
耐光性向上リライタブルメディアの開発

Development of Rewritable Media with a Superior Stability to Light

土村 悠*

Yuu TSUCHIMURA

新井 智*

Satoshi ARAI

丸山 淳*

Jun MARUYAMA

要 旨

フルオラン化合物をロイコ染料として用いたサーマルリライタブルメディアにおいて、エチレンビニルアルコール樹脂と粘土鉱物をハイブリッド分散させた複合体を酸素遮断層として設置し、ロイコ染料の酸化劣化を大きく改善した耐光性リライタブル表示メディアを開発した。

この高耐光リライタブル表示メディアは、直接太陽光（300万Lux・h）に直接晒されても、従来の表示メディアに比較して、画像残存率で4倍、非画像部の白色度で3倍、画像消去性で20倍改良されていることを確認している。

更に、新規開発した粘土鉱物をハイブリッド分散した高耐光リライタブル表示メディアは、従来の水素結合型ガスバリア樹脂に代表されるポリビニルアルコールコーティング層の最大の欠点である高湿度下での機能低下を大きく改善しており、これまでに適用が困難であった、屋外使用に期待がもたれる。

ABSTRACT

As thermal rewritable media using fluoran compound as leuco dye, we have developed light-resisting rewritable media which has an oxygen insulation layer of complex of hybrid dispersed ethylene-vinyl alcohol resin and clay mineral, which had made great improvement to leuco dye for its oxidation degradation.

It has been confirmed that this high light-resisting rewritable media has improved its function by: four times higher in persistence of image; three times higher in whiteness; twenty times higher in image erasing, than existing related media, even if it is exposed to direct sunlight (three million Lux・h).

Moreover, since this high light-resisting rewritable media contains newly developed hybrid dispersed clay mineral, it has greatly improved its condition for outdoor use which has long been regarded as difficult with its biggest disadvantage of existing polyvinyl alcohol coating layer including oxygen insulation layer of hydrogen bonding type resin for its lower function in humid condition.

* サーマルメディアカンパニー リライタブル開発センター
R&D Center of Rewritable Media, Thermal Media Company

1. はじめに

1-1 背景・目的

電子供与性呈色性化合物（以下、ロイコ染料）と電子受容性化合物（以下、顕色剤）との間の発色反応を利用した感熱記録材料は広く知られており、OA化の進展と共にファクシミリ、ワードプロセッサ、科学計測機などの出力用紙として、また、交通機関の定期券、各種のプリペイドカードやポイントカードなどの磁気カード、ICカードとしても広く利用されている。

特に、環境問題、廃棄物問題等の視点から、何度でも書き換え可能な可逆性感熱記録材料を利用したカード、タグやラベルなどの開発が注目されている。

最近では産業用途として可逆性感熱記録材料とRFIDを組み合わせたリライタブルハイブリッドメディア（以下、RHM）が使用され始めている。Fig.1に工場の運用事例を示す。RHMの券面は、太陽光による劣化が顕著であり、部品入庫管理や製品出庫管理での使用は大きな制約があることから、部品ロケーション管理と工程管理での使用のみとなっているのが実情である。将来的には、RHMを部品入庫管理→部品ロケーション管理、在庫管理→工程管理→製品出庫管理という一連の運用フローで使用することが望まれている。

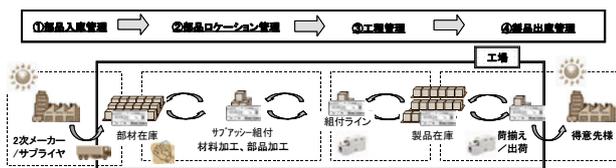


Fig.1 Operation case with a factory.

