

発色型リライタブル感熱記録媒体の発色・消色特性の向上

Improvement of Coloring/decoloring Characteristics for Thermal Rewritable Recording Media Using Leuco Dye

古屋 浩美* 鳥居 昌史* 立脇 忠文* 松井 宏明*
Hiromi FURUYA Masafumi TORII Tadafumi TATEWAKI Hiroaki MATSUI
島田 勝* 河村 史生* 筒井 恭治*
Masaru SHIMADA Fumio KAWAMURA Kyoji TSUTSUI

要 旨

顕色剤の分子集合構造を熱で制御することにより、発色状態と消色状態を固定できるリライタブル記録媒体を開発した。代表的な顕色剤を用いて消色特性と分子集合状態を調べ、顕色剤の分子間の水素結合による凝集力が発色状態を安定化していることを明らかにした。さらに、顕色剤分子の水素結合性会合基と長鎖アルキル基の組み合わせによって、ロイコ染料と顕色剤の安定な凝集構造形成と、顕色剤の単独結晶化による速やかな相分離を可能にし、発色画像の高い安定性と高速消去性の両立を実現した。

ABSTRACT

Development of coloring rewritable medium using reversible reactions of leuco dyes by thermally controlling the molecular aggregation structure has been carried out. The relationship between the coloring/decoloring properties and the molecular aggregation structures for typical four kinds of molecular structure were studied, and it has been clarified that the stability of colored state is controlled by the aggregation force of hydrogen bond among developer molecules. Thus, both the higher stability on the coloring image and the higher decoloring velocity could be obtained, when the stable aggregation structure could be formed and the crystallization of the developers could separate the developers from the leuco dyes promptly, by combining hydrogen bonding groups and long-chain alkyl groups.

* 化成品事業本部 化成品技術研究所
Chemical Products R&D Center,
Chemical Products Business Group

1. 背景と目的

最近の情報化社会の発展とともに、電子情報と人間をつなげる接点であるディスプレイやハードコピーの技術の重要性がますます高まっている。昔から情報媒体として使われている“紙”的有効性は、単に携帯性や保存性だけではなく、人間の情報認識方法や思考方法と関係している。そのため、CRTやLCDなど従来の表示媒体だけではなく、メモリ性があり形態的にも画像品質の点でもペーパーライクな表示媒体の実現が待たれている。

このような表示媒体への要求に対し、記録材料側からのアプローチとしてさまざまリライタブル記録媒体が検討されてきた。とくに実用性の高さから熱エネルギーの制御で書き替え可能な記録媒体の開発が盛んに行われている。たとえば、高分子中に脂肪酸粒子を分散した複合膜の透明・白濁変化を利用したリライタブル記録媒体は、すでに磁気カード用の表示媒体として広く使われている。さらにハードコピーに近い白地に黒発色画像の形成が可能なリライタブル記録媒体を得るため、ロイコ染料の可逆発色現象の利用が考えられた。代表的なロイコ染料は一般的な感熱記録紙に用いられているフルオラン化合物であり、Fig.1に示すように顕色剤と呼ばれる酸性物質の作用によりラクトン環が開き発色する。感熱紙ではこの発色状態を安定にとり得るロイコ染料と顕色剤の組み合わせが用いられているが、基本的にはロイコ染料の発色反応は可逆的であり、たとえば塩基性物質の作用によって消色することがわかっている¹⁾。

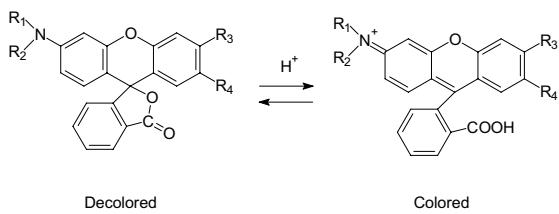


Fig.1 Coloring reaction of a fluoran dye.

われわれは、ロイコ染料／顕色剤系の可逆発色反応に分子集合構造の可逆的な変化という概念を加え、発色・消色現象を熱的に制御することを試み、はじめて発色型のリライタブル記録媒体を開発した^{2),3)}。この記録媒体では、顕色剤として従来の感熱紙とは分子構造的に大きく異なる長鎖型顕色剤を用いるものであり、これによって可逆性がもたらされて

いる。長鎖型顕色剤は、具体的にはリン酸、カルボン酸、フェノールなどロイコ染料を発色させる酸性基と分子集合状態を制御する長鎖アルキル基を合わせ持つもつ化合物である。

