

一般論文

レーザー型消えない印字包材

杉山 有紀*、山田 新*、伊藤 克伸*

Visibility Improvement of Laser Mark Using Package with Laser Marking Print

Yuki SUGIYAMA* and Shin YAMADA* and Katsunobu ITO*

インクジェットやサーマル印字、ホットスタンプなどは表面に加工を施しているため、擦れやアルコール・油分の多い内容物の付着によって消失するリスクがある。また、改ざんや偽造が行われる可能性もあり、安心・安全のために消えない印字への需要が高まっている。これまでいくつかのレーザー印字インキが開発されているが、何れのインキも高価で印字濃度が薄かった。高速印刷の場合、印刷ムラが発生しやすい傾向が見られた。そこで、筆者らは新規レーザー印字用インキの開発に取り組み、従来のレーザー印字用インキに比べて、高濃度、ムラなく印刷でき、かつ安価なレーザー印字用インキを見出した。開発したレーザー印字用インキはレトルト処理前後で印字濃度や包材のバリア性の低下は見られない特徴も有しており、食品だけではなく医療医薬など幅広い用途に対応できることから、今後の展開が期待される。

Inkjet, thermal printing and hot stamping are printed on the surface of the material. With regard to these technologies, there are some risks such as loss of printing due to alcohol and oil rich contents. Moreover, there is the possibility of counterfeiting.

Along with needs for safety and security, the demand for an indelible ink is dramatically increasing. In fact, some laser marking inks have already been developed. However, these inks have issue of high cost, low printability at high speed.

So, we developed new cost-competitive and excellent printable laser marking ink. This developed ink is also retortable and does not show deterioration of printing density or barrier property after retort treatment.

It is expected to spread in not only the food field but also the medical field in the future.

キーワード：レーザー、印字、インキ、レトルト、高濃度

Keywords : laser, marking, ink, high, density

*大日本印刷(株) ,Dai Nippon Printing Co.,Ltd. (〒162-8001 東京都新宿区市ヶ谷加賀町 1-1-1)
1-1-1 Ichigaya-Kagacho, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001, Japan,
Email: sugiyama-y9@mail.dnp.co.jp

1. 緒言

賞味期限やロット番号などの表示にはインクジェットやサーマル印字、ホットスタンプなどが使われていることが多い。何れも包材表面に加工を施しているため、製品輸送時の擦れや工場での清掃に使用されているアルコールの付着、油分の多い内容物の場合は消費者が家庭で使用中に内容物が付着することで印字が消失するリスクがある。また、改ざんや偽造が容易なため、安心・安全のためには消えない印字への需要が高まっている。消えない印字として開発されたのがレーザー印字である。

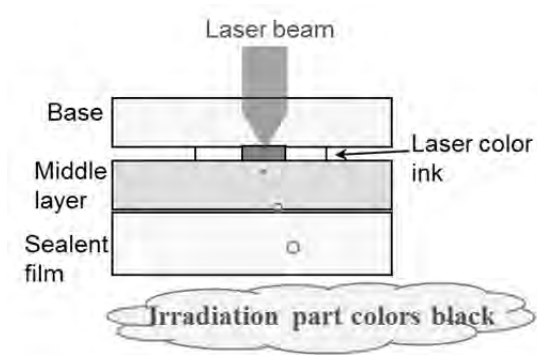


Fig.1 laser marking

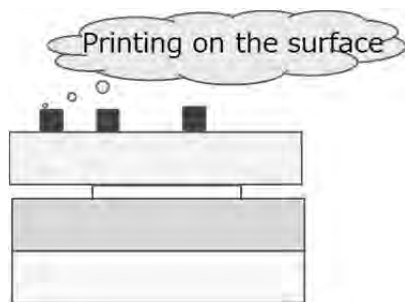


Fig.2 Inkjet, thermal printing

Fig.1 にあるようにレーザーを照射すると発色する特殊インキは絵柄印刷と同時にフィルム内層に塗工されている。基材側からレーザーを照射することでインキが発熱し、周囲の樹脂を炭化させて黒く発色する。又は、インキに含まれる発色剤が黒色化することで印字される。インキを内層に設けているので表面の擦れやアルコール、油分の付着によって消失することはない。一方、Fig.2 にあるようにインクジェットやサーマル印字は表面に加工しているため擦れやアルコールの付着によって消失する可能性がある。

レーザー印字用インキは OPP (2 軸延伸ポリプロピレン)、ONY (2 軸延伸ナイロン)、紙など様々な基材を使用することができ、炭酸ガスレーザーでダメージが発生する PET (ポリエチレンテレフタレート) も傷つけることなく印字が可能である。また、インクジェットのインクやサーマル印字のリボンが必要ないのでランニングコストが比較的安価であることも特長の 1 つである。