1-2 リライタブルメディアの技術課題

Fig.2にロイコ染料と顕色剤を用いた一般的なリライタブルメディアの発色・消色プロセスを示す。消色状態のロイコ染料と顕色剤から構成される組成物Aを溶解する温度で加熱すると発色する(B)。ここから徐冷すると消色して元に戻るが、急冷すると発色状態がそのまま維持され(C)、発色画像として形成される。発色状

態は、発色温度より低い温度で長時間加熱すると消色し(E)、これによって画像が除去できる。

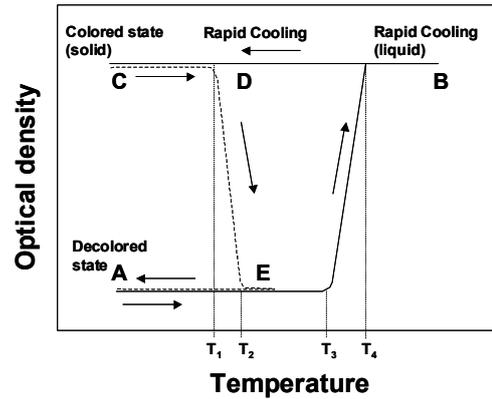


Fig.2 Coloring and decoloring process.

一方で、リライタブルメディアに用いているロイコ染料は酸化分解することが知られている。Fig.3にロイコ染料の酸化分解プロセスを示す。①光（紫外線）によりロイコ染料と酸素の活性種が生成、②活性酸素がロイコ染料を攻撃、③ロイコ染料の分解、という連鎖反応が起きる。このことによりロイコ染料が減少して画像濃度、再印字濃度の低下を引き起こす。またロイコ染料が着色物を生成することで、非画像部の着色や消去部の消え残りを引き起こす。

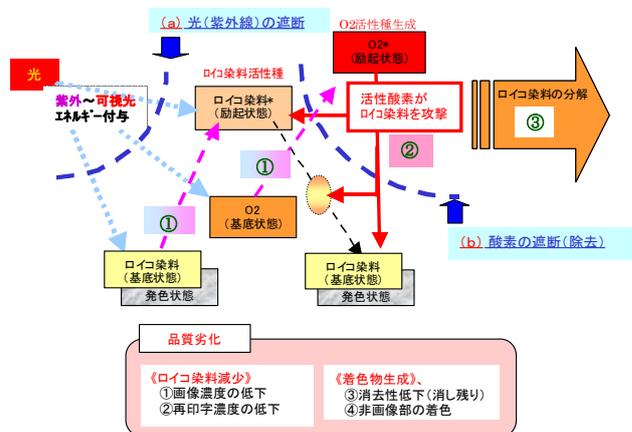


Fig.3 Oxidative degradation process of leuco dye.

Fig.4に太陽光照射前後のリライタブルメディアの画像を示す。太陽光照射により、非画像部の着色、画像部の消え残り、画像濃度の低下が発生し、品質が著しく劣化していることが分かる。

上述のような光照射によるロイコ染料の酸化分解を防ぐため、酸素の遮断と光（紫外線）の遮断という2つの手段を検討することで耐光性の向上をねらう。

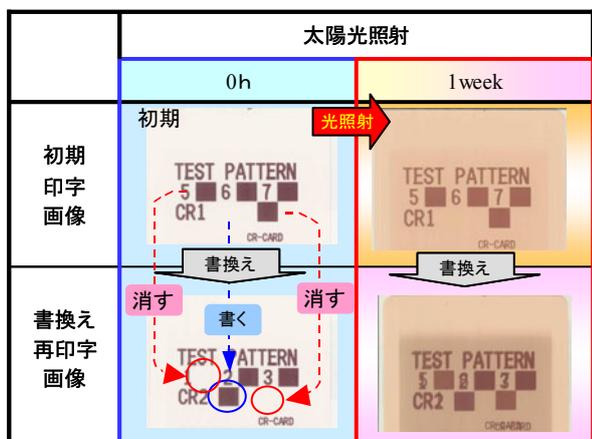


Fig.4 Image of rewritable media before/after exposing sunlight.