リライタブル記録媒体では、十分な発色濃度が得られ、画像が完全に消去できる発色・消色特性をもつことは前提であるが、発色画像の熱安定性と消色速度も実用的に重要な特性となる。とくに、使用環境や書き替え処理時間から考えると、発色画像の耐熱性は高く、なるべく速く消去できることが要求される。このような特性には、長鎖型顕色剤の分子集合構造形成能がかかわっていると考えられる。そこで、代表的な長鎖型顕色剤を用いた系の発色・消色特性と分子集合構造を調べ、そこから得られた知見を基にさらに安定な発色と高速消去の両立を目指した分子設計を行った。その結果、実用性の高いリライタブル記録媒体を実現できる長鎖型顕色剤が見出されたので、ここに報告する。

2. 発色・消色のメカニズム

Fig.2にロイコ染料／長鎖型顕色剤系の基本的な発色・消色プロセスを示す。消色状態のロイコ染料と長鎖型顕色剤からなる組成物(A)を溶融混合するまで加熱すると発色する(B)。ここから徐冷すると消色し元に戻るが、急冷すると発色状態は固定され発色画像が形成できる(C)。発色状態は、溶融発色温度より低い温度に加熱すると消色し(E)，これによって画像が消去できる。フェノールのように酸性基が弱い顕色剤の場合には、溶融状態ではあまり発色せず、急冷過程で発色することもある。

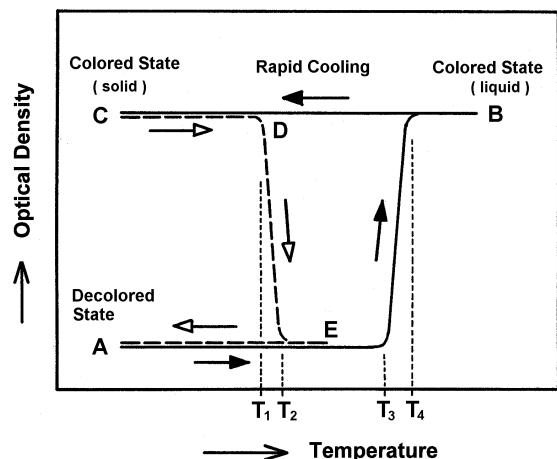


Fig.2 Coloring and decoloring process.

代表的な長鎖型顕色剤である長鎖アルキルホスホン酸を用いた系の発色状態と消色状態の分子集合構造および消色過程の構造変化の解析から、Fig.3に示す発色・消色のメカニズムが明らかにされた^{4),5)}。急冷した発色状態は長鎖型顕色剤とロイコ染料が、ある程度規則的に集合した状態が形成されている(C)。再加熱によりこの集合構造が崩れると、顕色剤が単独で結晶化しロイコ染料と分離して消色する(D～E)。この系では、分子集合構造の形成による発色と、分子集合構造の変化と相分離による消色の両方に顕色剤のもつ長鎖アルキル基の分子間凝集力が駆動力として作用していると考えられる。

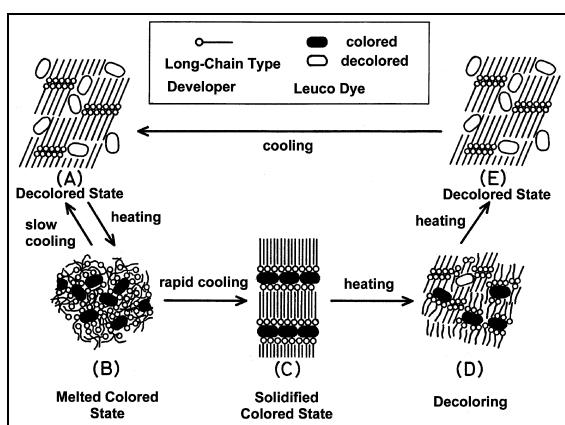


Fig.3 Coloring/decoloring mechanism of the mixture systems of leuco dyes and long-chain alkyl type developers.

3. 実験

3-1 材料および試料の作製

代表的な長鎖型顕色剤としてFig.4(a)に示す6種の長鎖アルキル基をもつ化合物を用いた。さらに、これらを基本構造とする7種の長鎖型顕色剤を分子設計、合成して用いた。また、ロイコ染料にはFig.4(b)に示す4種のフルオラン化合物の中から各長鎖型顕色剤に最も適した染料を用いた。

