サーマルペーパーの高耐熱・高感度化技術 —130 LHB の開発—

(株)リコー化成事業本部サーマル開発部 森 泰 智, 宮本 修二, 羽田 邦彦

High Resistance to Heat Exposure and High-Sensitivity Technology of RICOH Thermal Paper —Development of 130 LHB—

Yasutomo Mori, Syuji Miyamoto and Kunihiro Hada

Thermal Research and Development Department, Thermal Products Business Group,
Chemical Products Business Center, RICOH CO, LTD.

RICOH CO, LTD has achieved high heat resistance by using a color former with high melting point that could not be used before, and developed “High Protection Technology” which make heat resistance and high-sensitivity capable of coexistence. In this paper, history, principle of thermal paper, and high resistance to heat exposure and high-sensitivity technology are described.

1. はじめに

サーマルペーパーはワンサプライ、メンテナンスフリー、高印字品質等の優れた特性を有しており従来より幅広く用いられている。例えば、ファクシミリやレコーダー等の出力用紙、食品用 POS や配送用等のラベル、衣料用のタグ、遊園地やシアター等のチケット、更には鉄道等の券紙、その他あらゆる記録機器の出力媒体として用いられている。以上のように、サーマルペーパーの利用分野は多岐に渡り、使用される環境も様々である。

しかしながら、サーマルペーパーは熱・光・水・溶剤等で非印字部が発色したり、印字部が消色したりする欠点がある。サーマルペーパーはこれら欠点を有しているために、高温環境下や光照射下等の厳しい環境下での使用には適さないと評されている。そこで各メ

ーカーはこれら欠点に対し種々の改善を試みられているが、特に高耐熱化改善については未だ不十分である。

サーマルペーパーの記録方法は「無色ロイコ染料と無色顕色剤を、加熱溶融することで有色反応物を得る」と言う加熱発色反応を応用している。更に具体的には、サーマルヘッドによって熱エネルギーが与えられ、これら熱エネルギーによって無色顕色剤を融解し、融解した無色顕色剤が無色ロイコ染料と溶融反応し、有色反応物を形成し印字画像が得られる。

高耐熱化は無色顕色剤や無色ロイコ染料の融点を高くすることで（無色顕色剤や無色ロイコ染料を融解するのに必要な熱量を大きくする）、反応性を低下させることで達成出来る。しかしながら、単純に、上記方法を展開すると、「一般に市販されているラベルプリンターにて印字画像が得られない」と言う致命的な問題が発生する。

反応式 1

一方、高感度化は無色顔色剤や無色ロイコ染料の融点を低くすることで（無色顔色剤や無色ロイコ染料を融解するのに必要な熱量を少なくする）、更に低融点化合物を添加すること等で反応性を向上させることで達成出来る。

つまり、「高耐熱化と高感度化は相反する特性」であるため、サーマルペーパーの高耐熱化改善に対する技術課題が大きいことが分かる。

更に、この発色反応は可逆反応であることから、ある条件で逆向きの反応が生じることがある。よって、前述したようにサーマルペーパーは使用環境条件によっては、「非印字部（地肌部）の発色や、印字部（画像部）の消色」と言う欠点を有していることは容易に理解出来る（表1）。

一方、食品用 POS ラベル分野では、従来のバーコード印字のみならず、食品衛生法の改訂に伴い添加物内容表示等が義務付けられ、狭いスペースでより多くの印字表示をする必要がある。無論、他の分野においても印字情報の高密度化が要求されている。これら要求に対し、ハードであるラベルプリンターは、“小さな文字でも鮮明に印字出来る”ように、サーマルヘッドのドット密度を従来の 3 dot/mm から 8 dot/mm へと高密度化している。