2. 技術

2-1 酸素遮断技術

2-1-1 ガスバリア剤の選定

現在、様々な用途にガスバリア剤が使われている。Table 1に各ガスバリア (GB) 剤の酸素透過度 (OTR) を示す。

Table 1 Oxygen transmission rate (OTR) of gas barrier agent. (cc/m² · 24h · atm (25°C,90%RH))

		OTR	備考
PVA	ポリビニルアルコール	検出不能	耐水性低い
EVOH	エチレン-ビニルアルコール共重合体	1~2	PVAより耐水性高い
PVDC	塩化ビニリデン	<0.5	塩素含有物質
VM	アルミ蒸着積層フィルム	1~5	透明性なし
SiOx	シリカ蒸着積層フィルム	0.1~0.6	透明性なし
Al	アルミ箔積層フィルム	0	透明性なし

ポリ塩化ビニリデン (PVDC) は、食品包材として乾燥食品、医薬品をはじめ、畜産加工品等の含水食品、漬物等ボイル殺菌の広い分野で使用されている。ただ、環境汚染など社会問題を背景として、燃焼時に有害ガスやダイオキシンを発生させるという点で、使用量が減少している。¹⁾

アルミ蒸着フィルムやシリカ蒸着フィルムなどの金属蒸着積層フィルムやアルミ箔積層フィルムはPVDCフィルム以上に優れたガスバリア性を有しており、スナック食品、冷凍食品等の食品分野にも多く使用されている。しかしながら、これらの蒸着フィルムは透明性が低いことから、リライタブルメディアへの応用は視認性の低下が懸念される。

ポリビニルアルコール (PVA) やエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) は水素結合型ガスバリア剤として知られており、透明性もあり、優れたガスバリア性を有している。上記ガスバリア剤と同様、様々な分野で使用されている。

Fig.5にPVAとEVOHの構造式を示す。PVAは酢酸ビニルモノマーを重合することでポリ酢酸ビニルにし、構造中にある酢酸基を水酸基に置換 (けん化) することで生成される。PVAは構造中に多くの水酸基を有しており水素結合力が強くなることから、優れたガスバリア性を有している。一方、EVOHはビニルアルコールとエチレンを共重合することで生成される。EVOHの構造中にはPVAにはないエチレン成分があることから、PVAよりも優れた耐水性・耐湿性を有しているといえる。

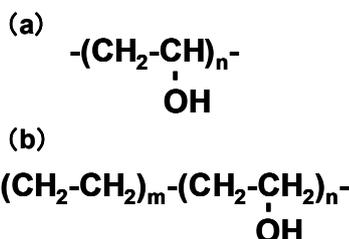


Fig.5 Structure of (a) poly vinyl alcohol, (b) ethylene vinyl alcohol.

Fig.6にPVAとEVOHのガスバリア性能の湿度依存性について模式的に表す。PVAは低湿条件下においては非常に優れたガスバリア性を持っているが、湿度が高くなるにつれてガスバリア性が著しく劣化することが知られている。一方でEVOHは低湿条件下でのガスバリア性はPVAに劣っているものの、高湿度条件下においてはエチレン成分があることでPVAよりも優れている。

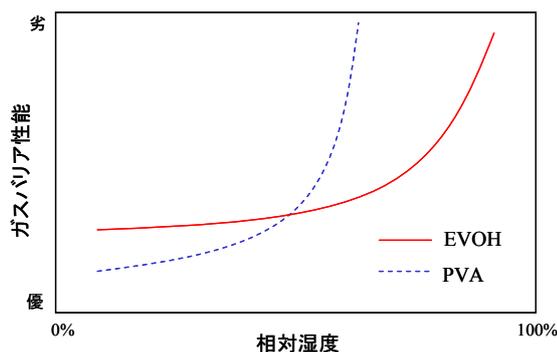


Fig.6 Humidity dependence of the gas barrier ability of PVA and EVOH.

以上のことから、今回のリライタブルメディアの耐光性向上として十分なガスバリア性、透明性を有しており、PVAよりも高湿度条件下におけるガスバリア性が優れているEVOHを選定した。ただし、高湿度条件下におけるガスバリア性については十分確保できていないため、さらなる改良が必要である。

