

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5891556号
(P5891556)

(45) 発行日 平成28年3月23日(2016.3.23)

(24) 登録日 平成28年3月4日(2016.3.4)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00	
G09F 3/10	(2006.01)	G09F 3/10	A
G09F 3/00	(2006.01)	G09F 3/00	E

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2012-229548 (P2012-229548)	(73) 特許権者	000122313 株式会社ユボ・コーポレーション 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地
(22) 出願日	平成24年10月17日(2012.10.17)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(65) 公開番号	特開2013-137510 (P2013-137510A)	(72) 発明者	梅田 繁良 石川県白山市横江町495番地 株式会社 金沢シール内
(43) 公開日	平成25年7月11日(2013.7.11)	(72) 発明者	玉内 洋光 茨城県神栖市東和田23番地 株式会社ユ ボ・コーポレーション 鹿島工場内
審査請求日	平成27年9月10日(2015.9.10)	(72) 発明者	木村 和幸 茨城県神栖市東和田23番地 株式会社ユ ボ・コーポレーション 鹿島工場内
(31) 優先権主張番号	特願2011-229594 (P2011-229594)		
(32) 優先日	平成23年10月19日(2011.10.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水活性化シート、同シートを用いた水活性化ラベル、同ラベルの製造方法、同ラベルを用いたラベル貼着装置および同ラベル付き被着体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも片面に多孔質な吸水層を有し、該吸水層の液体吸収容積が1~10ml/m²である多層樹脂延伸フィルムの前記吸水層上に、水系接着剤を塗工し乾燥固化させた接着剤層を3~30g/m²有することを特徴とする水活性化シート。

【請求項2】

前記吸水層が、熱可塑性樹脂および表面親水化処理無機微細粉末を含む多孔質樹脂延伸フィルムよりなることを特徴とする請求項1に記載の水活性化シート。

【請求項3】

前記表面親水化処理無機微細粉末が、ジアルルアミン塩およびアルキルジアルルアミン塩の少なくとも一方からなるアミン塩と、親水性ビニルモノマーとを共重合して得たカチオン性ビニル共重合体と、炭素数4~40の範囲の炭化水素基を有するスルホン酸塩とを含むことを特徴とする請求項2に記載の水活性化シート。

【請求項4】

前記吸水層の空孔率が20~55%であることを特徴とする請求項1~3の何れか一項に記載の水活性化シート。

【請求項5】

前記水系接着剤が、澱粉およびその誘導体、プルラン、膠、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、トラガントゴム、グアーガム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピ

ロリドン、ポリアクリル酸およびその塩、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸エステル、水溶性ポリウレタン、並びにエチレン酢酸ビニル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の水活性化シート。

【請求項6】

前記多層樹脂延伸フィルムが、片面に多孔質な吸水層を有し、もう片面に印刷可能層を有し、該印刷可能層上に印刷が施されていることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の水活性化シート。

【請求項7】

前記多層樹脂延伸フィルムの吸水層上に印刷層、水系接着剤層を順次有することを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載の水活性化シート。

10

【請求項8】

重ねたラベル同士の剪断強度が0～200gf/15mmであり、ラベルの被着体への初期接着強度が200～500gf/15mmである請求項1～7のいずれか1項に記載の水活性化シート。

[重ねたラベル同士の剪断強度は、水活性化シートを80mm長さ×15mm幅のサイズに断裁したサンプルを用意し、同サンプルの接着剤層側の表面と、隣接する別サンプルの印刷可能層の表面が接するように重ね合わせ、次いで500gf/cm²の荷重を加えて、気温50℃、相対湿度50%の環境下で24時間調整して得た試験片を、JIS-K6854-2に準拠し、引張速度50mm/minで180°の方向に引張ることにより得た接着強さ(gf/15mm)であり、

20

ラベルの被着体への初期接着強度は、水活性化シートを15mm幅の短冊状に切り取ったサンプルを用意し、この接着剤層側に温度約45℃の温水を約0.3g/m²となるように噴霧して再活性化し、即座にガラス板に貼着して得た試験片を、JIS-K6854-2に準拠し、引張速度200mm/minで180°の方向に引張ることにより得た接着強さ(gf/15mm)である。]

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の水活性化シートを用いた水活性化ラベル。

【請求項10】

請求項6に記載の水活性化シートの製造方法であって、

片面に多孔質な吸水層を有し、もう片面に印刷可能層を有する紙材の印刷可能層上に印刷し、該印刷のプロセス内で該吸水層上に水系接着剤を塗工し乾燥固化させて接着剤層を設けることを特徴とする水活性化シートの製造方法。

30

【請求項11】

請求項9に記載の水活性化ラベルをガラスボトル、陶磁器ボトル、プラスチック容器及び金属容器よりなる群より選ばれた被着体に貼着したラベル付き被着体。

【請求項12】

25℃、相対湿度50%の環境下で一週間保管した後のラベルと被着体間の接着強度が200～500gf/15mmであることを特徴とする請求項11に記載のラベル付き被着体。

[ラベルと被着体間の接着強度は、JIS-K6854-2に準拠し、引張速度200mm/minで180°の方向に引張ることにより得た接着強さ(gf/15mm)である。]

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、予め接着剤層が設けられ、同接着剤層は水分を供することで活性化し貼着が可能となる水活性化シートに関するものである。

また本発明は同シートからなり、容器の内容物表示等に用いるラベルに関するものである。本発明は特に、ラベル貼付け時の手間が少なく、ラベル使用時の結露による紙材のシワや糊の染み出しが少なく、容器回収に際しラベル剥離時にはラベルが剥がれやすく、容

50

器への糊残りも少なく、洗浄水の汚染も少ない、水活性化ラベルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、清涼飲料やアルコール飲料の輸送に用いるリターナブル瓶（例えばガラスボトル等）向けのラベルとして、パルプ紙製の紙材にグルー糊（水系接着剤）を塗工して瓶に貼り付ける、所謂グルーラベルが多く用いられてきた。しかしながら昨今、夏期や九州・沖縄地区の高温多湿の気候下では、商品に貼付した紙製ラベルに結露によるシワや糊の染み出しが発生し、出荷輸送後に外観不良で製品が返品される場合があった。

またグルーラベルは、殆どの場合、瓶詰めをする飲料会社や酒造会社で瓶本体にラベルの貼付けを行っている。しかしグルー糊を含めた貼付け機器のセットアップには熟練を要し、また使用後のグルー糊にはカビが発生しやすいために使用後の機器メンテナンスや糊の保管、廃棄等に手間が掛かるという問題点があった。

さらに現状のグルーラベルは、使用後に回収した瓶からこれを剥がそうと洗瓶したときに、瓶への糊残りが多く、また剥がしたラベルがヘドロとなり洗浄水の汚れも多く発生するという問題があった。

【0003】

従来このようなグルーラベルの代替技術としては、予め粘着剤が設けられた感圧粘着ラベルや感熱粘着ラベル（ディレードラベル、例えば引用文献1～6）が挙げられるが、粘着ラベルは瓶へラベルを貼り付ける際に剥離紙が廃棄物として大量に発生し、また回収した瓶は洗瓶した程度ではラベルを分別することができないという問題点がある。また感熱粘着ラベルは、ラベルの輸送・保管時に温度管理を必要とし、特に夏場の高温の環境下でこれを巻き取ったロールや打抜いたラベルの束がブロッキングした場合は使用できなくなるという問題点がある。また回収した瓶からラベルを剥がすために再度加熱する必要があり、粘着ラベル同様に瓶に残った糊をきれいに除去しにくいという問題点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公平5-18433号公報

【特許文献2】特開平1-22290号広報

【特許文献3】特開平6-100847号公報

【特許文献4】特開平6-100848号公報

【特許文献5】特開平7-319390号公報

【特許文献6】特開平8-76690号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明では、上記従来技術であるグルーラベルを立脚点とし、グルーラベルにおける結露によるラベルのシワおよび糊の染み出し、貼付け作業に手間が掛かるという問題点、およびラベル剥離時の被着体への糊残りや洗浄水の汚染という問題点を解決すべき課題として、このような従来技術の課題を解決しうるラベルおよびそれを構成するシートを提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、以下の水活性化ラベルによれば上記課題を解決できることを見出した。

[1] 少なくとも片面に多孔質な吸水層を有し、該吸水層の液体吸収容積が1～10ml/m²である紙材の吸水層上に、水系接着剤を塗工し乾燥固化させた接着剤層を設けた水活性化シート。

