

【技術分類】 4 - 3 - 1 その他の方式の表示デバイス / サーマル方式表示デバイス / 発色方式

【 F I 】 G 0 9 F 9 / 3 0 , 3 7 8、 B 4 1 M 5 / 1 8

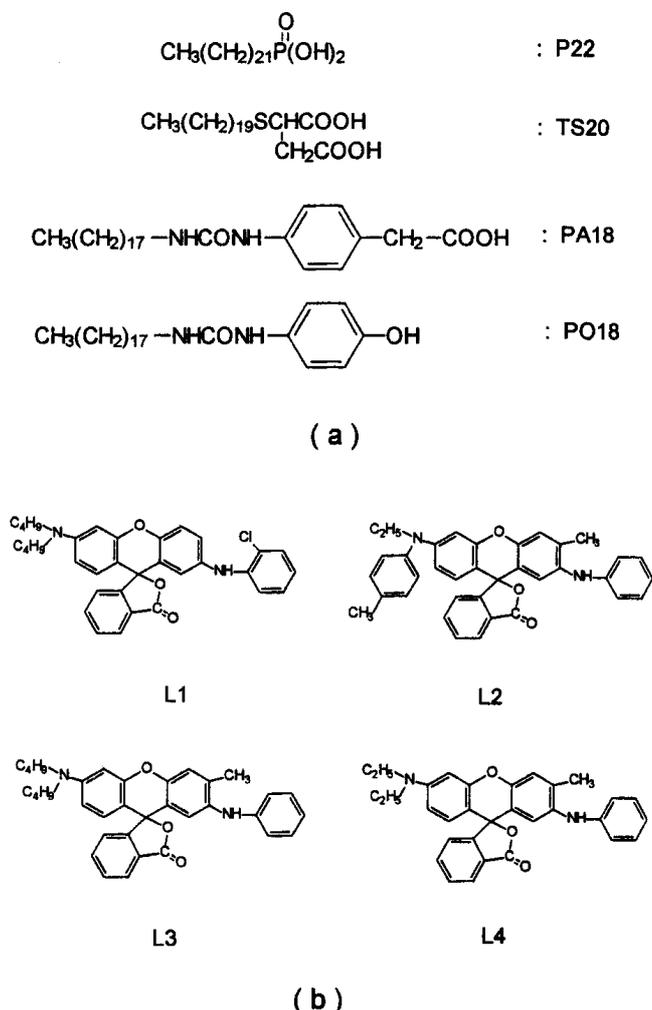
【技術名称】 4 - 3 - 1 - 1 表示原理

【技術内容】

顕色剤とロイコ染料を組み合わせた系を加熱すると発色し、これを急冷すると発色状態が維持される。再度加熱すると消色する。この現象を利用してリライタブルな記録材料を開発した。安定な発色と低温消去の両立を目的とし、代表的な長鎖型顕色剤について温度特性と分子集合構造を調べ、よりシャープな温度特性を持たせるための顕色剤分子構造を特定した。

【図】

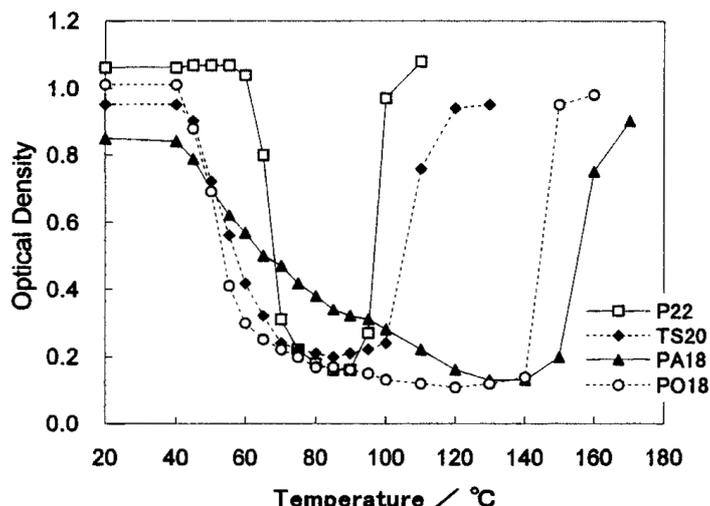
図 1 顕色剤(a)とロイコ色素(b)の分子構造



出典:【出典 / 参考資料】と同一、198 頁 Fig.3 Molecular structures of developers(a) and leuco dyes(b).

