

ポストキレート型昇華熱転写記録

Metal-Chelating Dye Diffusion Thermal Transfer Printing

腰塚 國博*
Koshizuka, Kunihiro

三浦 紀生*
Miura, Norio

駒村 大和良*
Komamura, Tawara

In dye diffusion thermal transfer printing, two serious problems have existed. One has been the deterioration of the image quality resulting from bleeding of transferred dyes, and the other has been the poor light stability of dye image.

Now we have developed new dye diffusion thermal transfer printing materials proving to be successful in solving such serious problems. These material consist of the metallizable dyes and the metal ion sources. The color image obtained through these new printing materials is made of metal-chelating dyes.

1 はじめに

コンピュータシステムへの適合、デジタル化、環境適合といった近年の動向に対応すべく、各種用途および記録方式に対応した様々なドライ記録材料の開発を進めている。その一つに昇華型熱転写材料がある。昇華型熱転写方式は、装置のコンパクト性、高い画像品質を大きな特長として幅広い分野で採用されているデジタルドライの記録方式である。しかし一方で、長期の画像保存により画像がにじむ、光によって画像が退色するといった耐熱性、耐光性の不足の問題が指摘されている。

我々は画像耐久性高い昇華型熱転写記録材料を検討した結果、ポストキレート型昇華熱転写材料を開発し大幅に画像耐久性を高めることに成功した。この技術はIDカード用記録材料として既に実用化されている。

本報はポストキレート型昇華画像記録について報告する。

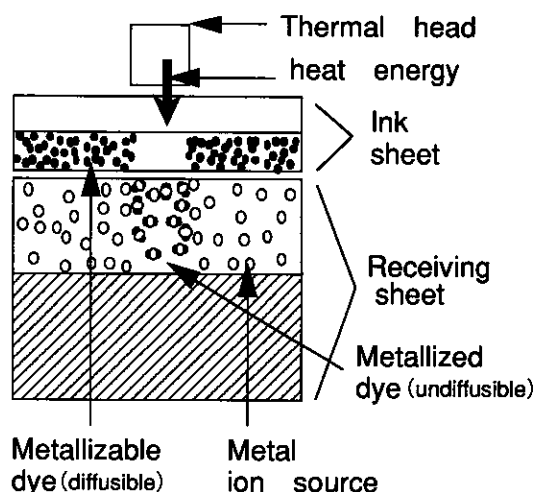


Fig. 1 New printing system

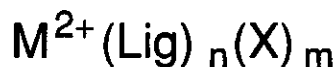
2 画像形成プロセス

Fig. 1 にポストキレート型昇華画像記録（以下PC型昇華熱転写と呼ぶ）の転写モデル図を示す。昇華型熱転写方式では、サーマルヘッドによりイメージワイズに印加された熱エネルギーに応じ、インク層から受像層へ染料が熱拡散移行し画像形成される。従来の昇華型熱転写とPC型昇華熱転写の大きな違いは、PC型では拡散移行した染料が更に、予め受像層に内在させたメタルイオンソースと受像層中でキレート反応する点にある。即ち、キレート化反応により堅牢性の極めて高いキレート染料として固定化される点にその特徴がある。

3 メタルイオンソース

PC型昇華熱転写に於いて最も重要な役割を果たす化合物は、メタルイオンソースおよびそのメタルイオンソースとキレート反応可能な染料である。

Fig. 2 にメタルイオンソースの一般式を示す。



M: Transition metal

Lig: Metal chelating ligand

X: Counter anion

n: 2 or 3

m: 0 or 2

Fig. 2 General formula of metal ion sources

* 感材生産本部 第二開発センター第二グループ

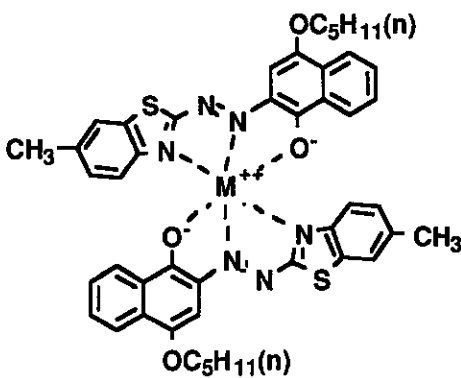
メタルイオンソースは記録特性、画像特性に大きな影響を及ぼす。キレート反応性、受像シートとしての保存安定性および色相（白地性）、溶媒溶解性（塗布加工適性）そしてキレート染料の堅牢性の観点から、メタルイオンソースをデザインした。リガンド、カウンターイオン、中心金属のそれぞれの分子パーツが、上記特性に与える影響について調査し最適化合物が選定された。リガンドは、キレート反応性、受像シートとしての保存安定性および色相（白地性）を、カウンターイオンは特に溶媒溶解性を、それぞれ支配的に左右する。

