ロイコ染料の可逆発色を利用した リライタブル記録材料の開発

筒井 恭治*

1. はじめに

かつては情報のデジタル化によってオフィスのペーパーレス化が進むといわれてきたが、実際にはオフィスの紙の使用量がコンピュータの普及とともにいじりくく増加している。この事実はデジタル化された情報環境の中でも紙にプリントされたハードコピーの価値は依然として高いことを示している。一方、紙の大量消費による環境への負荷は無視できない状況にきている。

従来のハードコピーは情報の記録保存や伝達の目的に使われるものが多かったが、今は情報を一時的に表示するためにプリントされるものが大部分になっている。たとえば、さまざまなデータベースにある情報を閲覧するとき、作成した文書をチェックするとき、長い電子メールを読むときなど、紙にプリントすることによって読みやすく、理解しやすくしている。しかし、情報そのものを紙で保管する必要がないため、使用後はすぐに廃棄されることになる。つまり、われわれはデジタル情報を一時的に表示させるためだけに大量の紙を消費している。

紙にプリントされたハードコピーには、現状のディスプレイにはない見やすさ、扱いやすさがある。その上、多くの情報を並べて見られる一覧性や加筆性をもち、人の思考活動の中で重要な役割をはたしている。このようにすぐに不要になる情報であっても、ディスプレイではなく紙のハードコピーで見たいという要求があることは、ディスプレイとハードコピーの中間的な機能をもつ情報表示媒体が必要であることを示している。必要なときにプリントし、不要になったら簡単に書き換えられる紙のような情報表示媒体を実現するためにリライタブル記録材料の研究開発が進められてきた。

リライタブル記録材料の技術は、すでに磁気カードやICカードの情報表示媒体として一般に広く用いられるようになっていく。今後、画像品質や書き換え速度などが向上すれば、大面積の文書用としても利用できる見通しがある。そうすれば、ハードコピーと同様に扱えて書き換えが可能な新たな情報表示媒体が実現でき、仕事の効率を落とさずに紙の大量消費を押さえることも可能になる。ここでは、上記のような可能性をもつロイコ染料の可逆発色を利用したリライタブル記録材料について材料設計の考え

方と記録媒体特性について解説する。

2. リライタブル記録媒体とは

リライタブル記録材料は、選択的にエネルギーが加えられることによって可視画像を形成し、その画像をエネルギーなしに保持し、別の条件で再びエネルギーが加えられることによって画像が消去でき、何度も書き換え可能な記録媒体である。ディスプレイとの大きな違いはエネルギーなしに画像を保持する点であり、この特徴からハードコピーとして利用できるものとなる。記録媒体として求められる一般的な特性はリライタブル記録媒体にも求められる。たとえば、高コントラスト、画像の安定性、記録および消去の感度、高解像度などである。さらに、書き換えに対する耐久性はリライタブル記録媒体として重要な特性である。

リライタブル記録媒体の開発に対し、熱や磁気を使う方式がこれまで盛んに検討されてきた。とくに熱によって可逆的に二つの状態をとる感熱リライタブル材料はもっとも開発が早く進んだ。感熱方式の利点は、これまで感熱記録に使用されてきたハードの技術がそのまま利用でき、小型でメンテナンスフリーのプリンタが作りやすいことである。材料的に見ても熱によって可逆的に二つの状態をとる系は比較的多い。主な感熱リライタブル材料の例を表-1に示す。大きく分けて物理的な光散乱性の可逆変化を利用する透明・白濁型と、ロイコ染料を使用し可逆的な化学反応を利用する発色・消色型の二つに分かれる。

感熱リライタブル方式では熱を加える条件として温度と冷却速度が主なパラメーターとなるが、これらが現実的な範囲にあるかどうかで材料の実用的な価値が決まる。リライタブル記録媒体として最初に実用化されたものは、表-1の中の(1)長鎖脂肪酸／高分子複合膜である¹⁾。これは、加熱温度の違いによる脂肪酸微粒子の結晶化温度の変化と、それを取り囲むマトリックス高分子の軟化温度の関係から、両者の界面に可逆的に空隙が形成されることによって光散乱性が変化し画像形成と消去が行われる。サーマルヘッドによる印字部が光散乱状態となり白濁して文字が記録される。ネガ型の画像形成であるため、通常のハードコピーと同様