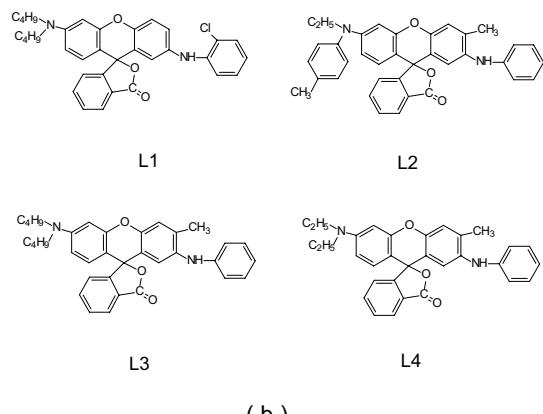
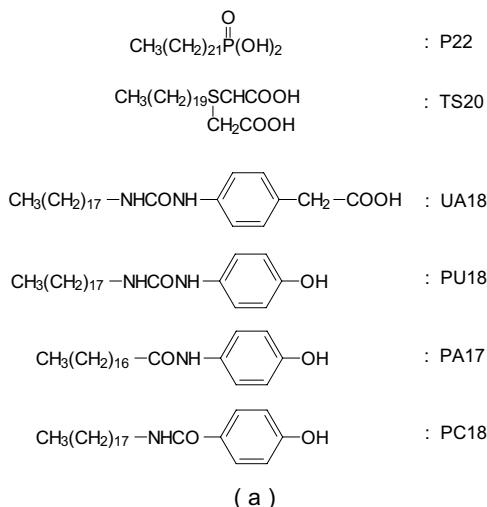


Fig.4 Molecular structures of developers (a) and leuco dyes (b).

長鎖型顕色剤とロイコ染料を3:1(モル比)とし、この混合物と塩化ビニル酢酸ビニル共重合体を重量比1:2の割合でテトラヒドロフラン(THF)を用い、ペイントシェイカーで平均粒子径1~2μm程度まで分散して記録層液を作製した。記録層液を厚さ100μmの白色PETフィルム上に膜厚が約8μmになるように塗布・乾燥して可逆性感熱記録媒体を作製した。

3-2 測定

記録媒体に対し感熱印字装置(大倉電機製)を用いてサーマルヘッド印字し、発色画像を形成した。消色温度特性は、発色させたサンプルを恒温槽を用い各温度で1分間加熱したのち、マクベス濃度計RD-914を用いて反射濃度の測定を行って求めた。

消色時間特性は、発色させたサンプルを熱傾斜試験機(東洋精機製)を用い、一定温度の加熱ブロックを圧力1kgf/cm²の条件で、接触時間を変化させて押しあてたのち、同様に反射濃度を測定して求めた。

保存性試験は、発色させたサンプルを40°Cまたは50°Cの恒温槽中に24時間保存し、保存前後の反射濃度を同様に測定し、下記式より濃度保持率を算出した。

$$\text{濃度保持率}(\%) = (\text{保存後画像濃度} - \text{保存後地肌濃度}) / (\text{保存前画像濃度} - \text{保存前地肌濃度}) \times 100$$

発色状態の分子集合構造と消色過程の解析にはX線回折とDSCを用いた。これらの測定では、長鎖型顕色剤とロイコ染料を混合し加熱溶融・急冷して発色した組成物を作り試料とした。X線回折測定には理学電機社製RINT1100型ディフラクトメーターを用い、Cu-K α 線で測定した。DSCはマック・サイエンス社製示差走査熱量計DSC3100を用いて窒素雰囲気下で測定した。昇温速度は5°C/minで測定した。

4. 結果と考察

4-1 顕色剤分子構造と発色の安定性

最も代表的な分子構造をもつ4種の長鎖型顕色剤P22, TS20, UA18, PU18について最も適切なロイコ染料と組み合わせた記録媒体の消色温度特性を測定した。ロイコ染料との組合せは消色性に影響を与え、ロイコ染料によっては消色にくくなる場合もあり、消色温度を変化させる場合もある。しかし、温度特性のカーブの形はロイコ染料によって大きく変化しないので、消色性と熱安定性のバランスの良い組合せを代表として選択して顕色剤分子構造による違いを調べた。

Fig.5は、4種の顕色剤を用いた記録媒体の消色温度特性の測定結果であり、顕色剤によって特徴のあるカーブが示されている。4種のうちP22は消色温度範囲はせまいが、消色開始から濃度がほとんど下がりきるまでの温度幅がせまく、温度に対して最もシャープな消色特性をもつことがわかる。次いでTS20が比較的シャープな消色特性を示す。これらに対してUA18とPU18は広い温度範囲で消色するが、発色濃度の低下は温度に対して緩やかである。これらの消色は40°C付

近から2段階に進み、消色温度は100°C以上と高くなる。

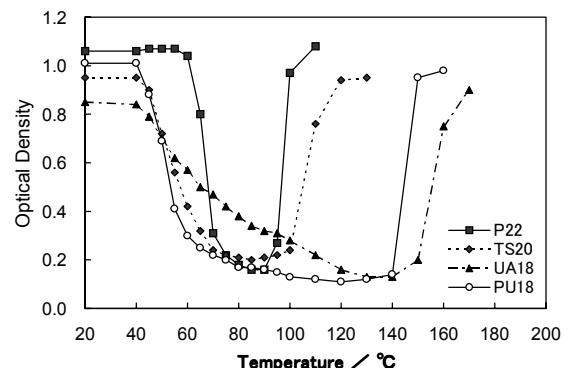


Fig.5 Decoloring temperature characteristics of the rewritable marking media.