[2] 該吸水層が、熱可塑性樹脂および表面を親水化処理した無機微細粉末を含み、延伸成形により多孔質化した樹脂延伸フィルムよりなることを特徴とする[1]に記載の水

10

20

30

40

50

活性化シート。

[3] 該吸水層が、ポリオレフィン系樹脂 30 ~ 80 重量% およびカチオン系界面活性剤で表面を親水化処理した平均粒子径が 0.1 ~ 2 μm の炭酸カルシウム粉末 20 ~ 70 重量% を含み、該ポリオレフィン系樹脂の融点よりも低い温度で延伸成形することにより多孔質化した樹脂延伸フィルムよりなることを特徴とする [1] または [2] に記載の水活性化シート。

[4] 該カチオン系界面活性剤が、ジアリルアミン塩およびアルキルジアリルアミン塩の少なくとも一方からなるアミン塩と、親水性ビニルモノマーとを共重合して得たカチオン性ビニル共重合体であることを特徴とする [3] に記載の水活性化シート。

[5] 該吸水層が、更に酸変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする [2] ~ [4] の何れか一項に記載の水活性化シート。

10

[6] 該吸水層の空孔率が 20 ~ 55 % であり、該吸水層の厚みが 1 ~ 10 μm であることを特徴とする [1] ~ [5] の何れか一項に記載の水活性化シート。

[7] 該水系接着剤が、澱粉およびその誘導体、プルラン、膠、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、トラガントゴム、グアーガム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸およびその塩、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸エステル、水溶性ポリウレタン、並びにエチレン酢酸ビニル樹脂よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする [1] ~ [6] の何れか一項に記載の水活性化シート。

20

[8] 該接着剤層が、吸水層上に 0.1 ~ 30 g / m² の厚みで設けられていることを特徴とする [1] ~ [7] の何れか一項に記載の水活性化シート。

【 0 0 0 7 】

[9] 該接着剤層が、吸水層上に 30 ~ 95 % の面積割合でパターン状に設けられていることを特徴とする [1] ~ [8] の何れか一項に記載の水活性化シート。

[10] 該接着剤層が、吸水層上にドット、ストライプ、格子、市松の何れかのパターン状に設けられていることを特徴とする [9] に記載の水活性化シート。

[11] 該紙材が、多層樹脂延伸フィルムよりなることを特徴とする [1] ~ [10] の何れか一項に記載の水活性化シート。

[12] 該紙材が、片面に多孔質な吸水層を有し、もう片面に印刷可能層を有し、該印刷可能層上に印刷が施されていることを特徴とする [1] ~ [11] の何れか一項に記載の水活性化シート。

30

[13] 該紙材の吸水層上に印刷を施し、該印刷上に水系接着剤を塗工し乾燥固化させて接着剤層を設けられていることを特徴とする [1] ~ [12] の何れか一項に記載の水活性化シート。

[14] 該印刷が、UVシール印刷、UVフレキソ印刷、UV輪転オフセット印刷、UVスクリーン印刷、UVインクジェット印刷の何れかであることを特徴とする [12] または [13] に記載の水活性化シート。

[15] 該印刷上に更に剥離ニス層を設けることを特徴とする [12] に記載の水活性化シート。

40

[16] 被着体に貼着するためのラベルであることを特徴とする [1] ~ [15] の何れか一項に記載の水活性化シート。

[17] 該被着体がガラスボトル、陶磁器ボトル、プラスチック容器及び金属容器よりなる群より選ばれた何れかであることを特徴とする [16] に記載の水活性化ラベル。

[18] [12] に記載の水活性化シートの製造方法であって、該片面に多孔質な吸水層を有し、もう片面に印刷可能層を有する紙材の印刷可能層上に印刷し、該印刷のプロセス内で該紙材の吸水層上に水系接着剤を塗工し乾燥固化させて接着剤層を設けることを特徴とする水活性化ラベルの製造方法。

【 0 0 0 8 】

[19] [16] または [17] に記載の水活性化ラベルの接着剤層上に水を適用し、

50

該接着剤層を再活性化した後に該ラベルを被着体に貼付する水活性化ラベル貼着装置。

[20] 少なくとも回転駆動する貼付ドラムと加水ユニットからなる水活性化ラベル貼着装置であって、貼付ドラムはその所定位置に供給された水活性化ラベルをその接着剤層を外側に向けた状態で吸引保持し、次いで該ドラムを回転させて水活性化ラベルを加水ユニット上に搬送し、加水ユニットにより接着剤層上に水を適用して接着剤層を再活性化させ、更に該ドラムを回転させて水活性化ラベルを被着体上に搬送し、水活性化ラベルを被着体に押圧するとともに吸引を停止することで、水活性化ラベルを被着体に貼着することを特徴とする [19] に記載の水活性化ラベル貼着装置。

[21] 更にラベルマガジン及びラベル受け渡しロールを具備する水活性化ラベル貼着装置であって、長径を 30 ~ 450 mm のサイズに断裁された複数枚のラベルをラベルマガジンにセットし、該ラベルをラベル受け渡しロールを介して連続的に貼付ドラム上に供給することを特徴とする [20] に記載の水活性化ラベル貼着装置。

10

[22] 更にラベルカット装置及びラベル受け渡しロールを具備する水活性化ラベル貼着装置であって、巻き回したロール状の水活性化ラベルをラベルカット装置に供給して長径を 30 ~ 450 mm のサイズに断裁し、次いで断裁されたラベルをラベル受け渡しロールを介して連続的に貼付ドラム上に供給することを特徴とする [20] に記載の水活性化ラベル貼着装置。

【 0009 】

[23] 該加水ユニットが、加湿器、ミスト噴霧器及び水供給ロールの少なくとも一つからなることを特徴とする [19] ~ [22] の何れか一項に記載の水活性化ラベル貼着装置。

20

[24] 該水供給ロールの表面に凹凸のパターンを設けて、該ラベルの接着剤層上に水を該パターン状に塗布することを特徴とする [23] に記載の水活性化ラベル貼着装置。

[25] 該ラベルの接着剤層の再活性化に用いる水が、30 ~ 80 に調整された上水または井戸水であることを特徴とする [19] ~ [24] の何れか一項に記載の水活性化ラベル貼着装置。

[26] 該加水ユニットにより、該ラベルの接着剤層上に $0.1 \sim 7 \text{ g/m}^2$ の水を供給し、該接着剤層を再活性化することを特徴とする [20] ~ [25] の何れか一項に記載の水活性化ラベル貼着装置。

[27] 更に被着体移送装置を具備する水活性化ラベル貼着装置であって、該移送装置により被着体を 1 ~ 1500 本/分の速度で貼着装置へ供給することを特徴とする [20] ~ [26] の何れか一項に記載の水活性化ラベル貼着装置。

30

[28] [17] または [18] に記載の水活性化ラベルを被着体に貼着したラベル付き被着体であって、25、相対湿度 50% の環境下で一週間保管した後のラベルと被着体間の接着強度が $200 \sim 500 \text{ gf/15 mm}$ であることを特徴とするラベル付き被着体。

[29] [19] ~ [27] の何れか一項に記載の水活性化ラベル貼着装置を用いて得たことを特徴とする [28] に記載のラベル付き被着体。

【 発明の効果 】

【 0010 】

40

本発明の水活性化シートは、紙材に樹脂延伸フィルムを使用することで結露水分が紙材を浸透することなく、これを用いるラベル等のシワ発生や糊の染み出しを防止できる。

また本発明の水活性化ラベルは、予めラベル上に水系接着剤を塗工し乾燥固化させた接着剤層が設けられていることから、容器等へラベルの貼付けを行う際に糊の使用や管理の必要がなくなり、貼付け機器の使用前のセットアップや使用後のメンテナンスが容易となる。

さらに本発明の水活性化ラベルは、紙材に樹脂延伸フィルムを使用することで、使用後にこれを剥がそうとした際に紙材が水でふやけて破れることはなく、紙材がヘドロとならずに洗浄水の汚染を低減することができる。また紙材の吸水層の液体吸収容積を所定の範囲とし、好ましくは併せ糊のパターン塗工等の低容量化をすることで、洗瓶時にラベルを

50

剥がしやすく、瓶への糊残りを低減することが容易となる。

さらに本発明の水活性化ラベルは、感圧粘着ラベルの様に剥離紙が廃棄物として発生することなく、回収した瓶から再び水によりラベルを分離することができる。同様に感熱粘着ラベルの様に夏場の高温の環境下でブロッキングすることはないことからラベルの輸送・保管時の管理が容易である。従って本発明の水活性化ラベルとそれを構成する水活性化シートは、従来の種々のラベルとそれを構成するシートと比べて優れた作用効果を有している。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の水活性化シートまたは水活性化ラベルの一様態の断面図である。

