感 圧 複 写 紙 に つ い て

吉 田 善 一*・森 賀 弘 之*

Pressure Sensitive Recording Paper

Zen-ichi YOSHIDA* and Hiroyuki MORIGA*

I. ま え が き

複写により記録を得る方法として最も古くから知られているものは、圧力のみを複写源として、有色顔料の転移を主体とした従来のカーボン紙である。しかし科学技術の進歩とともに事務技術の合理化も強く押しすすめられ、現在ではすでに新しい複写方式や複写紙が実用化されている。たとえばカーボン紙の分野にしても従来の挿入方式からワнтаム方式、さらには本稿で述べる感圧紙へとその進歩は著しい。この種の感圧紙は一見普通の紙のように紙の両面とも真白であるが、加工された紙を数枚重ねてタイプするとか、筆記することにより青色の複写記録が自由に得られるものであって、従来のような着色物質の転移ではなく、転移と共に無色の物質が青色に変わるといった化学変化をとまなうものである。筆者も感圧色素の検討に始まる色素ならびに感圧複写紙の研究に従事し、工業化に至る辛苦をなめたことがあるが、わが国で国産技術により感圧紙がはじめて開発され、その製品が市場に流れてからもう3年になる。ただここでおこわりたいことは従来のカーボン紙も圧力によって複写を得るという意味では感圧紙の部類に属するが、本稿では白い紙から青色の複写が自由に得られるもの、すなわち、ノンカーボン紙に限定して筆を進めて行きたい。

感圧色素および感圧紙の詳細については3年前に紹介したことがある^{1,2,9~12)}ので、ここでは最近の問題点を含めた簡単な紹介程度にしておこう。

感圧複写紙の製造における問題は非常に広範囲の内容を包含するが、大別すると次のようになる。

(1) 感圧色素の構造と色、およびその工業的合成

* 京都大学工学部合成化学科(京都市左京区吉田本町)

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

法。

(2) 呈色反応物質の選択。

(3) 感圧色素が圧力によって転移する機構、感圧色素を紙面上に安定するコロイド化学的な問題ならびに皮膜形成剤の物性。

(4) 製造時におけるいろいろな問題点。

II. 感圧色素の構造と色の問題¹⁾

1. 感圧紙用色素の構造と色 感圧紙において最も重要な位置を占める感圧色素類は複写によって記録をとり、これを保存しなければならないことから黒色あるいは青紫色であることが望ましい。しかし無色から黒色への瞬間的な変化を期待することは染色において黒色に染色する手段が少ないように困難である。この問題は後述するとして、感圧紙に使用され得る色素類の必要な条件を整理してみると次のようになる。

(1) 無色ないし淡色の結晶で空気中では安定であり着色したり、変化することがない。

(2) 空気中では安定であるが、適当な物質の表面で瞬間的に濃色に呈色する。

(3) 色素自体の昇華性は全くなく、ある種の溶媒によく溶解する。

(4) 色は青色、赤色、黄色の3原色が得られ、かつ望ましくは黒色も得られること。

(5) 呈色したものの堅牢度が高く永久に消失しない。

(6) 工業的に安価に合成し得る。

これらの6つの条件を少なくとも満足するものでなければならない。もしこの条件の1項目でも欠けているならば感圧紙用の記録材料としては全く不適當である。これらの6つの条件を満足する色素類は現在知られている有機化合物を整理してみてもそう多くない。さらに発色を紙面上で安定に行なわなければならないことを考え合

すと複雑な化学反応を用いるより、できるだけ単純化された形で考えていくのが望ましい。また複写に用いるということから、われわれが酸、アルカリ滴定に用いる指示薬程度の変色の早さが要求されること、紙への加工性、保存性、安定性、記録材料として適当な色相、色の濃さ、取扱い易さ、面圧に対する安定性、作業性などの製造上の問題と共に経済性などを加味して考え方を整理し、考察を進めてゆくと、現在工業化されている感圧複写紙に到達する。その発色の原理自体は古くから知られていて決して新しいものではないが、始めてこの種の複写紙を開発したアメリカ N.C.R. 社の研究の成果を忘れてはならないだろう。

