



## 解説

# 大気圧放電プラズマを利用した紙のリユースプリンティングシステム

橋本雄<sup>1,2)</sup>, 不藤亮介<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>キャノン(株) 記録プロセス・材料開発センター, <sup>2)</sup>理化学研究所 山崎原子物理研究室,

<sup>3)</sup>味の素(株) フロンティア研究所 先端・融合研究グループ

(原稿受付: 2011年10月13日)

オフィスから出るゴミの多くは紙ゴミであると共に, 紙の製造には森林破壊やCO<sub>2</sub>排出などの問題を伴う。このような背景の元, 再生紙プロセスを用いない紙のリユースプリンティングシステムは, 紙を複数回リユースして使用することが可能なため, 紙ゴミの削減には非常に有効な手段である。そのため近年, 様々な消去プロセスを用いたリユース技術が提案されてきた。本解説では, 各記録媒体を用いたリユース技術についての研究開発の状況を紹介しながら, 大気圧放電技術を用いた紙のリユースプリンティングシステムについて詳述する。

### Keywords:

reuse system, atmospheric discharge, dye, ozone

## 1. はじめに

2008年度における日本全体の温室効果ガス (GHG: Green House Gas) 排出量は, 対前年比で減少したものの, 1990年の排出量を約2%上回っている[1]。即ち, 2005年に発効した京都議定書で規定されている目標 (1990年比6%減) を達成するためには, 90年比で約8%の排出量を削減しなければならない状況である。GHGのうち, 日本の排出量の約9割を占めるCO<sub>2</sub>について分野別に見ると, 工場等の産業部門からの排出量は90年比で約13%減少しているのに対し, 自動車, 船舶, 航空等の運輸部門, オフィス, サービス業等の業務部門, 家庭部門からの排出量が90年比で約30~40%も増加している。したがって京都議定書の目標達成のために, 我々事務機メーカーサイドにおいてもCO<sub>2</sub>排出量削減の取り組みを図っていかなければならない。特に, オフィスから出るゴミの大半は紙ゴミであるため, 紙の消費削減は紙の製造に伴う森林破壊やCO<sub>2</sub>排出等の問題を解決することが可能であり, 今後の重要な環境課題である。

このような状況を打開するため, 現在, 紙の再利用とそれに関連するCO<sub>2</sub>削減の努力がなされているが, 実際にはあまり成果が上がっていないのが実情である。オフィス等で使用される印刷用紙において取り組まれた対策 (用紙の両面使用, 紙のリサイクル, 使用量の制限等) は, 一定の省エネ・省資源効果をあげたが, 既に限界にきており, これ以上の効果は期待できない。また, 印刷に替わる技術として電子ペーパーディスプレイが普及しつつあるが, これにより印刷用紙の需要が直ちに減少するわけでもない。現在大量の印刷用紙が使用されている状況において, 従来から実施されている用紙のリサイクルがCO<sub>2</sub>削減にはまったくならず, むしろ増加させている現実[2]を踏まえ, 環境に優しい効果的な紙のリユースシステム創造のニーズが高

まりつつある。

本解説は, これまで提案されてきた様々な消去プロセスを用いたリユース技術の状況を紹介すると共に, 我々が取り組んできた大気圧放電プラズマを用いた紙のリユースプリンティングシステムについて詳述する。このシステムは, 新規の紙と色素に加え, 電子写真分野で広く用いられている大気圧放電技術を組み合わせ, 情報用紙を消耗品としてではなく機能性部材として繰り返し使うことのできるシステム, 言い換えれば, “消耗する文化の変革”をめざした技術である。

## 2. リユースプリンティングの現状

再生紙プロセスを用いない紙のリユースプリンティングシステムは, 紙を複数回リユースして使用できるため, 紙ゴミの削減には非常に有効な手段として注目されている。そのため, 熱や光を用いた消去方式のシステムが複数の企業から提案されている[3-6]。

熱による消去方式の多くは, ロイコ色素を含んだインクやトナーを用いたものである[3,4]。図1に示すようにロイコ色素の入った記録用紙を180℃以上に加熱して, ロイコ色素と顕色剤が溶融した状態から急冷すると, 顕色剤が並んだ層の間にロイコ色素が取り込まれて黒や青色などに発色する。この状態は室温では安定であるが, 再び120~150℃に加熱すると分子の熱運動で顕色剤が最も安定な結晶を作るため, ロイコ色素と顕色剤の結合が切れて無色化する。このような感熱方式による消色技術は, フリクションボールペン®や表示が書き換えられるポイントカード, 定期券などのリライトブルカードとして実用化されており, 現在プリント紙においても繰り返し書き換えられるリユースプリンティング技術として開発が進められている

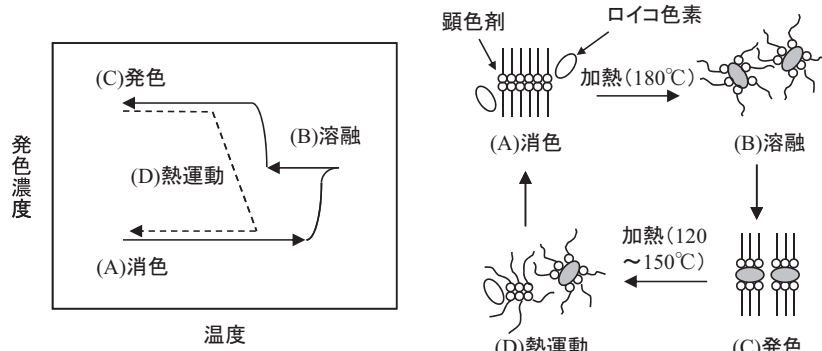


図1 ロイコ色素の発色・消色プロセス。

[3]. しかしながら、この消去方式の場合は記録用紙が特殊であることや、用紙の価格が高い、用紙が熱ダメージを受けて褐色に変色し何回も使用できないなどの欠点があり、中々普及していないのが現状である。

一方、光による消去方式は、フォトクロミック化合物や特殊な紙とインクを用いたものが挙げられる[5,6]. フォトクロミック化合物は、光を吸収すると分子内で可逆的な異性化反応(注1)が生じ、その構造変化に伴い光の吸収帯が変化する性質を持った化合物である。多くのフォトクロミック化合物は無色透明であり、紫外光を照射すると発色する。さらに、発色状態での光吸収帯に対応する可視光を照射すると再び無色透明になるので、3原色のフォトクロミック化合物を組み合わせた専用紙を用いればフルカラー表示が可能である[5]. また、特殊な紙とインクを用いたリユースペーパーは、オフィス等の照明光を16~24時間照射し続けると印字部を消去できる[6]. しかしながら、これらの消去方式の場合も記録用紙が特殊であることや、用紙の価格が高いなどの問題がある。