これらラベルプリンターの動向に伴い、サーマルペーパーの高精細印字化対応が要望されている。つまり、印字ドットを鮮明に再現すること（高ドット再現化）

がサーマルペーパーに要求されている。

本稿は高熱性化と高感度化（高ドット再現化を含む）との両立を可能にした弊社独自の『ヒートプロテクト技術』の概要について報告する。

2. 従来の高感度化技術

サーマルペーパーの「高感度化」とは、「高濃度化」・「高ドット再現化」の2つの特性から成り立っている。

「高濃度化」とは、「一定の印字エネルギーを与えて印字画像を得る際に、得られた印字画像の濃度を高くすること」を言う。印字エネルギー 0.30 mJ/dot にて印字した際の印字濃度に着目すると、サンプル A の 0.92 に対し、サンプル B は 1.28 と印字濃度が高くなっている。逆の見方をすれば、印字濃度 1.0 を得るための印字エネルギーに着目するとサンプル A の 0.31 mJ/dot に対し、サンプル B は 0.24 mJ/dot と印字エネルギーが低くなっている（約 25% の高濃度化）（図 1）。

「高ドット再現化」とは、「一定濃度でのドット再現性が良好なこと」を言う。画像解析装置を用いて、印字部分を拡大しドットの形状について以下の解析処理を実施し、ドット周囲の凸凹の度合いを数値化する。

形状係数 = 周辺長 / (4 π × 面積)

〈形状係数は 0~1 の範囲で、1 に近づく程と四角形になる〉

表 1 サーマルペーパー保存特性の欠点

非印字部（地肌部）の発色	印字部（画像部）の消色
①高温環境下……………殺菌工程等	①高温環境下……………温室栽培等
②揮発性溶剤との接触……医療関係等 （アルコール等）	②水浸漬下……………生鮮食品等
③光照射下……………屋外展示等 ショウケース展示等	③不揮発性溶剤との接触……お惣菜等 （油等）……………工場管理等
	③光照射下……………屋外展示等 ショウケース展示等

図 1 エネルギーと印字濃度

図 2 ドット再現性と形状係数

ドット再現性：悪
形状係数：約 0.3 ドット再現性：良
形状係数：約 0.7

写真 1

つまり、形状係数が1に近づくほどドット再現性に優れることを意味する(図2, 写真1)。

ここで、サーマルペーパーの一般的な層構成と基本機能について記載する。サーマルペーパーは支持体上(上質紙, 合成紙等)にアンダーコート層, サーマルコート層を順次積層した層構成で形成されている。因に製品によっては更にオーバーコート層を積層しているものもある(図3)。

支持体は表面平滑性が低いために(凹凸している), サーマルヘッドとの密着性を悪くし, サーマルヘッドからの熱エネルギーを効率よく活用することが出来ない。そのために濃度が低くなったり, 無論, ドット再

現性にも悪い影響を及ぼす結果となる。そこで、顔料を主成分とするアンダーコート層を設けて、支持体の表面平滑性を向上させることで、高濃度化且つ高ドット再現化に寄与している。サーマルコート層は無色ロイコ染料と無色顕色剤を含有し、サーマルペーパーの基本品質に影響を及ぼしていることは言うまでもない。

そこで、「高濃度化」・「高ドット再現化」の従来技術について以下に記載する。まず始めに「高濃度化」の従来技術についていくつか示す。

① 平均粒子径

無色顕色剤や無色ロイコ染料の粒子径を小さくすることにより、熱融解しやすくし、反応性を上げ高濃度化を図る。ロイコ染料の平均粒子径と印字濃度1.0を得るための印字エネルギーの関係について着目すると、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ のときの印字エネルギーが 0.24mJ/dot に対し、平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ のときの印字エネルギーが 0.21mJ/dot となり、約15%の高濃度化が図られる(図4)。

② 低融点化

無色顕色剤や無色ロイコ染料の融点を下げること、融解するための熱エネルギーを少なくし、反応性を上げ高濃度化を図る。ロイコ染料の融点と印字

図 3 サーマルペーパーの層構成

図 4 染料の粒径と O.D=1.0 を得る為に必要なエネルギー

濃度 1.0 を得るための印字エネルギーの関係について着目すると、融点 190℃ のときの印字エネルギーが 0.25 mJ/dot に対し、融点 150℃ のときの印字エネルギーが 0.23 mJ/dot となり、約 10% の高濃度化が図られる (図 5)。

