
高耐溶剤性・高解像性熱転写リボン “B110CR”

“RICOH THERMAL TRANSFER RIBBON B110CR” for Name plate label
printing use

塩川 恵一* 東松 宏* 佐々木 貴之* 広石 勝徳*
Keiichi SHIOKAWA Hiroshi TOHMATSU Takayuki SASAKI Katsunori HIROISHI

要 旨

リコー熱転写リボンB110CRは、高解像性・高耐溶剤性が要求される家電製品銘板および工程管理用表示ラベル用途向けに開発されたもので、主な特徴は以下の通りである。

- 1) 600dpiの高密度サーマルヘッドでの熱転写印字が可能で印刷プロセス代替を狙える高解像画像
- 2) アルコール・ガソリン・各種工業用オイル等の溶剤に強い耐久性を持つ記録画像
- 3) 金属エッジ、バーコードスキャナー等の物理的磨耗に強い

ABSTRACT

RICOH thermal transfer ribbon B110CR is for thermal transfer printing supply developed with a high solvent resistance and a high quality print images such as the signature board printing of the electric appliance product and the indication label printing of the process control use.

The main features are as follows;

- 1) High resolution image of thermal transfer with high resolution thermal print head of 600dpi
- 2) Strong durability record for a solvent such as alcohol, gasoline and oils in various industry field
- 3) Hard for physical rubbing such as a metal edge and a bar-code scanner

*
サーマルメディアカンパニー 開発センター
Research & development center
Thermal Media Company

1. 背景と目的

熱転写リボンは、紙、フィルム等様々な表面性を持つ受容体へ画像形成可能なことを特徴に

- 1.流通配送用バーコードラベル
- 2.FA部品／工程間管理用バーコードラベル
- 3.家電、電子機器の銘板ラベル
- 4.薬品缶、ドラムの内容容表示ラベル
- 5.鉄道、航空チケット
- 6.衣料用布、紙タグ
- 7.POS管理用ラベル

等の産業用用途で使用され、年間約7億m²の需要がある。

しかしながら、画像の耐溶剤性、耐熱性、耐こすれ性、解像度は印刷プロセスと比較して充分とは言えず、一部を代替することとどまっている。

一方、家電、電子機器の銘板ラベルはデザイン・機種数・仕向け地拡大により少量多品種化の傾向があり、印刷では在庫、版管理に負荷がかかり特徴である大量発行メリットが活かせなくなっている。

銘板ラベル画像の要求品質と現状の印刷、熱転写のプロセス比較をTable 1に示した。

現在、ラベル用熱転写印字に使われるサーマルプリントヘッドは600dpiの解像度まで実用化されているが、現状の耐溶剤・耐こすれ用途の熱転写リボンの転写インクバインダーにはアクリル、ポリエステル、エポキシ等のトナーバインダーに類似した熱可塑性樹脂が使われることが多く、熱溶融性ワックスを多く含有する汎用の熱転写リボンに比べてドット再現性に劣り、サーマルヘッドへの印加エネルギーも大きくする必要がある。

また、これら熱可塑性樹脂は印刷インキのような熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂に比べ耐溶剤性に劣るのは明らかである。

従来の熱可塑性樹脂を主バインダーとした熱転写リボンは解像度で300～400dpi対応、耐溶剤性(エタノール浸漬布での擦り)で画像欠損発生するレベルであったが、今回我々は、解像度で600dpi、耐溶剤性で印刷並を目標に製品要素開発と設計に着手した。

Table 1 Printing process comparison for name plate use

項目	印刷	熱転写 (自社従来品)
耐エタノール擦り性	◎(落ちない)	△(強く擦ると消える)
耐スクラッチ性	◎(削れない)	△(金属エッジで削れる)
解像度	1200dpi以上	～400dpi
印字内容変更性	×(版の作成、修正)	◎(PC上の編集)
納期対応性	10日(版無) 3日(版有)	即時発行可能

2. 製品の概要

2-1 画像耐溶剤性

Fig.1に今回開発した熱転写リボンB110CRの画像耐溶剤性を自社従来品との比較で示す。家電、電子機器の銘板に必要な耐エタノール性、耐イソプロピルアルコール性に特に優れている。また、ガソリン、ブレーキオイルに対しても従来品に比較し良好であり、銘板のみならず部品／工程間管理ラベル等の用途にも適応可能である。

