
高濃度黒発色で発消色性に優れるリライタブルメディア

RECO-View CRフィルム 530RE・630RE

The Rewritable Media: The Blackest Printing Image and the Best Erasing Ability
RECO-View CR Film 530RE / 630RE

渡 裕一*

Hirokazu WATARI

立脇 忠文*

Tadafumi TATEWAKI

山本 真*

Shin YAMAMOTO

川原 真哉*

Shinya KAWAHARA

新保 斉*

Hitoshi SHIMBO

早川 邦雄*

Kunio HAYAKAWA

要 旨

RECO-View CRフィルム 530RE・630REは非接触IC等を組み込んだ厚手カード用の黒発色リライタブルメディアであり、次のような特徴を有している。

<530REの特徴>

- 1) 発色色相が黒色で画像濃度が高く視認性に優れる。
- 2) 幅広い温湿度環境での発消色が可能。
- 3) カードの加工適性に優れる。

<630REの特徴>

上記530REの特徴に加えサーマルヘッドでの消色が可能。

ABSTRACT

RECO-View CR film 530RE / 630RE are the Rewritable Media which can be applied for the ISO (Thick) cards with memories such as contact / contactless IC chip. The main features are as follows;

<The advantage of 530RE>

- 1) The extreme high black image: the easiest to see the image
- 2) To reprint the image for wide range of temperature and humidity environments
- 3) Easy to combine into cards

<The advantage of 630RE>

Besides the above advantages, erasable by the Thermal Printing Head.

* サーマルメディアカンパニー 開発センター
Research & Development Center, Thermal Media Company

1. 背景と目的

リライタブル表示技術は、その利便性や環境負荷低減の点から注目度の高い技術分野として各種方式が提案されている。それらの中で熱を利用したサーマルリライタブルはいち早く実用化に至っている。サーマルリライタブルには、透明—白濁を繰り返すPRフィルムとロイコ染料の発消色を繰り返すCRフィルムがあり、ポイントカードを中心とした磁気記録カードのリライト表示に活用されている。

一方、最近になって情報量の多さ、セキュリティの高さの利点からICチップを内蔵したICカードが金融系のクレジットカード、交通機関の定期券等で利用され始めている。

一般にICカードにはカード表面にICチップが見える接触型ICカードと、カード内にICチップとアンテナを埋め込ませた非接触型ICカードの2種類があり、非接触型ICカードの方が非接触通信の利便性から普及が拡大している。

ところで、ICカードに記録されている情報は専用の読取装置でなければ内容を確認できずカード表面に人の目で確認できる表示が必要となる。更にICカードでは記録情報の書き換えも可能であることからカード表面に表示される内容も同時に書き換えることが必要となる。

このような要求に対し、特にCRフィルムは青と白または黒と白のコントラストであることから視認性に優れる特徴があることから適合性が高く、非接触型ICカードとCRフィルムを組み合わせた新しいリライタブルメディアの開発が必要となった。

非接触ICカードとの組み合わせでは、CRフィルムの基本特性である視認性、発消色特性等を高めると同時に、カード加工性にも配慮した製品設計が必要であり、今回これらを満足するCRフィルム商品を開発した。更に、非接触ICカード分野においてサーマルリライトの消去方式として従来のイレズバー消去に替わりサーマルヘッドによる消去を利用したプリンターが普及し始めており、今回、サーマルヘッド消去方式プリンター対応を満足するCRフィルム商品も同時に開発したので併せて紹介する。

2. 製品の概要

2-1 カード加工適性

Fig.1に従来のICカードの構成を示した。カード化は、これらを加熱プレスして一体成形して行われる。

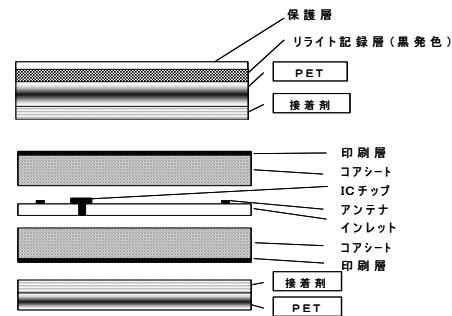


Fig.1 Composition of Conventional IC Card with CR Film.