10

【図2】本発明で用いる紙材の一様態の断面図である。

【図3】本発明で用いる紙材の別の一様態の断面図である。

【図4】本発明の水活性化ラベル貼着装置の一様態の概略俯瞰図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下において、本発明の水活性化シートについて詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。本明細書において「水活性化ラベル」とは、水活性化ラベルの接着剤層上に例えば塗布や噴霧等の方法により水を適用することにより、該接着剤層が再活性化して被着体に貼付可能となるラベルを指す。本明細書において「ブロッキング」とは、使用前の水活性化ラベルの水系接着剤が活性化し、ラベルが同士で貼り付いてしまい、塊のようになってしまう状態を指す。「ラベラー」とは、水活性化ラベル貼着装置を指し、様々な被着体（容器等）にラベルを貼る自動機械を指す。

20

【0013】

[水活性化シート]

[紙材/吸水層]

本発明の水活性化シートは、図2に示すように少なくとも一方の表面に多孔質な吸水層3を有する紙材6を用意し、その紙材の吸水層3上に水系接着剤を塗工し乾燥固化させることにより接着剤層4を設けたものである（図1参照）。

30

本発明における吸水層は多孔質であり、同層上に詳細後述する水系接着剤を設ける際に、同層内部に水系接着剤の一部を吸収し、その状態で水系接着剤を乾燥固化することで、同層の表面に接着剤層が設けられる。

該吸水層の液体吸収容積は1～10ml/m²である。好ましくは3ml/m²以上であり、8ml/m²以下である。同シートは接着剤層上に水を塗布または噴霧等により適用した際に、同接着剤層が再活性化し、被着体に貼付可能となることを特徴とする。

該吸水層は、熱可塑性樹脂および表面を親水化処理した無機微細粉末を含み、延伸成形により多孔質化した樹脂延伸フィルムよりなることが好ましく、ポリオレフィン系樹脂30～80重量%およびカチオン系界面活性剤で表面を親水化処理した平均粒子径が0.1～2μmの炭酸カルシウム粉末20～70重量%を含み、該ポリオレフィン系樹脂の融点よりも低い温度で延伸成形することにより多孔質化した樹脂延伸フィルムよりなることが好ましい。

40

該カチオン系界面活性剤は、ジアルリルアミン塩およびアルキルジアルリルアミン塩の少なくとも一方からなるアミン塩と、親水性ビニルモノマーとを共重合して得たカチオン性ビニル共重合体であることが好ましい。

該吸水層は、更に酸変性ポリオレフィン系樹脂を含むことが好ましい。該吸水層の空孔率は、20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、また、55%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましい。該吸水層の厚みは、1μm以上であることが好ましく、3μm以上であることがより好ましく、また、

50

15 μm 以下であることが好ましく、12 μm 以下であることがより好ましい。

【0014】

用いる紙材の吸水層の空孔率が20%以上であれば、被着体への接着に十分な水系接着剤を保持しやすくなる傾向がある。また55%以下であれば、多孔質化した樹脂延伸フィルムとしての吸水層を形成する際に破断等の工程上の問題が起こりにくく所望の紙材を得やすくなる傾向がある。

また、用いる紙材の吸水層の液体吸収容積が $1\text{ml}/\text{m}^2$ 以上であれば、被着体への接着に十分な水系接着剤を保持しやすくなる傾向がある。また $15\text{ml}/\text{m}^2$ 以下であれば、水系接着剤の過剰の塗工による糊の染み出しや糊残りを防止しやすくなる傾向がある。

また用いる紙材が樹脂延伸フィルムよりなるものであれば、これを用いるラベル等の水分によるシワの発生を防止できる。またラベル除去時には剥離しやすく洗浄水の汚れも防止しやすい。

上記液体吸収容積は、表面を親水化処理した無機微細粉末の使用やその配合割合、該無機微細粉末の分散剤としての酸変性ポリオレフィン系樹脂の使用、吸水層へ形成した孔の空孔率を25~45%とすることや、同層の厚みを1~15 μm とすることにより達成しやすい。

【0015】

[熱可塑性樹脂]

本発明の水活性化シートを構成する吸水層は、熱可塑性樹脂を含むものであることが好ましい。

吸水層に用いられる熱可塑性樹脂の種類は特に制限されない。熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂；プロピレン系樹脂、ポリメチル-1-ペンテン、エチレン-環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレートやその共重合体、ポリエチレンナフタレート、脂肪族ポリエステル等の熱可塑性ポリエステル系樹脂；ポリカーボネート、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ポリフェニルスルフィド等の熱可塑性樹脂が挙げられる。これらは2種以上混合して用いることもできる。これらの中でも、耐水性や耐薬品性や生産コスト等の観点より、ポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましく、その中でも特にプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。

【0016】

前記プロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体や、主成分であるプロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン等の-オレフィンとの共重合体を用いることができる。前記プロピレン系樹脂の立体規則性は特に制限されず、アイソタクティックないしはシンジオタクティック及び種々の程度の立体規則性を示すものを用いることができる。また、前記プロピレン系樹脂が共重合体である場合、2元系でも3元系でも4元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。これらの中でも、融点(DSCピーク温度)が160未満のポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましく、具体的にはプロピレンを主として含む多元系のランダム共重合体を用いることが特に好ましい。

吸水層における熱可塑性樹脂の配合量は、30重量%以上であることが好ましく、35重量%以上であることがより好ましく、40重量%以上であることがさらに好ましく、また、80重量%以下であることが好ましく、75重量%以下であることがより好ましく、70重量%以下であることがさらに好ましい。

【0017】

[表面を親水化処理した無機微細粉末]

本発明の水活性化シートを構成する吸水層は、表面を親水化処理した無機微細粉末を含むものであることが好ましい。

無機微細粉末の平均粒径は、0.01 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がより好ま

10

20

30

40

50

しく、また、10 μm以下が好ましく、2 μm以下がより好ましい。具体的には、炭酸カルシウム、焼成クレイ、シリカ、けいそう土、白土、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ、ゼオライト、マイカ、セリサイト、ベントナイト、セピオライト、バーミキュライト、ドロマイト、ワラストナイト、ガラスファイバーなどを使用することができる。好ましくは炭酸カルシウムである。

吸水層における無機微細粉末の配合量は、20重量%以上であることが好ましく、25重量%以上であることがより好ましく、30重量%以上であることがさらに好ましく、また、70重量%以下であることが好ましく、65重量%以下であることがより好ましく、60重量%以下であることがさらに好ましい。

これらの無機微細粉末は、表面に親水性処理を施すことが望ましい。該表面処理を施すことにより吸水層の水に対する濡れ性を増大させることで、多孔質な吸水層内部に水分や水系接着剤が導入しやすくなる。

【0018】

無機微細粉末への表面処理には、カチオン系界面活性剤を表面処理剤として用いることが好ましい。該カチオン系界面活性剤としては、ジアリルアミン塩およびアルキルジアリルアミン塩の少なくとも一方からなるアミン塩と、親水性ビニルモノマーとを共重合して得たカチオン性ビニル共重合体であることが好ましい。

【0019】

上記のジアリルアミン塩やアルキルジアリルアミン塩の具体例としては、ジアリルアミン塩、炭素数1～4の範囲のアルキルジアリルアミン塩およびジアルキルジアリルアミン塩、すなわちメチルジアリルアミン塩やエチルジアリルアミン塩、ジメチルジアリルアミン塩、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムやアクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムのクライド、プロマイド、メトサルフェート、またはエトサルフェート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートやN,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、エピクロロヒドリン、グリシドール、グリシジルトリメチルアンモニウムクライドなどのエポキシ化合物でアルキル化して得られる4級アンモニウム塩が挙げられる。これらの中でも好ましくはジアリルアミン塩、メチルジアリルアミン塩およびジメチルジアリルアミン塩である。

上記のジアリルアミン塩やアルキルジアリルアミン塩を形成する陰イオンは、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオンより選ばれる陰イオンであることが好ましい。

【0020】

上記の親水性ビニルモノマーの具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロドリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステルである。これらの中でも好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミドである。