③ 増感剤添加

無色顔色剤や無色ロイコ染料の融点よりも低い熱可融物質 (増感剤) を添加し、加熱時まず先に増感剤が融解し、融解した増感剤が無色顔色剤と無色ロイコ染料を融解する。見かけ上は無色顔色剤や無色ロイコ染料の低融点化と同じ効果を示す。増感剤の

融点と印字濃度 1.0 を得るための印字エネルギーの関係について着目すると、融点 95℃ のときの印字エネルギーが 0.25 mJ/dot に対し、融点 85℃ のときの印字エネルギーが 0.21 mJ/dot となり、約 20% の高濃度化が図られる。因に増感剤なしの場合は印字エネルギーが 0.26 mJ/dot であった (図 6)。

以上のように、「高濃度化」にはいくつかの手段があるが、いずれの手段においても「高温保存下での非印字部の発色」と言う背反を生ずる。各温度の熱ブロックを圧力 2 kg、加熱時間 1 秒の印字条件で印字したさいの印字濃度が 0.2 の時の温度を「発色開始温

図 5 染料の融点と O.D=1.0 を得る為に必要なエネルギー

図 6 増感剤の融点と O.D=1.0 を得る為に必要なエネルギー

度」といい、この温度が低い程耐熱性が悪いことを意味する。増感剤なしの発色開始温度 81℃が融点 90℃の増感剤を添加すると、発色開始温度が 70℃と低下することが分かる (図 7)。

次に「高ドット再現化」の従来技術について以下に記載する。

① 表面平滑度

サーマルペーパーの表面平滑性を向上させることで、サーマルヘッドとの密着性を向上させ高ドット再現化を図る。表面平滑度の向上を図るために、カレンダーによる表面加工やアンダーコート層を設ける等のいくつかの手段が知られている。表面平滑度と形状係数の関係について着目すると、表面平滑度 100 秒の形状係数が 0.1 に対し、平滑度 2,000 秒の形状係数が 0.3 と向上していることが分かる。しかしながら、ドット再現性の優れるレベルとは形状係数が 0.7 以上を狙う必要がある (「高ドット再現化」)。よって、単純に表面平滑性を向上することだけでは「高ドット再現化」の達成は難しい (図 8)。以上、記載した通り従来の「高濃度化」・「高ドット再現化」技術を展開しただけでは「高耐熱化と高感度化の両立」は著しく困難であり、更に「高ドット再現化」も難しいことが分かる。

3. 高耐熱・高感度化技術

我々は「サーマルヘッドから与えられた熱エネルギーのうち何%がサーマルペーパーの熱発色反応に使われているのか?」「もし浪費している熱エネルギーがあれば効率良く活用出来ないか?」「活用出来れば、高耐熱化と高感度化との両立が出来るのではないか?」と言う着想のもとで、まず始めに熱解析を行った。

現状の印字条件をシミュレーション (モデル A) すると、約 70%がサーマルペーパーに到着する前に拡散し、サーマルペーパーにたどり着くエネルギーは約 30%である。更に、サーマルペーパーにたどり着いたエネルギー約 30%のうちの約 50%が発色印字に用いられ、残りの 50%は裏面に逃げている。つまり、最終的に発色印字に活用されているエネルギーは、全エネルギーの 15%にすぎない結果となった。

まず始めに、「サーマルペーパーの裏面に逃げているエネルギーを有効活用する」ために、「支持体の断熱性を現状の 2 倍にアップする」と仮定 (モデル C) すると、サーマルペーパーにたどり着いた約 30%のうち、裏面に逃げている 50%が半分になり、最終的に発色印字に活用されているエネルギーは全エネルギ

図 7 加熱温度と印字濃度

図 8 平滑度と形状係数

ーの22.5%となり、モデルAの1.5倍の熱効率アップとなる。

次に、「約70%の拡散しているエネルギーを有効利用する」ために、「サーマルヘッドとサーマルペーパーの密着性を現状の2倍にアップする」と仮定（モデルB）すると、サーマルペーパーにたどり着くエネルギーが約40%となり、そのうちの約50%が発色印字に用いられるとすると、最終的に発色印字に活用されているエネルギーは全エネルギーの20%となり、モデルAの1.3倍の熱効率アップとなる。