上記の消色温度特性から各顕色剤の消色開始温度T1、消色温度T2、発色開始温度T3、発色温度T4を求めTable 1に示す。記録層の発色温度T4は、それぞれの顕色剤の融点とほぼ一致している。しかし、消色開始温度T1は顕色剤の融点の順にはならず、逆に融点の最も低いP22が最も高く、融点の高いUA18、PU18は低くなっている。これは、発色状態の分子集合状態の安定性が、顕色剤の凝集力だけではなく、ロイコ染料を含めた立体的な因子の影響を受けることを示唆する。

Table 1には各記録層の熱安定性を合わせて示す。熱安定性は消色開始温度T1とほぼ対応しており、T1が高いほど発色濃度保持率が高くなる。Table 1の結果から、P22が比較的低い消去温度(80°C)でありながら、消色開始温度が62°Cと高いため、発色状態の熱安定性が最もよくなることがわかる。

Table 1 Coloring/decoloring temperatures and thermal stability of the colored state.

Developer	Leuco dye	m.p. (°C)	Decoloring temperature		Coloring temperature		Thermal stability 40°C 24hrs
			T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	
P22	L1	97-100	62	80	92	100	95%
TS20	L2	106-108	44	75	100	110	81%
UA18	L4	160-163	42	125	150	160	70%
PU18	L3	140-143	44	105	140	150	69%

温度特性と発色状態における分子集合状態の関係をX線回折とDSCで調べた。Fig.6は各組成物の発色状態のX線回折である。最もシャープな消色現象を示すP22は、アルキル鎖の凝集を示す高角度側のブロードなピークだけではなく、低角

度側の2.5, 5.0, 7.5度に面間隔35.3Åの層状構造の形成を示すピークが明確に認められる。これは脂肪酸などの長鎖分子が並んで形成する典型的なラメラ構造である⁵⁾。この測定結果からP22とロイコ染料が形成する発色状態がFig.3(C)に示すような規則的な分子集合状態を形成していることがわかる。また、比較的シャープな消色温度特性をもつTS20にもP22ほど強くはないが、やはりラメラ層構造のピークがある。これらに対し、消色が低温から徐々に起こるUA18とPU18にはラメラ層構造のピークがほとんど現われていない。

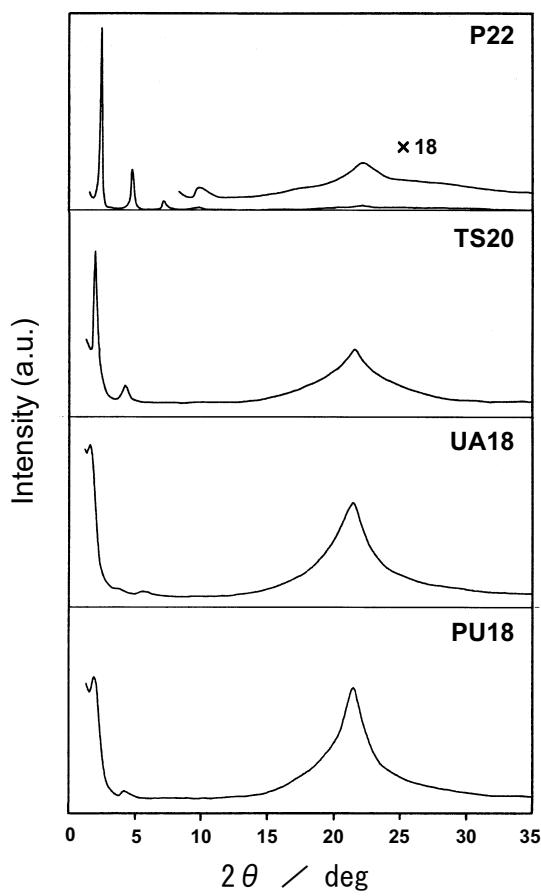


Fig.6 X-ray diffraction spectra of the coloring/decoloring systems in the colored state.