	B110CR	自社従来品
エタノール 1000回		
イソプロピル アルコール 1000回		
ガソリン 1000回		
ブレーキ オイル 5分浸漬		

Fig.1 Evaluation results for Solvent resistance test

2-2 解像性(600dpi対応性)

Fig.2に600dpiサーマルプリントヘッドでの約1mm角の漢字印字画像の拡大写真を示す。B110CRは従来品に比べドット再現性に優れ、小面積ラベル印字、2次元バーコード印字、回路図印字等の銘板発行用途として十分な性能を持っている。

新規開発品(B110CR)



自社従来品



Fig.2 Printing samples printed by 600dpi TPH

2-2 画像耐スクラッチ性

Fig.3に金属エッジこすり試験結果として耐スクラッチ性を評価した印字画像を示す。

B110CRではシャープペン先、バーコードペンスキャナー等の金属エッジでの擦りに対して画像欠損の発生は無く、物理的磨耗に対しても強い印字画像が得られる。

スクラッチ試験サンプル(金属エッジ100回)	
B110CR	
自社従来品	

Fig.3 Evaluation results of scratch test

3-1 熱転写リボンの構成とB110CRへの要求機能

Fig.4に一般的な熱転写リボンの層構成断面図と要求特性を示す。転写画像に耐溶剤性が求められる場合は、Fig.4中の熱転写インク層のバインダー樹脂は対象溶剤に対し、溶解膨潤なく受容体表面と密着していることが必要である。

樹脂バインダーに耐久性を付加するだけであれば、熱硬化性樹脂、架橋剤添加、光硬化型樹脂等の使用により極めて容易に可能であるが、熱転写記録材である以上、サーマルプリントヘッドから印可された熱に対し溶融または軟化し、基材ポリエステルフィルムから受容体へ転写することが必要であり、画像耐久性と熱転写性を両立させる熱可塑性樹脂の設計が今回のB110CRの開発では求められた。

さらに、B110CRのように熱可塑性樹脂を主として構成する熱転写インク層を有するリボンでは、ワックス類を主として構成するリボン、例えば普通紙ファックス、ワープロ用リボンに比べサーマルプリントヘッドからの印可熱エネルギーを大きくすることが必要で、Fig.4の基材裏面に設けられるバックコート層に掛かる熱負荷が大きくなる。従来品に使用しているバックコート材料は耐熱性が不十分であり、連続使用によりサーマルプリントヘッド発熱抵抗体保護膜への熱融着が発生しやすかった。

今回、新規に開発された耐溶剤性付与樹脂バインダー材料と高耐熱バックコート材料について主に解説する。

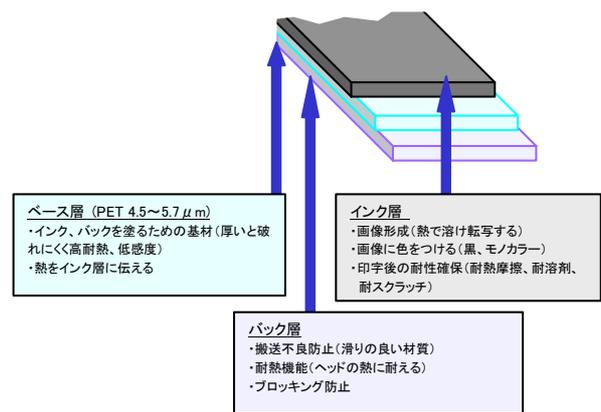


Fig.4 Cross section of thermal transfer ribbon

3.技術の特徴

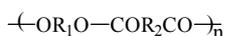
3-2 耐溶剤性付与樹脂バインダー技術

B110CRが主として狙うのは家電電子機器銘板、FA工程間管理、自動車部品管理ラベル用途であり、対象溶剤として第一にアルコール類、次いでガソリン類、潤滑油類に対する耐久性付与が重要である。

また、上記の用途に使用される受容体ラベルはプラスチックラベル、中でもポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムがほとんどである。

