

模写電送用記録紙の研究

熱発色方式について

菊池 真一・吉永 忠司・長島 清治

I. 緒言

現在本邦においてはつぎのような模写電送記録方式が行われている⁽¹⁾。すなわちカーボンペーパー方式、機械的押圧方式、放電破壊方式などであり、近年に至り電極反応方式である Hogan 式と称する方式が米国より輸入せられている。Hogan 式は紫褐色の美麗な色調と感度の良いことが特徴のようである。しかし経時変化による記録紙自体の汚染に問題もあるとのことであり、さらに広範な特許権の問題などもある。著者等の研究室でも未発表ながらすでに昭和 26 年頃ほとんど同考案による記録方式に成功していたが特許を先んじられた経験があるので電気化学的、熱化学的の方式の研究を行った。

II. 予備実験

i. 電極反応方式(タンニン鉄法)

緒言において述べた如くわれわれの研究室において行った電極反応方式(タンニン鉄法)の原理および実験の経過を簡単に述べる。鉄針(ピアノ線等)を陽極とし、タンニン酸と電導性賦与塩等を良質の吸水性紙に吸収させ、半乾燥状態で陰極ドラムに巻き、D. C. 数 10V を負荷する。Fe→Fe⁺⁺ となって溶解し、これがタンニン酸と結合して発色する法である。最も美麗な紫褐色の発色

熱反応によって発色したり、変色したりする物質は無機化合物でも有機化合物でもかなり多く知られている。

(これらを実用化したものにサーモポイント⁽²⁾と称して科学研究所から発売されている便利なものがある) Sodium diethyl dithio Carbamate を含ませた記録紙に電流を通じ紫色の記録を得たという報告⁽³⁾や Tetra-methyl thiuram disulfide や 2-Benzothiazol disulfide などが熱によって色の変化があること⁽⁴⁾などを知ったのでこれらのうち入手できたものから順次試みた。すなわち溶剤に溶かした主剤を白紙に塗布乾かしたものについて種々温度を変えて色の変化を調べた。比較的低温で色の変化のある無機物や前記のサーモポイントについて調べたがいずれも感度悪く本目的には適さないようであった。次にゴムの加硫促進剤として用いられる各種のものについて加熱温度、発熱体の種類、溶剤、主剤の適当濃度、発色の程度などを調べたので第 1 表に示す。

以上の予備実験から顕著な発色が見られたのはテトラメチル・チウラム・ジサルファイドであり、このものは鉄でも銅でも色が現われるが、鉄の方が緑がかった黒色で銅の赤褐色よりも美麗であるので主剤としてテトラメチル・チウラム・ジサルファイド(T. M. T と略称する)

第 1 表

試 薬	発熱体および加熱温度	溶剤および濃度	発色の程度
1. ジメチル・ジチオ・カルバミン酸ソーダ [(CH ₃) ₂ NC : SS · Na]	Cu 140°C	0.2g/10cc アセトン	やや褐色
2. ジベンゾ・チアゾル・ジサルファイド C ₆ H ₄ N : C(S) · SS(S) : NC ₆ H ₄	Cu "	0.5g/10cc "	やや褐色
3. メルカプト・ベンゾチアゾール C ₆ H ₄ N : C(SH)S	Cu Fe "	0.5g/10cc "	やや褐色濃い ほとんど発色せず
4. テトラメチル・チウラム・モノサルファイド [(CH ₃) ₂ NCS] ₂ S	Cu Fe "	0.5g/10cc "	かなり濃い褐色 やや濃い黒褐色
5. テトラメチル・チウラム・ジサルファイド [(CH ₃) ₂ NCS] ₂ S ₂	Cu Fe "	0.5g/10cc "	赤褐色顕著 黒褐色顕著
6. エチル・フェニール・ジチオカルバミン酸亜鉛 (C ₆ H ₅ · C ₂ H ₅ · NS : CS) ₂ Zn	Cu Fe 200°C	0.5g/10cc アルコール	ほとんど発色せず "
7. ジフェニール・グアニジン NH : C(NHC ₆ H ₅) ₂	Cu 140°C Fe "	0.2g/10cc "	全く発色せず "
8. ジオルソ・トリル・グアニジン NH : C(NHC ₇ H ₇) ₂	Cu Cu 200°C	0.4g/10cc "	全く発色せず