これまで述べてきた消去方式に加えて、最近、無機微粒子層を微量コートした普通紙を用い、大気圧放電プラズマで生成した酸化性ガスにより色素の分子構造を壊して無色化する新しいリユースプリンティングシステムが開発された[7-9]. このシステムは不可逆かつ高い消色性能を有しており、次章でシステムの具体的な使用例とこのシステムを導入した場合の環境面での効果について説明する。

### 3. 大気圧放電プラズマを用いたリユースシステム

図2は、オフィスにおける情報用紙の流れの一例である。購入した情報用紙は、会議の資料や報告書の作成、あるいは電子メールの内容確認のためプリンターを用いて出力される。独自に行った官公庁や他企業のマーケットリサーチによると、オフィスにおける情報用紙は、一時的に使用、その後直ちに廃棄するものの占める割合が非常に多い。使用済みの情報用紙は、一部は保管され、残りの大半は分別・回収してリサイクルに回される。また、機密書類はシュレッダー処理されるため、紙繊維の裁断により再生プロセスにのせることができず、廃棄物として焼却される。このように情報用紙の大部分はゴミとして捨てられてしまい、大いなる無駄といわねばなるまい。

次に、情報用紙の購入・廃棄・リサイクル時に伴うCO<sub>2</sub>

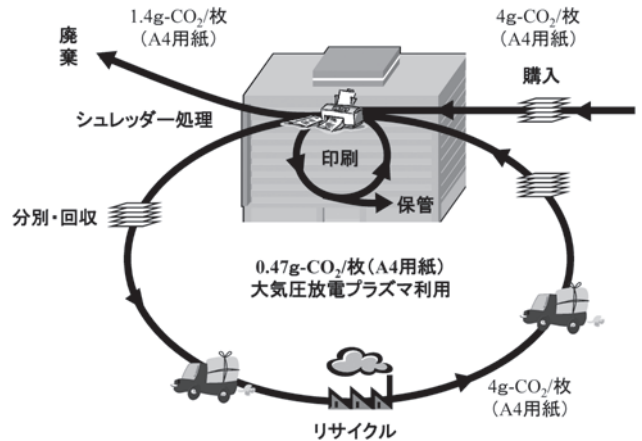


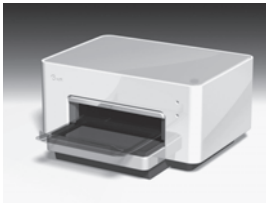

図2 オフィスにおける情報用紙の流れ。

排出量について考えてみよう[2]. パルプ原料から新しい情報用紙(A4サイズ)1枚を作るときには、4gのCO<sub>2</sub>が排出される。また、廃棄時(焼却)に伴うCO<sub>2</sub>は1.4g、リサイクルした場合にも4gのCO<sub>2</sub>が排出される。このように使用済み情報用紙について現状のリサイクルプロセスや廃棄処理を行うと、最大8gのCO<sub>2</sub>が排出されることになる。これに対して、図3に示すリユースプリンティングシステム[10]を用いて紙のリユースを行った場合のCO<sub>2</sub>排出量を考えてみる。大気圧放電プラズマの発生源としてコロナ放電器を用いた場合、A4用紙一枚を消去する際に消費される電力量は約1.2Whであるので、リユースに関する排出CO<sub>2</sub>量(電力量との換算式)は下記式(1)により算出される[11]. その結果、情報用紙(A4)一枚のリユース処理で排出されるCO<sub>2</sub>は0.47gであり、現状のリサイクルプロセスに比べて僅か1/17以下のCO<sub>2</sub>排出量で済むことになる。

$$0.384 \times \text{電力量[Wh]} = \text{排出CO}_2\text{量[g]} \quad \dots\dots(1)$$

以上の結果を踏まえ、情報用紙の半分を占めるPPC用紙(Plain paper copier; コピーなどオフィスで用いられる標準紙)の使用に際し、大気圧放電プラズマを用いた紙のリユースプリンティングシステムを導入した場合のCO<sub>2</sub>排出量削減効果について考察してみる。

オフィス、サービス業等の業務部門、家庭部門からのCO<sub>2</sub>排出量は、2008年度で約4億トンと1990年に比べて約1億1千万トンも増加している[1]. 京都議定書で規定されているCO<sub>2</sub>削減目標(1990年比6%減)を達成するため

プリンタ	消色機	消耗品
<ul style="list-style-type: none"> <li>・現流プリンタに適用可能</li> <li>・紙による保存/消去の選択可能</li> </ul>	紙サイズ A4縦 消色スピード 2枚/分 消費電力 200W以下	<ul style="list-style-type: none"> <li>・インク 色: ブルーブラック</li> <li>・専用紙 サイズ: A4 片面印刷用</li> <li>・ペン 色: 赤 タイプ: ボールペン</li> <li>・マーカー 色: 赤 (参考品)</li> </ul>
		

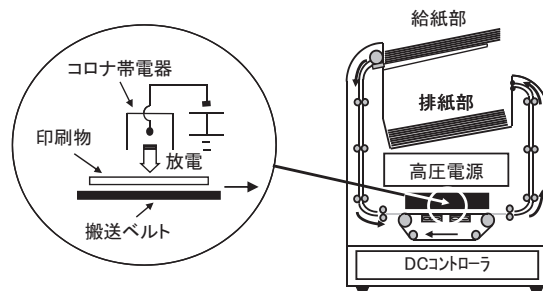


図3 リユースプリンティングシステムの構成。

には、現状の約30%、即ち約1億3千万トンの排出量を削減しなければならないのが現状である。一方で、PPC用紙の国内需要は国内と輸入紙を併せて約120万トンが流通しており、PPC用紙を製造する際に排出されるCO<sub>2</sub>量は約120万トンと見積もられる[2, 12]。

したがって、国内需要全てのPPC用紙について本リユースプリンティングシステムによる紙のリユースを10回行い使用すると仮定すると、約9割のCO<sub>2</sub>排出量が削減できることになる。即ち、CO<sub>2</sub>削減目標(約1億3千万トン)に対して約1%程度ではあるが、本システムの使用で約110万トンのCO<sub>2</sub>排出量が削減可能であり、紙の運搬や紙ゴミの廃棄処理に関するエネルギーを考慮すると更に削減効果は高くなるものと考えられる。

また、一般にオフィス等で使用される情報用紙は機密性の高いものが多く、リユースプリンティングシステムを利用した場合、色素は消色しても色素分子が紙に残るため、分析法如何によっては情報の漏洩が懸念される。そこで部門情報やリユース回数などを記憶・追記できるICタグ(Radio Frequency Identification)を備えた用紙を各部門内で配布し、用紙の消去作業やリユース紙の再配布を各部門内で管理・運用を行えば、機密が外部に漏れることを未然に防ぐことも可能である。

