

環境に配慮した剥離紙を用いない感熱ラベル

Development for Ecological Silicone-Top Linerless Label

久郷 智之* 増田 剛* 池田 俊明*
Tomoyuki KUGO Tsuyoshi MASUDA Toshiaki IKEDA

要 旨

一般に粘着ラベルは剥離紙を用いたものが常識となっている。しかし近年の環境経営の動きの中で、廃棄物の削減、炭酸ガス発生量の削減が望まれており、剥離紙を用いない感熱ラベルとして、シリコーントップライナーレスラベル(= SLL)を開発するに至った。開発にあたりこれまでの感熱ラベルと同様な使い勝手にするというSLLの技術課題を達成するために、搬送性品質やプリント字品質に関して新たな技術を獲得し、リコー独自のSLLを開発したので報告する。

ABSTRACT

Generally, adhesive label has been laminated by backing liner to cover adhesion. The backing liner is trashed by end-user when the label has been printed and attached on stuff eventually.

Meantime one of the highest request is the ecological matter such as minimize of waste or carbon dioxide from any industry.

We have developed an unique adhesion label that is not laminated backing liner, the label is named Silicone-top Linerless Label (= SLL).

During developing this particular product we set target at same usability of exist label and was able to grasp newly technology as far as conveyance-ability and printability.

* サーマルメディアカンパニー サーマル開発センター
Research & Development Center, Thermal Media Company

1. 背景と目的

感熱記録方式は、オンデマンド印字記録が可能、印字装置のコンパクト化及び低コスト化が可能、メンテナンスフリー等のメリットを有しており、食品POS、物流配送等でのバーコードを利用したシステムへの適合性に優れる記録方式である。このシステムで利用されるメインメディアとしてサーマルラベルがあり、記録方式のメリットと相まって、その需要はFig. 1に示すように年間数万トンに達する。

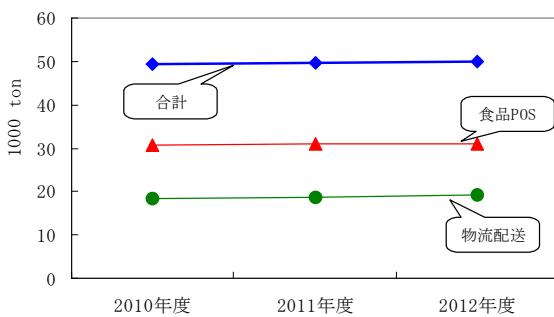


Fig. 1 Domestic market trend of thermal label (Ricoh research).

一方、これらのシステムでサーマルラベルを利用する際の課題として剥離紙のゴミ化の問題がクローズアップされてきている。つまり、サーマルラベルを商品に貼り付けた後にサーマルラベルと同量の剥離紙がゴミとして廃棄されている現状があり、剥離紙の原料となる木材の枯渇、焼却処理された場合の炭酸ガス発生による地球温暖化防止の視点から、剥離紙の削減は環境対策の一つとして位置付けられる。

このような社会環境を受ける形で、サーマルラベルに不可欠な剥離紙を無くす取り組み（ライナーレスラベル化）が各種メーカーで積極的に展開され始めてきており、今回、Fig. 2の断面図に示すように感熱記録層上に剥離機能を持った合成樹脂を塗布することで剥離紙の不要化を可能にしたシリコントップライナーレスラベル(=SLL)を開発するに至った。

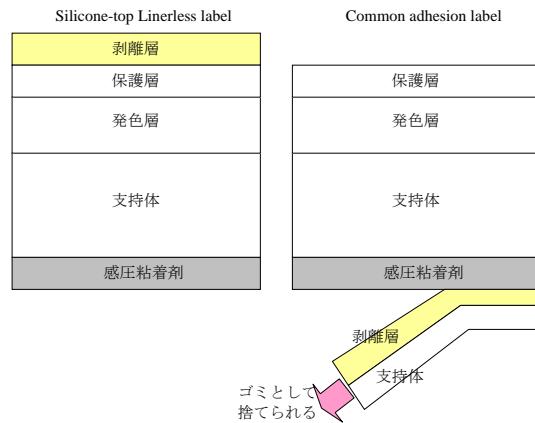


Fig. 2 Cross sections of Silicone-top Linerless Label and common adhesion label.