樹脂バインダーの基本構造は受容体表面との親和性、耐溶剤レベル等考慮して選定されるが、今回はPETと類似構造を持ちアルコール溶解性の少ない線状飽和ポリエステルを主に配合する方針とした。

線状飽和ポリエステルの一般構造は



で示される。

R1は多価アルコール、R2は芳香族または脂肪族多価カルボン酸を示すが、R2がテレフタル酸、R1がエチレングリコールのときPETとなる。PETは耐溶剤性、耐熱性等に優れるものの分子が結晶性を持つため接着性に劣り、更にワニス化不可能であるため熱転写バインダーとして適さない。そこで種々の二塩基酸、グリコール成分を共重合しワニスとしての塗工適性と熱転写バインダーとしての性能を探索した。

Table 2に線状飽和共重合ポリエステルに使用される多価カルボン酸、多価アルコールモノマーの例を示した。モノマー構造として脂肪族系を選択した場合は、樹脂のガラス転移点温度は低下し、受容体との接着性と熱転写性能は向上するが耐溶剤性が低下する傾向がある。また、ワニス化するためには二塩基酸としてイソフタル酸、グリコールとしてネオペンチルグリコール等、分子の線状構造を若干崩し、非結晶性を持たせる成分を共重合する必要があるが溶剤溶解性が増加し、塗布液の生産性及び塗工適性は向上するものの、画像の耐溶剤性は低下する。

Fig.5にモノマーを適正化した結果として熱転写印字画像の耐溶剤性評価結果を示した。図中No.1は今回B110CR用に新規開発したもので、多価カルボン酸としてテレフタル酸、多価アルコールとしてエチレングリコールとネオペンチルグリコールを主な含有成分とし適正化したものである。

Table 2 Monomer structure for polyester

種類	構造式	名称
多価カルボン酸		テレフタル酸
		イソフタル酸
		ナフタレンジカルボン酸
		トリメイト酸
		スルホイソフタル酸ナトリウム
		1,4-シクロヘキサンジカルボン酸
	$\text{HOOC(CH}_2\text{)}_6\text{COOH}$	アジピン酸
	$\text{HOOC(CH}_2\text{)}_8\text{COOH}$	セバシン酸
多価アルコール	$\text{HO(CH}_2\text{)}_2\text{OH}$	エチレングリコール
	$\text{HO(CH}_2\text{)}_3\text{OH}$	プロパンジオール
	$\text{HO(CH}_2\text{)}_4\text{OH}$	1,6-ヘキサンジオール
	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ジエチレングリコール
	$\text{HOCH}_2\text{C(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ネオペンチルグリコール
	$\text{HO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$	ポリエチレングリコール
		ペンタエリスリトール
		1,4-シクロヘキサンジメタノール
		ビスフェノール A EO 付加
		ビスフェノール S EO 付加

No.2, 3はそれぞれ、多価カルボン酸として脂肪族二塩基酸であるアジピン酸、グリコールとしてシクロヘキサンジメタノールを使用したものである。No.2では耐エチルアルコール性が、No.3では耐ガソリン性に劣っている。

No.	構成モノマー	耐エタノール性	耐ガソリン性
1	芳香族酸 エチレングリコール ネオペンチルグリコール		
2	芳香族酸 脂肪族酸(アジピン酸) エチレングリコール ネオペンチルグリコール		
3	芳香族酸 エチレングリコール ネオペンチルグリコール 脂肪族ポリオール (シクロヘキサンジメタノール)		

Fig.5 Solvent resistance comparison for several polyester monomers

3-3 高耐熱バックコート材料技術

Fig.4で示したように、バックコート層にはサーマルプリントヘッドからの熱に対する保護とPETフィルムに対する接着性の他に、プリンター中での熱転写リボンフィルム走行性を付与するための滑性、ロール状に巻かれた熱転写リボンの熱転写インク層のブロッキングを防止する離型性の機能が必

要である。これら耐熱性、接着性と滑性、離型性を両立させる手法としてFig.6に示すように、主鎖である熱可塑性樹脂構造にポリジメチルシロキサン(PDMS)構造をグラフトまたはブロック共重合で導入した材料が良く知られている。