#### 4. 大気圧放電プラズマの物理現象とインクの消色現象の解説

我々が取り組んできたリユースプリンティングシステムは、色素、紙、放電の3つのキーテクノロジーを用いた複合プロセスによって印字プリントを消去するものである。インクに用いる色素は、人体に対して安全性の高い色素群

中の特定の電子状態を有する色素であり、高い消色性能を有している。紙はPPC用紙とほぼ同じ質感を備えており、低コストで生産できる消色性の高いコート紙を設計した。また、インク色素の消去に用いる放電は、コロナ放電、沿面放電、誘電体バリア放電という大気圧放電プラズマ法を取り上げ、それらの消色性能について検討を行い、高速消色プロセスが可能な放電法を提案した。次に、これら3つのキーテクノロジー(色素、紙、放電)についての検討結果について詳細に述べる。

##### 4.1 大気圧放電プラズマにより消色可能な色素について

評価に用いた色素は、市販用インク色素と同レベルの安全性を有するもので、表1~4に示した食用天然/合成色素、化粧品用色素、染料用色素の計42種類である。これらの色素に水(74.9 wt%)、ジエチレングリコール(7.5 wt%)、グリセリン(7.5 wt%)、アセチレングリコール(0.1 wt%)を加え、30分間攪拌して0.1~10%濃度のインク溶液を調整した。

次にシリカ微粒子(平均粒径: 25 nm, 89.5 wt%)、エチルセルロース(5.3 wt%)、バクテリアセルロース(5.2 wt%)にイソプロピルアルコールを加え、ボールミルで30分間攪拌して15%濃度のインク受容層用塗料を用意した。バクテリアセルロースは[13]、酢酸菌の一種であるアセトバクター属細菌(*Gluconacetobacter xylinus*)の攪拌培養法により生産されるセルロースであり、数nmの端面径の超微細繊維から構成されている。

この受容層用塗料を普通紙(坪量: 90 g/m<sup>2</sup>)上にコンマコート法を用いて乾燥後の厚さが15 g/m<sup>2</sup>のインク受容層を形成し、評価用の専用コート紙とした。図4は、このコート紙表面のSEM像である。シリカ微粒子がバクテリ

表1 食用天然色素の消色性能.

Dyes	Color	Chemical structure	Fading performance
Spirulina colour	Blue	Porphyrin	×
Gardenia blue	Blue	Iridoid	△
Chlorophylline	Blue	Porphyrin	△
PP-V	Violet	Azaphilone (Monascus)	○
Cochneal extract	Green	Quinoids	△
Beet red	Red	Betalain	△
Gardenia red	Red	Iridoid	△
Purple sweet potato color	Red	Flavonoide (Anthocyanidins)	△
Elderberry color	Red	Flavonoide (Anthocyanidins)	○
Red cabbage color	Red	Flavonoide (Anthocyanidins)	○
Red radish color	Red	Flavonoide (Anthocyanidins)	△
Monascus color	Red	Monascus	○
Gardenia yellow	Yellow	Carotenoids	○
Paprika color	Yellow	Carotenoids	○
Annatto extract	Yellow	Carotenoids	△
Monascus yellow	Yellow	Monascus	○
Carthamus yellow	Yellow	Flavonoide (Chalcones)	×

表2 食用合成色素の消色性能.

Dyes	Color	Fading performance
Food Blue 2 (Brilliant Blue FCF)	Blue	△
Acid Blue 74 (Indigo Carmine)	Blue	○
Acid Red 52	Red	×
Acid Red 27 (Amaranth)	Red	×
Acid Red 51 (Erythrosine)	Red	○
Allura Red AC	Red	×
Acid Red 92 (Phloxine B)	Red	×
Acid Red 18 (New Coccine)	Red	×
Acid Red 94 (Rose Bengale)	Red	△
Acid Yellow 23 (Tartrazine)	Yellow	×
Food Yellow 3 (Sunset Yellow FCF)	Yellow	×

表3 化粧品用色素の消色性能.

Dyes	Color	Fading performance
Acid Blue 129	Blue	△
Acid Blue 80	Blue	○
Acid Blue 9	Blue	△
Food Green (Fast Green FCF)	Green	△
Acid Green 25 (Alizarine Cyanine Green F)	Green	○
Acid Violet 43 (Alizuroil Purple)	Violet	△
Acid Red 87 (Eosine YS)	Red	×
Acid Yellow (Uranine)	Yellow	△

アセルロース繊維のネットワーク上に数珠なり固定されていることがわかる。次に前記インク溶液を封入したカートリッジをインクジェットプリンター (PIXUS iP3100, Canon Inc.) に装着し, 専用紙にベタ印字 (面積 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の正方形に全面印字) して印字サンプルを作製した。

大気圧放電プラズマによる消色処理は, コロナ放電法を用いて行った。コロナ放電は[14, 15], 図5に示すコロトロン式放電器 (幅 $20 \text{ mm} \times$ 高さ $20 \text{ mm} \times$ 長さ $240 \text{ mm}$ ,  $\phi 60 \text{ mm}$ のタングステン1線式, グリッドはシールド電位) を用い,  $-5.5 \text{ kV}$  (放電電流 $-0.8 \text{ mA}$ ) の直流電圧を印加

表4 染物用色素の消色性能.

Dyes	Color	Fading performance
Acid Black VLG	Black	△
Acid Blue 3R	Blue	○
Acid Blue 112	Blue	○
Acid Blue 193	Blue	△
Acid Violet FBW	Violet	○
Acid Violet 48	Violet	○

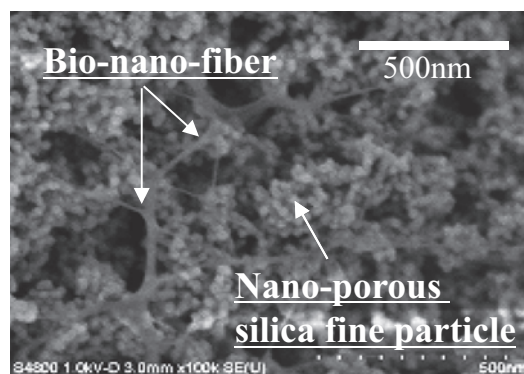


図4 コート紙表面のSEM像.