2. 技術課題

2-1 プリンタでのラベル印字品質問題

SLLの開発に当たっては、単に剥離紙を取り除くことだけではなく、一般粘着ラベルと同様な取り扱いを持たせることが必須要件であり、本論においてはこれら技術課題を克服、達成させるために獲得した技術内容を報告する。

サーマルヘッドでSLLを印字する際、Fig. 3に示すような印字長やラベル長が極端に短くなるSLL特有の問題が見られる。これにより、バーコード部分が欠けて読み取りができなくなる不具合や、印字情報が認識できなくなるなどの大きな問題に繋がるこの市場問題に対し、二つの技術課題(2-2, 2-3)に分離して改善を進めた。

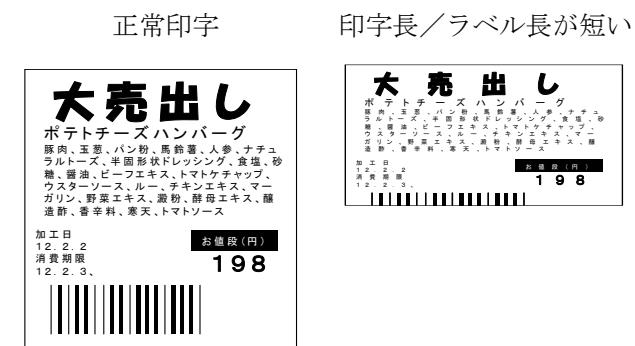


Fig. 3 Normal printed label and shorter label.

2-2 ラベル分離不良による印字品質問題 - 剥離力低減化技術の獲得① -

プリンタ内でSLLロールからラベルが分離する際の剥離性が著しく大きい場合、Fig. 4の剥離異常モデルのように、ラベルが短くなってしまって発行されてしまう搬送トラブルが発生する。

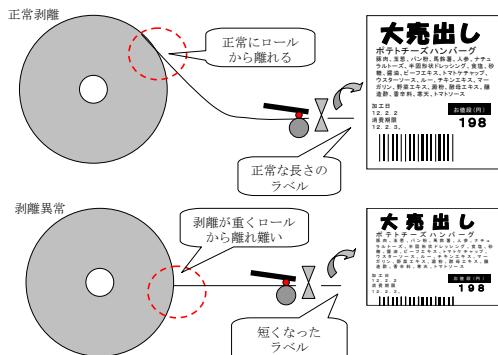


Fig. 4 Scheme of shorter printing mechanism by strong peel force.

Fig. 5の剥離性と印字長の関係から正常なラベル発行をさせる為には、剥離性を250mN/5cm以下に低減化することが必要であり、これが獲得すべき1つ目の技術課題となる。

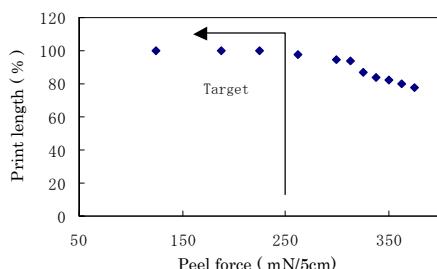


Fig. 5 Relationship between peel force and print length.

剥離性についてはSLLの剥離層面にアクリル粘着剤を塗膜 20μ で塗布乾燥し、普通紙に24時間張り合わせた後、SLLを180度方向に300mm/分の速度で剥し、その時の抵抗力を測定した。

また印字長は一般剥離紙ラベルの印字長をBM(=100%)としたときの比率を計測した。

2-3 ラベル搬送不良による印字品質問題 - 剥離層の摩擦低減化技術の獲得② -

プラテンによるラベルを右方向へ押し出す力(F1)とサーマルヘッドと剥離層間で左方向に働く抵抗力(F2)は、Fig. 6の印字機構モデルに示されるようにお互いが反対のベクトルに向いている。