P22のような長鎖アルキルホスホン酸の系では、発色状態の加熱により長鎖アルキルホスホン酸が結晶化して消色する過程が、X線回折の変化およびDSCの発熱ピークによってすでに明らかにされている⁵⁾。ここでは代表的な4種の顕色剤の消色過程のDSCを測定した結果をFig.7に示す。どの組成物のDSCにも消色開始温度付近に発熱ピークが認められる。P22とTS20の発熱ピークがシャープであるのに対し、UA18,

PU18はブロードな発熱ピークをもつ。これは、発色状態が規則的なラメラ構造をとる前者は、後者に比べて温度に対しシャープな結晶化現象を起こすことを示しており、発色状態の熱安定性に対し有利であることがわかる。

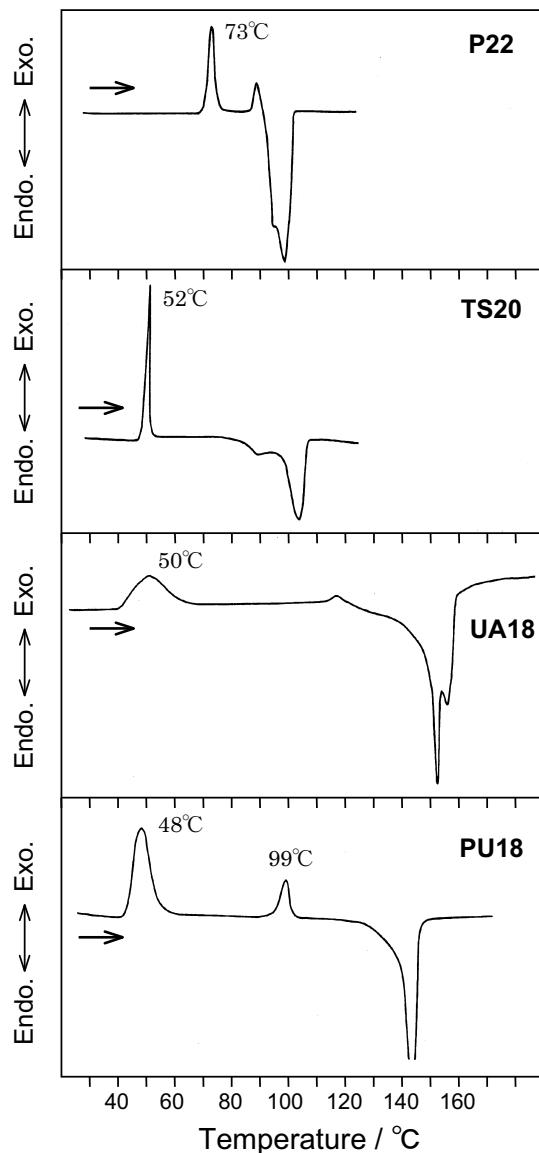


Fig.7 DSC curves of the coloring/decoloring systems upon heating from the colored state.

これらの結果を顕色剤の分子構造の特徴と関連させて考えてみる。顕色能をもつ酸性基はそれぞれ異なるが、P22とTS20はロイコ染料との結合に寄与するOH基またはCOOH基を二つもつ。これらの基は顕色剤分子間を水素結合により結び付ける作用ももつ。そのため、たとえばホスホン酸のような末端基はロイコ染料と結合すると同時に、顕色剤分子間を横方向につなぎ強い面状のネットワークをつくることにより

固定されるため、分子末端がそろって並びやすくなり、発色状態がラメラ層構造をとったものと考えられる。一方、UA18とPU18はCOOH基またはOH基を末端に一つだけもち、ロイコ染料と結合できるが、顕色剤分子間を結ぶ作用がないため、分子末端が一つの面にそろいにくく、そのためラメラ構造は形成されなかったと考えられる。

UA18、PU18は熱安定性は低いものの室温では発色状態を維持している。これには長鎖アルキル基の凝集力、およびフェノール部と長鎖アルキル部を連結する尿素基の水素結合が作用していると考えられる。しかし、ラメラ構造の形成がほとんど認められることから、尿素基の分子間水素結合は面状のネットワークは広がっておらず、これらの場合には長鎖アルキル基の凝集力と狭い範囲の隣接した分子間水素結合により室温付近では発色状態の分子集合構造が維持できていると考えられる。