して酸化性ガスを発生させた。消色処理は, 5個のコロナ放電器を紙搬送装置 (搬送速度:  $10 \text{ mm/s}$ ) に装着し, 印字サンプルとの距離を約 $2 \text{ mm}$ に固定して行った。色素によって印字サンプルの光吸収波長が異なるため, 消色性の評価は分光測色計 (CM-2022, Minolta Co., Ltd) を用いて放電処理前後における各色素の最大吸収波長の吸光度変化から算出した。

表1~4にコロナ放電処理後における各色素の消色性能の結果を示す。表1より, 食用天然色素ではポリエーテル構造を有するトウガラシ色素 (カロテノイド系) やクチナシ色素 (カロテノイド系), アザフィロン系の紅麴系色素およびフラボノイド系のアカキャベツ色素 (アントシアニン) とエルダベリー色素 (アントシアニン) の消色性が高かつ

た. 中でも紅麴系色素は, 赤, 黄, 紫と異なる3色で優れた消色性を示した. しかしながら, 食用天然色素に関しては, 消色性が良好なものが多数得られたのに対し, 耐光性(印字サンプルを蛍光灯の下で750ルクスの光を8時間照射)およびインク保存性(60℃の恒温層内に各インク溶液を150時間保持)が悪く, 逆に食用合成色素では耐光性, 保存性が高いものの, 消色性能は低いものが多かった(表2). 一方, 化粧品用および染物用色素は耐光性と保存性に優れたものが多く, 特にアントラキノン骨格を有する色素が高い消色性を示した(表3, 表4).

色素が放電プラズマにより消色するメカニズムを調べるために, 特に高い消色性を示す紅麴系色素を用いて, 以下の実験を行った. 紅麴色素はモナスカス属の糸状菌(紅麴菌)が生産する色素であり, 古くから中国, 台湾等で紅酒, 食肉等の着色剤として用いられており, その安全性が確認されている. 紅麴色素を生産する紅麴の代表菌株としてモナスカス・パープレウス [*Monascus purpureus*; 独立行政法人製品評価技術基盤機構・生物遺伝資源センターNBRC 4478]を用い, 液体培養法により赤色系色素を培養した後, グルタミン酸ナトリウムを添加して, 2種類の水溶性モナスカス色素(GRP: N-glutarylribropunctamine, GMR: N-glutarylmonascorubramine)を得た[7, 16]. 色素は共役結合がびた化学構造を有している(図6(a)).

これらの色素水溶液(25 mg/ml)をTLCシリカゲルプラスチックシート(MER001691, キシダ化学)上に滴下し, 50℃で5分間乾燥させた. この色素が付着しているシート面を20分間コロナ放電処理した後, シート上のシリカゲルを掻き落とし, 水中で攪拌して, 上澄み液からモナスカス色素を抽出した. 次に, 高速液体クロマトグラフィー(逆相カラム: CAPCELL PAK C18 UG120 (4.6×250 mm, 資生堂), 光源: 紫外光 254 nm)のグラジエント溶出法(注2)を用いて, モナスカス色素のコロナ放電処理前後における分析物を調べた. その結果, モナスカス色素由来のピーク(保持時間32分(GMR)および37分(GRP))が減少し, 保持時間19分の部分に新たなピークが出現した. このピークは, モナスカス色素水溶液中(2.5 wt%)で20分間オゾンバブリング(注3)した後の色素においても生成したことから, コロナ放電処理による消色反応にオゾンが密接に関係しているものといえる. また, 保持時間19分の析出物について質量分析法および核磁気共鳴法を用いて解析した結果, 発色団としての共役構造が分解されている(図6(b))に示す化合物が同定された.

更に色素の消色プロセスを詳細に調べるために, モナスカス色素のイオン化ポテンシャルを大気中光電子分光装置(AC-1, Riken Keiki.Co.Ltd.)[17]を用いて求めた. モナスカス色素のイオン化ポテンシャルは約4.7 eVであり, 市販インクジェット製品に使用されている色素の値(約5.5 eV以上)に比べて非常に小さい. このことはモナスカス色素の最高被占軌道(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital)とオゾンの最低空軌道(LUMO: Lowest Occupied Molecular Orbital)間で容易に求電子反応が生じることを意味している[18-20]. 即ち, モナスカス色素のHOMO

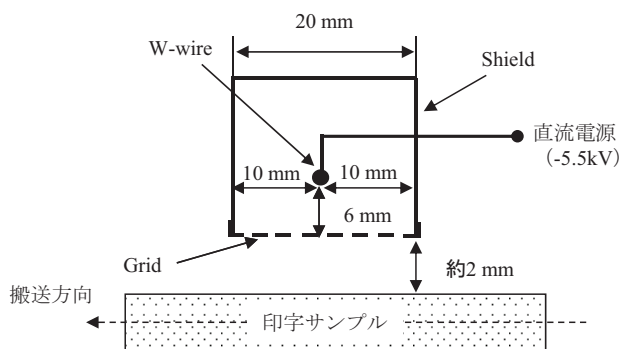
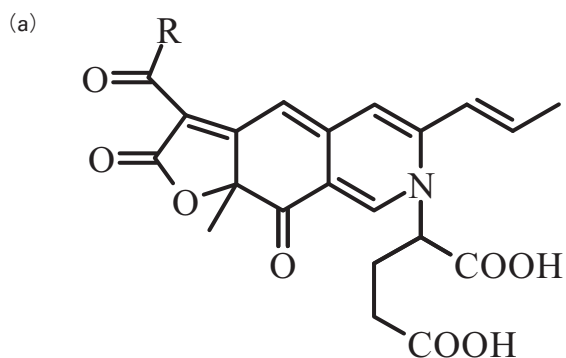


図5 コロナ放電法による消色処理の概略.



R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>: N-glutarylribropunctamine (GRP)

R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>: N-glutarylmonascorubramine (GMR)

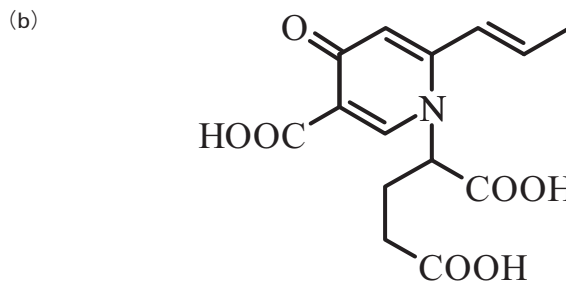


図6 モナスカス色素の化学構造 ((a) GRPとGMR, (b) オゾンバブリング後の生成化合物).

エネルギー(約4.7 eV)がオゾンのLUMOエネルギー(約2.2 eV)に近いことに加え, 両者の軌道(モナスカス色素のHOMOとオゾンのLUMO)の重なりが大きいこと, モナスカス色素の共役結合が容易に開裂して, 無色化したものと推測される. 表1~4に挙げた色素の消色性は, 図7よりイオン化ポテンシャルの低い色素ほど高くなる傾向を示しており, 色素の消色は放電で生成した酸化性ガス(オゾン)による色素の共役結合の開裂反応に起因した現象と考えられる.

