紙に用いられているロイコ染料を含む径、壁厚を精密にコントロールしたマイクロカプセルを均一な厚さのポリエステルベース上に塗布し、これと対向する面に顕色剤を塗布したポリエステルシートに組み合わせる。加えられた圧力によって一定量のマイクロカプセルが破壊する。同時にカプセル内のロイコ染料溶液が、破壊したマイクロカプセル量に応じて顕色剤シート上に転写する。発色する濃度は転写したロイコ染料溶液の量に比例して変化するので、あらか

じめ加えられた圧力と発色濃度との関係を求めておけば発色濃度を測定することによって加えられた圧力を求めたり、圧力分布を目で識別することができる。

このプレスケールは、低圧用 ($10 \sim 100 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、中圧用 ($70 \sim 250 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、高圧用 ($200 \sim 700 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$) などがあり、圧力の測定範囲によって使い分けられている。

主な用途として、エンジン、ギアボックス、バルブなどの締結部の締め圧、機械、タンクなどの設置圧、抄紙機、塗工機などのニップロール、カレンダーロールの圧力値、包装材料の落下衝撃圧、研究、設計、工程管理検査の分野に多くの用途がある。

4. 感熱記録紙

感熱記録は、装置が簡単でメンテナンスフリーであるところから、ファクシミリや各種プリンターに用いられている。現在用いられている感熱紙の大部分はノーカーボン紙に用いられている素材と同様のロイコ染料と顕色剤（フェノール化合物）が微粒子状に分散、混合された形で紙に塗布されており、加熱により溶融して、その部分が発色する仕組みになっている。このために、製造時に、あるいは長期にわたり高温高湿条件に置くと、しだいに白地部の濃度が上がって全体が発色してしまう場合がある。また日常広く用いられている化学物質によって記録が消えたり、白地部が発色する。例えば食品などを包むポリマーラップと接触すると記録が消えたり、生乾きのジアゾ複写紙を接すると白地が発色して読めなくなる。

この現象を防止するために、ロイコ染料、顕色剤のいずれか一方をマイクロカプセル化する。マイクロカプセル壁により隔離して外的影響を防止しようとするものである。

この考えを発展させ、単に保存時のみでなく、加熱印字後定着せしめ、熱、溶剤、化学薬品などによっても全く再発色しない感熱紙を開発しようとする試みがなされ1986年商品化された。高い熱感度と良好なシェルフライフの両方を満足させるため、マイクロカプセルを使用している。図2は本記録紙の構造を示す。発色剤としての油溶性ジアゾニウム塩を熱応答性の直

図2 定着型感熱記録材料の構造

径0.1～数 μm のポリウレタンマイクロカプセル中に包み込み、かつカプラー、有機塩基、増感剤を固体分散する。これらはバインダー、他の添加剤とともに混合され、支持体である紙に均一に塗布される。

油性ジアゾニウム塩は熱印字後照射してジアゾを分解せしめ失活させる⁴⁾。

熱をかけられたカプセルは、ほぼ元の球形を保っていて、破壊したり溶融したりしてはいない。主にカプセル内部で発色しており、加熱によりカプセル外部のカプラー、有機塩基が溶融してカプセル壁を通して内部に移動し発色反応を引き起こしている。従来のカプセルを破壊して芯物質を取り出すとは異なり、カプセル壁の熱による透過性の差を利用した新しいしかけである。高分子量ポリウレタン壁の熱時の大きな物質透過性は、フェノール化合物、スルホンアミド化合物などにより増感される。この増感剤の作用は、カプセル外の溶融した増感剤が、カプセル壁と親和性を持ち、ガラス転移点を下げることに基づくことが見いだされている。

感熱記録の適用領域を従来のファクシミリ用のみならず、ラベル、公文書、証券など広げられるだろう。さらに支持体にPETベース、合成紙を用いることにより感度、画質を一段と向上させることができ、医療画像、CRTの画像記録用などの新しい記録材料としての展開が期待される。

このメカニズムを利用することにより、二色発色型の感熱紙を得ることができる。緑と赤のジアゾニウム2種を用いる。それぞれの光分解の波長が異にしていることを利用する⁵⁾。