また、遷移金属は、形成されるキレート染料の耐光性および色相を決定する重要な因子となる。Fig. 3には、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} を中心金属とした場合の、キレート染料の構造とそれらの分光吸収曲線を示す。Table 1には分光吸収曲線の半値幅と各キレート染料の受像層中での耐光性の評価結果を示す。Table 1から解るように、 Ni^{2+} はシャープな吸収と強い耐光性を持つキレート染料を与える。

Table 1 HBW and light stability of metal-dye complexes

Metal complex	HBW (nm)	Residual dye image
Dye-1	>300	50 [%]
Dye-2	105	88
Dye-3	119	83
Dye-4	110	25

4 染料



M = Co (DYE-1) M = Ni (DYE-2)
M = Cu (DYE-3) M = Zn (DYE-4)

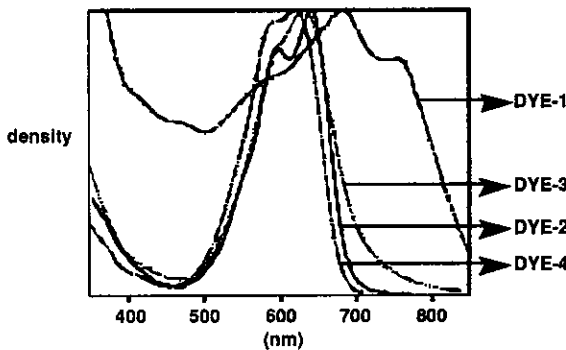
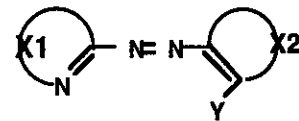


Fig. 3 Structures and absorption spectra of metal-dye complexes



Y : Metal chelating group
X1, X2 : Aromatic carbocyclic or heterocyclic nucleus

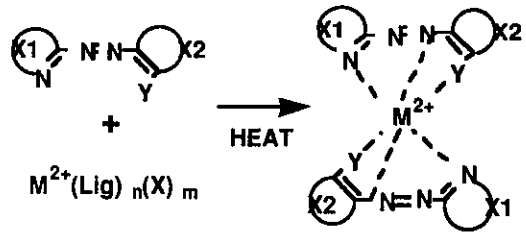


Fig. 4 General formula of metallizable dyes and these metal-dye complexes

Fig. 4にキレート化反応可能な染料及びキレート染料の一般式を示す。反応可能な染料として、分子内に含有する窒素原子を反応サイトとして、メタルイオンソースに対し3座配位可能なアゾ染料に着目した。

例えば、Niを中心金属とした場合、1つの金属原子に対し2つの染料分子がキレート化可能となる。熱転写性、キレート反応性、溶媒溶解性（塗布加工適性）、リボンとしての保存特性、そしてキレート染料の色相および堅牢性の観点から最適染料は合成探索された。