#### 4.2 リユースシステムに用いるコート紙の設計

消色性能の高いコート紙の設計を行うために, 様々な無機微粒子を有する表面層を設けた紙を用意した. 無機微粒子としては, 平均粒径の異なるアルミナ微粒子(150, 270, 470, 2500 nm)およびシリカ微粒子(20, 65 nm)を用いた. また, 無機微粒子への色素吸着量を調べるために, 2%

濃度のモナスカス色素水溶液に1gの無機微粒子を添加・攪拌してろ過した後、ろ液の吸収ピークと無機微粒子添加前の吸収ピークに対する比から、無機微粒子への色素吸着量を算出した。表面層は、10%濃度の水系塗工液（アルミナ微粒子又はシリカ微粒子：ポリビニルアルコール=9：1）を普通紙（坪量64g/m<sup>2</sup>）上にアプリケーションを用いて乾燥後の厚さが10g/m<sup>2</sup>になるように形成した。このコート紙に4-1節と同じインクジェットプリンターを用いて印字サンプル（モナスカス色素）を作製した。また放電による消色処理は、4.1節と同様、コロナ放電法を用いて行い、消色性の評価は印字サンプルの光吸収波長が約500nmにピークを有することから500nmの吸光度から算出した。

図8は、平均粒径の異なるアルミナ微粒子およびシリカ微粒子含有表面層を設けた用紙の印字部に放電処理を施した後の消色性の結果である。横軸は、無機微粒子への色素吸着量、縦軸は印字サンプルの吸光度（500nm）であり、数値が小さいほど消色性が高いことを意味している。アルミナ、シリカ微粒子共に色素吸着量が多いほど消色性が高い傾向を示し、無機微粒子1gあたりの色素吸着量が約1g以上で吸光度値は飽和した。これは、無機微粒子の表

面に保持された色素分子が、放電で生成した酸化性ガス（オゾン）に、直接、暴露されるため、前述した消色プロセスにより、色素分子の共役結合の開裂反応が効率的に行われて、インク色素が退色したものと考えられる[7]。

更に、無機微粒子への色素吸着が消色性に及ぼす影響を調べるために、シリカ微粒子分散液に含浸させたろ紙をプリンターでベタ印字した後、消色処理を行い、ろ紙表面を観察した。シリカ微粒子を含浸させていないろ紙ではパルプ全体に色素が吸着しているのに対し、シリカ微粒子含浸ろ紙では紙面内のシリカ微粒子にのみ色素が吸着して、パルプ部分には色素吸着が認められなかった。これらの結果は、シリカ等の無機微粒子が色素を選択的に吸着する機能を有していることを示唆している。また、これらのろ紙に対して放電処理を行うと、シリカ微粒子に吸着した色素が消色した。即ち、シリカ微粒子等の無機微粒子は選択的に色素を吸着する性質を有し、微粒子表面に吸着されたモナスカス色素分子が、放電で生成した酸化性ガス（オゾン）によって、色素が消色するという退色プロセスを裏付ける結果となった。

一方でプリントした紙を長時間オフィスに放置しておくと、消色性能が低下する傾向が見られた。また水分も色素の消色性に影響を与えており、湿度が高い雰囲気中で放電プラズマを行うと消色性能が向上した。一般に色素等の有機物は凝集状態では単分子状態に比べてエネルギー的に安定であり、色素の凝集が消色プロセスに大きく関与しているものと推測される。即ち、印字物の放置時間と共に高沸点溶媒（インクに含まれるグリセリン等のグリコール類）の拡散が進み、色素が凝集するため、色素分子と放電生成ガス（オゾン）との開裂反応が阻害されることが消色性低下の一因と考えられる。また、水に起因する放電生成物の影響を調べるために、電子ビーム励起プラズマ装置[21]で酸素と水蒸気の混合プラズマ（ガス圧20mTorr）を発生させ、その中に印字サンプルを晒して、その消色性について調べた。その結果、酸素と水蒸気の混合プラズマ雰囲気中では、酸素プラズマ単独に比べて、高い消色性が得られた。一般に高湿度雰囲気下の大気圧放電では、オゾンの生成量は減少する傾向にあり[22]、これまで述べてきたオゾンによる消色反応が支配的であると考えてきた消色プロセスとは矛盾する。しかしながら酸素と水蒸気の混合プラズマ雰囲気中での実験結果は、消色プロセスに水酸イオンや水酸基ラジカルの関与も推測できる。このように高湿度雰囲気下の消色プロセスは、色素の凝集防止に加え、オゾン以外の酸化性ガスによる消去メカニズムも考慮すべきところであるが詳細は不明である。

以上の実験結果をまとめると、大気圧放電プラズマを用いたりユース用紙には、(1)色素吸着能が1g以上（無機微粒子1gあたり）の無機微粒子を含有するインク受容層、(2)インク受容層被膜均一性、(3)粉落ち（無機微粒子）防止(4)インク受容層と基材の結着性、(5)インクの基材への浸透防止、(6)色素の凝集防止（消色性の経時変化防止）、(7)色素の耐光性向上等の性能が求められるが、特に受容層内（図9(b)）、又は基材での凝集（図9(c)）を引き