2-1-2 ガスバリア剤の設計

EVOHの高湿度環境下のガスバリア機能低下を防ぐため、無機板状フィラーとEVOHのハイブリット化を検討した。無機板状フィラーを樹脂中に分散することで、無機板状フィラーが邪魔板として働き、酸素の通過路長を延長することが可能となり、ガスバリア性を高めることが狙いである。ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、層状ケイ酸塩鉱物の1種であるスメクタイトに分類される粘土鉱物である。結晶構造はケイ酸四面体層-アルミナ八面体層-ケイ酸四面体層の3層が積み重なっており、その単位層は厚さ約1nm、広がり0.1~1 μ mという極めて薄い板状になっている。Fig.7にモンモリロナイトの構造を示す。アルミナ八面体層の中心原子であるAlがMgに置換されることで陽電荷不足となり、各結晶層自体は負に帯電しているが、結晶層間にNa⁺・K⁺・Ca²⁺・Mg²⁺などの陽イオンを挟むことで電荷不足を中和し、モンモリロナイトは安定状態となる。そのため、モンモリロナイトは結晶層が何層も重なり合った状態で存在している。

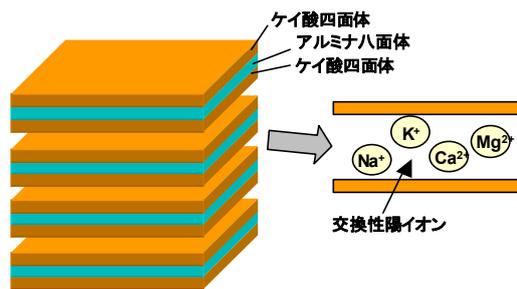


Fig.7 Structure of the montmorillonite.

またモンモリロナイトの陽イオン交換性を利用して層間に有機化剤をインターカレーションし、脂溶化することで、有機溶媒や樹脂を分子レベルで相溶・分散することが可能となる。有機化剤はジメチルジステアリルアンモニウム塩やトリメチルステアリルアンモニウム塩といった第4級アンモニウム塩が一般的に用いられている。²⁾

このモンモリロナイトの特性を利用することにより先述したEVOHとモンモリロナイトをハイブリットしたガスバリア剤をつくることを可能とした。Fig.8にはEVOH-モンモリロナイトハイブリット剤の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した画像を示す。無機板状粒子であるモンモリロナイトがEVOHと分散し、きれいに積層していることが確認できた。

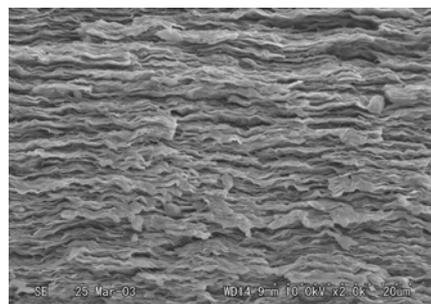


Fig.8 Cross-sectional image of hybrid agent of EVOH/montmorillonite using transmission electron microscope (TEM).

またFig.9にはEVOHに対するモンモリロナイトのフィラー量とOTRの関係を示す。OTR測定については、高湿条件下でも十分に耐えうるガスバリア性を得ること想定し、測定条件を23 $^{\circ}$ C、90%、24HとしてOTRを計測した。EVOH単独と比較して、高湿度下 (23 $^{\circ}$ C、

90%)においても、モンモリロナイトのフィラー量を増やすことで、ガスバリア性能が大きく向上していることが分かる。またFig.10にはEVOHに対するモンモリロナイトのフィラー量とフィラー同士の密着性の関係を示す。密着性試験は塗膜にセロテープを貼り付けた後、セロテープを剥離し、塗膜の剥離の程度によりランク付けした。モンモリロナイト自体が無機板状フィラーであり、フィラー量が増えるほどフィラー同士が剥がれやすくなることから、密着性は低下してしまう。このため、ガスバリア性能と密着性は背反となることから、どちらの性能も満たすフィラー量を設計した。

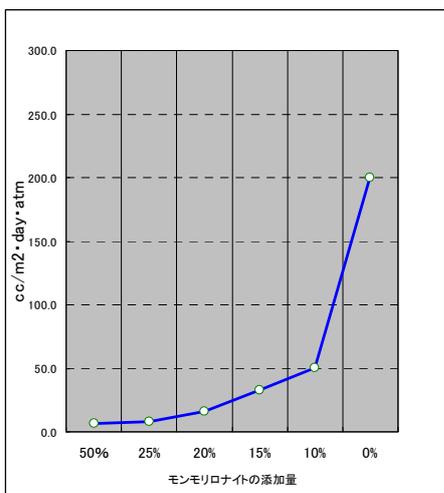


Fig.9 Relationship between additional ratio of montmorillonite and oxygen transmission rate (OTR).