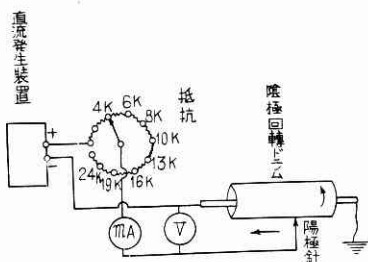
を得る条件は実験の結果によるとタンニン酸の濃度 5g/100 cc, 電導性賦与塩としては NH₄Cl がよく 5g/100 cc 負荷電圧は D. C. 25~30 V, 電流は 20~30mA 位が最適であることを認めた。

ii. 熱反応方式

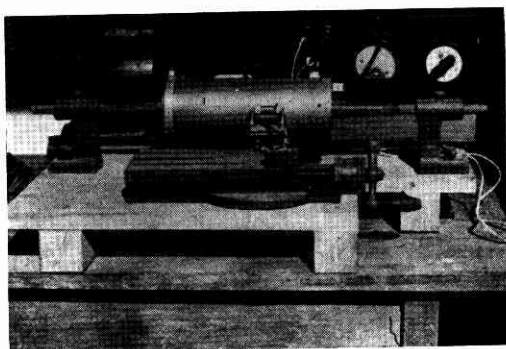
を用い、加熱体としては主として鉄によることとし、溶剤としてはアルコール、アセトン、ベンゾールの順に後者ほど、よく溶ける。0.5g/20cc ベンゾールなら完全に溶けるのでこれを基本に採用した。

III. 実験の方法および装置

本実験の装置は実際の複写電送の本体についている回転ドラムと同じ大きさのニッケル鍍銅ドラム(直径 8 cm 長さ 20cm)を使用し、熱発色薬 T. M. T. を滲みこませた記録紙(予め 5% NH_4Cl に浸し乾燥処理をしておいた)をこれに巻きつけ、モーターにてこのドラムを回転し、走査(Scanning)のための記録紙の送りは、手回し旋盤を改造使用し、手動式で陽極針を移動させ目的を達することができた。装置は電源に直流を用いるので、真空管式可変直流発生装置を組立てて使用し、D. C. 100~500 V を陽極針と陰極ドラムとの間に負荷できるようにし、電流は数 mA~数 10 mA を流せるようにした。装置の配線および全体の写真を第 1, 第 2 図に示す。



第 1 図



第 2 図

IV. 実験結果

本実験で得られた結果は次のようなものであった。

i. 負荷電圧および電流密度と発色の関係

陽極針とドラムとの間の電圧は 150~250 V, 電流 30~50mA 位が最も良い結果が得られた。発熱温度が低いと緑色を帯び温度が高いと黒褐色となる。

ii. 紙の種類

紙は抵抗の少ない丈夫なもので吸水性のものが望ましい。この目的のためには比較的厚手のインディアンペーパーのようなものが望ましいが高価であるから、50 ボンド位の市販無サイズ紙を用いたがかなりの程度に使用できた。

iii. 陽極材質と消耗度

本法は T. M. T. が熱せられた特定の金属との反応の結果発色を得るもので、陽極である細い鉄線(または銅線等)が次第に消耗してゆくものである。すなわち ϕ 0.2mm のピアノ線を使ってドラムに巻きつけた 5 cm 巾の用紙 5 枚(1枚につき画線約 60 本)使用すると 1.5mg の減少が見られた。

iv. 線速度

500mm/sec と線速度が速くなると針が浮いて接触が悪くなり画線がかすれてくる、300mm/sec 位なら十分であった。

v. 実用試験

T社で実際に複写電送受信機にかけて試みたところ、印字されてゆく文字が幾分尾を引くが、電報程度の 4 号活字だと十分実用性があり、6 号活字のような細字で密度の大きな原稿ではまだかなり全体の鮮明を欠く結果を得た。これは発熱反応が時間のおくれにつれて起ると考えるよりは反応の結果できたレーキが針先に付着して、白地の部分を汚染するものと考えられる。

V. 発色機構の推定

陽極材質の消耗と金属によって特有の色が現われることと反応温度が T. M. T. の融点付近であることなどから二つの推定がなされる。一つは T. M. T. の有機金属化合物で、これについては T. M. T. 溶液に Cu^{++} を加え黒褐色の沈澱を作らせ、Cu を定量してみたらほぼ化合比は 1:1 を示した。もう一つの推定は融点付近で T. M. T. の =S の部分に Fe^{++} や Cu^{++} が結合して熱のためその部分の結合が切れて FeS や CuS が紙の上に固着することも考えられるが詳しいことは検討中である。

VI. 結 言

本研究は NH_4Cl 5% 水溶液を上質無サイズの吸水性紙に浸みこませ、乾燥後 5g/100cc ベンゼールに溶解したテトラメチル・チウラム・ジサルファイドをその上に浸みこませ、やや湿潤の状態にて、ニッケル鍍銅円筒を陰極としたものの上に巻きつけ、鉄線ペン(銅合金ペン等)にて D. C. 150~250 V を負荷し、数 10mA の電流にて 200~300mm/sec の画線速度をもって暗緑色から黒褐色(銅合金ペン先なら赤褐色)の書画の受信が可能であることを認めた。電流の強弱により色の濃淡が現われるので書画等の写真的階調を表現することもある程度可能である。(1956. 6. 5)

(本報告は 1 部 1955 年日本化学会年会にて発表)

文 献

- (1) 勝見正雄, 写真および複写電送 上・下巻 コロナ社(1952)
- (2) 稲葉見敬, 示温塗料の種類と性質 科研・パンフレット(1952)
- (3) F.E. Lutkin; J.S.I. 14, 9(1937)
- (4) Chem. abst. 7411a(1949)