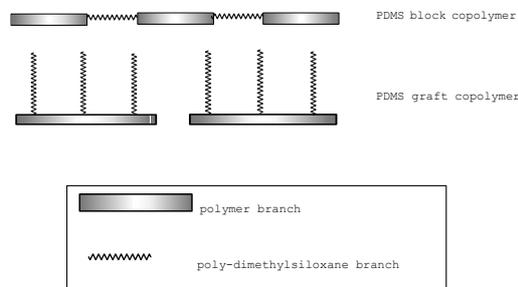


Fig.6 Graft and block co-polymers including PDMS(poly-dimethylsiloxane)

しかしながら、Fig.6の構造を持つポリマーはPDMS構造導入によりポリマー集合体としてのコーティング膜の凝集力が低下し、耐熱性、接着性に劣る場合が多い。この特性を改善するために主鎖ポリマーの水酸基、カルボン酸残基等をイソシアネート、エポキシ、メラミン等と架橋反応させる方法が一般的に知られている。

これら架橋剤添加による耐熱性・接着性向上策は

- ・生産時塗布液が経時で硬化するためポットライフが短い
- ・塗布後加熱処理(キュア工程)が必要で生産リードタイムが長い
- ・キュアのために熱転写インク層等と同時塗布ができず、生産性、製品歩留が低くなる
- ・製品中に残存する未架橋成分がサーマルプリントヘッドに熱融着しやすい

等の欠点も持っている。

今回、B110CR用として新規開発したバックコート材料は上記の観点から架橋剤の後添加はせずに

- 1.主鎖ポリマーの高分子量化による膜強度向上
- 2.主鎖に常温架橋可能な自己架橋基の導入の手段で耐熱性向上を図った。

Fig.7に今回新規に開発したバックコート材料と従来製品(架橋剤未使用)のものの熱機械分析(TMA)結果を、Fig.8に連続3000m印字後のサーマルプリントヘッド発熱部の拡大写真を示した。

Fig.7では自己架橋硬化により、従来品では130℃から熱軟化しているものが180℃付近まで熱軟化性が見られない。

Fig.8では従来品がサーマルプリントヘッド発熱部に熱融着している様子が観察されるが、新規開発品ではそれが無く耐熱性に優れることがわかる。

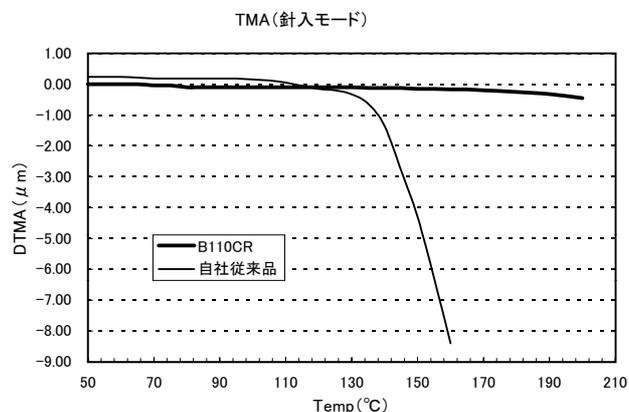
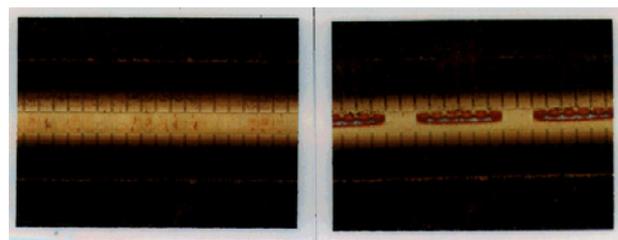


Fig.7 TMA curve of back-coating materials (50℃～200℃,load 50g,section 1.0mm²)



B110CR

自社従来品

Fig.8 Thermal print-head surface after continuous printing (×150) (Applied energy 24mJ/mm²)

4.今後の展開

今回開発した熱転写サプライ製品は主に銘板、工程間管理ラベル発行用途を対象としたものであるが、市場からは他の特殊溶剤、例えばアセトン、シンナー、界面活性剤等への耐久品の開発要求も強い。耐溶剤性と熱転写特性は背反する技術内容であるが今後も積極的にチャレンジし、耐溶剤性ラベルのオンデマンド発行分野市場の創造に寄与していきたい。