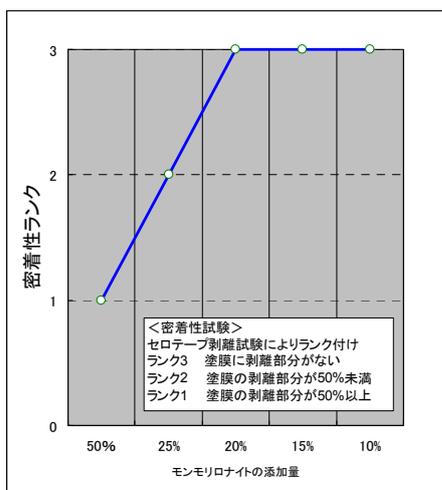


Fig.10 Relationship between additional ratio of montmorillonite and adhesion rank.

このようにモンモリロナイトはガスバリア性能に優れていることが分かった。しかしながら、天然のモンモリロナイトは、不純物レベルで含有している鉄イオンがプリンタ等の熱エネルギーの印加によって酸化することで、ガスバリア塗膜が着色してしまう。Fig.11にサーマルプリンタで印字した際のガスバリア塗膜の状態を示している。プリンタによる印字前後の塗膜の状態を見やすくするため、透明PET上に塗布した塗膜を黒紙に貼っている。その結果、プリンタ印字後にガスバリア塗膜が着色していることが分かる。

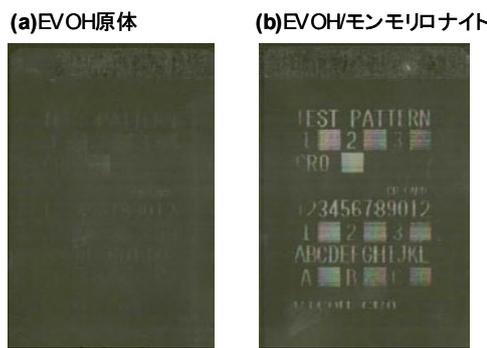


Fig.11 Image of printed film, (a) EVOH, (b) EVOH/montmorillonite hybrid agent

この現象を解決すべく、天然モンモリロナイトを酸化しにくいイオンで処理を行い、鉄イオンを封止することで酸化を防止した（キャッピング技術）。Fig.12にはキャッピングの効果を示す。

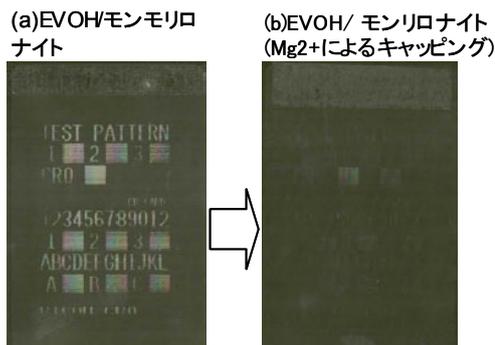


Fig.12 Image of printed EVOH/montmorillonite hybrid agent film, (a) before capping by ion, (b) after capping by ion.

以上のことから、高湿度条件下でもガスバリア性が低下しないEVOH-モンモリロナイトハイブリット剤を開発することに成功した。

2-2 光（紫外線）遮断技術

Fig.13にリライタブルメディアの分光劣化試験前後の非画像部の色差（ ΔE ）を示す。380nm以下の紫外線領域の露光により ΔE が大きくなっていることからロイコ染料の分解が進んでいることが分かる。さらに可視光領域である380-400nm付近でも ΔE の上昇が見られる。このことから耐光性を向上させるため、波長400nm付近で光遮断が重要であることが分かった。現状のリライタブルメディアにも金属酸化物を用いて紫外線の遮断をしている。しかしながら、金属酸化物の吸収波長領域が短いことから、さらなる光遮断層の吸収波長の長波長化が必要である。