以上の結果から、このような顕色剤分子間水素結合による発色状態の分子集合構造の規則性の程度は、発色状態の熱安定性に強く関係していることが明らかになった。

4-2 顕色剤分子構造と消色速度

発色安定性の高いP22と低いPU18について、記録媒体の消色時間特性の測定結果をFig.8に示す。消色の加熱温度は、それぞれの記録媒体の最適温度である。PU18では0.2秒でほぼ完全に消色しているのに対し、P22は1秒の加熱時間でも十分に消色しない。P22のようなアルキルホスホン酸顕色剤を用いた記録媒体の消色速度が遅いことに対し、二つの要因を考えることができる。一つはアルキルホスホン酸が発色状態で安定なラメラ構造を形成することである。このラメラ構造の形成は発色状態の熱安定性を高めるが、一方、消色過程では温度の上昇に対しては、この構造が崩れにくく、ロイコ染料との相分離を進みにくくしていると考えられる。もう一つは、ホスホン酸の酸性度が高いためロイコ染料との結合が強く、分離が起こりにくいということである。Fig.8には、PU18と同様の分子構造をもつフェノール系の顕色剤PA17とPC18を用いた記録媒体の消色時間特性を合わせて示してある。PA17がPU18と同様に速く消色するのに対し、PC18は消色が遅い。PA17とPC18はフェノールと長鎖アルキル基をアミド基で連結した構造をもつが、アミド基の向きが異なっている。フェノール側にアミド基のカルボニルが結合した

PC18は、カルボニルの電子吸引性のためフェノールの水酸基の酸性度は高くなってしまい、ロイコ染料と強く結合している。したがって、この結果は同様な分子構造をもつフェノール系顕色剤であっても酸性度の強さがロイコ染料との結合強度を変化させ、消色速度に影響を与えることを示している。

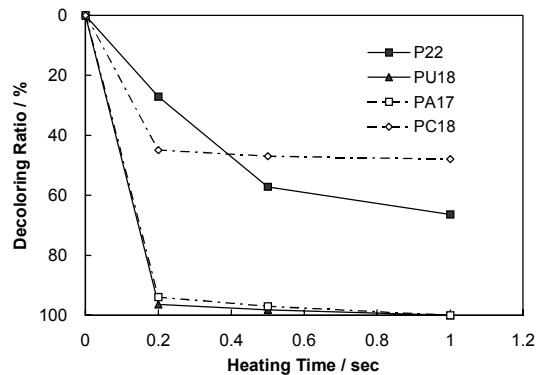


Fig.8 Decoloring time characteristics of the rewritable marking media.

以上の結果から、ロイコ染料／長鎖型顕色剤の可逆発色系では、発色状態がラメラ構造を形成し広い範囲に規則的な分子集合構造をとる安定化することは画像の保存性に対して是有利になるが、一方、消色速度に対しては不利に作用することがわかった。また、顕色剤の酸性度が高くロイコ染料と強い結合をつくることも消色に対し不利に作用することがわかった。

4-3 酸性度と凝集力の制御による発色安定化と高速消色の両立

ここまで検討結果から、発色状態の熱安定性と高速な消色を両立させるためには次の二つの条件を満足する長鎖型顕色剤の分子設計が必要であると考えられる。すなわち、一つは酸性度の低い顕色剤であることであり、もう一つは、ロイコ染料と結合した発色状態では広い範囲で規則的なラメラ構造はつくれず、せまい範囲で強い分子集合構造をつくる顕色剤であることである。

アルキルホスホン酸のように酸性度が高く、しかも顕色剤分子間を強く会合させる基が末端にある構造と比較すると、長鎖アルキル基をもつフェノール化合物は、酸性度を低くできることと、分子末端に強い会合基がなくラメラ構造をとりにくいという点で、上記の条件に合わせた分子設計に適して

いると言える。ただし、Fig.4に示したようなフェノール化合物はいずれも発色状態の熱安定性が低く、この点を改良するために分子間凝集力を高める分子構造の工夫がさらに必要である。

そこで、分子間の凝集力を強めるため長鎖部分にアミド基または尿素基のような水素結合性の会合基を複数配置し、それらをスペーサーとなるメチレン基でつないだフェノール化合物を分子設計した。この構造では、会合基のメチレン基の長さを調節することにより立体的に自由度をもたせ、分子間水素結合をより有効に作用させることができると考えた。その長鎖型顕色剤の基本構造式をFig.9に示す。この基本構造式においてp, q, rをそれぞれ変えた7種のフェノール化合物を合成し、記録媒体を作製して消色開始温度、50°Cにおける発色状態の熱安定性および消色時間特性を測定した。これらの結果をTable 2に示す。

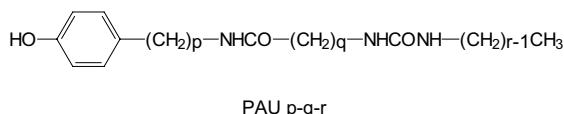


Fig.9 Molecular structures of developer.

Table 2 Decoloring temperatures and decoloring ratio and thermal stability of the colored state.