平成 15.2.6 受理

Development of Rewritable Recording Materials Using Thermochromic Properties of Lueco Dyes

Kyoji TSUTSUI

*株式会社リコー研究開発本部中央研究所
静岡県沼津市本田町 16-1 (〒410-8505)

〔氏名〕 つつい きょうじ

〔現職〕 ㈱リコー研究開発本部中央研究所
部長研究員

〔趣味〕 マラソン、版画

〔経歴〕 1975 年千葉大学工学部写真工学科
卒、同年㈱リコー入社、主に可逆性
記録材料の研究開発に従事、現在に
至る。学術博士。

表-1 リライタブル感熱記録材料の方式と特徴

記録方式		主要材料	特 徴
物理変化	内部空隙形成	(1)長鎖低分子／高分子複合膜 ¹⁾	加熱温度に依存して光散乱性変化
	マイクロ相分離	(2)液晶化合物／高分子複合膜 ²⁾	冷却速度に依存して光散乱性変化
		(3)ポリマーブレンド ³⁾	冷却速度に依存して光散乱性変化
	結晶性変化	(4)高分子液晶 ⁴⁾	冷却速度に依存して光散乱性変化
		(5)結晶性高分子 ⁵⁾	冷却速度に依存して光散乱性変化
化学変化	ロイコ染料 可逆発色	(6)ロイコ染料／顔色剤／有極性有機化合物 ⁶⁾	高温発色／低温消色，過冷却によるヒステリシスで記録保持
		(7)ロイコ染料／顔色剤／可逆剤 ⁷⁾	加熱温度，冷却速度に依存して可逆発色
		(8)ロイコ染料／両性顔減色剤 ⁸⁾	加熱時間に依存して可逆発色
		(9)ロイコ染料／長鎖型顔色剤 ⁹⁾	加熱温度，冷却速度に依存して可逆発色

図-1 代表的なフルオラン系ロイコ染料

図-2 ロイコ染料の可逆発色反応

の画像にはならず，磁気カードやICカードの表示部など限られた用途に使用されている。ハードコピー用のリライタブル記録媒体では，少なくとも白い地肌に黒のコントラストの高い画像が形成できる必要があり，そのためには印字部が可逆的に発色する材料の開発が必要になる。

3. 発色型リライタブル感熱記録材料の開発

ハードコピーとして有効なリライタブル記録材料を狙って研究されたのが，感熱紙に用いられているロイコ染料の可逆発色性を利用した記録材料である。図-1に代表的なフルオラン系ロイコ染料の分子構造を示す。これらの無色のロイコ染料は酸性物質である顔色剤と反応すると黒に発色し，この反応には可逆性がある(図-2)。ロイコ染料の発色の可逆性は古くから示温材料として利用されてきている。この系は，ロイコ染料とフェノール化合物などの顔色剤からなる発色組成物に，さらに顔色剤と親和性の高い長鎖アルコールなどが加えられている。長鎖アルコールの融点以

下ではロイコ染料とフェノール化合物が反応し発色するが，それ以上では融解した長鎖アルコール分子が顔色剤をロイコ染料から引き離して消色させ，この発色消色現象によって温度を表示できる。しかし，記録材料の場合には可逆性だけではなく発色状態と消色状態が室温で固定されなければならないため，このままでは利用できない。