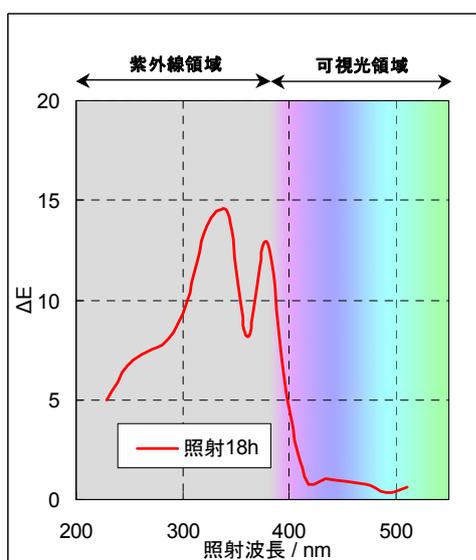


Fig.13 Result of spectra degradation of rewritable media.

長波長吸収材料としてベンゾトリアゾール（BTA）を検討した。Fig.14にベンゾトリアゾールの代表的な構造式を示す。ベンゾトリアゾールは構造中に存在する π 電子雲の広がりが大きいため、可視領域の低波長領域までの光吸収性に優れており、波長400nmまでの紫外線を遮断することが可能となる。

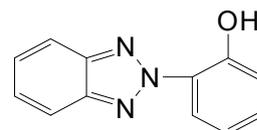


Fig.14 General formula of the benzotriazole (BTA).

Fig.15に金属酸化物とBTAの吸収スペクトルを示す。BTAは金属酸化物に対して400nm付近まで吸収しており、耐光性改良に必要な遮断波長とも一致していることから最適な材料といえる。

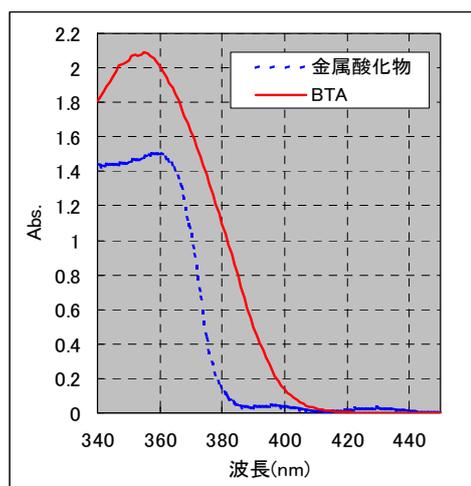


Fig.15 Absorption spectrum of BTA and metal dioxide.

しかしながら、BTAを含有する紫外線遮断層は、BTAの昇華による経時ブリードアウトが知られており、BTAの昇華防止の検討が必要となった。

Fig.16にBTAグラフトポリマーの構造式を示す。ポリマー化に際して必要な機能として、①BTA含有量の最大化による紫外線遮断能力、②繰り返し使用に耐える耐熱性を考慮する必要がある。①に対してはポリマー化の方法をグラフトタイプとすることで解決した。また②に対しては、架橋性モノマーを添加した共重合ポリマーとすることで解決した。

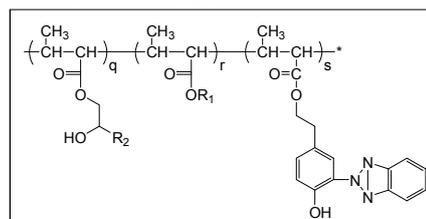


Fig.16 Structure of the co-polymer branched BTA.