【0021】

アミン塩と親水性ビニルモノマーの共重合比は任意であるが、アミン塩は10モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましく、65モル%以上であることがさらに好ましく、また、99モル%以下であることが好ましく、97モル%以下であることがより好ましく、95モル%以下であることがさらに好ましい。親水性ビニルモノマーは1モル%以上であることが好ましく、3モル%以上であることがより好ましく、5モル%以上であることがさらに好ましく、また、90モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましく、35モル%以下であることがさらに好ましい。上記のモノマーは2種以上を混合して共重合に用いても良い。

【0022】

アミン塩と親水性ビニルモノマーの共重合から得られる表面処理剤としてのカチオン性

10

20

30

40

50

ビニル共重合体は、上記モノマー混合液を水性媒体中で過硫酸アンモニウムや2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド等の重合開始剤を使用して50~80の温度環境下で2~24時間重合反応させることで得ることができる。

また該共重合体は、特開平5-263010号公報、特開平7-300568号公報等に記載された方法により製造することもできる。また、特開昭57-48340号公報や特開昭63-235377号公報等に記載された方法の一部を使用することもできる。これらの中でも好ましい重合体は、ジアリルアミンまたはジアリルジメチルアミンの塩酸塩、硫酸塩とメタクリルアミド、アクリルアミドの共重合体である。

【0023】

該重合体の分子量は、1mol/L濃度の塩化ナトリウム水溶液中の25での極限粘度で示すと、通常は0.05以上、好ましくは0.1以上であり、また、通常は3以下、好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.45以下である。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される重量平均分子量で表すと、通常は約5,000以上、好ましくは10,000以上であり、また、通常は950,000以下、好ましくは500,000以下、さらに好ましくは80,000以下である。

【0024】

これらの表面処理剤には、水溶性アニオン系界面活性剤を併用することもできる。表面処理剤として併用する水溶性アニオン系界面活性剤は、分子内に陰イオン性官能基を有するものである。水溶性アニオン系界面活性剤の具体例として、炭素数4~40の範囲の炭化水素基を有するスルホン酸塩、炭素数4~40の範囲の炭化水素基を有するリン酸エステル塩、炭素数4~40の範囲の高級アルコールのリン酸モノまたはジエステルの塩、炭素数4~40の範囲の炭化水素基を有するアルキルベタインやアルキルスルホベタインなどが挙げられ、本発明の効果を得られるよう適宜選択される。

上記のスルホン酸塩、リン酸エステル塩を形成する陽イオンは、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、1~4級アンモニウムイオン、1~4級ホスホニウムイオンより選ばれる陽イオンであり、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【0025】

上記の炭素数4~40の範囲の炭化水素基を有するスルホン酸塩としては、炭素数4~40、好ましくは8~20の範囲の直鎖または分岐や環状構造を有する炭化水素基を有するスルホン酸塩、スルホアルカンカルボン酸塩であり、具体的には炭素数4~40、好ましくは8~20の範囲のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、炭素数4~30、好ましくは8~20の範囲の直鎖または分岐や環状構造を有するアルキルナフタレンスルホン酸塩、炭素数1~30、好ましくは8~20の範囲の直鎖または分岐構造を有するアルキル基を有するジフェニルエーテルやビフェニルのスルホン酸塩；炭素数1~30、好ましくは8~20の範囲のアルキル硫酸エステルの塩；スルホアルカンカルボン酸エステルの塩；炭素数8~30、好ましくは炭素数10~20の範囲のアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物のスルホン酸塩などが挙げられる。

【0026】

これらの具体例としては、アルカンスルホン酸塩や芳香族スルホン酸塩すなわちオクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩、ヘキサデカンスルホン酸塩、オクタデカンスルホン酸塩、1-または2-ドデシルベンゼンスルホン酸塩、1-または2-ヘキサデシルベンゼンスルホン酸塩、1-または2-オクタデシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルナフタレンスルホン酸塩の種々の異性体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、オクチルビフェニルスルホン酸塩の種々の異性体、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ドデシルリグニンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩すなわちドデシル硫酸塩、ヘキサデシル硫酸塩、スルホアルカンカルボン酸塩すなわちスルホコハク酸のジアリルエステルであり、アルキル基が炭素数1~30、好ましくは4~20の範囲の直鎖または分岐や環状構造を有するもの、より具体的には、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)の塩、N-メチル-N-(2-スルホエチル)アルキルアミドの塩(アルキル

10

20

30

40

50

基は炭素数 1 ~ 30、好ましくは 12 ~ 18)、例えば N - メチルタウリンとオレイン酸を由来とするアミド化合物、炭素数 1 ~ 30、好ましくは 10 ~ 18 のカルボン酸の 2 - スルホエチルエステル塩、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸塩、ポリオキシエチレンセチル硫酸塩；炭素数 8 ~ 30、好ましくは 10 ~ 20 の範囲のアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物のスルホン酸塩すなわちラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物の硫酸エステル塩、セチルアルコールのエチレンオキシド付加物の硫酸エステル塩、ステアリルアルコールのエチレンオキシド付加物の硫酸エステル塩などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記の炭素数 4 ~ 40、好ましくは炭素数 8 ~ 20 の範囲の直鎖または分岐や環状構造を有する炭化水素基を有するリン酸モノ、またはジエステル塩またはリン酸トリエステルの具体例としては、リン酸ドデシルのジナトリウム塩またはジカリウム塩、リン酸ヘキシデシルのジナトリウム塩、リン酸ジドデシルのジナトリウム塩またはジカリウム塩、リン酸ジヘキサデシルのナトリウム塩またはカリウム塩、ドデシルアルコールの酸化エチレン付加物のリン酸トリエステルなどが挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

上記の炭素数 4 ~ 40、好ましくは 10 ~ 20 の範囲の炭化水素基を有するアルキルベタインやアルキルスルホベタインの具体例としては、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ドデシルジメチル(3 - スルホプロピレン)アンモニウムインナーソルト、セチルジメチル(3 - スルホプロピル)アンモニウムインナーソルト、ステア

20

。

【 0 0 2 9 】

これらの中でも好ましくは、炭素数 4 ~ 40 の範囲の炭化水素基を有するスルホン酸塩であり、より好ましくは炭素数 10 ~ 20 の範囲のアルカンスルホン酸塩、炭素数 10 ~ 20 の範囲のアルキル基を有する芳香族スルホン酸塩、炭素数 10 ~ 20 の範囲のアルキル基を有するアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物の硫酸エステル塩より選ばれるものである。

30

【 0 0 3 0 】

上記カチオン性共重合体分散剤の存在下で無機微細粉末を湿式粉碎する。具体的には、無機微細粉末 / 水性媒体 (好ましくは水) との重量比が 70 / 30 ~ 30 / 70、好ましくは 60 / 40 ~ 40 / 60 の範囲となるように無機微細粉末に水性媒体を加え、ここにカチオン性共重合体分散剤を固形分として、無機微細粉末 100 重量部当たり好ましくは 0.05 重量部以上、より好ましくは 0.1 重量部以上であって、好ましくは 2 重量部以下、より好ましくは 1 重量部以下添加し、常法により湿式粉碎する。さらに、上記範囲の量となるカチオン性共重合体分散剤を予め溶解してなる水性媒体を準備し、該水性媒体を無機微細粉末と混合し、常法により湿式粉碎してもよい。湿式粉碎はバッチ式でも、連続式でもよく、サンドミル、アトライター、ボールミルなどの粉碎装置を使用したミル等

40

【 0 0 3 1 】

次いで湿式粉碎品を乾燥するが、乾燥前に、分級工程を設けて、350メッシュオンといった粗粉を除くことができる。乾燥は、熱風乾燥、粉噴乾燥など公知の方法により行うことができるが、媒体流動乾燥により行うのが好ましい。媒体流動乾燥とは、乾燥塔内で熱風(80 ~ 150)により流動化状態にある媒体粒子群(流動層)にスラリー状物質を供給し、供給されたスラリー状物質は、活発に流動化している媒体粒子の表面に膜状に付着しながら流動層内に分散され、熱風による乾燥作用を受けることにより各種物質を乾燥する方法である。

50

【 0 0 3 2 】

このような媒体流動乾燥は、例えば、(株)奈良機械製作所製の媒体流動乾燥装置「メディアスラリードライヤー」等を用いて容易に行うことができる。この媒体流動乾燥を用いると乾燥と凝集粒子の解砕(1次粒子化)が同時に行われるので好ましい。この方法で得られた湿式粉碎スラリーを媒体流動乾燥すると、粗粉量が極めて少ない無機微細粉末が得られる。しかしながら、媒体流動乾燥後、所望の方法で粒子の粉碎と分級とを行うことも有効である。一方、媒体流動乾燥の代わりに、通常の熱風乾燥により湿式粉碎品を乾燥した場合には、得られたケーキを更に所望の方法で粒子の粉碎と分級とを行うのがよい。