ある種の粘土鉱物や固体酸触媒などが指示薬などを容易に呈色させること²⁾、あるいは粘土鉱物の中でもモンモリロナイト属に属するベントナイト、酸性白土などが容易に芳香族アミン類を強く吸着、呈色せしめること³⁾、さらには Malachite Green lactone 類が活性シリカや活性アルミナ表面に吸着され直ちに呈色するという報告などから⁴⁾、これらの呈色反応が紙面上に適用できそうであるという考えがうかぶわけである。事実、アメリカ N.C.R. 社より報告されている色素群¹⁾あるいは Allide Chemical 社から報告されている色素群¹⁾、筆者等が行なった色素群もこの種の考え方に基づくものである。いま親電子性固体指示薬として酸性白土やベントナイトのような粘土鉱物を例にとってみよう。これらの粘土鉱物はその呈色の速さに差こそあれ、芳香族アミンや塩基性色素のロイコ塩などを強く呈色せしめることがすでに古くから知られているが、呈色の速さ、あるいは色相、そして濃さの問題はこれらの粘土鉱物の酸としての強さと芳香族アミン類や塩基性染料などの構造との相互に密接な関係がある。たとえばトリフェニルメタン系の染料を例にとってみると Malachite Green あるいは Crystal Violet などの染料がある。これらの染料のロイコ体は一般に無色であり、酸性白土に吸着されることによって容易に呈色することが知られているのでこの化学変化を紙面上で行なわしめることが考えられるが、残念なことにこれらのロイコ体は空気中でも容易に酸化されてしまうので感圧紙として用いることは困難である。しかし、Crystal Violet の色(深さと強さ)は記録用としてかなり満足できそうであることから、化学的な変性による安定化が考えられている。幸い分子内に1個のラクトン環を含むトリフェニルメタン系の化合物はラクトン環のために非常に安定にしかも無色の状態で得ることができる⁵⁾。しかも相当するトリフェニルメタン染料の分子内に1個のラクトン環を有するのみであるから、呈色させ

た場合もトリフェニルメタン染料とほとんど同一であると考えられる。ここまできると青紫色の複写を得るため、定性的には Crystal Violet lactone が最もすぐれたものであることになる。さらに別の角度すなわち1個のラクトン環を含むトリフェニルメタン系の化合物における置換基の種類、位置、共役系の長さ、分子の対称性、平面性、末端窒素の塩基性の大小から、どのような構造のフタリド化合物が適当であるかを推定することも可能である。たとえば定性的には $-N(CH_3)_2$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-CH_3$ 、すなわち電子供与性基の存在により芳香環の電子密度は高くなり発色は強くなるだろうし、一方 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-COCH_3$ 、といった電子吸引性基の存在は核内の電子密度を小さくし、呈色能力は従って小さくなるだろう。このように核内の電子密度の大小によってその呈色の強さ、色調、また呈色の速さがどのように変化するかの推定が可能である。表1に筆者らの合成したものも含めて色と構造の関係を記載しておこう⁶⁾。

1個のラクトン環を有するトリフェニルメタン系化合物の骨核

表 1

置換基の位置			置 換 基 の 種 類			酸性白土呈色	濃淡	発色の速さ
X	Y	Z	X	Y	Z	(a)	(b)	(c)
4	4	—	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	—	BG	C	3
4	4	—	$-N(C_2H_5)_2$	$-N(C_2H_5)_2$	—	BG	C	3
4	4	6	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-OCH_3$	B	B	2
4	4	5, 6, 7, 8	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	Cl_4	G	C	3
4	4	(5, 6)	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-Cl$	GB	C	3
4	4	6	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	BV	A	1
4	4	5, 6	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	Br_2	GB	C	3
4	4	5	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-NH_2$	B	A'	1'
4	4	5	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-NHCH_3$	BV	A	1
4	4	5	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	BV	A	1
4	4	—	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	—	B	C	3
3	3	—	$-CH_3$	$-CH_3$	—	B	C	3
4	4	—	$-NHCH_3$	$-NHCH_3$	—	B	C	3
4	4	5	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-NHCOCH_3$	BG	B'	2
4	4	—	$-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-NHCOCH_3$	B	B'	2
6	—	—	$-NH_2$	—	—	B	B'	2
4	4	—	$-N(CH_3)_2$	$-OH$	—	VR	C	3