典型的な Y, M, C 染料の構造性をFig. 5に示す。

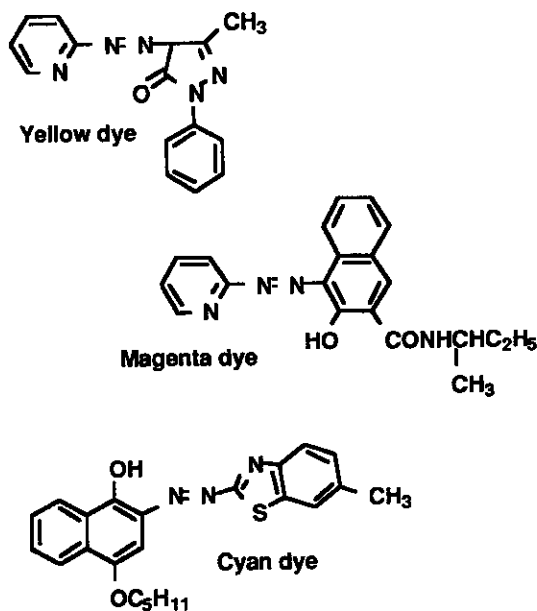


Fig. 5 Typical metallizable dyes

Fig. 6には、Fig. 5に示した典型的な Y, M, C染料を用いNiをメタルイオンソースとした場合の、キレート染料の分光吸収曲線を示す。

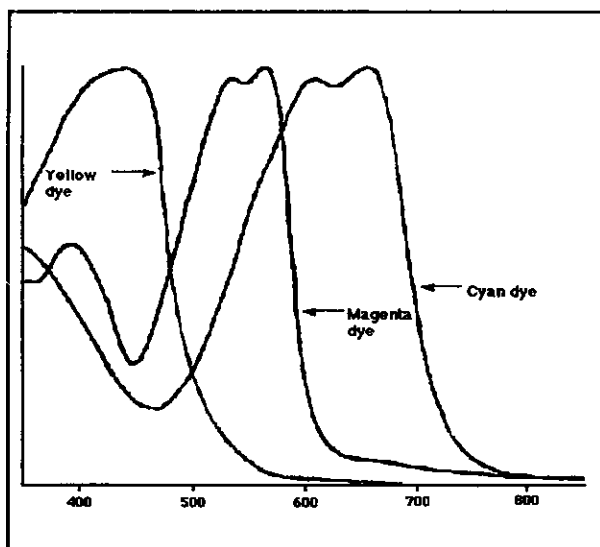


Fig. 6 Reflection spectrums of transferred dye image

5 キレート反応性

キレート反応の反応速度は染料およびメタルイオンソースの組合せによって大きく異なる。溶媒中での反応速度の測定をストップフローを用い測定した。染料あるいはメタルイオンソースの濃度差を十分（少なくとも100倍以上）にとり、擬一次反応条件を設定してアレニウスの式から反応速度定数を求めた。

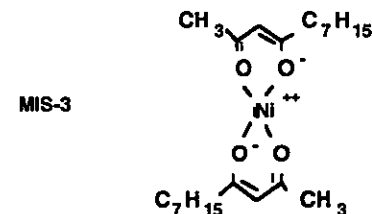


Fig. 7 Candidates of metal ion sources

Table 2 Features of metal ion sources

Metal ion sources	Raction constant (s ⁻¹)	Storage stability (blue density)	Whiteness (blue density)	Solubility (%acetone)
MIS-1	579	0.19	0.08	>5
MIS-2	0.59	0.01	0.02	>5
MIS-3	4.01	0.01	0.02	>5

種々のリガンドを持つNiメタルソース (Fig. 7) と Cyan dye (Fig. 5) とを組合せた場合の反応速度定数を Table 2 に示す。これらの結果は、実際の画像プロセスに於ける反応性、即ちサーマルヘッドで転写の為のある一定の熱エネルギーを付与した場合の、受像層におけるキレート化反応率と略相関する。

例えば、MIS-3の受像層中での反応率が97%なのに対し、表中最も低い反応速度を有するMIS-2の反応率は84%に留まる。一方で、画像プロセスにおける反応率は受像層のバインダーのT_gとも相関しており、受像層中での反応速度は、キレート化の素反応速度と染料（あるいはメタルイオンソース）の拡散素速度の両者が律速段階に寄与していると推定される。

また、Table 2には受像層としての保存安定性、白色度、溶媒溶解特性等の特性を併記した。反応性とこれらの特性を加味して、表中のメタルイオンソースのなかではMIS-3が最も好ましいことが解る。Cyan dyeとMIS-3を組合せた場合のアレニウスプロットをFig. 8に示す。これより活性化エネルギー13.2Kcal/molが算出される。

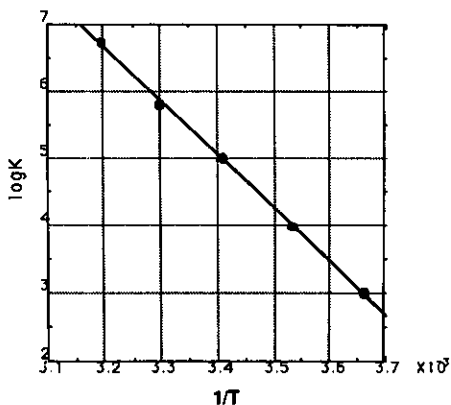


Fig. 8 Arrhenius plots of cyan dye metallized reaction

6 ポストキレート画像の画像保存性

従来の昇華型熱転写画像と典型的な PC 型昇華画像の耐熱にじみ性を比較した。Fig. 9 は、印画された画像のエッジ部分のマイクロデンシトメータでの測定による濃度の経時変化（ポリエステルラミネート、77°C）を示す。典型的な従来の昇華型熱転写染料（Fig. 10）の昇華型熱転写画像がにじむのに対し、ポストキレート型昇華画像はほとんどにじまないことが確認できる。