ICカードに用いられるコアシートとしては加工性の点からポリ塩化ビニル (PVC) が従来から使われてきたが、焼却した場合ダイオキシンなどの有害物質の発生原因となり得ることからPET系材料への転換が必要となり、非晶質性ポリエステル系樹脂 (PET-G) への代替が進んでいる。

一方、ICカード向けのリライトフィルムは延伸PETフィルムにリライタブル機能を持たせたものが一般的である。

延伸PETは熱圧着できないために接着層が必要になると、コアシートとの材質の違いからカード加工において反りや変形を誘発する。これに対し、今回の開発品530RE、630REはFig.2に示したようにPET-Gフィルムにリライタブル機能を持たせた構成になっており、接着層を設けずに熱圧着のみでカード加工が可能であると同時に、コアシートと材質が同一であることからカード加工時に変形が起きないことが大きな特徴となる。

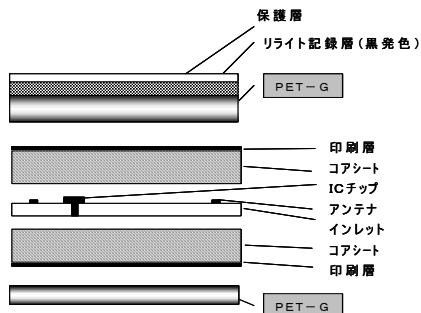


Fig.2 Composition of New Development IC Card with CR Film.

2-2 530RE

2-2-1 発色特性

530REの発色特性をFig.3に示した。発色色調は黒色で視認性に優れ、更に高発色濃度でありコントラストが優れる。

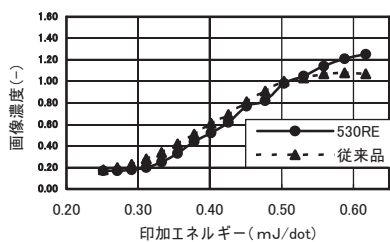


Fig.3 Coloring Sensitivity of 530RE.

2-2-2 幅広い温湿度環境条件での発消色性

温湿度環境条件に対する発消色特性をTable 1に示した。低温低湿環境から高温高湿環境の広い環境条件で高濃度発色と高消去が可能である。

Table 1 Coloring/Decoloring Characteristics –with Environmental Conditions.

商品		530RE	従来品
常温常湿環境 20°C/55%RH	画像濃度	1.19	0.99
	消し残り濃度	0.000	0.001
高温高湿環境 35°C/85%RH	画像濃度	1.10	0.80
	消し残り濃度	0.000	0.012
低温低湿環境 5°C/30%RH	画像濃度	1.13	0.99
	消し残り濃度	0.003	0.001

2-3 630RE

630REはサーマルヘッド消去を可能にしたタイプであり、画像部にサーマルヘッドにて再度エネルギーをかけたときの様子をFig.4に示した。530REと比べてサーマルヘッド消去性に優れる特徴が明らかである。

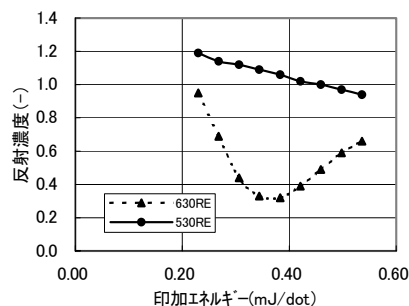


Fig.4 Decoloring Characteristics of 630RE.