図 1 の説明 : 代表的な顕色剤とロイコ染料の分子構造を示す。

図2 リライタブル記録材料の消色温度特性



出典：【出典 / 参考資料】と同一、199 頁 Fig.4 Decoloring temperature characteristics of the rewritable recording media、

図2の説明：4種の顕色剤を用いた記録層の温度特性の測定結果であり、顕色剤によって特徴ある曲線が得られた。P22は消色温度範囲は狭いが、消色開始から濃度が下がりきるまでの温度幅が狭く、温度に対して最もシャープな消色特性を持つ。ついでTS20がこれに続く。これらに対してPA18とPO18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った。

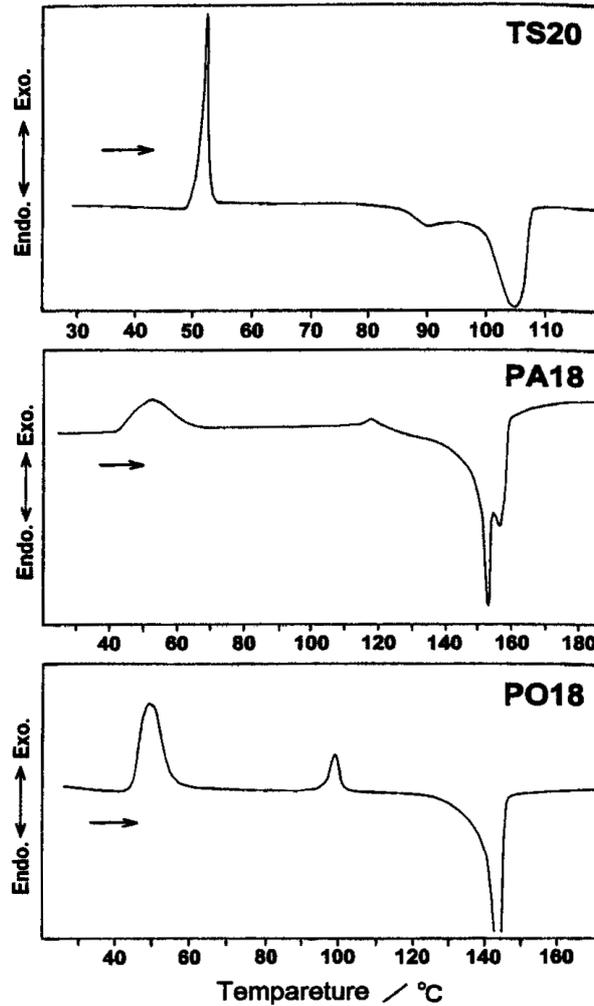
表1 着色 / 消色温度と着色状態の熱安定性

Developer	Leuco dye	Decoloring temperature		Coloring temperature		Thermal stability 40°C 24(h)
		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	
P22	L1	62	80	92	100	95%
TS20	L2	44	75	100	110	81%
PA18	L4	42	125	150	160	70%
PO18	L3	44	105	140	150	69%

出典：【出典 / 参考資料】と同一、199 頁 Table 1 Coloring/decoloring temperatures and thermal stability of the colored state.

表1の説明：各記録層の熱安定性を示す。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。表1の結果から、P22が比較的低い消去温度(80)でありながら、消去開始温度が62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。

図3 着色状態からの加熱工程のDSC曲線



出典：【出典／参考資料】と同一、200頁 Fig.6 DSC curves of the coloring/decoloring systems upon heating from the colored state.

図3の説明：顕色剤のDSCを示す。どの組成物にも消色開始温度付近に発熱ピークが認められる。TS20のピークがシャープであるのに対してPA18、PO18はブロードなピークを持つ。これは前者が顕色剤の結晶化が始まると一気に進むのに対し後者のそれが遅いことを示している。

【出典／参考資料】

「発色型リライタブル感熱記録材料の消色温度制御」、「Japan Hardcopy 論文集 VOL.1997」、1997年、筒井恭治、鳥居昌史、松井宏明、島田勝著、日本画像学会発行、197 - 200頁