更に、それぞれの仮定を複合（モデルD）すると、最終的に発色印字に活用されているエネルギーは全エネルギーの30.0%となり、モデルAの2.0倍の熱効率アップとなる（図9）。

以上のように、支持体の断熱性向上及びサーマルヘッドとの密着性向上により、サーマルヘッドから与えられる熱エネルギーを2.0倍近く効率良く活用するこ

とができる。

強いては、耐熱性を犠牲にすることなく高感度化が図られる可能性があることが分かる。

第一に支持体の高断熱化の試みについて記載する。まず、高断熱化といわれて思い付くのが、魔法瓶に應用されている真空層の利用及び、住宅用途に用いられている空気層を多量に含んだ断熱剤等がある。そこで、支持体上に空気を多量に含んだ空気層を形成する目的で、支持体の上にプラスチック中空フィラーを主成分とするアンダーコート層を設け、支持体の断熱性の向上を図った。

プラスチック中空フィラーの中空率と支持体の断熱性を調べると、中空率が高いほど支持体の熱伝導率が低くなり、中空率90%のプラスチック中空フィラーとプラスチック非中空フィラーを比較すると、熱伝導率が $0.7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ から $0.3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ と断熱効果がアップしている（図10）。

図9 熱解析

図10 中空率と熱伝導率

図 11 熱伝導率と O.D=1.0 を得る為に必要なエネルギー

因に、支持体の熱伝導率と印字濃度 1.0 を得るための印字エネルギーに着目すると、当然ながら熱伝導率が低いほど印字エネルギーが少なくて済む結果となっている。熱伝導率 0.3 W/m·K 時、印字エネルギーが 0.20 mJ/dot から、0.7 W/m·K 時、0.25 mJ/dot と約 25% の高濃度化が図られている (図 11)。

第二にサーマルヘッドとの密着性向上化の試みについて記載する。サーマルヘッドとの密着性を向上させるために、サーマルペーパーは表面凹凸性を少なくする (平滑度を上げて) ことに注力してきた。一方、実機ではサーマルヘッドとサーマルペーパー間に、一定圧力を掛けて密着性を向上させようとしている。そこで今回、クッション性が加味された表面平滑度 (密着性) の向上に着目した。クッション性が加味された平滑度を評価する手段として、(そのため通常用いているベック平滑度計に変えて) マイクロトポグラフにより一定圧力下での平滑度 = 光学的表面粗さ (R_p) 値を用いることとした (図 12)。

当然のことながら、前述したプラスチック中空フィラーがクッション性を付与することが予想される。光学的表面粗さと、プラスチック中空フィラーの中空率の関係性を調べると、予想どおり、中空率が高いほど光

図 12 マイクロトポグラフの原理

学的表面粗さが小さくなる。中空率 90% のプラスチック中空フィラーを用いると、プラスチック非中空フィラーと比較すると、 $1.8 \mu\text{m}$ から $0.4 \mu\text{m}$ と著しく向上する (図 13)。

一方、前述したように表面平滑性はドット再現性についても寄与することを報告したが、単純にカレンダーによる表面処理等で平滑度をアップしてもドット再現性の向上はあまり期待出来なかったが (形状係数で 0.1 から 0.3 への効果)、このクッション性を付与することで著しく効果があることが分かる。光学的表面

図 13 中空率と光学的表面粗さ

粗さと形状係数の関係から一目瞭然である（図 14）。

以上のように、プラスチック高中空フィラー＜中空率 90%＞をアンダーコート層に用いることで、高耐熱支持体を構成することが出来、耐熱性を低下させることがなく高濃度化が達成出来た。更には、高クッション性を付与し高ドット再現化にも多大なる効果を示すことが出来た。

最後に、これら技術を製品展開した『高耐熱・高感度サーマルラベル 130 LHB』の製品品質について記載する。

4. 130 LHB の紹介

まず始めに高感度化（高濃度化）について以下に示す。自社高感度品及び他社高感度品に比較し同等の印字特性を示す。無論、市販されているラベルプリンターで印字出来ることはいうまでもないが良好な印字特性を示した（図 15）。