3. 技術の特徴

3-1 カード加工適性化技術

PET-Gフィルムにリライタブル機能を持たせることによりカード加工適性の向上が可能であるが、PET-Gは非晶質性ポリエステルであるためにリライト記録層をコーティングする際に記録層塗工液中の溶剤によって溶けてしまう課題があった。これに対し、PET-Gの開発メーカーである三菱樹脂と共同でPET-Gに特殊なバリアー処理を設けることで解決した。

3-2 幅広い温湿度環境条件適合化技術

CRフィルムの発消色過程のメカニズムをFig.5に示した。CRフィルムの発色過程は、染料と顕色剤を融点以上の温度に加熱して混合した熔融状態から急冷する事により染料と顕色剤が結合したまま凝集しある程度規則的に集合した状態を形成して発色状態が固定される。一方消色過程は、発色状態を溶融しない温度に再加熱することにより、発色の集合状態が崩れ顕色剤が単独で結晶化して相分離することにより消色状態になる。

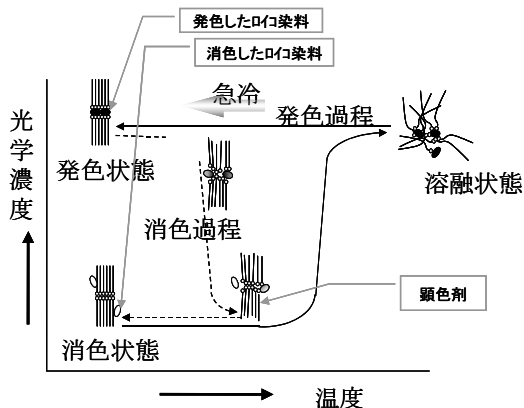


Fig.5 Coloring/Decoloring Mechanism of Mixture Systems of Leuco Dyes and Long-chain Alkyl Type Developers.

このようにCRフィルムの発消色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双方に顕色剤の凝集力を利用している。CRフィルムに用いる顕色剤の代表的な構造を、Fig.6に示した。分子構造中のアミド基、尿素基のような水素結合性の官能基と長鎖脂肪族基が顕色剤の凝集作用として機能している。

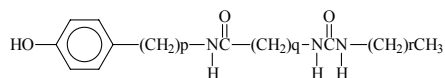


Fig.6 Molecular Structure of Typical Developer.

幅広い環境条件適合性を考える場合、製品の保証範囲である5°C/30%RHの低温低湿から35°C/85%RHの高温高湿環境がターゲット範囲となるが、特に考慮しなければならないのは高温高湿条件で発色濃度が低い現象である。これは環境雰囲気中の水分によって顕色剤の分子間相互作用が促進され、発色時に消色過程が一部進行してしまうために発生していると考えられる。そこで、顕色剤の吸湿性能と各種環境条件での発色濃度の関係を調べたところTable 2のような関係であることが明らかとなり、吸湿性が少ない新規開発顕色剤の開発により低温低湿から高温高湿環境の幅広い温湿度条件での適合性をクリアした。

Table 2 Correlation between Image Density and Moisture Absorption of Developer / Environmental Conditions.

顕色剤	顕色剤単位重量当たりの吸湿量 (mg)	35°C/85%RHでの発色濃度	5°C/30%RHでの発色濃度
従来	31.6	0.42	1.22
新規開発	24.9	0.89	1.21

3-3 高消去化技術

CRフィルムの記録層の構成をFig.7に示した。

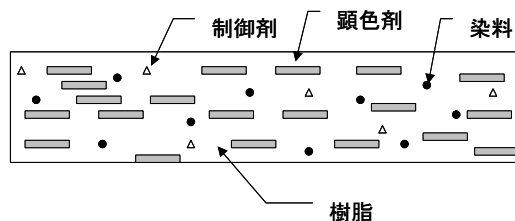


Fig.7 Composition of Recording Layer.