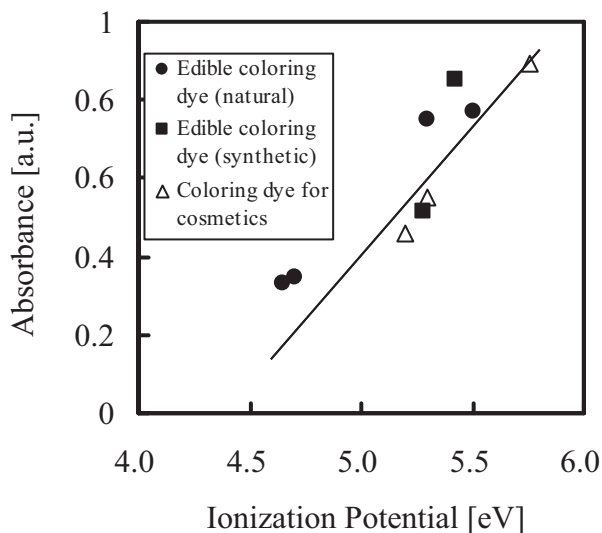


図7 色素のイオン化ポテンシャルと消色性の関係。

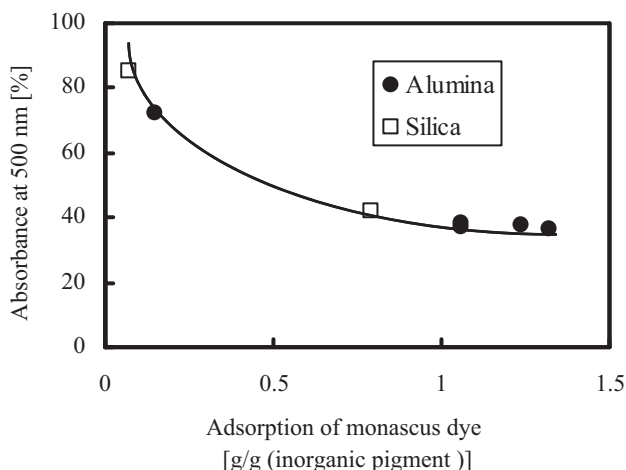


図8 無機微粒子への色素吸着量と消色性の関係。

起こさないインク受容層の設計 (図9 (a)) が重要である。即ち、インク色素は用紙内部 (基材) へ浸透することなくインク受容層内のみ留まり、色素分子は色素同士が凝集することなくインク受容層内の無機微粒子表面に選択的に吸着して、効率的に酸化性ガスに晒される状態を作り出すことが、高い消色性を実現するリユース用紙設計の鍵となる。また、このリユース用紙は、紙の製造プロセス時にインク受容層のコーティング工程を同時に行うことが可能であり、現在市販されている普通紙とほとんど同じコストで供給することができる。

### 4.3 リユースプリンティングシステムに用いる放電プラズマの検討

リユースプリンティングシステムに適した放電プラズマ法を調べるために、異なる3つの放電プラズマ (コロナ、沿面、誘電体バリア放電) について検討を行った。コロナ放電は[14, 15], 図10 (a) に示すスコロトロン式放電器 (幅20 mm × 高さ20 mm × 長さ240 mm, φ60 mm のタングステン2線式, グリッドはシールド電位) を用い、-5.2 kV (放電電流-1.2 mA) の直流電圧を印加して酸化性ガスを発生させた。また、沿面放電[23]は、図10 (b) に示すオゾンナイザープレート (OP:Ozonizer plate, 幅15 mm × 高さ3 mm × 長さ245 mm, 90%アルミナ, 放電電極および誘導電極は厚さ約20 μm のタングステン, 放電電極上に厚さ約14 μm のアルミナコート層, 放電電極/誘導電極間アルミナ層の厚みは約0.23 mm) に交流電圧 (正弦波) を印加して行った。これらの放電器を紙搬送装置 (搬送速度: 10 mm/s) に装着し、4.1節と同様の方法で作製した印字サンプル (モナスカス色素インクを印字した専用紙) と放電面との距離を約2 mm に固定して消色実験を行った。さらに誘電体バリア放電 (DBD: Dielectric Barrier Discharge) [24] に用いる誘電体材料が消色性に及ぼす影響を調べるために、誘電体層を設けたITO電極 (100 × 100 mm) と下部

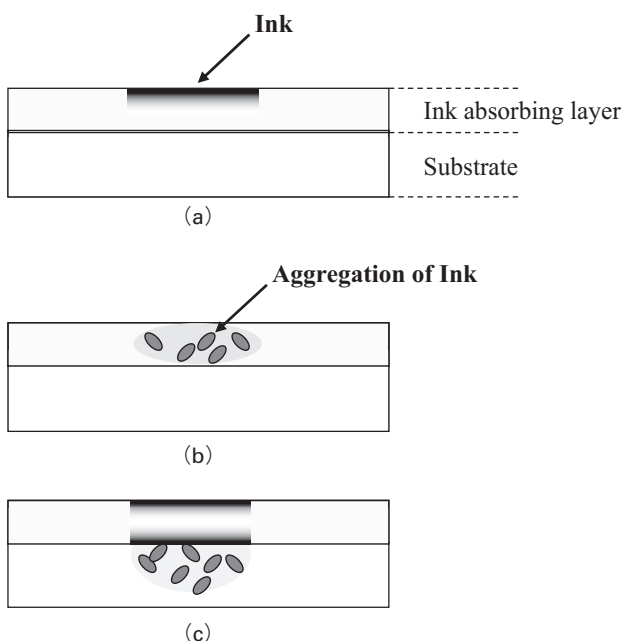


図9 インク受容層内の色素の状態。

電極 (真鍮) 間に印字サンプルを固定し (誘電体表面と下部電極間の距離: 2 mm), 交流電圧 (正弦波) を1秒又は5秒間印加して消色実験を行った (図10(c)). 実験に用いた誘電体材料は、白板ガラス板 (厚さ0.6 mm および1 mm), 窒化アルミニウム板 (AlN, 厚さ1 mm), アルミナ板 (99.97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 厚さ1 mm) およびマグネシア単結晶板 (99.9% MgO, 厚さ0.5 mm) である。また消色性の評価は4.1節と同様の方法で求め、オゾン濃度測定にはオゾン濃度計 (Model 1300, Dylec, Inc.) を用いて評価した。

図11は、各放電法における印字サンプルの放電域暴露時間と印字サンプルの光学反射率 (500 nm) の変化である。図11において、専用紙の光学反射率は約85%であり、数値が大きいほど消色性が高いことを意味している。コロナ放電の場合、暴露時間と共に消色性は向上し、約10秒間の暴露時間で印字サンプルはほとんど視認できないレベルまで消色した。また、オゾンナイザープレート (OP) を用いた沿面放電 (印加電圧条件: 3 kV, 7 kHz) はコロナ放電に比べて短い暴露時間で高い消色性能を示し、約6秒間の暴露でコロナ放電と同等の消色性を示した。一方、誘電体バリア放電 (誘電体材料: 厚さ1 mm の白板ガラス板, 印加電圧条件: 10 kV, 1 kHz) では非常に高い消色性能が得ら