【 0 0 3 3 】

この方法により得られた湿式粉碎品の乾燥ケーキは、潰れ易く、容易に無機微細粉末微粒子を得ることができる。従って乾燥ケーキを粉碎する工程をわざわざ設ける必要はない。このようにして得られた無機微細粉末微粒子を、更に上記の水溶性アニオン系界面活性剤等を用いて水性媒体中で処理を行い、多段表面処理をすることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

[その他の成分]

本発明の水活性化シートを構成する吸水層は、以下の成分を含むものであっても良い。

例えば空孔形成を促進するために有機フィラーを添加する場合は、平均分散粒子径が通常0.01 μm 以上、好ましくは0.1 μm 以上であって、通常15 μm 以下、好ましくは5 μm 以下となるように使用する。有機フィラーを添加する場合は、主成分である熱可塑性樹脂とは異なる種類の樹脂を選択することが好ましい。例えば、熱可塑性樹脂フィルムがポリオレフィン系樹脂フィルムである場合には、有機フィラーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン-6、ナイロン-6,6、環状オレフィン、ポリスチレン、ポリメタクリレート等の重合体であって、ポリオレフィン系樹脂の融点よりも高い融点(例えば170~300)ないしはガラス転移温度(例えば170~280)を有し、かつ非相溶性の樹脂からなるものを使用することができる。

また例えば、無機微細粉末の凝集を防いで均一で微細な空孔を多数形成しやすくするために無機微細粉末の分散剤を使用することができる。

更に吸水層には、必要に応じて熱安定剤、紫外線安定剤、滑剤、帯電防止剤などを添加することができる。これらは各々1重量%以下添加しても良い。

【 0 0 3 5 】

上記分散剤としては、例えば酸変性ポリオレフィン、シラノール変性ポリオレフィンなどを例示することができる。この中でも酸変性ポリオレフィンを用いることが好ましい。該酸変性ポリオレフィンとしては、無水マレイン酸をランダム共重合もしくはグラフト共重合した無水酸基含有ポリオレフィン、あるいはメタクリル酸、アクリル酸などの不飽和カルボン酸をランダム共重合もしくはグラフト共重合したカルボン酸基含有ポリオレフィン、グリシジルメタクリレートをランダム共重合もしくはグラフト共重合したエポキシ基含有ポリオレフィンなどが挙げられる。具体例としては、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、アクリル酸変性ポリプロピレン、エチレン・メタクリル酸ランダム共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレートランダム共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレートグラフト共重合体、グリシジルメタクリレート変性ポリプロピレンなどが挙げられ、なかでも好ましくは無水マレイン酸変性ポリプロピレンおよび無水マレイン酸変性ポリエチレンである。

【 0 0 3 6 】

無水マレイン酸変性ポリプロピレンおよび無水マレイン酸変性ポリエチレンの具体例としては、三菱化学(株)のモディックAP「P513V」(商品名)やモディックAP「M513」(商品名)、三洋化成工業(株)のYumex1001(商品名)やYumex1010(商品名)、Yumex2000(商品名)、三井・デュポンケミカル(株)のHPR「VR101」(商品名)が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

上記酸変性ポリオレフィンにおける酸変性率は、0.01重量%以上であることが好ましく、0.05重量%以上であることがより好ましく、また、20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがより好ましい。酸変性率が0.01重量%以上であれば、表面処理した無機微細粉末の熱可塑性樹脂(A)中への分散効果が十分に得られやすくなる傾向がある。酸変性率が20重量%以下であれば、酸変性ポリオレフィンの軟化点が低くなりすぎることがないため熱可塑性樹脂とのコンパウンドが比較的容易になる傾向がある。

【 0 0 3 8 】

吸水層における分散剤の含有量は、熱可塑性樹脂、無機微細粉末及び有機フィラーを配合した樹脂組成物100重量部に対して、通常0.01重量部以上、好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上であり、また、通常100重量部以下、好ましくは50重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下である。分散剤(D)の含有量が0.01重量部以上であれば、表面処理した無機微細粉末が十分に分散するため、所望の表面開口率が得られやすく、液体吸収係数を改善しやすくなる傾向がある。また、100重量部以下であれば、延伸性が良好で成形時における延伸切れを抑えやすくなる傾向がある。

【 0 0 3 9 】

[紙材 / その他の層]

本発明で用いる紙材は、多孔質な吸水層からなる単層構造であっても良いが、その他の機能を付与する層を積層した多層構造であることが好ましい。

その他の層としては例えば、各種の印刷を容易とする印刷可能層や、紙材に強度を付与し吸水層を支持する基材層、シートの意匠性を向上させる光沢層、シートの機械的強度を向上させる強化層、シート同士のブロッキングを防ぐアンチブロッキング層、シートの厚み方向への水分等の透過を防ぐバリアー層、シートの光の裏抜けを防ぐ遮光層などが挙げられる。

例えば本発明ではパルプ紙からなる多孔質な吸水層に、水分の透過を防ぐOPPからなるバリアー層を積層した紙材を採用しうる。然しながら本発明では、何れの層も樹脂フィルムよりなり、水分の透過を防ぎやすく、機械的強度に優れ、剥離洗浄時に融解せず洗浄水の汚染が少ない多層樹脂フィルム、特に多層樹脂延伸フィルムよりなる紙材を採用することが好ましい。

特に紙材における印刷可能層としては、上記吸水層と同様に熱可塑性樹脂を含むものであることが好ましい。より具体的には特開平7-314622号公報に記載される一軸延伸物(B)や、特開2000-289156号公報に記載される表面層(B)や、特開2002-36470号公報に記載される非晶性樹脂含有層(B)及び表面層(C)や、特開2002-173538号公報に記載される(A)層や、特開2007-83714号公報に記載される印刷層(A)や光沢付与層(B)を表面に設けたものであってよく、あるいは従来公知のピグメントコート層を表面に設けたものであってよい。

紙材における基材層としては、上記吸水層や印刷可能層と同様に熱可塑性樹脂を含むものであることが好ましい。より具体的には、特公昭46-40794号公報の基材層(第一の熱可塑性樹脂フィルム、二軸延伸プラスチックフィルム)や、特開平7-314622号公報の基材層(A)や、特開2000-289156号公報の基材層(A)や、特開2002-36470号公報の基材層(A)や、特開2002-173538号公報の層(B)や、特開2007-83714号公報の基層(C)を設けたものであってよい。基材層を設ける場合、その厚みは20 μ m以上であることが好ましく、30 μ m以上であることがより好ましく、40 μ m以上であることがさら好ましく、また、300 μ m以下であることが好ましく、150 μ m以下であることがより好ましく、90 μ m以下であることがさら好ましい。

紙材の好ましい態様として、図2に示すように印刷可能層2と吸水層3からなる紙材6や、図3に示すように印刷可能層2と基材層5と吸水層3を順に積層した構造を有する紙

10

20

30

40

50

材6などを挙げることができるが、本発明で用いることができる紙材はこれらに限定されるものではない。

【0040】

[延伸]

本発明の紙材を構成する吸水層は、少なくとも1軸方向以上に延伸成形されていることが好ましい。無機微細粉末を含有する吸水層は、延伸成形により内部に多数の空孔及び表面に多数の開口を形成し、多孔質化して優れた吸水性が発現しやすくなる。

本発明の紙材が上記の多層樹脂フィルムである場合、夫々の層を積層後に1軸延伸または2軸延伸すれば全層が1軸方向または2軸方向に配向した多層樹脂延伸フィルムとすることができる。また、あらかじめ吸水層を1軸方向に延伸し、その片面にその他の層を積層してから、吸水層とは異なる延伸軸に再度1軸延伸することにより、2軸/1軸方向に配向した多層樹脂延伸フィルムとすることもできる。また、あらかじめその他の層を1軸方向に延伸し、その片面に吸水層を積層してから、その他の層とは異なる延伸軸に再度1軸延伸することにより、2軸/1軸方向に配向した多層樹脂延伸フィルムとすることもできる。さらに、各層を別個に延伸してから積層することも可能である。これらの方法やこれらに類する方法を適宜採用することにより、所望の延伸状態を有する多層構造の樹脂フィルムを得ることができる。