このF1とF2の力関係として、F1 > F2であればラベルは印字されながら左方向へスムーズに押し出されていく。しかし押し出されていく途中で、F1 = F2が生じると、その部分でラベルが停止する為、印字が短くなったり、印字が潰れてしまったりする不具合が発生する。従ってサーマルヘッドに対する剥離層の摩擦低減化が獲得すべき2つ目の技術課題となる。

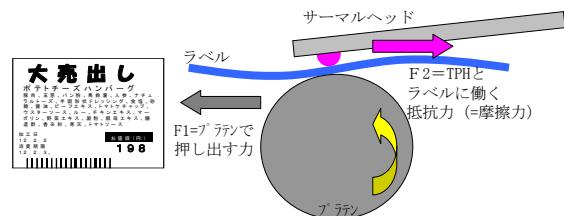


Fig. 6 Scheme of shorter printing mechanism by high friction surface of the releasing layer.

3. 開発内容

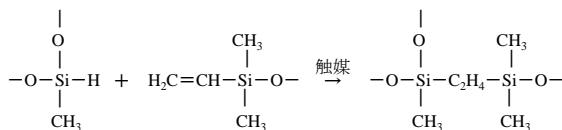
3-1 剥離力低減化技術①

3-1-1 剥離メカニズム

剥離層はシリコーン樹脂と架橋剤の硬化反応によって形成され、熱硬化タイプとUV硬化タイプの2種類の硬化方法タイプが一般的であるが、機構上未架橋部分が残り難い熱硬化タイプを用いることとした。

熱硬化タイプの剥離機能のメカニズムは、下記化学反応式で示すようにシリコーン樹脂を持つビニル基と架橋剤Si-H基とが反応してエチレン基となって配列されることで表面エネルギーが小さくなり剥離が安定する。これらに用いる材料はシリコーン樹脂、架橋剤、白金触媒

で構成され、熱を与えることでシリコーン樹脂と架橋剤が触媒により反応し均一な剥離層が形成される。



3-1-2 剥離剤の検討

剥離層のメインポリマーであるシリコーン樹脂の分類と特徴をTable 1に記載する。

Table 1 Classification by the preparation of silicone, and features of each category.

重合方法		付加反応	縮合反応
剥離液タイプ		無溶剤型 エマルジョン型	溶剤型
反応基		ビニル基 ヘキセニル基	ビニル基 シラノール基
留意点	剥離液のポットライフ管理	○	○
	感熱層の地肌発色との両立	○	×

SLLの場合、剥離層は感熱面上に塗布/乾燥する必要がある為、感熱面上に塗布しても品質に影響を及ぼさない材料選定や、より低温でも硬化しやすい材料選定などが重要なポイントとなる。よって塗布するだけで発色させてしまう溶剤型の剥離液や、著しく多くの熱量を必要とするエマルジョン型の剥離液ではなく、付加反応型の無溶剤タイプの剥離液を展開することとした。

また付加反応の無溶剤タイプとして、Fig. 7に挙げるような末端にビニル基を持つシリコーン樹脂Aと側鎖部にヘキセニル基を持つシリコーン樹脂Bでの硬化反応の進み易さを剥離層のゲル分率を指標として確認した。

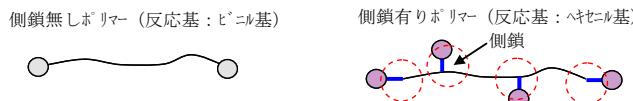


Fig. 7 Non-solvent silicone resins.

ゲル分率は熟硬化後の剥離層をMEKに24時間浸漬し、剥離層の溶解比率を下記式にて数値化させたものである。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{MEK浸漬後の剥離層の質量}}{\text{MEK浸漬前の剥離層の質量}} \times 100$$

SLLのロールから紙が問題なくスムーズに剥れる為の剥離性目標250mN/5cm以下を得るためには、Fig. 8のゲル分率と剥離性の結果から90%以上のゲル分率が必要である。

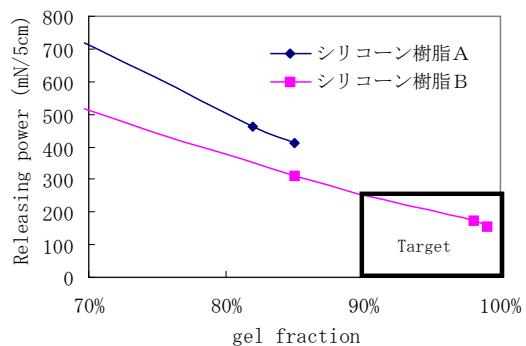


Fig. 8 Relationship between gel fraction and peel force.