Developer PAU p-q-r	Leuco dye	m.p. (°C)	Decoloring temperature T_1 (°C)	Decoloring ratio 0.2sec 1kgf/cm ²	Thermal stability 50°C 24hrs
0-1-18	L3	191-193	48	97% (170°C)	29%
0-5-18	L3	176-179	54	100% (140°C)	71%
0-7-18	L3	173-179	57	94% (160°C)	72%
0-10-18	L3	176-180	53	98% (140°C)	67%
0-11-18	L3	176-178	56	100% (130°C)	74%
2-5-18	L3	153-157	67	100% (140°C)	121%
2-7-18	L3	153-157	61	94% (140°C)	92%
Ref. PU18	L3	140-143	44	97% (120°C)	37%
PA17	L3	132-133	40	94% (130°C)	47%
P22	L1	97-100	62	28% (90°C)	84%

Table 2において、消色時間特性は、最適温度で0.2sec加熱した時の消色率で示した。これらの7種のフェノール系顕色剤は水素結合性会合基を一つもつPU18と同様に、いずれも0.2secでほとんど消色し、高速な消色が可能であった。長鎖部に会合基を2個(アミド基と尿素基)導入し、分子間凝集力

を高めたことは消色速度には影響を与えていない。

一方、消色開始温度(T_1)には、水素結合性会合基を2個配置した影響が明確に現れている。とくにアミド基と尿素基の間のスペーサーメチレン基の炭素数qが5以上では、フェノールと尿素基が直結したPAU18と比較し10~13°C高温へシフトし、さらにフェノールとアミド基との間にスペーサー(p=2)が入ることにより17~23°C高温へシフトした。代表としてPAU0-5-18およびPAU2-5-18を用いた記録媒体の消色温度特性をFig.10に示す。この消色開始温度の上昇は、発色状態の熱安定性に顕著に現れている。50°Cの24時間保存後の濃度保持率が、PU18では37%であるのに対し、新たに設計したPAU2-5-18とPAU2-7-18では発色濃度がほとんど低下しないレベルまで改善された。これはアルキルホスホン酸P22の熱安定性を上回っている。

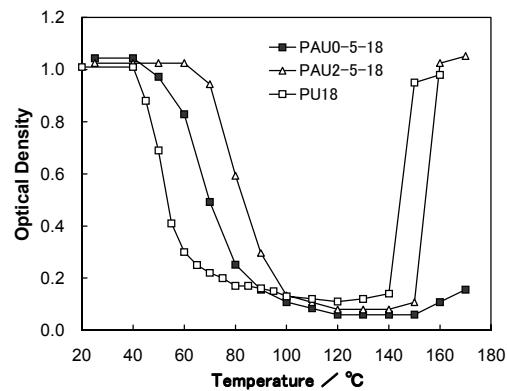


Fig.10 Decoloring temperature characteristics of the rewritable marking media.

フェノールと直結したアミド基とメチレン基をはさみ尿素基をもつ5種の顕色剤(PAU0-1-18~PAU0-11-18)の熱安定性の結果から、スペーサーメチレン基の炭素数が5以上の長さをもち、尿素基が立体的にある程度の自由度をもつことによって、顕色剤分子間の尿素基による水素結合の分子間凝集力への寄与が高まり、発色状態を安定化できることを示している。

アミド基または尿素基がフェノールに直結したPA17、PU18の発色状態の熱安定性が低いことから、ベンゼン環と隣接しているアミド基、尿素基は立体障害により分子間凝集力への寄与が低いと考えられる。PAU2-5-18、PAU2-7-18では、フェノールとアミド基の間にメチレン基が入ることによって、アミド基もベンゼン環の立体障害を受けにくくなり、

尿素基だけではなくアミド基の水素結合も分子間凝集力として寄与し、より高い発色状態の安定性が得られているものと考えられる。

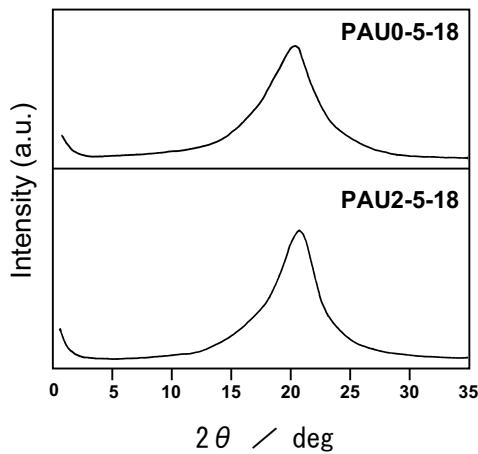


Fig.11 X-ray diffraction spectra in the colored state.