注(a) G緑, B青, V紫, R赤を示す

(b) A…濃, B…淡, C…中間

(c) 1 (最もすみやか) > 2 > 3 と発色の速さの順序をあらわす

これらの表からわかるように X, Y, Z にそれぞれジメチルアミノ基を有する Crystal Violet lactone が最もすぐれている。事実、感圧紙のほとんどが Crystal Violet lactone を使用しているし、筆者らが工業化したものもその類似化合物である。感圧色素は現在のところ、製品の価格を最も大きく左右する因子であり、より安価な合成法が望まれるわけであるが、一般にフタリド化合物を収率よく合成する方法は今まであまり検討されていなかった。とくに対称的にジメチルアミノ基を含む化合物の工業的な合成法はかなり難しい。そこで Crystal Violet lactone を如何に安価に合成するか、あるいは Crystal Violet lactone の類似化合物はないかということが問題になる。筆者もこの Crystal Violet lactone ならびにその類似化合物の合成研究を行ない、安価な感圧色素の一合成法を確立した⁶⁾。

トリフェニルメタン系以外にも 2, 3 の化合物が発表されているが、筆者らの検討では優れたものはないようである。たとえば、次に示すものがその例である：

これらの色素類は呈色の速度がおそく、Crystal Violet lactone の代用になるものは少ない。さらに Crystal

Violet lactone を含めて問題点がもう一つある。というのは塩基性染料に共通した日光堅ロウ度の非常に低いことである。日光堅ロウ度が低いことは、記録の消失ということになるので感圧紙としてももちろん不適当である。そこで日光堅ロウ度を上げるためにいろいろ工夫がなされるが、Crystal Violet lactone の呈色物の日光堅ロウ度を上昇させることは非常に困難である。そこで一つの方法として第2の色素を併用し、発色速度はおそいが日光堅ロウ度の高いものを併用しようという対案が考えられる。現在市販されている感圧紙ではこのような第2色素を併用する方法がとられている。この種の色素として Benzoyl leucomethylene blue が用いられているが、事実 Benzoyl leucomethylene blue のベントナイト呈色物は紫外照射下でもその青色は変色したり消失しないので第2色素として好ましいものの一つである。その他にこれに類するものとしては、Methylene blue 系他のアシル化合物、あるいはベンツヒドロール誘導体がある。表 2 に筆者らの研究した第2色素類の一部を示しておく⁷⁾。

表 2

アシル基	m.p.	結晶の色	安定性	ベントナイト呈色
-COOH	179~181	無→緑	不安定	青色
-COCH ₂ CH ₃	145~146	無→緑	"	"
-COCH ₂ CH ₂ CH ₃	143	無色	一	"
-CO-	185~7	"	安定	"
-CO-	106~7	"	"	"
-CO-	191~2	"	"	"
-COCH ₂ =CH-	196~7	黄緑色	"	"

Acyl Leucomethylene blue の一般式

以上のような Acyl leuco methylene blue の結晶はほとんど無色のものが多く、たとえば Benzoyl や *p*-Methoxybenzoyl leucomethylene blue などは酸性白土の組合せによって日光堅ロウ度の高い青色を示す。そしてアシル基がどのようなものでも、たとえば結晶自体が黄色に着色していても酸性白土などによる呈色はいずれも青色を示し、アシル基の種類にはほとんど影響されず、ただ置換基の種類によって呈色の速さが幾分異なるのみである。これらの色素についても 2, 3 の検討を加え、すでに工化誌に発表した⁷⁾。これらの基本的な色素群の外に最近までに数々の色素類が提案された。その一例を下に次に示しておくが⁸⁾、いずれも Crystal Violet