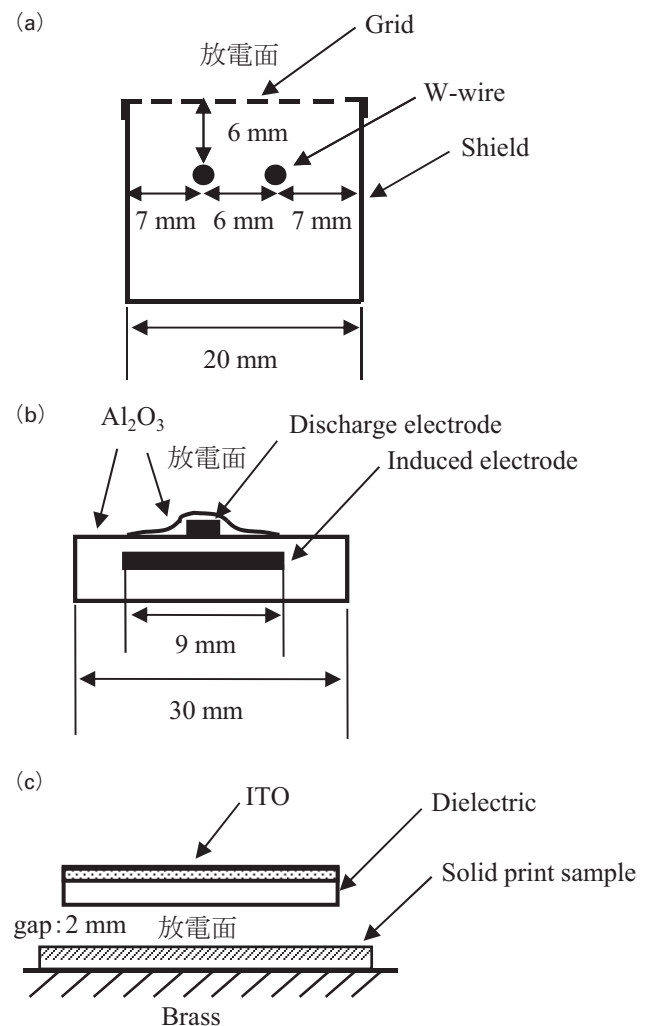


図10 放電プラズマ装置の概略。

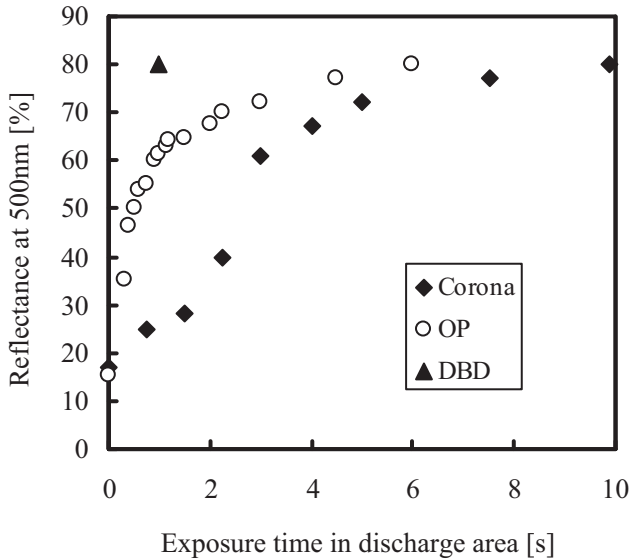


図11 各放電法による印字サンプルの暴露時間と消色性の関係。

れ、1秒以内の暴露時間で印字部が消色した。実験に用いた各放電装置のオゾン生成量は、コロナ放電で約80 ppm、沿面放電で約160 ppm、誘電体バリア放電で約120 ppmであった。沿面放電によるオゾン生成量はコロナ放電に比べて約2倍多いことから、短い放電域暴露時間で印字部が消色したのと考えられる。図12は、オゾナイザープレートに印加する電圧条件を変化させてオゾン濃度を変えた場合の消色性能である。光学反射率は、オゾン濃度が110 ppmから140 ppmへ増加する領域で増加し、140~180 ppmのオゾン濃度の範囲では緩やかに増加する傾向を示した。これらの実験結果は、上記で述べたコロナ放電と沿面放電における消色性能の差異にオゾン量が関与していた結果を裏付けるものである。

また、オゾン生成量は沿面放電に劣るものの、誘電体バリア放電処理は非常に短い時間で高い消色性を示した。コロナおよび沿面放電処理は放電によって生成した酸化性ガスが拡散して印字サンプルを暴露するのに対し、誘電体バリア放電処理では印字サンプル自体が誘電体電極の一つとして存在するため、印字サンプルは印字部表面近傍で生成した高濃度の酸化性ガスに直接晒されることになる。したがって、誘電体バリア放電で得られた高い消色性は、この高濃度の酸化性ガス（オゾン）が有効に印字部における色素分子の共役結合の開裂反応に作用した結果[7]であるものと考えられる。

次に、誘電体バリア放電（DBD）に用いる誘電体材料が消色性に及ぼす影響を調べるため、各誘電体を設けたITO電極と下部電極間に印字サンプルを固定し、交流電圧（10 kV, 50~400 Hzの正弦波）を5秒間印加して消色処理を行った。実験結果を図13に示す。消色性能はマグネシア（MgO）が最も優れており、次いでアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、窒化アルミニウム（AlN）、白板ガラスの順であった。また、印加交流電圧の周波数が小さいほど、その差異は顕著であった。実験に用いた誘電体材料の比誘電率は、白板ガラス板が7.5、窒化アルミニウム（AlN）が8.8、マグネシア

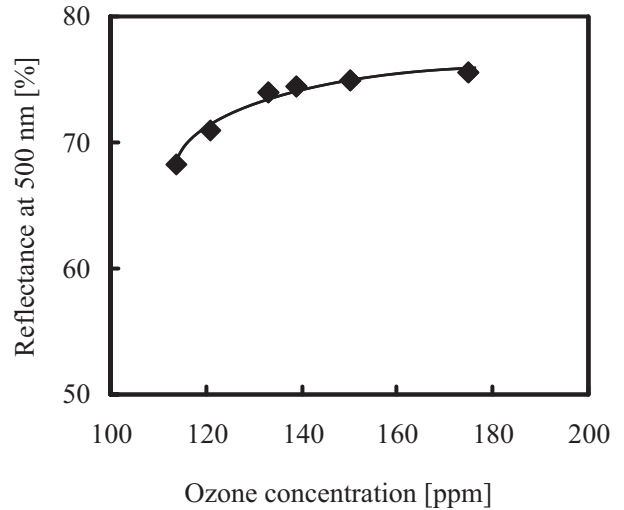


図12 オゾン濃度と消色性の関係。

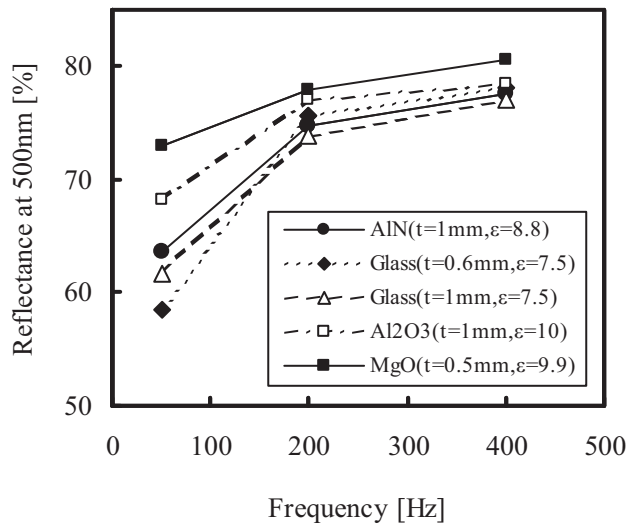


図13 誘電体バリア放電における誘電体材料が消色性に及ぼす影響。

（MgO）が9.9、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が10であり、比誘電率の大きな誘電体ほど消色性能が高い傾向が得られた。また、マグネシア（MgO）とアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が特に高い消色性を示した原因としては、二次電子放出係数（ $\delta_m$ ）がそれぞれ4, 3.5とガラス（ $\delta_m \approx 2$ ）に比べて大きいこと[25]、消色処理中の放電プラズマ密度が高いこと、即ち酸化性ガス密度が高いことが関与しているものと考えられるが詳細については不明である。