物理的に消えないという付加価値がありながら、これまでレーザー印字が導入された事例は少ない。理由の 1 番目としては、これまで特殊インキを用いたものでも低出力のレーザーでは発色が十分でなく、視認性、高速印字適性が満足で

きるものではなかった。2番目としては、レーザー照射機（YAG、YVO4、ファイバー）を新たに導入する必要がある、初期投資がかかることが挙げられる。また、非常に高価なレーザー印字用の特殊インキが必要であることも導入障害である。以上の課題解決のため、インキ開発に着手した。

レーザー印字インキの組成は次のようになっている。

- ・変色物質（銅、モリブデン、ビスマス、錫など）
- ・白色顔料（酸化チタン）
- ・バインダ樹脂（ウレタン樹脂）
- ・溶剤

筆者らは白色顔料、バインダ樹脂の最適化に着手することとした。

2. 実験

2.1 実験方法

2.1.1 実験の概要

(1) レーザーに反応し易い白色顔料の探索

反応性：印刷後の印字の外観により、反応性として3段階に官能評価

接着強度：15 mm幅の検体について基材（OPP、ONY、PET）とインキ間を180°剥離した時の引張強度測定、及び、剥離状態を確認

吸熱曲線：示差走査熱量計（DSC）によるインキ毎の吸熱曲線測定

(2) レトルト適性の確認

熱水式、スプレー式レトルト処理を実施後、包材ダメージを外観にて確認し、酸素・水蒸気バリアを測定

2.1.2 検体

(1) 白色顔料探索

層構成：下記3種類

Sample1：OPP／インキ／接着剤／CPP

Sample2：ONY／インキ／接着剤／LLDPE

Sample3：PET／インキ／接着剤／AL／接着剤／CPP

CPP：無延伸ポリプロピレン

LLDPE：直鎖状低密度ポリエチレン

インキ：白色顔料である酸化チタン顔料の少ない方からインキA～G

(2) レトルト適性確認（本実験のインキはインキDに発色剤を添加）

パウチ仕様①

PET／インキ／接着剤／AL／接着剤／CPP

パウチ仕様②

PET／インキ／接着剤／ONY／接着剤／AL／接着剤／CPP

2.1.3 機器と試験条件

・レーザーマーカ（パナソニックデバイス SUNX 株式会社製 3D 制御 FAYb レーザーマーカ LP-Z)

試験条件：スキャンスピード 4000mm/s、パワー30～50%

・引張試験機（株式会社オリエンテック製 STA-1150)

試験条件：引張速度 300mm/s

・DSC（株式会社日立ハイテクサイエンス製 TA7000)

試験条件：20～200°C

・レトルト殺菌装置（株式会社日阪製作所製 RCS-60/10RSPXTG)

試験条件：121°C×30分

2.2 実験結果と考察

2.2.1 白色顔料の探索

レーザーに反応しやすい白色顔料探索のため、酸化チタン含量の異なる7種類

のインキ（インキ A～G）について、3種類の層構成（Sample1～3）を試験サンプルとして、レーザーマーキングを行い、外観を評価し、3段階評定（○：反応性良い、△：少し反応、×：反応性悪い）した（Table.1）。

白インキに含まれる酸化チタンの含有量が多い方がより反応しやすい傾向が見られた。何れの仕様においてもインキ D が良好な反応性を示した。

Table.1 TiO₂ contents and printing density

| ink | Ti O ₂ contents | sample1 | sample2 | sample3 |
|-----|----------------------------|---------|---------|---------|
| A | 30～40% | × | × | × |
| B | 30～40% | × | × | × |
| C | 40% | × | × | × |
| D | 40～50% | ○ | ○ | ○ |
| E | 40～50% | × | ○ | ○ |
| F | under50% | ○ | × | ○ |
| G | 50% | ○ | △ | × |

次に、印字性能を予測するために基材とインキ間の剥離試験を行った（Table.2）。

Table.2 laminate strength

| ink | Sample① | | Sample② | | Sample③ | |
|-----|----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------|
| | laminate strength [N/15mm] | peeling state | laminate strength [N/15mm] | peeling state | laminate strength [N/15mm] | peeling state |
| A | 0.5 | OPP/ink | 10.2 | LLDPE stretched | 5.0 | PET broken |
| B | 0.5 | OPP/ink | 4.5 | ONY broken | 4.6 | PET broken |
| C | 0.6 | OPP/ink (ink cohesion) | 3.3 | ink cohesion (apart of ONY broken) | 4.2 | PET broken |
| D | 0.4 | ink cohesion | 0.8 | ink cohesion | 1.6 | ink cohesion |
| E | 0.2 | ink cohesion | 1.0 | ink cohesion | 1.7 | ink cohesion |
| F | 0.2 | ink cohesion | 0.6 | ink cohesion | 0.7 | ink cohesion |
| G | 0.2 | ink cohesion | 0.4 | ink cohesion | 0.8 | ink cohesion |