分だということである。

次いで黄色であるが、黄色それ自体は記録を得るために単独で用いられることはまず考えられない。したがって三原色を組合わすことによって黒色に近いものを得るために混合されて使用される程度である。一般に濃色の黄色を得ることは染料の分野では容易であるが、これは感圧色素においても十分可能である。たとえばベンザルアセトフェノン系あるいは他の化合物の誘導体から得られるであろう。

一方黒色の問題であるが、染色の分野でも黒色を容易に得る手段に乏しいように、感圧紙においても単に一種または二種程度の色素を用いて無色から黒色を得る可能性は従来の色素のみに頼る場合には可能性が乏しい。しかしジアゾコピーの分野における青色から黒色ジアゾへの研究開発のたゆまざる努力と同じように感圧紙の分野においてもさらに新しい着想が加味されて新しい感圧紙が出現するだろう。たとえば三原色の適当な混合により黒色に近いものが得られるかもしれない。しかしこの場合にはやはり三原色の堅牢度が同じようなものでなければならないなど問題点が多いであろう。また染色におけるアニリンブラックのように(感圧紙の場合も一種の酸化反応であるから)適当な芳香族アミン類と酸化剤を用いることによって黒色に近いものを得ることは不可能ではないだろう。さらには酸化あるいは還元によって金属を析出するような方法、あるいはセレンなどを含有する有機金属化合物の中に感圧複写紙として適当なものも考えられるだろう。このように黒色を得るために実現可能な方法はいろいろ考えられる。黒色の場合、現在の感圧複写紙なみに無色から黒色への速さを期待できそうにないとしても記録が黒色として保存されることはきわめて意味の深いものであろう。

3. 感圧色素の工業的な合成法の問題点 感圧複写紙に用いられる感圧色素についてはすでに述べたが、感圧色素がこの種の複写紙の原価を左右する一つの大きな因子であることから、これらの合成法について筆者らも研究を行なったことがある。その後、各染料メーカーでも Crystal Violet lactone の合成法がさらに詳しく試みられているようである。原料的にはジメチルアニリン、無

水フタル酸、安息香酸などが主原料になることはいうまでもない。1個のラクトン環を有するトリフェニルメタン化合物の骨核の合成法を Crystal Violet lactone を一

例として述べておく。

その他に2,3の合成法が考えられるが文献にみられる方法としては以上のものである。これをみてもわかるように Crystal Violet lactone 類を合成する方法は反応の複雑さというよりジメチルアミノ基をもつ安息香酸、あるいは無水フタル酸をいかに工業的に安価に合成するかにかかっている。筆者らは別途の方法で Crystal Violet lactone 類似物の合成を試み、Malachite Green lactone のニトロ化、還元、ついでアルキル化による合成法を見出している⁶⁾。

III. 呈色反応物質についての問題

感圧色素と共に感圧色素を呈色せしめる物質の選択も重要である。Malachite Green の無色塩基に対する呈色反応、ペントナイト、酸性白土などが芳香族アミン類を強く呈色させること、さらには紙への加工法を考察し、適当な呈色物質を選択すればよい。これらの呈色反応物質と色素、そして有機化合物の吸着、さらにはその化学的な問題についてはすでに詳細に紹介したので¹⁰⁾、ここでは省略するが、感圧紙の工業化に際してこれらの問題が十分に検討されており、わが国では筆者らが活性白土をこの種の複写紙の呈色反応物として始めて用いた。それ以後、わが国ではもっぱら活性白土が使用され

ているのが現状である。これらの呈色反応物質についてはその後多少の改良がみられるが、目新しいものはない。これらの活性白土類と共に黒色を得るために新しい添加剤が加えられる可能性は十分にあるが、紙の加工であることを考えれば活性白土が主体であることは変わらないであろう。