記録層は熱架橋系の樹脂マトリックス中に染料、顕色剤、制御剤の発消色材料が分散された状態を形成しており、樹脂/発色素材の重量比は0.7~1.0/1.0程度で通常の感熱記録材料（樹脂/発色材料=0.1/1.0）と比べて樹脂の比率が大きい。これは繰り返し耐久性を維持するためであるが、発消色に対する樹脂の影響は大きいと考えられる。特に消去過程は、熔融温度以下での染料と顕色剤の相分離を起こすプロセスであることから樹脂マトリックスの柔軟性が重要となる。記録層のガラス転移温度と消去特性の関係をFig.8に示した。ここで消去特性としては消し残り量（=消去濃度-地肌濃度）を用いた。その結果、記録層のガラス転移温度を低くすることにより発色濃度を維持したまま高消去性が可能となった。

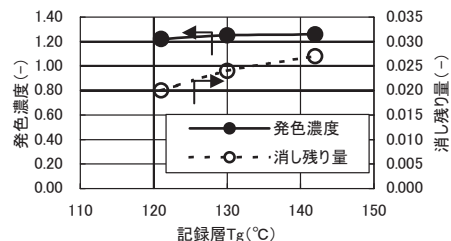


Fig.8 Glass Transition Temperature of Recording Layer vs. Decoloring Characteristics.

3-4 高速消去技術

リライタブルプリンターの消去方式には消去専用のセラミックヒーターを用いるイレーズバー方式と発色と兼用のサーマルヘッドを用いるサーマルヘッド方式の2つがある。前者は、ヒーター加熱用に容量の大きい電源が必要になるのに対し、後者はサーマルヘッド駆動の小さい容量の電源で済むために、プリンターの省電力化、小型化が可能になり最近開発が盛んになってきている。(Fig.9)

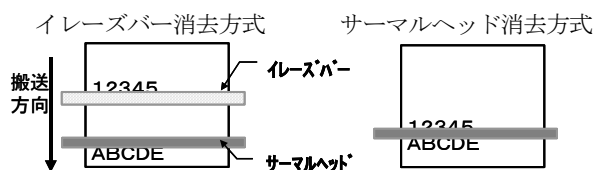


Fig.9 Difference of Decoloring Methods.

両方式の大きな違いは消去時のエネルギーの印加時間であり、イレーズバー消去方式が50~70m秒に対しサーマルヘッド消去は2~3m秒と短くなる。従って、サーマルヘッド消去を達成するためには短時間のエネルギー印加で消去可能な高速消去性が必要になる。

CRフィルムは顕色剤の凝集力により消去するメカニズムであるが、顕色剤だけでは高速消去が不十分な場合は、顕色剤の凝集を促進する目的で制御剤を併用することにより達成する方法が考えられる。ここで言う制御剤は、顕色剤の凝集力を制御することにより消去特性をコントロールする化合物であり、顕色剤との相互作用が弱いと高速消去性が不十分であり、逆に顕色剤との相互作用が強すぎると発色濃度低下を引き起こすことになる。従って、発色濃度低下を起こさずに消去促進が可能な制御剤を設計することがポイントとなる。制御剤の分子構造は各種考えられるが、顕色剤との相互作用を考えると顕色剤と類似の分子構造が好ましいと考えられ、長鎖脂肪族官能基と水素結合可能な官能基を部分構造として有する化合物について検討を行った結果、アミド系化合物が発色濃度と高速消去性のバランスに優れた制御剤であることが判りサーマルヘッド消去に対応する高速消去が可能になった。(Table 3)

Table 3 Decoloring Characteristics with Color Formation/Erasure Controlling Acceleration Agents.

制御剤	発色濃度	消去濃度	消去率
なし	1.04	0.48	62%
尿素系化合物	0.84	0.51	42%
アミド系化合物	0.87	0.21	87%
ジアシルヒドラジド系化合物	0.84	0.54	42%

4. 今後の展開

非接触型ICチップを内蔵したカードのアプリケーションは今後も拡大していくと考えられる。それに伴いリライタブル表示に要求される性能も、より早く書き換えが出来る、よりきれいに書き換えられることが求められると考えられる。そういったニーズを先取りした技術開発を継続していく必要がある。

謝辞

最後にRECO-View CRフィルム530RE, 630REの開発に当たり、共同開発させていただきました三菱樹脂株式会社様はじめ多くの方々に深く感謝いたします。