Fig.17にグラフトポリマーの水酸基価（OHV）と耐久性試験後の消え残りの関係を示す。ポリマーの水酸基価が低いほど、膜の架橋密度が低くなり、耐熱性が低下する。その結果、ロイコ染料への熱ダメージが大きくなり、消去印字を繰り返すと、消え残りが大きくなってしまふ。一方、ポリマーの水酸基価が高くなると、架橋密度が高くなり、耐熱性は向上する。しかしながら、架橋密度アップは、ポリマーの熱収縮が増大することから、隣接層との熱収縮差による応力ひずみにより密着性が悪くなってしまふ。よって、ポリマーの架橋密度を最適化すべく水酸基価の検討を行った。

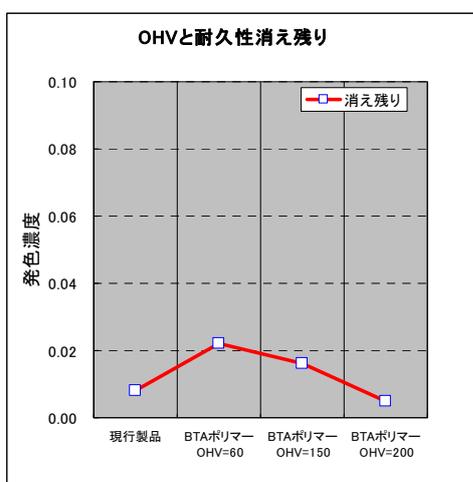


Fig.17 Relationship between image erasing and hydroxyl group value of BTA co-polymer.

Fig.18に開発したBTAグラフトポリマー膜と金属酸化膜の吸収スペクトルを示す。BTAグラフトポリマー膜が金属酸化膜と比較して400nm付近まで長波長化していることが分かる。

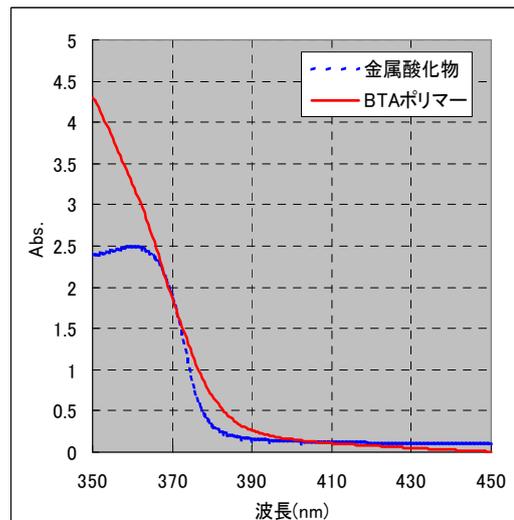


Fig.18 Absorption spectrum of the BTA polymer coating film and metal dioxide coating film.

2-3 現行品との比較

Fig.19にEVOHとモンモリロナイトをハイブリットしたガスバリア剤とBTAをグラフトポリマー化した紫外線吸収剤を使用した耐光性改良品と現行品の人工太陽光による露光前後の画像を示す。人工太陽装置（セリック社製）はXeランプを光源に用い、フィルターにより太陽光を再現した擬似太陽光としている。夏場の使用環境を想定した35℃、80%R.H.環境条件下において照射した。またFig.20に耐光性品質（消え残り、非画像部の白色度、画像残像率）と積算照度との関係を示す。これらの結果から、現行品のRECO-View 630BD（100SP）に対して、消え残り20倍、画像残存率で4倍、非画像部の白色度で3倍の改良を実現することが出来た。