更に90%以上のゲル分率を得るために、Fig. 9の剥離層の硬化温度とゲル分率の結果からシリコーン樹脂Bを用い、硬化温度90°C、30秒の熱量で得られることを確認した。

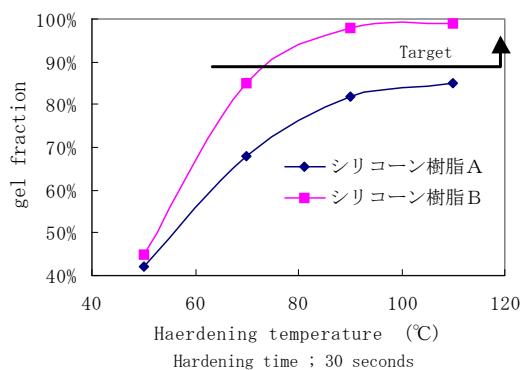


Fig. 9 Relationship between hardening temperature and gel fraction.

3-1-3 重剥離回避技術

熱硬化タイプを用いる場合、硬化反応に必要な熱量が足りない場合や、十分な熱量を加えても硬化するための付加反応が阻害されることで、シリコーン樹脂と架橋剤の付加反応が不十分となり、Fig. 10の右下モデルのような未反応の架橋剤Si-H基が残留し剥離性が大きくなる重剥離という問題がある。そこでリコー独自の感熱層設計(1)(2)により重剥離回避技術を獲得した。

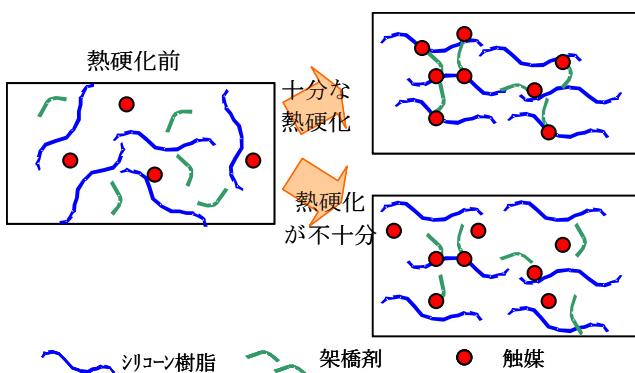


Fig. 10 Scheme of thermosetting reaction of silicone resin.

(1) 感熱発色層の検討

剥離層に与える熱量を大きくすることで、シリコーン樹脂と架橋剤の架橋点の量が増えて剥離力を安定化できるが、反面感熱層の発色が進み地肌が黒ずんでくるという副作用を持つ。感熱層はロイコ染料と顔色剤の溶融反応により発色するため、顔色剤の溶融温度を高くすることで、剥離層を硬化する為の熱量を与えても発色し難くすることができる。

融点100°C, 130°C, 170°Cの各顔色剤を用いた感熱層およびポリビニルアルコール主成分の保護層をこの順に塗工乾燥し、ヘキセニル基の反応基を持つベースポリマーの剥離液を $1.0\ \mu$ の塗膜厚みで塗布し、それぞれを90°Cの温風を30秒間当てて熱硬化させた各SLLシートの種々特性をTable 2に示す。

Table 2 Influence of melting point of developer on the characteristics of SLL.