発色型のリライタブル感熱記録材料には表-1に示すように4つのタイプがある。まず，(6)は示温材料からの展開である。ロイコ染料と顔色剤の系に過冷却状態をとり得る有極性化合物を加えた系は，室温で発色と消色の二状態をとらせることができ記録を形成することが可能になる⁶⁾。しかし，室温から冷却で発色，加熱で消色となりプロセスの制御が複雑であること，記録を保持できる範囲も狭いことから実用化はむずかしい。(7)は(6)と同様の系であるが，有極性化合物にステロイド化合物(可逆剤と呼ぶ)を用いており，溶融状態からの急冷でステロイド化合物が顔色剤を取りこんだガラス状態を形成して消色状態となり，除冷ではステロイドが結晶化して顔色剤と分離し，ロイコ染料と顔色剤が結合した発色状態をとらせることが可能になる⁷⁾。しかし，サーマルヘッドによる加熱急冷で消色した文字が印字されるネガ型であるため実用化されていない。また(8)では，ロイコ染料を発色させる酸性化合物と消色させる長鎖アミンなど塩基性化合物からなる塩(両性顔減色剤とよぶ)をロイコ染料と組み合わせた記録材料である。短時間の加熱では酸の作用が優先して発色し，長時間では塩基の作用が優先して消色する⁸⁾。サーマルヘッドで印字できヒータで消去できるが，消色の速さと発色の保存性の両立に課題があり実用化されていない。

もうひとつは，(9)のロイコ染料と長鎖型顔色剤を組み合わせた系である^{9,10)}。この系は基本的にロイコ染料と顔色剤の二成分で可逆性が達成できる。普通の感熱紙に使われているような顔色剤では必要ときに意図的に両者を引き離し消色させるのは困難だが，この系では顔色剤の分子構造を工夫し，ある条件に再加熱したとき顔色剤が単独で結晶化する力を利用して分離させ消色を可能にした。現在，この長鎖型顔色剤を用いる系がロイコ染料を用いた可逆発色型でもっとも実用的な特性を実現しているのので，以下にこの系について詳述する。

図-7 リライタブル記録材料 L1/P22 の消色過程の X 線回折変化

図-8 ロイコ染料／長鎖型顔色剤系の発色・消色メカニズム

から徐冷すると顔色剤が分離して消色するが、急冷すると顔色剤がロイコ染料との結合を維持したまま規則性をもって凝集し、発色状態が保持される (C)。この状態から温度を上げていくと、ある温度でこの発色状態の凝集構造が崩れ始める (D)。この温度で顔色剤は結晶状態で存在でき、それがもっとも安定な状態であるので顔色剤は単独で結晶をつくりロイコ染料をはじき出して消色する (E)。

このように、ロイコ染料と顔色剤が反応した発色状態から再加熱によって顔色剤が結晶化し、分離することが消色現象であることが確認された。この系では発色状態が準安定な状態として固定できることが重要であると考えられる。顔色剤を結晶化させる力は分子間の凝集力であるが、この力は発色状態の分子集合状態を常温で固定するためにも有効に作用している¹³⁾。たとえば、図-3 の P22 のような長鎖アルキルホスホン酸ではアルキル鎖の炭素数を 14 から 22 まで増やしていくと発色状態から昇温したときの

図-9 改良された長鎖型顔色剤の構造例と、その消色温度特性

消色開始温度が 47°C から 73°C まで高温へシフトした。これはアルキル鎖が長くなり分子間の凝集力が高まることによって発色状態の安定性が高まったことを示している。発色状態の安定性が高まると、消色させようとしたとき消色しにくくなることが予想されるが、実際は逆にアルキル鎖長が長いほど短時間の加熱で完全に消えるようになる。これは消色温度における顔色剤の結晶化も凝集力が高くなると速く進むことを示している。

4.2 実用的な特性のための材料設計

図-3 の代表的な長鎖型顔色剤は初期に可逆性が見いだされた材料であるが、発色画像の十分な保存性を得るための発色状態の安定性と、実用的な速さで画像を書きかえるために必要な消色速度が両立できていなかった。たとえば、顔色剤 P22 の発色画像は 50°C の耐熱性をもつが消色に時間がかかり、一方 PU18 は高速な消去が可能だが画像は 30°C を越えると薄くなってしまふ。