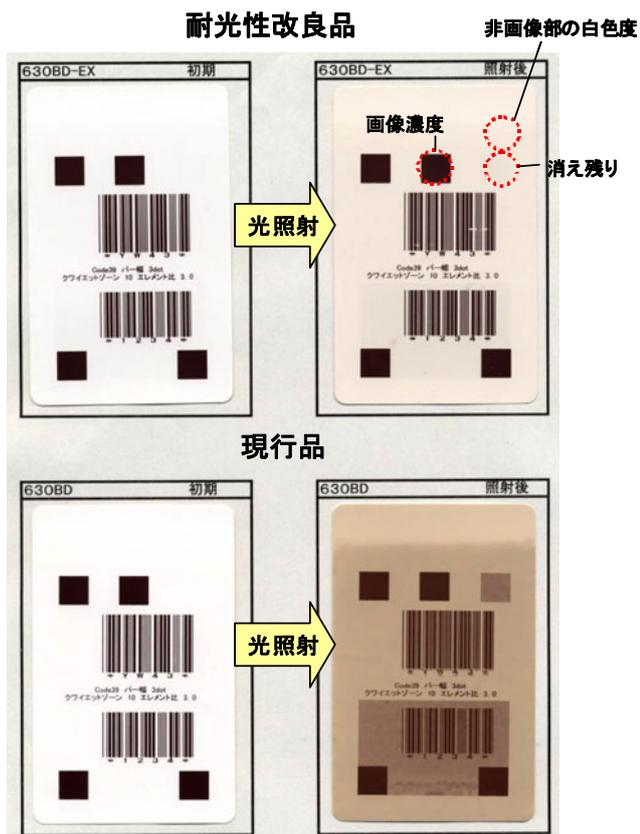
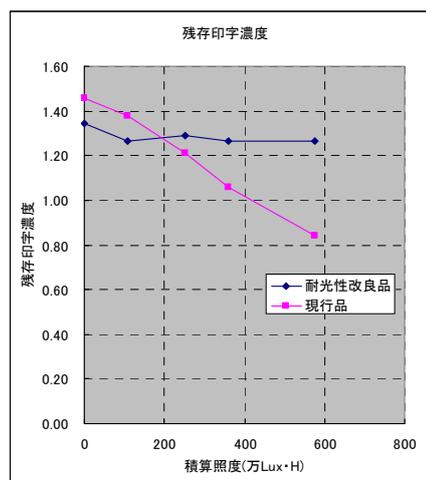
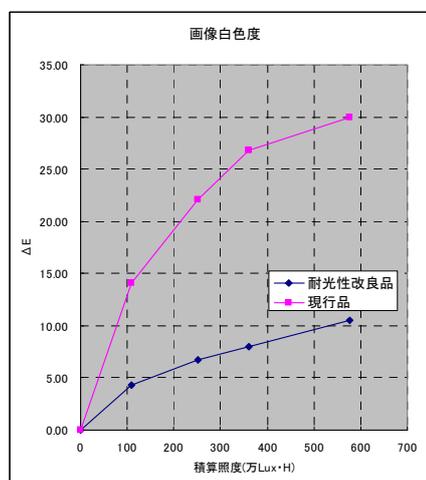


Fig.19 Image of rewritable media before/after exposing by artificial sunlight device, (a) media with a superior stability to light, (b) present media.

(a) 画像残存率



(b) 非画像部の白色度



(c) 消え残り

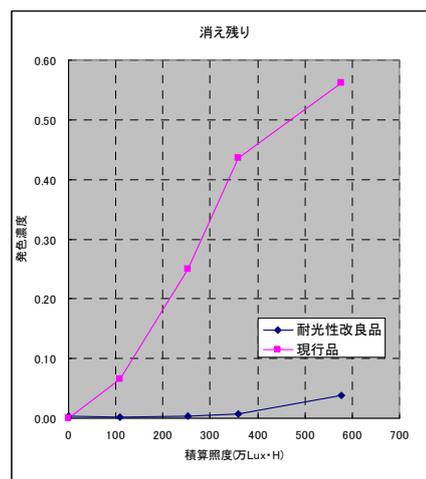


Fig.20 Relationship between lightfastness quality and integrated illuminance using rewritable media, (a) persistence of image, (b) whiteness, (c) image erasing.

3. まとめ

ロイコ染料の酸化分解に対して酸素遮断技術と紫外線遮断技術を展開した。

酸素遮断技術は、EVOHとモンモリロナイトをハイブリットしたガスバリア剤の開発により、高湿度環境条件下でも耐えうるガスバリア性を獲得した。

また紫外線遮断技術は、長波長吸収タイプのBTAグラフトポリマーの開発により現行の紫外線遮断機能を凌駕する技術を獲得した。

この2つの技術の獲得により、リライタブルメディアの耐光性を大きく向上することが出来た。

4. 謝辞

本件研究の実施において、ガスバリア剤の開発にご協力をいただきましたサカタインクス株式会社に深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 富士キメラ総研：機能性高分子フィルムの現状と将来展望（2005）。
- 2) クニミネ工業株式会社：ベントナイト応用編，
http://www.kunimine.co.jp/bent/bent_02.htm