基材へのインキ密着が適度に弱く、インキ凝集で剥離する方が印字性能は高い傾向が見られる。

次に、レーザー照射時の昇温がインキ

に及ぼす影響を予測するため、インキ B、D、G の DSC 測定を行った (Fig.3、4、5)。

(縦軸：熱流 mW、横軸：温度°C) インキ B (Fig.3)、インキ G (Fig.5) は吸熱曲

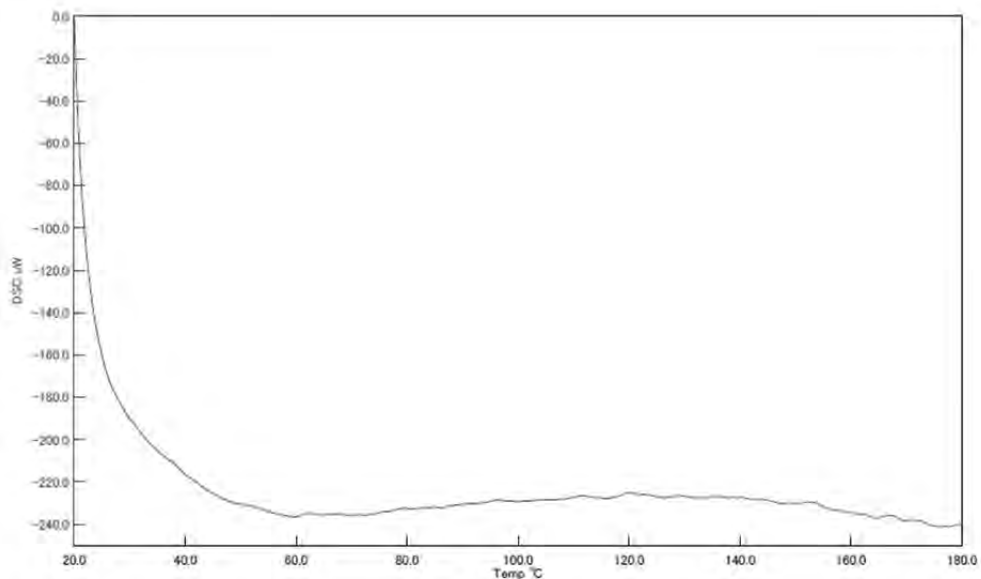


Fig.3 endothermic curve of inkB

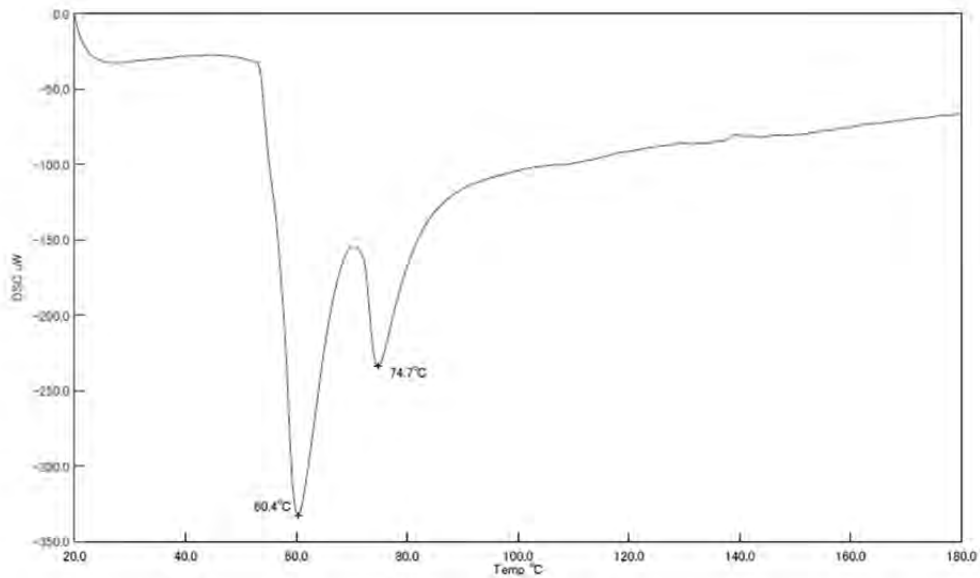


Fig.4 endothermic curve of inkD

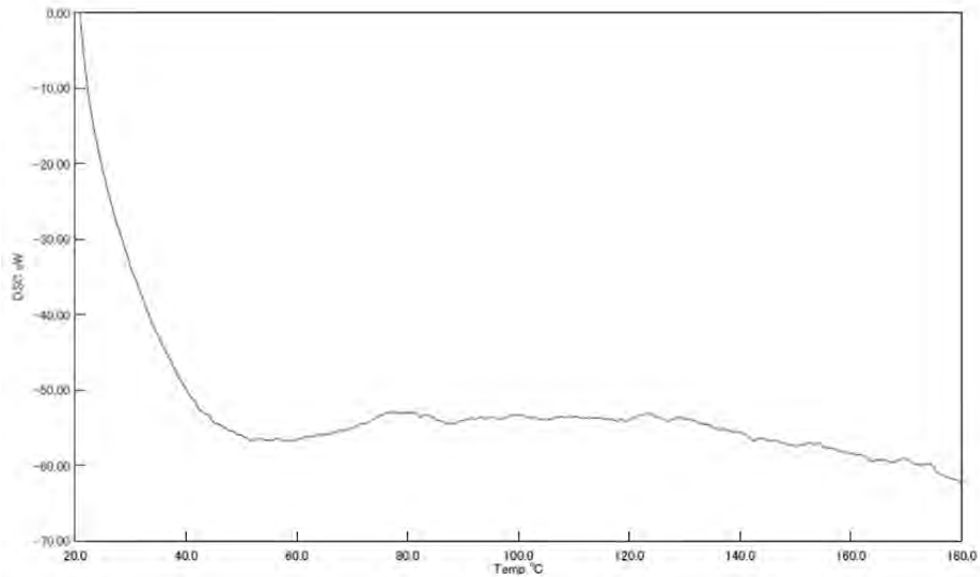


Fig.5 endothermic curve of inkG

線において、非晶性樹脂のガラス転移による緩やかなカーブのみが観測され、吸熱ピークは観察されなかった。

一方、インキ D (Fig.4) は昇温時の吸熱曲線において吸熱ピークが見られた。レーザーを照射した際、レーザーのエネルギーを吸収して結晶性成分が軟化（融解）することにより、基材層へのダメージが緩和され、基材表面におけるピンホールの発生を防ぐことができると考えられた。

レーザーに反応しやすいインキは酸化チタンと結晶性成分を有するバインダ樹脂を含み、基材と適度な密着性を有していることが望ましいと言える。

2.2.2 レトルト適性

パウチ仕様①、②に水 150ml を充填し、121°C×30 分の熱水式、スプレー式でレトルト処理を行い、レトルト処理前後の印字濃度、視認性について評価した (Table.3)。Table.3 より、何れのサンプルも印字濃度が低下することはなく、浮きなどの包材ダメージも見られなかった。また、包材のバリア性の低下も見られなかった。(酸素 : $0\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、水蒸気 : $0\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$)

Table.3 The printing density of before and after retort treatment