例えば上記の他に、無延伸/1軸、1軸/1軸、2軸/1軸、無延伸/2軸、1軸/2軸、2軸/2軸の積層体を得ることもできる。更に、水活性化シートを構成する紙材が3層構造の多層樹脂フィルムからなる場合には、例えば、無延伸/1軸/1軸、1軸/1軸/1軸、無延伸/2軸/1軸、1軸/2軸/1軸、2軸/2軸/1軸、無延伸/2軸/2軸、1軸/2軸/2軸、2軸/2軸/2軸の多層樹脂延伸フィルムとすることもできる。

【0041】

延伸には、公知の種々の方法を使用することができる。延伸は、層を構成する熱可塑性樹脂の結晶化温度よりも高い温度であり且つ融点より5以上低い温度で行うことが好ましい。同温度範囲内であれば安定に延伸成形しつつ吸水層内部に空孔を形成しうる。また2種以上の樹脂を用いる場合は配合量の最大を占める樹脂の結晶化温度よりも高い温度であり且つ融点より5以上低い温度で行うことが好ましい。例えば、熱可塑性樹脂に融点が155~167であるプロピレン単独重合体を用いる場合は延伸温度を100~162の範囲内で選択し、融点が121~136である高密度ポリエチレンを用いる場合は延伸温度を70~131の範囲内で選択することが好ましい。

【0042】

延伸の具体的な方法としては、ロール群の周速差を利用したロール間延伸法や、テンターオープンを利用したクリップ延伸法などを挙げることができる。ロール間延伸法によれば、延伸倍率を任意に調整して、任意の空孔率、剛性、不透明度、平滑度、光沢度の紙材を容易に得ることができる。クリップ延伸法によれば幅広の樹脂延伸フィルムを得ることができ、紙材の歩留まり向上や製造コスト削減が容易である。従ってこれらは組み合わせても良い。延伸速度は特に制限されないが、通常は20~350m/分にするのが好ましい。

【0043】

延伸倍率は特に限定されるものではなく、本発明の水活性化シートの使用目的と、用いる熱可塑性樹脂の特性を考慮して決定する。ロール間延伸法による場合は、通常は2倍以上が好ましく、3倍以上であることがより好ましく、4倍以上であることがさらに好ましく、また、通常は1.1倍以下であることが好ましく、1.0倍以下であることがより好ましく、7倍以下であることがさらに好ましい。テンターオープンを利用したクリップ延伸法による場合は、4~11倍で延伸することが好ましい。これらを組み合わせた面積倍率としては、通常は2倍以上であり、好ましくは3倍以上であり、より好ましくは4倍以上であり、また、通常は80倍以下であり、好ましくは60倍以下であり、より好ましくは50倍以下である。面積倍率を2倍以上にすれば、延伸ムラを防いでより均一な膜厚にすることが容易になる傾向がある。また80倍以下にすれば、延伸切れや粗大な穴あきをより

10

20

30

40

50

効果的に防ぐことができる傾向がある。

【0044】

[熱処理]

延伸後の樹脂フィルムには熱処理を行うのが好ましい。熱処理の温度は、延伸温度より0～30 高い温度範囲内で選択することが好ましい。熱処理を行うことにより、熱可塑性樹脂分子の非晶部分の結晶化が促進されて延伸方向への熱収縮率が低減し、製品保管時の巻き締まりや、巻き締まりに起因する波打ち等が少なくなる。熱処理の方法はロール加熱又は熱オープンで行うのが一般的であるが、これらを組み合わせてもよい。熱処理は、延伸したフィルムを緊張下に保持した状態で行うのが、より高い処理効果が得られるため好ましい。

10

【0045】

[紙材の特性]

得られた紙材の吸水層は、所望の液体吸収容積を達成しやすくするため、その空孔率が20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、30%以上であることがさらに好ましく、また、55%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましく、40%以下であることがさらに好ましい。また吸水層は、所望の液体吸収容積を達成しやすくするため、その厚みが1μm以上であることが好ましく、2μm以上であることがより好ましく、3μm以上であることがさらに好ましく、また、15μm以下であることが好ましく、12μm以下であることがより好ましく、10μm以下であることがさらに好ましい。

20

更に吸水層は、成形時または成形後にその表面にエンボス加工を施すことができる。エンボス加工を施すことによって、水活性化シートを後述する被着体と接着する場合にエンボス形状の頂点を介した点接着となり、被着体から水活性化シートを除去しやすくなるという利点がある。

【0046】

[水系接着剤層]

本発明の水活性化シートを構成する水系接着剤層に使用する水系接着剤は、水系溶媒を用いて溶解、希釈して塗工が可能なものであり、乾燥後は水分が供給されることで再び溶解し再活性化が可能な、いわゆる再湿糊、再湿接着剤と呼ばれるものを選択する。例えば澱粉およびその誘導体、プルラン、膠、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、アラビアゴム、トラガントゴム、グアーガム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸およびその塩、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸エステル、水溶性ポリウレタン、エチレン酢酸ビニル樹脂から選択される少なくとも一つを含むものが挙げられる。これらの中でもポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニル樹脂を含むものがより好ましく挙げられる。使用する水系接着剤としては上記物質を、水系溶媒を用いて溶解、希釈した水溶液や分散液が使用できる。

30

本発明における好ましい水系接着剤の具体例としては、ゴーセノールGH-17、同GL-05、同GL-03、同KH-17（以上何れも商品名、日本合成化学工業（株）製）、クラレポパールPVA203、同PVA205、同PVA217（以上何れも商品名、（株）クラレ製）、デンカポパールK-05、同B-04、同B-05、同B-17（以上何れも商品名、電気化学工業（株）製）、JポパールJP-04、同JP-05、同JP-18、同JP-20、同JP-24（以上何れも商品名、日本酢ビ・ポパール（株）製）、KS-0515E60、KS-0515S60（以上何れも試作品名、北国糊糧工業（株）製）等が挙げられる。これらの水系接着剤には、必要に応じて防腐剤などを添加することができる。

40

【0047】

水系接着剤の乾燥塗工量は、使用する紙材の液体吸収容積や使用用途により適宜選択されるが、好ましくは0.1g/m²以上であり、より好ましくは0.5g/m²以上であり、さらに好ましくは1g/m²以上であり、特に好ましくは3g/m²以上であり、また、

50

好ましくは 30 g/m^2 以下であり、より好ましくは 25 g/m^2 以下であり、さらに好ましくは 20 g/m^2 以下であり、特に好ましくは 10 g/m^2 以下である。

水系接着剤の乾燥塗工量が 0.1 g/m^2 以上であれば、水活性化シートを用いた水活性化ラベルの容器等の被着体との十分な接着強度が得られやすくなる傾向がある。また塗工量が 30 g/m^2 以下であれば、ラベル貼着時には少量の水で活性化しやすく、ラベル使用時に水系接着剤の染み出しが少なく、ラベル剥離時の糊残りを低減化しやすくなる傾向がある。

【0048】

上記水系接着剤を塗工乾燥して得られる接着剤層は、紙材上に全面(100%ベタ状)に設けても良いし、接着力が損なわれない範囲で紙材上に部分的に設けても良い。

接着剤層を紙材上に部分的に設ける場合は、連続した特定のパターンとして設けても良いし、不連続な不定形としても良い。通常の場合、紙材の吸水層上への水系接着剤の塗工には後述するグラビアコーターやフレキシコター等を用いることから、少なくともこれら塗工に用いるロールの外周長と等しいか、これより短い周期を有するパターンとなる。しかしながらコンピューターにより吐出量を制御したスプレーコーターを用いる等の工夫により、特定の連続パターンを有しない部分的な塗工も可能と思われる。

紙材の吸水層表面上に水系接着剤を部分的に塗工する場合、吸水層表面の好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上であって、好ましくは95%以下、より好ましくは80%以下の面積割合でパターン状に設けることが好ましい。パターン状に設けることで接着力や剥離力を面方向に均質なものとしやすい。吸水層表面における接着剤層の面積割合が30%以上であれば被着体との密着性が十分に得られやすくなる傾向がある。また、95%以下であれば、全面ベタに(100%)接着剤層を設けた場合と比べ、水活性化シートを用いた水活性化ラベルと被着体との非接着部分に適度な空気(の流動層)を成形できるため、ラベルと被着体間の空気溜まりによるフクレを防止しやすく、またラベル貼付時の乾燥時間を短縮しやすくなり、更にラベル剥離時には水洗浄により剥離しやすくなる傾向がある。