次に高ドット再現化については、形状係数値及びラベルプリンター印字部の拡大写真からも格段の高ドット再現化が達成出来ている（写真 2）。

図 14 光学的表面粗さと形状係数

図 15 エネルギーと印字濃度

サンプル：130 LHB
ドット再現性：良
形状係数：約 0.8

サンプル：自社高感度品
ドット再現性：悪
形状係数：約 0.3

サンプル：他社高感度品
ドット再現性：悪
形状係数：約 0.3

写真 2

一方、従来の高感度化技術では、背反特性であった耐熱性については発色開始温度が約 110℃ と、従来高感度品の約 75℃ と格段の品質差が生じている。130 LHB は 100℃、24 時間放置後でも非印字部の発色もなく、更に印字部の消色もなく十分良好な保存品質を有している (図 16)。

更に、130 LHB は耐光性についても改善を試みており、キセノン照射 15 時間後でも良好な保存特性を示している (表 2)。

以上 130 LHB の品質についてまとめると、

- ① 一般に市販されているラベルプリンターで印字が可能である。
- ② ドット再現性に著しく優れている。
- ③ 100℃ 環境下でも非印字部の発色がなく更に、印字部の消色もなく高温環境下での使用が可能である。
- ④ 長時間の照射下でも非印字部の着色がなく更に、印字部の消色もなく屋外等での照射下でも使用が可能である。
- ⑤ 可塑剤、油、水等に対し十分な耐性を有してい

表 2 品質評価結果一覧

区 分	品質項目		単位	130 LHB	当社高感度ラベル	他社高感度ラベル	試 験 法
発色特性	発色色調		—	黒	黒	黒	目視
	動的発色特性		mJ/dot	0.24	0.22	0.21	シミュレーター印字による
	実用濃度		—	1.42	1.33	1.34	特定のラベルプリンター印字による
	精細性ランク		—	5	3	3	当社ランク評価 (5 良好～悪い 1)
	白色度		%	84.0	82.8	82.9	JIS P-8123
保存特性	可塑剤	印字部	—	1.41	1.30	1.22	ラップ重ね 5 kg/cm ² 40℃ 16 h
		非印字部	—	0.08	0.09	0.11	
	裏面可塑剤	印字部	—	1.37	1.35	1.09	ラップ重ね 5 kg/cm ² 50℃ 48 h
		非印字部	—	0.08	0.08	0.10	
	油	印字部	—	1.51	1.68	1.29	綿実油 40℃ 16 h
		非印字部	—	0.09	0.15	0.13	
	水	印字部	—	1.37	1.10	1.04	25℃ 16 h
		非印字部	—	0.08	0.09	0.09	
	温湿	印字部	—	1.36	1.29	1.28	40℃ 90% 24 h
		非印字部	—	0.08	0.09	0.11	
	熱	印字部	—	1.42	1.33	1.15	100℃ 24 h
		非印字部	—	0.17	1.23	1.14	
	光	印字部	—	1.33	1.24	0.50	キセノン光 16 h
		非印字部	—	0.13	0.70	0.44	
マッチング特性	ヘッドカス		—	なし	なし	—	ラベルプリンター50 km 印字後のヘッドカス、摩耗による印字かすれ及び、ステッキングの有無
	ヘッド摩耗		—	なし	なし	—	
	ステッキング		—	なし	なし	—	
印刷特性	バニッシュ		%	83.9	82.0	82.1	D 社バニッシュインキ印刷後光沢度
	UV 有色		—	1.78	1.81	1.77	A 社 UV 有色インキ印刷後濃度

図 16 加熱温度と印字濃度

る。

- ⑥ 優れたヘッドマッチング性及び、印刷適性を有している。

等の優れた品質を有している。

おわりに

弊社独自のプラスチック中空フィラーを用いた『ヒートプロテクト技術』によるサーマルペーパーの高耐熱・高感度化技術について紹介した。

今後とも、保存品質を始めとするサーマルペーパーの常識化している欠点の改善にチャレンジし、サーマルペーパーの将来性を理解していただくとともに、より一層の市場拡大を信じている。

今回、紹介した技術を展開した 130 LHB は必ずや皆様のご満足のいただけるものと確信して、更なる御指導賜りたく誌面を借りて御願います。