	顔色剤 融点 100°C	顔色剤 融点 130°C	顔色剤 融点 170°C
剥離性 (⇒狙い $250\text{mN}/5\text{cm}$ 以下)	175	170	175
地肌白色度 (⇒狙い75%以上)	58	73	80
最大発色濃度 (狙い $\Rightarrow 1.30$ 以上)	1.65	1.63	1.62
発色感度 (狙い $\Rightarrow 6.60\text{mJ/mm}^2$ 以下)	6.37	6.58	6.71

Table 2の結果から、発色層の顔色剤の融点温度を高くするほど地肌白色度値は向上することが確認された。その中で融点170°Cの顔色剤を用いることで、地肌白色度は目標レベルを満足していることを確認した。

尚、剥離性以外の試験方法を以下に示す。
(地肌白色度)

JIS-P-8149試験法に従い、SLLの剥離層表面の白色度を測定した。

(最大発色濃度)

サーマルヘッド(TEC社製TH-0976SP)8dot/mm, 抵抗 500Ω , 印加工エネルギー $0.80\sim 13.00\text{mJ/mm}^2$ の範囲で印字を行い、マクベス濃度計を用いて発色画像の濃度を測定した。

(発色感度)

マクベス濃度計で1.00の濃度を得るために必要な印加工エネルギーを測定計算した。

一方で高い融点の顔色剤を用いることで、サーマルヘッドからの加熱では十分に溶融することができず結果として発色感度が目標に達しない問題が発生した。これについてはFig. 11に示すように、風船状の微小中空粒子を用いたアンダー層(= 中空アンダー)を支持体と感熱層の間に設けて断熱機能を付与させ、サーマルヘッドからの熱を有効利用する試みを実施した。

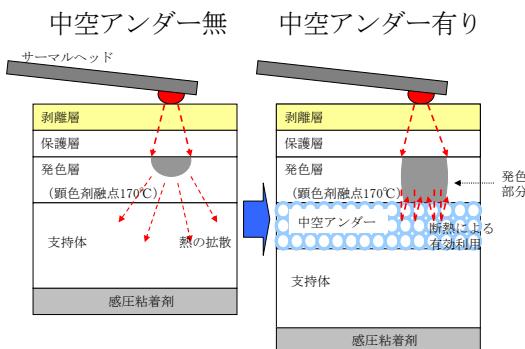


Fig. 11 Schematic model of improvement mechanism for sensitivity using balloon particle in underlayer.

その結果として融点170°Cの高融点顕色剤を用いても、Fig. 12に示すように発色感度が向上することを確認した。



Fig. 12 Photographs of print with and without balloon particle.

(2) 保護層の検討

SLLはFig. 11の断面図に表されるように保護層上に剥離層が塗布されるが、保護層の材料成分としてアルコール、アミン化合物、リン化合物、イオウ化合物、スズ化合物などが使用されると、剥離層を熱硬化する為の付加反応を阻害され、結果としてシリコーン樹脂と架橋剤の反応が進まず、剥離機能が十分に発揮されないという副作用を持つ。Table 3はアミン化合物を含む水溶性樹脂Aとアミン化合物を含まない水溶性樹脂Bを保護層に使用した場合の剥離層の熱硬化性及び剥離性を確認したものである。

Table 3 The characteristics of protective layer.

保護層に使用する水溶性材料	熱硬化90°C × 30秒	
	ゲル分率 (⇒狙い90%以上)	剥離性 (⇒狙い250mN/5cm以下)
水溶性樹脂A	86	290
水溶性樹脂B	98	160

Table 3の結果から、アミン化合物を含んでいない水溶性樹脂Bを保護層材料に選定することで剥離機能をより安定化できることを確認した。

3-2 剥離層の摩擦低減化技術②

Fig. 6のF1のプラテンによる押し出す力は一定である為、サーマルヘッドに接触する剥離層との間に働く抵抗力F2が大きくなるとF1 = F2の力関係となる場合がある。F2の上昇の要因はラベル表面の平滑性が大きくなり、サーマルヘッドとの密着性が高まることによるものである。

従ってサーマルヘッドとの密着性を緩和させる為には剥離層の平滑性を上げ過ぎないようにコントロールすることが重要であり、発色に影響が起きないレベルで適度な凹凸機能を持たせることが必要である。

凹凸機能を持たせる試みとして、数 μm の微粒子粉末をラベル表面に添加した。Table 4に表面物性及び印字品質の改善結果を示す。

Table 4 Influence of particle size on the characteristics of SLL.