したがって、材料設計上の課題は発色状態の安定性を高めると同時に、加熱されたときには顔色剤の結晶化が一気に進み高速に消色するようにすることである。この特性を実現させるキー材料は長鎖型顔色剤である。前節で述べたようにロイコ染料／長鎖型顔色剤系の発色と消色は、いずれも長鎖型顔色剤の分子間凝集力が駆動力となって起こるものである。したがって、発色安定性と高速消去性を両立させるため長鎖型顔色剤の分子間凝集力をさらに高める工夫が行われた。

たとえば、フェノール顔色剤の長鎖部分に水素結合性の会合基を複数個導入する方法が試みられた¹⁴⁾。図-9 にこのような顔色剤の具体例と、これらの顔色剤を用いた記録媒体の消色温度特性を示す。長鎖部の会合基 (尿素基) が一つしかない顔色剤 PU18 にくらべ、尿素基とアミド基の二つの会合基を適度な長さのポリメチレン基でつないだ PAU0-5-18、さらに PAU2-5-18 は、消色開始温度が高温側にシフトし発色の安定性が高まることがわかる。これらの顔色剤を用いた記録媒体は 50°C の環境下でも濃度低下が小さく、また高速消去性も保持しており、0.1 秒以下の短時間で消去可能である。このような材料系は実用的なリライタブル記録媒体として必要な基本特性が実現できている¹⁴⁾。

図-10 リライタブル記録媒体 L4/PAU 0-5-18 への第三成分 U6-18 添加による消色温度特性の変化

図-11 リライタブル記録媒体の構成例 (a) と書き換え機構の例 (b)

発色状態における顔色剤とロイコ染料のつくる分子集合構造の安定性が、発色画像の保存性にとって重要である。この集合構造はロイコ染料と顔色剤以外の第三成分によっても変化するので、これによって発色／消色特性を改良することもできる¹⁵⁾。たとえば、ロイコ染料と顔色剤 PAU 0-5-18 の組み合わせにジアルキル尿素を添加すると消色の温度特性は図-10 に示すように変化する。温度に対する消色の開始は添加しないものより高温へシフトし、これによって画像の耐熱保存性は高まる。この特性はジアルキル尿素のアルキル鎖長に強く依存し、片側を炭素数 18 とすると、もう一方が炭素数 4 から 6 のときいちじるしい効果をもつ。これは尿素基を挟むアルキル鎖長によって集合構造にうまくはまって構造を補強し安定化する場合があることを示している。また、ジアルキル尿素の添加は消色する温度領域を低温側に広げる効果も同時にもっている。これは実用的にも重要であり消去の余裕度を広げプリンタ設計を容易にする。

4.3 リライタブル感熱記録媒体の設計

以上のように設計された可逆発色材料を用いたリライタブル感熱記録媒体の構造の具体例を図-11(a) に示す。支持体には白色 PET フィルムや紙を用いることができる。ハードコピーとして用いるとき扱いやすさはもっとも重要であり、これは支持体によ

図-12 リライタブル記録媒体の書き換え耐久性 (印字部、消去部の温度変化)

ってきまる。紙は軽さと腰の強さの点で優れており、A4 サイズの大きさにしたときも扱いやすさを実現できる。一方、白色 PET フィルムは白色度や平滑性に優れているため、画像品質という点では紙を支持体にするより有利である。たとえば、PET フィルムならば写真画像のプリントも可能である。

記録層は、ロイコ染料、顔色剤を基本とする発色成分と樹脂から形成される層である。発色／消色特性はロイコ染料、顔色剤でほぼ決まってくるが、印字／消去の繰返し耐久性は記録層の樹脂成分と保護層によって変化する。サーマルヘッドによって熱と圧力を繰返し受けることになるので、いずれも耐熱強度を高めるために硬化性の樹脂が用いられる。