Fig.11に高い発色安定性が得られた2個の水素結合性会合基を持つ顔色剤PAU0-5-18, PAU2-5-18を用いた発色状態のX線回折を示す。いずれも発色状態ではアルキル鎖の凝集を示す21度付近のブロードなピークのみでありラメラ構造の形成による2度付近のピークは認められない。この結果から、水素結合性会合基の適正な配置によって長鎖部分の分子間凝集力は高められているにもかかわらず、ラメラ構造は形成しにくいことがわかる。このような発色状態の分子集合構造をつくることが、酸性度の低いフェノール性水酸基の効果とともに高速な消色性をもたらしていると考えられる。

以上のように、複数の水素結合性会合基をスペーサーメチレン基をはさみ適正に配置し、水素結合を有効な分子間凝集力として利用できるフェノール顔色剤を分子設計することによって、発色状態の高い熱安定性と高速な消色性を両立させることができた。このようにロイコ染料を発色させる酸性基と分子間凝集力に寄与する構造を機能分離した顔色剤分子設計により、ロイコ染料／長鎖型顔色剤系リライタブル記録媒体の発色・消色特性を高いレベルで制御できることが明らかになった。

5. 成果

ここに示した新たな分子設計によって高い熱安定性と高速消色性を合わせもつ長鎖型顔色剤が開発できた。これを用いたリライタブル記録媒体は、磁気カードやICカードの情報表示部として商品化されている。Fig.12の写真は、リーダー・ライターによってカードの表示を書き替えている様子を示している。この記録媒体の書き替え耐久性試験結果と画像保存性をそれぞれFig.13およびFig.14に示す。500回印字・消去を繰り返した場合でも発色濃度の低下および消色不良はなく、視認性の高い黒発色画像を安定して形成できる。また、発色画像の耐熱および耐湿保存性も良好であり、実用性に優れたりライタブル記録媒体が得られている。



Fig.12 Rewriting black-colored images formed on the rewritable marking media using the new developers.

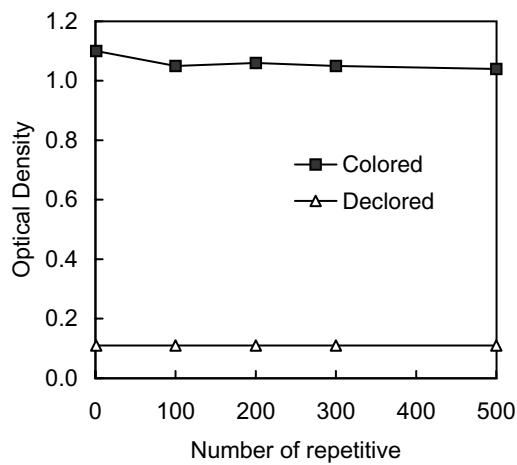


Fig.13 Repetitive durability of the rewritable marking media.

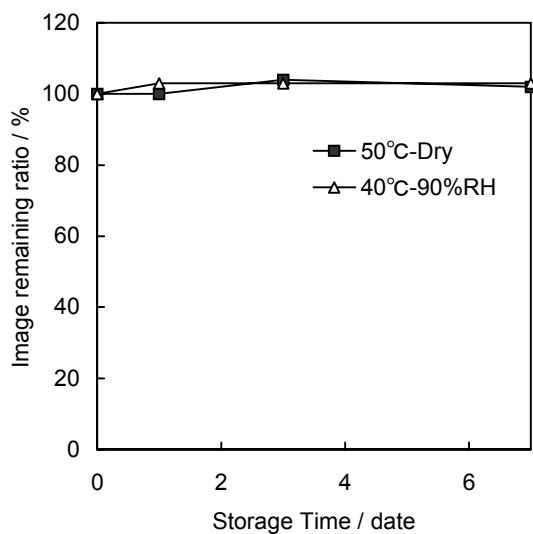


Fig.14 Stability of colored images formed on the rewritable marking media using the new developers on heating and humid conditions.

謝辞

顔色剤の開発にご協力をいただいたミヨシ油脂(株)に深く感謝致します。

(1997年7月, Japan Hardcopy'97において一部発表。)

参考文献

- 1) 渡辺: ポリマー材料フォーラム予稿集, (1993) p.181.
- 2) K.Tsutsui and T.Yamaguchi : Polym. Prepr. Jpn., 42, (1993) p2736.
- 3) S.Maruyama et al : U.S.Patent, 5,296,439 (1994).
- 4) K.Tsutsui, T.Yamaguchi and K.Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 33 No.10, (1995) p5925.
- 5) 筒井, 山口, 佐藤: 日本化学会誌, No.1, (1995) pp.68-73

6. 今後の展開

今後は、印字・消去装置の小型化、低消費電力化および書き替え処理時間の短縮のために、さらに低エネルギーで高速消去可能な材料を目指し、開発を進めていく。