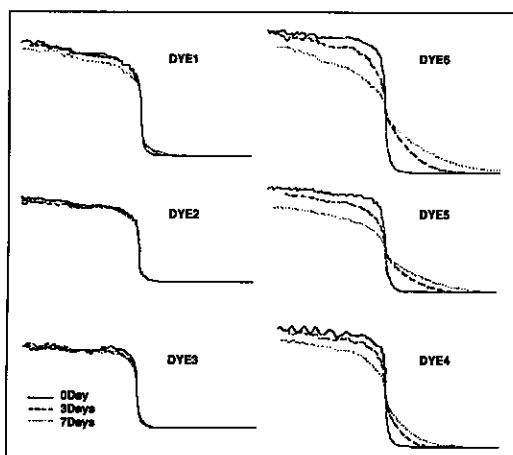


Fig. 9 Density of edge on the dye image

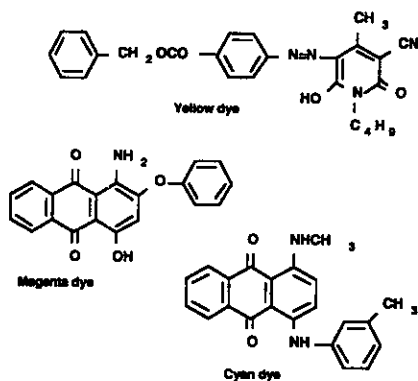


Fig. 10 Conventional dyes

Fig. 11 は一般に現在市販されている昇華熱転写材料と PC 型昇華熱転写材料の耐光性を比較したグラフである。市販されている一般的な昇華熱転写材料に対し、PC 型昇華画像大幅は耐光性に優れる。市販されている従来の昇華染料はシアンの耐光性が特に劣る。

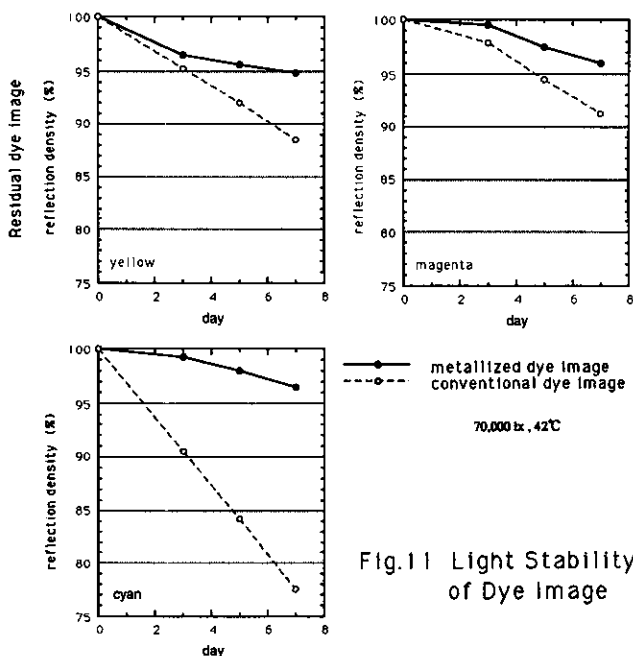


Fig. 11 Light Stability of Dye Image

Fig. 11 Light Stability of Dye Image

7 むすび

当社のオリジナル技術として、ポストキレート型昇華画像記録技術を開発し、昇華熱転写画像の致命的欠陥と称されていた画像保存性の改良を実現した。今後幅広い用途への応用と並行して、更に色再現性を向上し、当社の基盤画像技術の1つとして確立したい。

●参考文献

- 1) K. Hashimoto 「Dye for Sublimation Thermal Tranfer Recording」 Shikizai 61 237(1988)
- 2) D. W/Janssens and L. Vanmaele "Thermal Dye Transfer " Research Discloser 32019(199)
- 3) USP-4, 987, 049 T. Komamura et al.
- 4) T. Komamura and T. Abe The 7 th NIP/IST Final Program and Proceeding Vol. 2247(1991)