保護層に添加する微粒子の粒径	平滑度 (狙い ⇒1500~4500秒)	摩擦係数 (狙い ⇒0.30以下)	印字長 (狙い ⇒100%)	剥離性 (⇒狙い 250mN/5cm以下)
直径3.0 μm の微粒子	1000	0.25	100	310
直径2.0 μm の微粒子	2800	0.27	100	190
直径1.0 μm の微粒子	7000	0.36	97	180
直径0.5 μm の微粒子	12500	0.53	80	170
添加なし	25000	0.70	51	160
一般剥離紙ラベル	3000	0.27	BM	—

Table 4の結果から、保護層に 2.0μ 相当の微粒子を用い、剥離層表面に適度な凹凸(Fig. 13参照)を与えて表面粗さをコントロールし、摩擦係数を低減化させることで、印字長を一般剥離紙ラベルと同等レベルにすることができた。

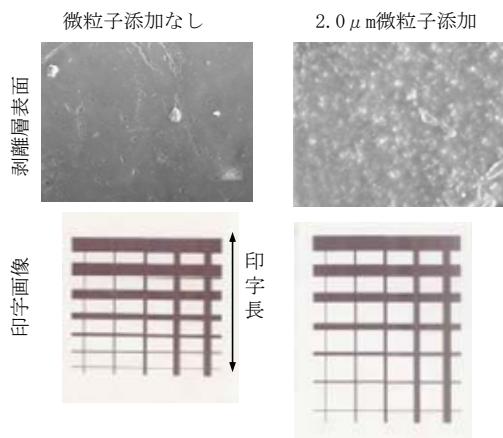


Fig. 13 Photographs of releasing layer surface and print with and without fine particle.

4. 開発成果

本開発SLLの品質評価結果をTable 5に挙げる。従来品と比較して、地肌白色度、ゲル分率、剥離性などの媒体自身の品質と、印字長などのプリンタマッチング特性が顕著に優れている。

Table 5 The characteristics of new and conventional SLL.

	単位	狙い	本開発SLL	従来のSLL
紙質特性	紙厚み μ	90±11	90	90
	坪量 g/Cm ²	89±10	90	89
発色特性	地肌白色度 %	75以上	82.0	73.0
	最大発色濃度 -	1.30以上	1.62	1.63
	発色感度 mJ/ mm ²	6.60以下	6.57	6.55
粘着特性	粘着力 (SUS板) N/インチ	12.7以上	23.0	23.1
	ボールタック タックNo	5 以上	12	12
剥離特性	ゲル分率 %	90以上	98	65
	剥離性 mN/5cm	250以下	180	800
	摩擦係数 -	0.30以下	0.27	0.70
プリンタマッチング特性	印字長 %	100	100	51

5. 今後の展開

本開発のSLLは現在大手スーパーで商品実用化されている。具体的にはスーパーの食品売り場店舗のバッカヤードで食品加工、パッケージングをしており、それらパッケージされた商品にSLLを貼って陳列される運用である。



Fig. 14 Main SLL application as food-label.

今後は大量に食品のラベリング加工を実施しているプロセスセンターアプリへのSLL展開を構想している。このようなアプリでは冷凍製品なども多く取り扱っており、これらにもラベリングできる粘着剤開発及びそれら粘着剤と剥離層とのマッチング技術を作りこんでいくことが重要となる。

また、これらの技術獲得を達成することにより、顧客でのSLLの需要比率を拡大することができ、Fig. 15のグラフに示すように、2018年度国内において2000トン強の廃棄物低減を見込むことができる。

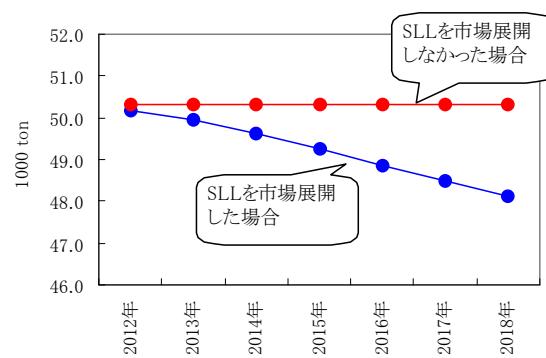


Fig. 15 Possibility for reduction of waste (Ricoh research).