【0049】

吸水層上への水系接着剤の塗工は、ダイコーター、バーコーター、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、スプレーコーター、ブレードコーター、フレキシコター、リバーズコーター等により行うことができる。これらの中でもパターン塗工が容易なことからグラビアコーター、フレキシコターの使用が好ましい。

該パターンとしては、ドット、ストライプ、格子、市松として表現可能な、特定の形状を特定のピッチで連続して形成されているパターンが好ましい。ここでドットや市松を形成する個々の形状、及びストライプや格子を形成する個々の線の形状は特定されない。例えばドット形状は円のみならず楕円、 n 角形(n は3以上の自然数)、或いは任意の文字や、コーポレートマークやキャラクター等の意匠であっても良いし、個々の大きさを変動させたものでも良いし、市松は鱗模様や千鳥模様といった変形でも良い。ストライプや格子を形成する線は太さが個々に異なってもよく、太さが変動していてもよく、破線や波線であってもよく、波線は正弦波でも三角波でもパルス波でも良い。塗工後の水系接着剤は熱オープンや赤外オープン等を介して乾燥固化され、接着剤層となる。

こうして得られた接着剤層は、これに水を適用して加水することで再活性化し、被着体に貼付可能である。

【0050】

本願発明の水活性化シートを用いたラベルは、被着体に貼付されてその内容物表示等に用いられるため、その非接着面側には印刷等の装飾を施すことが好ましい。本願発明の水活性化ラベルにおいて、上記の接着剤層の形成と詳細後述する印刷の工程は個別に行うこともできるが、接着剤層の形成と印刷の工程は同時に行えば工程数が少なくなり合理的であり好ましい。

【0051】

10

20

30

40

50

〔印刷〕

本発明の水活性化シートを構成する紙材が多層構造であり、その非吸水層側に印刷可能層を設けた場合に、該印刷可能層上に印刷を施すことができる。例えば、商品名、商品の成分、希望小売価格、製造元、販売元、消費期限、注意事項、意匠や商品の図柄等を、シール印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷等の方法で印刷することができる。本発明の水活性化シートを構成する紙材は、特にロール状に巻き回した状態のものに印刷することを前提とした場合、連続で印刷できインキが速乾するUV平版シール印刷、UV輪転シール印刷、UVフレキソ印刷、UV輪転オフセット印刷、UVロータリースクリーン印刷、UVインクジェット印刷等の方法で印刷することが好ましい。

10

これらの印刷は、吸水層における水系接着剤の吸収を阻害しない程度で、吸水層側に施すこともできる。即ち吸水層表面に予め上記同様の印刷を施しておき、次いで該印刷上に水系接着剤を塗工し乾燥固化させて接着剤層を設けても良い。この様な印刷は被着体（例えばガラスボトル）を介して視認することができ、また使用者が剥がした際に初めて視認できるクーポンの様な利用ができる。

【0052】

〔装飾〕

また上記の印刷以外に、水活性化シートの印刷可能層上には箔押しやフィルムラミネートによる装飾を施すことができる。箔はホットスタンプやコールドスタンプ等の方法で付与することができる。またフィルムラミネートによって印刷を色落ちや摩耗から保護し、光沢感の付与により外観を改善し高級感を増加することができる。またホログラムフィルムラミネートによれば更なる美観を付与することができ、UVカットフィルムによれば印刷を紫外線から守ることができ、つや消しフィルムによれば鉛筆やペンによる筆記性を付与することができる。更にこのようなフィルムラミネートによってシートの構成を高度化することでこれを用いたラベル等の不正な改造や改竄を防止することができる。

20

また上記の印刷または装飾上に、更に剥離ニス層を設けることができる。剥離ニス層の設置は、市販のUV剥離ニス等を上記印刷プロセスにおいて印刷と併せて実施することが可能である。剥離ニス層の設置は、本発明の水活性化シートが多湿条件下において再活性化し、シート同士がブロッキングしてしまうのを防止あるいは軽減するために有効である。

30

【0053】

〔水活性化シートの利用形態〕

本発明の水活性化シートは、接着剤層に水分を供することで接着剤が活性化し、容易に種々の被着体に貼着可能となるものである。

こうした特徴から本発明の水活性化シートは、壁紙や障子紙などの建築資材、収入印紙などの各種印紙、切手や封筒、観光ポスターや選挙ポスター、装飾テープやマスキングテープなどのテープ等へ利用することができる。

また、水系接着剤に他の機能を有する成分を含有させた製品、例えば薬用成分や美容成分などを含有させた顔用パックや、消炎成分や鎮痛成分などを含有させた湿布や、食用成分や香り成分（イチゴ味）などを含有させた児童向け玩具、文具等への利用も考えられる。

40

とりわけ本発明の水活性化シートは、容器等の被着体に合わせた形状としたラベルとして用いた場合に、従来のグルーラベル、感圧接着ラベル、感熱接着ラベルと置き換え可能な、有用なものである。

【0054】

〔水活性化ラベル〕

本発明の水活性化ラベルは、上記の水活性化シートを用いて製造されるラベルである。典型的な水活性化ラベルは、印刷や装飾が施されていて、被着体に合わせた形状を有するものであるが、印刷や装飾は必ずしも施されていなくてもよい。ここでいう「被着体に合わせた形状」とは、被着体の所望の位置に貼着することによってラベルとしての目的を達

50

成しうる形状を意味し、具体的な形状は特に制限されない。例えば、矩形、円径、楕円形、帯状、放射状、星形などの様々な形状をとりうる。本発明の水活性化ラベルは、上記の水活性化シートに例えば印刷や装飾を施した後に、打ち抜き工程などを経て被着体に合わせた形状とすることができるが、製造工程は特に制限されない。

本発明の水活性化ラベルの製造において、上記の印刷と同プロセス、即ち印刷機器上に、水系接着剤の塗工に用いる上記のグラビアコーターやフレキソコーター、及び乾燥装置（熱風オープンや赤外線オープン等）が備わっていれば、紙材から印刷された水活性化ラベルまでの製造を一括して実施でき、合理的である。

そして同ラベルの被着体への貼付は、同ラベルとこれを再活性化させるラベル貼着装置（ラベラー）及び用益（水及び電気等）があれば良い。このラベル製造からラベル貼付までの一連のプロセスは、従来のグルーラベル、感圧粘着ラベル、感熱粘着ラベルのものと比べても部材のロス（廃棄される糊や剥離紙、スタートアップまでの紙材/ラベルのロス）、工程数や手間が少なくなることから、製品歩留まりや作業性が改善されており、優れている。

【 0 0 5 5 】

[被着体]

本発明の水活性化ラベルを貼付する被着体としては、使用後に回収、洗浄し再利用されるリターナブル瓶（例えばガラスボトル等）を想定しているが、これらに限らず種々の被着体、好ましくは容器に利用可能である。該容器としては例えばガラス、セラミクス、陶磁器、プラスチック、スチールやアルミニウム等の金属からなるものが挙げられる。これらの中でも水系接着剤の濡れが良い観点からガラスボトル、陶磁器ボトルが好ましい。

【 0 0 5 6 】

[水活性化ラベル貼着装置]

本発明の水活性化ラベルを上記の被着体へ貼付するために、手作業で1枚ずつ該ラベルの接着剤層を水で濡らして、1本ずつ貼り付けることも可能ではあるが、同方法は非効率である。

通常ラベルの貼着は、ラベル自動貼着装置（ラベラー：例えば、特開平8-58755号公報、特開平11-321831号公報、特開2000-25725号公報等）を使用して行われる。そのため本発明では、ラベルの接着剤層の再活性化と、ラベルの被着体への貼着を一連の動作で自動的に行うラベル自動貼着装置も併せ提案する。

即ち、上記の水活性化ラベルの接着剤層上に水を適用し、該接着剤層を再活性化した後該ラベルを被着体に貼付する水活性化ラベル貼着装置である。

【 0 0 5 7 】

より具体的には、図4に示すように、少なくとも回転駆動する貼付ドラム18と加水ユニット11からなる水活性化ラベル貼着装置10であり、貼付ドラムはその所定位置に供給された水活性化ラベル15, 31をその接着剤層を外側に向けた状態で吸引保持し、次いで該ドラムを回転させて水活性化ラベルを加水ユニット11上に搬送し、加水ユニットにより接着剤層上に水を塗布または噴霧して接着剤層を再活性化させ、更に該ドラム18を回転させて水活性化ラベルを被着体30上に搬送し、水活性化ラベルを被着体に押圧するとともに吸引を停止することで、水活性化ラベルを被着体に貼着することを特徴とする水活性化ラベル貼着装置10である。