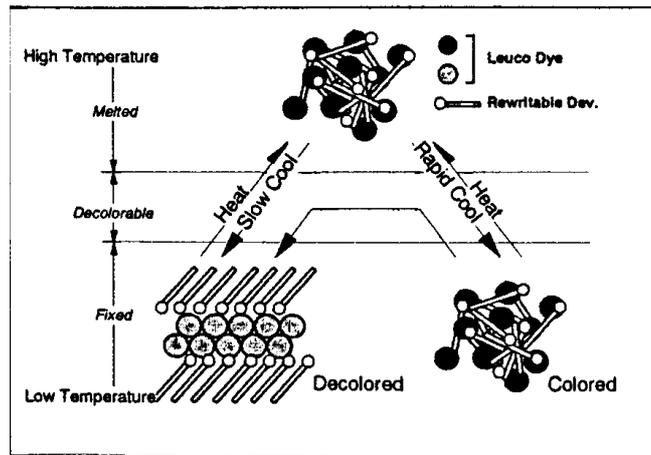
【技術分類】 4 - 3 - 1 その他の方式の表示デバイス / サーマル方式表示デバイス / 発色方式
 【 F I 】 G 0 9 F 9 / 3 0 , 3 7 8、 B 4 1 M 5 / 1 8
 【技術名称】 4 - 3 - 1 - 2 応用

【技術内容】

ロイコ染料型リライタブル材料を具体的用途に応用した。図 3、図 4 に示した層構成で PET 磁気カード、塩ビ磁気カードを製造した。

【図】

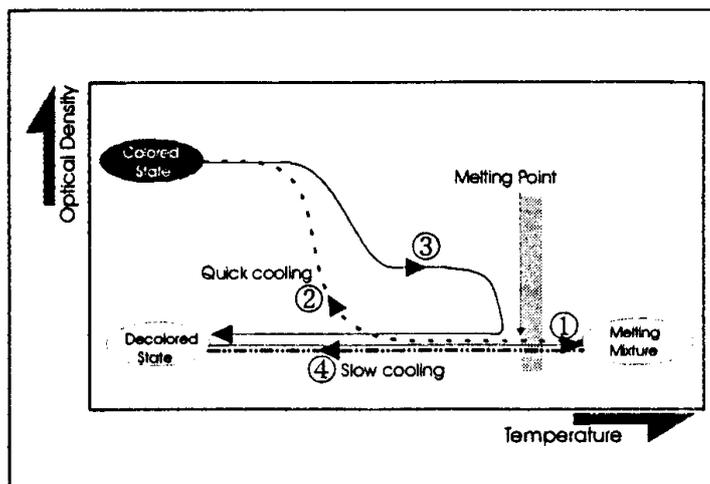
図 1 ロイコ型リライタブル材料の発色原理



出典：【出典 / 参考資料】と同一、36 頁 図 - 1 ロイコ型リライタブル材料の発色原理。

図 1 の説明：発色は染料と顔色剤の融点以上まで加熱した後、系を急冷しこれらの化合物のアモルファス状態を形成することにより得られる。一方、溶融混合物を徐々に冷却すると、これら化合物の個別の結晶化が優先され、微視的には分離した無発色の状態になる。