一方、保護層の重要な機能として紫外線の遮断がある。ロイコ染料は一般的に紫外光に対して弱いので保護層には紫外線吸収剤が使用される。紫外線吸収機能を記録層と保護層の間に設けた中間層にもたせ、保護層にはサーマルヘッドに対する耐熱強度を主とし機能分離して設計をする場合もある。

このような材料設計により、白色の地肌にコントラストの高い黒発色文字が何度も書き換えられ、さまざまな用途に使用できるリライタブル感熱記録媒体が実現された。この記録媒体は、図-11(b) に示すような書き換えプリンタによって数 100 回以上繰返し使用できる。図-12 は書き換えの繰返しによる濃度変化の例を示している。書き換え 300 回でも濃度変化は少なく、良好な印字品質が保たれている。また、印字された画像は十分な保存性をもち、50°C 程度の温度では濃度が低下しない。また、黒発色でハーフトーンの階調性にも優れているため、文字だけでなく写真画像の表示も可能である。

4. 今後の展開

以上のようにして開発されたリライタブル記録媒体は、画像品質が一般の文書として十分利用できるレベルにあるため、何度も書き換えて使用できる「リライタブルペーパー」として期待されている。

現在のオフィスは情報のデジタル化が浸透し、それとともにデジタル情報のプリント出力が急増して紙の大量消費に結びついている。リライタブルペーパーは、この問題の一つの解決手段として検討する価値のあるものである。紙を再生して社会の中で大きなリサイクルを回すことも重要だが、それだけではなく一時使用であることがはっきりしている文書には「リライタブルペーパー

図-13 試作されたリライタブルペーパー・プリントシステム

ー”を使い、個人の机の上で小さなリサイクルを回すシステムを考えるべきであろう¹⁶⁾。

図-13は試作されたリライタブルペーパー・プリントシステムである。これをPCの横に置いて使うと、たとえば前のページを見ながら文書作成ができ、プリントしたリライタブルペーパーを机の上に並べて文書全体を見たり、PCから離れたところで文書を見直すことができる。文書の作成過程のプリントはすぐに不要になるが、リライタブルペーパーならカセットにもどすだけで何度でも再使用できる。これによって躊躇なくプリントすることがで

き仕事の生産性が高められると同時に、紙を無駄に消費しないオフィス環境が実現できる。

文 献

- 1) 筒井恭治：工業材料，**46** (8)，75 (1998)。
- 2) Y. Takahashi, N. Tamaoki, Y. Komiya, Y. Hieda, K. Koseki, T. Yamaoka : *J. Appl. Phys.*, **74**, 4158 (1993)。
- 3) 前田一彦，川田彰 (セントラル硝子)：特開昭61-2588653。
- 4) R. Akashi, A. Inoue : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **250**, 269 (1994)。
- 5) 製鉄化学：日経産業新聞，1967.6.8。
- 6) 鬼頭勤，中筋憲一，片岡隆，稲垣浩司，柴橋裕 (パイロットインキ)：特開昭60-264285。
- 7) 内藤勝之，佐々木隆，高山暁：Japan Hardcopy '97, 201。
- 8) 日野好弘，渡辺二郎：Japan Hardcopy '90, 147。
- 9) K. Tsutsui, T. Yamaguchi, K. Sato : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (10), 5925 (1995)。
- 10) 筒井恭治，山口岳人，佐藤清隆：日本化学会誌，**1995** (1)，68。
- 11) 筒井恭治，佐藤清隆：日本結晶成長学会誌，**23** (2)，63 (1996)。
- 12) 筒井恭治：月刊ディスプレイ，**8** (5)，12 (2002)。
- 13) 筒井恭治，鳥居昌史，松井宏明，島田勝：Japan Hardcopy '97, 197。
- 14) 鳥居昌史，古屋浩美，立脇忠文，筒井恭治：Japan Hardcopy '99, 213。
- 15) 松井宏明，鳥居昌史，古屋浩美，筒井恭治：Japan Hardcopy '00, 69。
- 16) 筒井恭治 他：「夢—化学21 紙とインキとリサイクル」，p. 67，丸善 (2000)。