以上の結果より、異なる3つの放電プラズマにおける消色性能は、コロナ、沿面、誘電体バリア放電の順に高い消色性が得られ、特に誘電体バリア放電を用いた場合には消色時間が1秒以内という高速消色プロセスが可能である。

### 5. まとめ

“消耗する文化の変革”をめざし、新規の紙と色素に加え、電子写真分野で広く用いられている大気圧放電プラズマ技術を組み合わせることにより、低CO<sub>2</sub>排出プロセスによるリユースプリンティングシステムが有効であることを述べてきた。我々を取り巻く社会状況は、3月11日に起き



た東日本大震災後の物資不足や電力事情を鑑みるに、これまでの消費拡大路線から、今後は資源の有効利用を再認識する分岐点と捕らえることができるし、緊急を要する温暖化対策も、排出量の算定・報告の義務が課せられる事業者のみが実施すればよいというものではない。今後はプリンターを利用するユーザーとそれを製造販売するメーカーに関わる一人一人が、例えばこのようなプラズマアプリケーション技術の一つである新規のリユースプリンティングシステムなどを活用し、温暖化対策の意識を持って取り組んでいくことが益々重要になるであろう。

### 用語解説

- (注1) **異性化反応**：物質を構成する原子の数を保ったまま、化学構造が変化することを異性化という。この反応が光エネルギーによって起こる反応を光異性化反応と呼び、特定波長の光を照射することで、シス型、トランス型という2種類の配座異性体の比を制御できる。
- (注2) **グラジエント溶出法**：移動相溶媒を高流速でカラムに通し、固定相に留まった各物質を分離および検出する高速液体クロマトグラフィーにおいて、移動相溶媒の組成を変化させて溶出を行う方法。
- (注3) **オゾンバブリング**：オゾンナイザーにより生成させたオゾンガス（オゾン生成量：200 mg/h）を、ポンプを用いて色素含有水溶液中に一定量送り込む方法。

### 参考文献

- [1] 環境省ホームページ：<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg.html>
- [2] 日本製紙連合会ホームページ：<http://www.jpa.gr.jp/>
- [3] リコーホームページ：  
<http://www.rioh.co.jp/about/company/technology/tech/004.html>
- [4] 東芝情報機器ホームページ：  
[http://www.toshiba-tie.co.jp/solution/e\\_blue/index.html](http://www.toshiba-tie.co.jp/solution/e_blue/index.html)
- [5] Ricoh Technical Report:  
<http://www.rioh.co.jp/about/company/technology/techreport/29/pdf/B2906.pdf>

- [6] Xerox ホームページ：  
[http://news.xerox.com/pr/xerox/NR\\_2006Nov27\\_TemporaryDocuments.aspx](http://news.xerox.com/pr/xerox/NR_2006Nov27_TemporaryDocuments.aspx)
- [7] Y. Hashimoto, W. Hasegawa, N. Tsuyoshi, R. Fudou, T. Kuwahara, M. Oshimura and T. Asano, 日本画像学会誌 45, 315 (2006).
- [8] 橋本雄一, 湯浅俊哉, 宮町尚利, 内藤泰裕, 石山竜典, 西田俊一郎, 浅野 正, 土屋太祐：日本画像学会誌 45, 30 (2006).
- [9] 橋本雄一, 湯浅俊哉, 宮町尚利, 内藤泰裕, 石山竜典, 西田俊一郎, 浅野 正, 土屋太祐：日本画像学会誌 46, 20 (2007).
- [10] 印刷雑誌 89, 5 (2006).
- [11] 環境家計簿：[http://www.lohasclub.org/carbonfree/200/env\\_tokyo.html](http://www.lohasclub.org/carbonfree/200/env_tokyo.html)
- [12] 経済産業省ホームページ：  
[http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/06\\_kami.html](http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/06_kami.html)
- [13] H. Toyosaki, N. Naritomi, A. Seto, M. Matsuoka, T. Tsuchida and F. Yoshinaga, *Biosci. Biotech. Biochem.* 59, 1498 (1995).
- [14] T.D. Cohine, *Gaseous Conductors* (Dover, 1958) p.254.
- [15] K. Nashimoto, *J. Imaging Sci.* 32, 205 (1988).
- [16] P. Juzlova, L. Martinkova and V. Kren, *J. Industrial Microbiology and Biotechnology* 16, 163 (1996).
- [17] H. Kirihata and M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.* 52, 68 (1981).
- [18] D. Johnson, A.R. Rickard, C.D. McGill and G. Marston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 328 (2000).
- [19] M.D. King, C.E. Canosa-Mas and R.P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 2231 (1999).
- [20] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* (John Wiley & Sons., 1976) p. 149.
- [21] T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi and S. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 366 (1987).
- [22] 浜口拓也, 増井典明, 村田雄司：静電気学会講演論文集 343 (1993).
- [23] J-S. Chang and T. Oda, *Applied Electrostatic Studies of SE-NICHI MASUDA (1926-1995)* (増田記念論文刊行会, 2001) p. 125.
- [24] 電気学会放電ハンドブック出版委員会編：放電ハンドブック (上巻) (オーム社, 1998) p. 351.
- [25] 日本表面科学会編：表面科学の基礎と応用 (エヌ・ティー・エス, 1991) p. 834.



はし もと ゆう いち  
橋本雄一

1985年中央大学大学院理工学研究科修士課程修了後、キヤノン株式会社に入社。2000年工学博士。主として有機材料、機能材料の研究開発に従事。趣味は、観劇（歌舞伎）、読書、食べ歩き。ぶらぶら歩くことが好きなので、道すがらおいしそうなお店を物色しています。再度訪れたい場所は、ブダベスト、パリ、波照間島。最後に一言：今年は齢50の節目、夢叶う人生の岐路となりました。



ふ どう りょう すけ  
不藤亮介

味の素(株)フロンティア研究所、主席研究員。農学博士。専門分野は微生物分類、生態研究および微生物からの有用物質（酵素、抗生物質）の探索。趣味と実益を兼ねて菌釣り各地の温泉、名所等を歩き回るのが楽しみ。家族は妻と双子の娘と老犬一匹。