| Sample | Visibility of print | before | after |
|--------|---|---|-------------------------------------|
| ① | GOOD Any lowering of print density was happened by retort treatment | Irradiation Strength ↑ high 12345/ABC 12345/ABC ↓ low 12345/ABC | 12345/ABC 12345/ABC 12345/ABC |
| ② | GOOD Any lowering of print density was happened by retort treatment | 12345/ABC 12345/ABC 12345/ABC | 12345/ABC 12345/ABC 12345/ABC |

3. 結論

酸化チタンの濃度の最適化と結晶性成分を有するバインダ樹脂を含有している白インキを選定し、これと発色成分を組み合わせることで良好な印字濃度を発現するレーザー印字用インキを見出した。このインキは、良好な印刷適性を有している上、変色物質を増やすことなく、バインダ樹脂と酸化チタンの工夫で発色性が改善されている。そのため、従来のレーザー印字用特殊インキより低パワーのレーザー照射でも効率良く発熱し、良好な発色が得られる上、価格を抑えることができ、トータルでコスト削減が可能となる。また、レトルト処理も可能であり、レトルト処理による印字濃度の低下や包材のバリア性低下は見られない。

4. 結言

食品偽装が起きる度に消費者に安心して製品を提供できる方法が考えられてきた。レーザー印字は効果的な方法であり、食品だけではなく医療・医薬品、日用品など多くのパッケージに対応可能である。

これまでは賞味期限や消費期限、ロット番号への展開を想定してきたが、一括表示やロゴ、バーコードなどの印字にも対応できるようになった。これにより、ラベル代替や包材を統一することによるロット切替えロス削減や在庫管理軽減、または小ロット対応などが可能となる。

今回、従来のレーザー印字用特殊インキよりも価格を抑えることができたことで、今後の展開が期待される。

(原稿受付 2017年11月1日)

(採録受理 2018年2月13日)

レーザー型消えない印字包材