すなわち、未処理の記録紙を熱印字すると、両方の発色成分が発色し、見かけ上黒(緑+赤)になる。次に、光を照射して緑発色用のジアゾニウム塩を選択的

図3 フォトカプセルによる像形成プロセス

に光分解する。この記録紙に再度熱印字すると、赤のみが発色する。本方式によれば、印字温度の高低を利用せず、定温印字のみで黒赤二色の画像を作成でき、鮮明で安定な印字像を得ることができる。

5. 感光記録材料

ハードコピーを得るため、フォトマイクロカプセルを使用することが試みられている。マイクロカプセル化されたフォトポリマーを使用するもので、非銀ドライシステムである^{6),7)}。マイクロカプセルの中には、モノマー、光重合開始剤およびノーカーボン紙に用いられているロイコ染料が含まれている。このマイクロカプセルを、ノーカーボン紙に使われている素材と同じ顕色剤を塗布した支持体上に塗布する。カプセルの直径は5～10 μm で芯は液状である。像形成プロセスを図3に示す。露光、加圧の2工程からなる。光照射すると芯物質は重合を起こし、固体化、圧力によって破壊しなくなる。次いで加圧ロール間を通して加圧すると、末露光部のカプセルのみ破壊し、液状の芯物質がカプセル外に放出され、芯物質中のロイコ染料が顕色剤と反応し、発色画像を形成する。光の照射程度により芯物質の固化の状態が異なり、連続階調も得ることができる。フォトカプセルと顕色剤層を別々の支持

図4 マイクロカプセルトナー

体に塗布し対向させ転写することも可能である。また、シアン、マゼンタ、イエローに発色するロイコ染料をあらかじめ別々にマイクロカプセル内に内包せしめて、このプロセスを3回繰り返すことによりカラーコピーを得ることもできる。

6. マイクロカプセルトナー

これまでの静電写真方式の複写機は、用紙上に転写したトナーを熱溶融して画像を定着させている。マイクロカプセルトナーは圧力を加えるだけで定着しようとするもので、その特性をうまく利用している^{8),9)}。電源ONで即コピーがとれる待ち時間の解消と、低消費電力性、小型化を可能にする。図4はその構造を示す。磁性粉体、オイル、バインダーなどを内包し、 $150 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度の低い圧力で壁を破壊するのみで液状のトナー成分が放出され、熱定着と同等の定着を得る。マイクロカプセルトナーは壁厚、粒径、芯材など

による強度特性のみでなく、粉体としての流動特性、帯電分布、帯電量による静電気画像形成特性、複写機内での搬送ランニングに耐える特性と要求される条件が多く、カプセル化技術のほかにカプセル表面の処理技術も必要とされる。

7. 表示、ディスプレイ材料

ネマチック液晶をポリマーマトリックスでマイクロカプセル化し透明電極を有するPET支持体上に塗布してディスプレイ材料にする例がある¹⁰⁾。フレキシブルな大型のディスプレイをつくることができる。ポリマーと液晶の界面が平行でなく曲線になっているため平行配向せず、光散乱し不透明である。これに電場を印加すると液晶は平行配列し透明になる。液晶としては、正の誘電異方性をもち適当な複屈折率を有すること、さらに液晶の屈折率がポリマーのそれに近いものが望ましい。他の液晶ディスプレイと比べガラスペーサー、偏光膜不要の利点を有する。

8. おわりに

情報記録材料におけるマイクロカプセルの利用例について解説的に述べたが内容が漠然としたものとなりおわびする。従来内容物の保護とその破壊による放出機能を用いる形で工業的に応用されてきたが、今後、壁膜自身の透過機能や壁膜表面の高機能化による新しい展開、応用が期待されよう。

文 献

- 1) 近藤朝士：マイクロカプセル 日刊工業新聞社
- 2) 近藤 保, 小石真純：マイクロカプセル, 製法, 性質および応用 三共出版 (1977)
- 3) 渡辺昭男：化学, **34**, 541 (1979)
- 4) 宇佐美智正：紙と周辺技術, **1**, 22 (1986)
- 5) 山口 潤：電子写真学会誌, **26**, 26 (1987)
- 6) A.S. Diamond: *Electronic Imaging*, Oct. 35 (1984)
- 7) Chemical Week: Feb. 6 (1985)
- 8) 特公昭 54-8104 ゼロックス
- 9) 特開昭 57-179860 富士フイルム
- 10) J.L. Fergason: SID 85 Digest 68 (1985)