図 2 印字、冷却プロセス

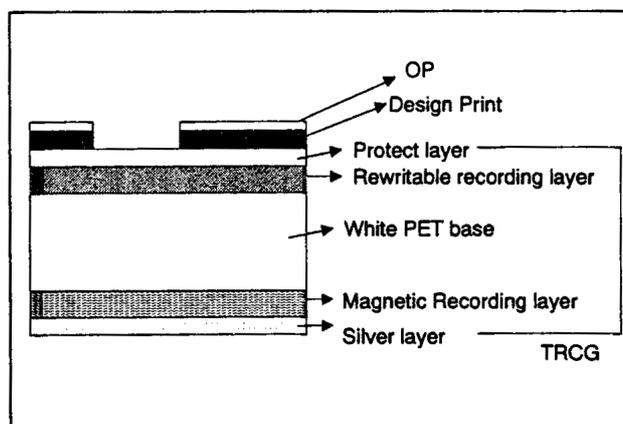


出典：【出典 / 参考資料】と同一、36 頁 図 - 2 印字、冷却プロセス。

図 2 の説明：発色は、サーマルヘッドによる加熱(実線(1))、急冷(破線(2))の経路をたどる。次に

消去の場合は、発色状態からスタートして、実線(3)の様な経路をたどり、消色状態にいたるようにプリンターの設計が行われている。

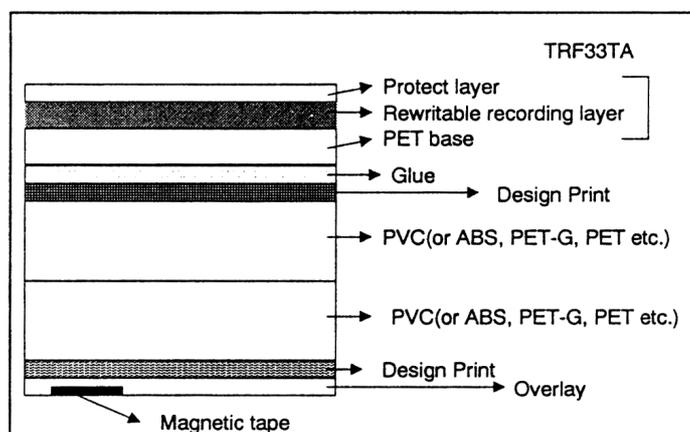
図3 PET磁気カードの層構成



出典：【出典／参考資料】と同一、38頁 図-3 PET磁気カードの層構成

図3の説明：ロイコ染料型リライタブル材料は基本的機能の保持のためにはロイコ染料と顕色剤をバインダーマトリックス中に保持したリライト層があれば十分であるが、機械的強度、耐久性、耐候性等実用上必要とされる様々な性能を実現するために、下引き層、中間層、保護層等が必要となる場合がある。PET磁気カードの層構成を示す。

図4 塩ビ磁気カードの層構成



出典：【出典／参考資料】と同一、38頁 図-3 「サーモライト^(R)」フィルム付き塩ビ磁気カードの層構成

図4の説明：塩ビのベース上にPETフィルム上に設けたロイコ染料型リライタブル材料を貼り合わせた構成を示す。

【出典／参考資料】

「ロイコ染料型リライタブル材料のアプリケーションについて」日本画像学会 1999年度第2回技術研究会(通算75回)、1999年、藤田郁夫著、日本画像学会発行、36 - 42頁

【技術分類】 4 - 3 - 1 その他の方式の表示デバイス / サーマル方式表示デバイス / 発色方式

【 F I 】 G 0 9 F 9 / 3 0 , 3 7 8、 B 4 1 M 5 / 1 8

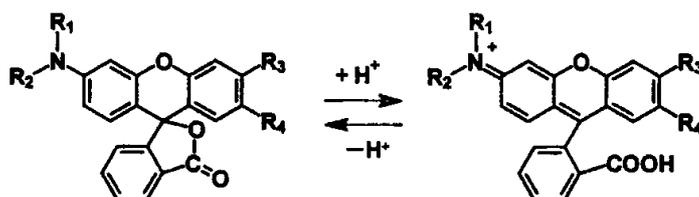
【技術名称】 4 - 3 - 1 - 3 表示材料

【技術内容】

化学反応であるロイコ色素の発色消色現象に長鎖型顕色剤を組み合わせることにより化学反応を分子集合という物理的な変化で制御した。ロイコ色素 / ドコシルホスホン酸系の消色過程の X 線回折変化を追跡し、消色現象と顕色剤の結晶化を対応させた。