IV. 感圧色素の転移と紙面上での問題

感圧複写紙は紙の両面ともに無色で一見普通の紙と同じようなものである。しかしボールペンあるいはタイプライターで印書することによって白地に青色が得られることから、前述してきた、感圧色素と呈色反応物質が紙の片面あるいは両面に加工されているわけである。しかし感圧色素が呈色反応物質の方へ圧力と共に転移していかなければならないことから、何か担体を使用して感圧色素を活性白土などの表面に移動させようという考え方が最も単純でよい。このキャリアーとしては一般に不揮発性の油類が用いられる。しかしどんな油でもよいということではなく種々の問題を含んでいる。詳細は筆者らの文献を見ていただきたい¹¹⁾。現在は色素類の溶解などを考え合わせて塩素化ジフェニル系の不燃性油が主として用いられているが、このように全く用途の異なった塩素化ジフェニルが紙の分野に応用されようとは製造メーカーにおいても予想もされなかったことであろう。しかしこれらの塩素化ジフェニルは特異な悪臭があるので感圧紙の製造にあたっては他の油が配合され用いられているのが現状である。この辺の問題に関する動きはほとんどないようである。このように不揮発性油に感圧色素を溶かすことは転移はもちろんのこと活性白土などに均一に吸着させるためにも有効であるが、油はそのままでは紙面上に安定化することは不可能である。そこで油滴の紙面上への安定化法が問題になるわけであるが、ここにも感圧複写紙の製造上の大きな問題点がある。安定化の方法としては、感圧色素の溶解している油を常温で固化させるとか、あるいは油を小さな油滴とし、適当な皮膜形成剤を被覆して安定化させる方法、すなわち、カプセル化がある。現在市販されている感圧複写紙はすべてこの方法、すなわち、カプセル安定化のされたもので特許にも数多く報告されている。すなわち、小さな油滴を適当な圧力によって破壊されるようにカプセル皮膜で調節するわけである。詳しい内容についてはすでに筆者らの総説があるので参照していただきたい¹²⁾。このカプセル化剤としてはゼラチン、アラビアゴム、デンプン、その他の線状高分子、網状高分子、などが使用されるが、このカプセル化法の中に含まれるコロイド化学的な問題、

たとえばコアセルベーションの考え方が積極的に感圧紙の製造に用いられたことは特筆すべきことである。これらの考え方はさらに肥料、医薬、除草剤、その他固体粉末のカプセル化にも応用されている。このようにして紙面上に感圧色素を含む油滴を安定化することができるが、非常に複雑であり、手法も多岐にわたるために改良さるべき一つの問題点としてあげることができるが、現在まで改良特許以外に大きな進展をみえていないのが現状である。

V. 製造上の問題

感圧複写紙に用いられている素材とかその機構以外に製造上の問題点も多い。この種の複写紙は圧力によって容易に発色するのであるから一定以上の線圧をかけるのは望ましくない。とくに紙の両面に加工されている場合、たとえば表面に活性白土、裏面に感圧色素を含むカプセルを塗布する場合、塗布されたものが巻き取られる関係上この場合にはカプセル面と発色面が常に接触している。このために塗布後の巻取作業はスリップしないように適当なテンションコントロールのもとに自動的に巻き取られる。しかも塗布後の巻き取りはカッティングされるまで必ず宙ずりにしておかなければならない。塗布法については文献もなく、また秘密にされているがエアナイフ塗布機を用いるのがよい。もう一つ大きな問題がある。それは活性白土などの塗布に際しては塗布後一般にスーパーキャレンダーで塗布面を平滑にすると同時に塗布によってできた紙の小じわを是正することができるが、カプセルが塗布されたものは加工後、スーパーキャレンダーのようなものを用いることができない。それは大きな線圧によってカプセルが破壊されるからである。したがって塗布することによって発生した紙の小じわをのばす工夫が必要である。最終的な製品の良悪を決定するのもこの点にあるので塗布しながら紙の小じわをのばすドラム型の乾燥機を塗布機の後部に備える必要がある。