【図】

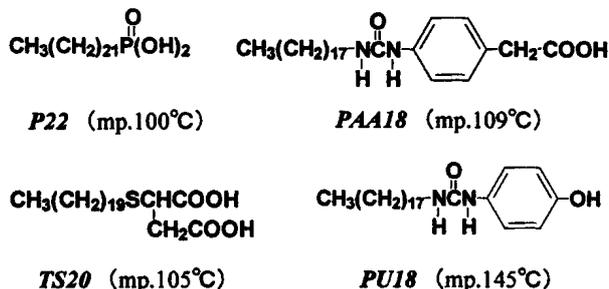
図 1 ロイコ色素の可逆発色反応



出典：【出典 / 参考資料】と同一、8 頁 図 1 ロイコ色素の可逆発色反応

図 1 の説明：代表的なロイコ色素であるフルオラン化合物の可逆発色反応を示す。

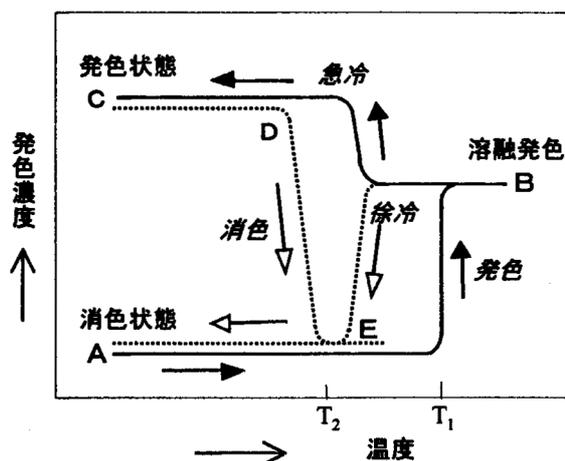
図 2 可逆性を与える代表的な長鎖型顕色剤



出典：【出典 / 参考資料】と同一、9 頁 図 2 可逆性を与える代表的な長鎖型顕色剤

図 2 の説明：ロイコ色素を可逆的に発色させる長鎖カルボン酸を持つ代表的な顕色剤を示す。

図 3 ロイコ色素 / 長鎖型顕色剤系の発色消色プロセス

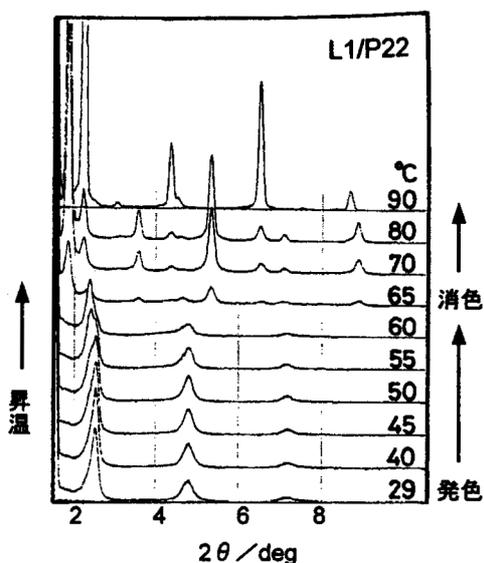


出典：【出典 / 参考資料】と同一、9 頁 図 3 ロイコ色素 / 長鎖型顕色剤系の発色消色プロセス

図 3 の説明：ロイコ色素 / 長鎖型顕色剤系の発色消色プロセス

消色状態の組成物 A を加熱して溶融し (B)、急冷すると発色した固体になる (C)。発色状ロイコ色素 C を再び昇温すると溶融温度より低い温度で消色が起こり (D~E)、ここから冷却すると消色状態 A に戻る。また、溶融状態 B から徐冷した場合は降温過程で消色する。

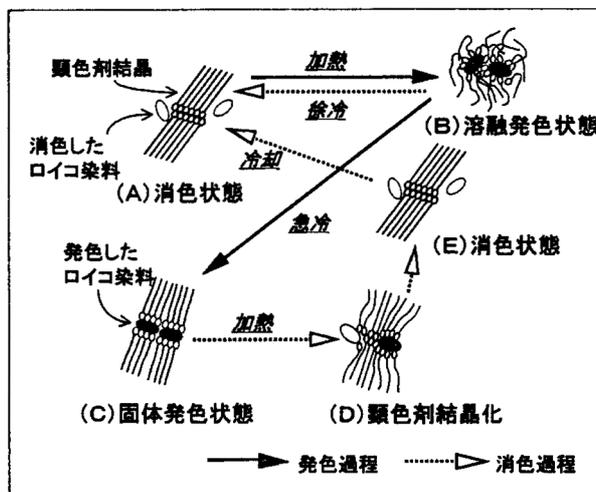
図 4 ロイコ色素 / ドコシルホスホン酸系の消色過程の X 線回折変化



出典：【出典 / 参考資料】と同一、10 頁 図 5 ロイコ色素 / ドコシルホスホン酸系の消色過程の X 線回折変化

図 4 の説明：発色状態から昇温しながら X 線回折の変化を追跡した結果である。発色状態のラメラ層間隔による 2.5 度のピークは、消色開始と対応する 65 で P22 のラメラ層間隔による 1.8 度のピークが出現し、消色現象と顕色剤の結晶化が対応することを示した。

図 5 ロイコ色素 / ドコシルホスホン酸系の消色過程のメカニズム



出典：【出典 / 参考資料】と同一、10 頁 図 6 ロイコ色素 / 長鎖型顕色剤系の発色消色のメカニズ

△

図5の説明：加熱融解した状態(B)から徐冷すると顕色剤が分離して消色するが、急冷すると顕色剤がロイコ色素との結合を維持しながら規則性を持って凝集し、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)。この温度で顕色剤は系の中で最も安定な結晶状態を取れるのでロイコ色素を排除し単独の結晶が析出して消色する。

【出典 / 参考資料】

「リライタブルペーパーの実現へ 長鎖分子の集合がロイコ色素の発色消色を制御する」、「第 303 回蛍光体同学会講演予稿」、2004 年、筒井恭治著、電気化学会発行、7 - 12 頁