その他塗布された後のカッティングの問題、さらにカッティングされてから紙の選別の方法、運搬、印刷などの問題、これら最終的なフォームに至る過程などを考え合わせると非常に複雑であり、これらの点についてはさらに合理化が必要であると考えられるが現在一応の解決がなされている。

VI. その他の問題

感圧複写紙の製造に際して非常に多方面にわたる内容を包容していることを述べた。したがってこれらの内容

がどの分野に将来発展していくのか想像し難いが、いろいろ応用の途はあるだろう。たとえば感圧色素の一つの応用として指紋の採取に用いることが出来る。従来指紋は墨を使用して採取するので被採取者にきわめて不快感を与えると共に墨による手の汚れも好ましくない。そこで感圧色素を溶解した油をスポンジの中にしみ込ませるか、ワックス状にしたものを用いることによって無色から青色の指紋を容易に得ることができる。この方法では汚れとか、指紋をとる従来の不快感をなくすることができる。しかしこの場合にもやはり無色から黒色への変化が望ましいことはいうまでもない。もし黒色に近いものが得られるならば指紋採取法も大きく変わるだろう。また感圧複写紙の製造において油滴の安定化に用いられるカプセル化の方法は、香料の持続性とか、持続性のある肥料、あるいは医薬、さらには固体表面の性質を変性する手段にもなり得ることから応用分野も多岐にわたるだろう。

VI. おわりに

感圧複写紙がわが国で工業化されてから数年になるが、国産技術により開発された意義は大きい。筆者らもその内容について詳しく紹介したが、残念ながらその後改質特許が散見されるのみで、特筆すべき研究は見当

らない現状にある。今後この種の複写紙の開発は黒色に近いものを得る方向に展開されていくと考えられる。紙数の関係で理論的な内容は割愛した。

(昭和42年3月17日受理)

文 献

- 1) 総説として吉田, 森賀, 染料と薬品 **9** 84 (1964)
 - 2, 3) 総説として吉田, 森賀, 染料と薬品 **9** 227 (1964)
 - 4) E. Weitz, Z. *Electrochemie* **44** 488 (1938)
 - 5) たとえば Fisher, *Ann* **206** 101 (1880)
 - 6) 小田, 森賀, 工化 **64** 1226 (1961), **65** 374 (1962), **67** 1050 (1964), **67** 1054 (1964)
 - 7) 小田, 森賀, 工化 **67** 1059 (1964)
 - 8) 昭 41-11991, 昭 41-21033, 昭 40-9310, 昭 40-9309, 昭 41-22063
 - 9) 総説として吉田, 森賀, 染料と薬品 **9** 127 (1964)
 - 10) 総説として吉田, 森賀, 染料と薬品 **9** 173, 223, 277 (1964)
 - 11) " 吉田, 森賀, 染料と薬品 **9** 333 (1964)
 - 12) " 吉田, 森賀, 染料と薬品 **9** 375 (1964)
- 註) 感圧色素に始まり感圧紙の製造に至る個々の詳しい文献は上記総説に記載してあるので参照していただきたい。1964年以後の特許を参考のためにまとめて記しておく。
昭 39-2594, 昭 39-28130, 昭 39-28131, 昭 39-20089, 昭 40-9309, 昭 40-9310, 昭 41-21033, 昭 41-11991, 昭 41-4940

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和42年7月現在)

下記バックナンバーが在庫しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第3巻～第18巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 19 (昭和 36. '61) No.				5	6				10	11	
" 20 (" 37. '62) "	2		4	5	6			9	10	11	記
" 21 (" 38. '63) " 1						6	7	8	9	10	12
" 22 (" 39. '64) "	2		4			7			10	11	12
" 23 (" 40. '65) "					6				10	11*	
" 24 (" 41. '66) "	2									11	12*
" 25 (" 42. '67) "						7					

頒価: 1冊 400円・送料 12円

記: 20周年記念号 400円・送料 24円 * : 特集号 450円・" 24円

(注) 今年(昭和42年)からバックナンバーの頒価が改訂され、すべて400円になりました。