【 0 0 5 8 】

本発明の水活性化ラベル貼着装置10は、ラベル供給装置19として、更にラベルマガジン14及びラベル受け渡しロール20を具備したものであっても良い。

同ラベル供給装置によれば、予め所定のサイズ、好ましくは長径を30~450mmのサイズに断裁された複数枚のラベル15をラベルマガジン14にセットしておき、ラベルは該マガジンからラベル受け渡しロール20を介して連続的に貼付ドラム18上に供給することが可能である。

【 0 0 5 9 】

また本発明の水活性化ラベル貼着装置10は、ラベル供給装置19として、更にラベル

10

20

30

40

50

カット装置 21 及びラベル受け渡しロール 20 を具備したものであっても良い。

巻き回してロール状とした水活性化ラベルをロータリーカッター等のラベルカット装置に供給して、該打抜装置にてラベルを所定のサイズ、好ましくは長径を 30 ~ 450 mm のサイズに断裁し、次いで断裁されたラベルはラベル受け渡しロールを介して連続的に貼付ドラム上に供給することが可能である。

【0060】

本発明の水活性化ラベル貼着装置における加水ユニットは、加湿器、ミスト噴霧器及び水供給ロールの少なくとも一つからなることが好ましい。加水ユニットは加湿器と水供給ロールの組合せ、或いはミスト噴霧器と水供給ロールの組合せからなることが好ましい。図 4 に示す水活性化ラベル貼着装置 10 の態様では、ミスト噴霧器 13 及び水供給ロール 12 を備えた加水ユニット 11 を採用している。

10

水供給ロールによれば、ラベルの接着剤層上に多くの水分を塗布することができ、接着剤層をより再活性化しやすい。また水供給ロールの表面に凹凸のパターンを設ければ、ラベルの接着剤層上に水分をパターン状に塗布することも可能であり、初期接着力等をコントロールすることが容易となる。凹凸のパターンとしては、水供給ロールの周方向に連続して形成されたドット、ストライプ等が挙げられる。水供給ロールにはゴムローラーやモルトンローラーのような一般的な給水ローラーが使用できる。

【0061】

本発明の水活性化ラベル貼着装置における加水ユニットから、ラベルの接着剤層上に供給されて該ラベルの接着剤層の再活性化に用いる水は、30 ~ 80 の温度に調整された上水または井戸水であることが好ましく、40 ~ 60 の温度に調整された上水であることがより好ましい。

20

同温度域であれば、接着剤層の再活性化をより容易に達成しうる。30 未満では接着剤層が再活性化しづらくラベルの初期接着力に劣る傾向がある。80 を超えては作業者に火傷の可能性があるが作業性に劣る傾向がある。

【0062】

本発明の水活性化ラベル貼着装置における加水ユニットから、該ラベルの接着剤層上に供給して該接着剤層を再活性化させる水の量は、 0.1 g/m^2 以上であることが好ましく、 0.3 g/m^2 以上であることが好ましく、また、 7 g/m^2 以下であることが好ましく、 1 g/m^2 以下であることが好ましい。好ましい水量であれば、接着剤層の再活性化をより容易に達成しやすくなる傾向がある。 0.1 g/m^2 未満では接着剤層が再活性化しづらくラベルの初期接着力に劣る傾向がある。 7 g/m^2 を超えては水量が飽和して被着体上でラベルが浮き上がりやすくなり、また乾燥に時間が掛かる傾向がある。

30

【0063】

また本発明の水活性化ラベル貼着装置は、被着体の供給装置として、更に被着体移送装置を具備したものであっても良い。

該移送装置とは具体的には移送コンベアであり、被着体を 1 ~ 1500 本/分の速度で貼着装置へ連続的に供給することが可能である。上記の貼付速度は、ラベルの接着剤層の再活性化の速度が主な律速となりやすい傾向があることから規定しているが、例えば貼着ドラムが複数枚のラベルを保持して連続して貼着できるなど、装置の工夫によれば同速度を上回ることも可能と思われる。

40

【0064】

[ラベル付き被着体]

上述した水活性化ラベル、および上述した被着体を用いて、好ましくは上述する水活性化ラベル貼着装置を用いて、得られたラベル付き被着体はラベルと被着体との接着強度は十分である。ラベル付き被着体は、好ましくはラベル付き容器であり、該容器は結露によるラベルのシワおよび糊の染み出しがなく、容器回収に際しラベル剥離時にはラベルが剥がれやすく、容器への糊残りも少なく、洗浄水の汚染も少ないという利点がある。

具体的には、ラベル付き容器を気温 25 、相対湿度 50 % 環境下で一週間保管した後、引張試験機を用いて測定したラベルと被着体間の接着強度は、 $200 \text{ gf} / 15 \text{ mm}$

50

以上であることが好ましく、250gf/15mm以上であることがより好ましく、300gf/15mm以上であることがさらに好ましく、また、500gf/15mm以下であることが好ましく、450gf/15mm以下であることがより好ましく、400gf/15mm以下であることがさらに好ましい。同条件下でのラベルと容器間の接着強度が200gf/15mm以上であれば、結露条件等によりラベルが浮き上がりにくい傾向がある。また500gf/15mm以下であれば、容器回収に際しラベル剥離時にはラベルが剥がしやすくなる傾向がある。

【0065】**[ラベル付き容器の利用様態]**

本発明のラベル付き容器には様々な内容物を充填することができる。例えば、ミネラルウォーター、清涼飲料水、ワイン、ビール、酒（日本酒）、蒸留酒等の飲料のみならず、食用オイル、調味料、シャンプー、リンス、液状化粧品、洗剤、ワックス、殺菌剤、消毒液、光沢剤、機械油、エンジンオイルなどを挙げることができる。

好ましくはミネラルウォーター、清涼飲料水、ワイン、ビール、酒（日本酒）、蒸留酒等の飲料等の容器であり、内容物をすべて注出して空になった容器は、回収再利用することができる。その際、本発明のラベルは容器から容易に剥がして分別することができ、容器表面への糊残りも少ない。従って本発明のラベル付き容器はリサイクルする際のコストを抑えることができ経済的である。

【実施例】**【0066】**

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0067】

実施例では以下の手順に従って、吸水層を含む紙材を製造し、吸水層表面に接着剤層を形成して水活性化シートを得た後、これを所望のサイズ・形状に打ち抜いて水活性化ラベルとし、水活性化ラベル貼着装置を用いてラベルを被着体に貼着しラベル付き被着体を製造した。

そして紙材、水活性化ラベルおよびラベル付き被着体のそれぞれについて以下に示す評価を行った。

表1には使用した材料の詳細を記載した。表中の「MFR」はメルトフローレートを意味する。表2に紙材の製造にあたって使用した材料の種類と配合量（重量%）、成形条件と得られた紙材の液体吸収容積を記載した。表3に水活性化ラベルの製造にあたって使用した紙材と水系接着剤の種類、および製造したラベルとラベル付き被着体の評価結果を記載した。表3に記載される紙材の製造例番号は、表2に記載される製造例番号に対応している。

【0068】

10

20

30

【表 1】

No.	材料名	内容
1	プロピレン単独重合体	プロピレン単独重合体 (日本ポリプロ(株)製、商品名:ノバテックPP FY4、MFR:5g/10min(230°C、2.16kg荷重)、融点:164°C(DSCピーク温度))
2	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン (日本ポリエチレン(株)製、商品名:ノバテックHD HJ360、MFR:5.5g/10min(190°C、2.16kg荷重)、融点:132°C(DSCピーク温度))
3	酸変性ポリオレフィン系樹脂	無水マレイン酸変性ポリプロピレン (三洋化成工業(株)製、商品名:ユーマックス 1001、マレイン酸変性率:5%、軟化点:154°C)
4	重質炭酸カルシウム	乾式粉碎された重質炭酸カルシウム (備北粉化工業(株)製、商品名:ソフトン1800、平均粒子径:1.25μm(空気透過法))
5	親水化処理炭酸カルシウム	湿式粉碎およびカチオン系界面活性剤で表面を親水化処理された炭酸カルシウム (ファイマテック(株)製、商品名:AFF-2、平均粒子径:1μm(マイクログラック法))
6	コロイダル炭酸カルシウム	合成されたコロイダル炭酸カルシウム (丸尾カルシウム(株)製、商品名:カルファインYM15、平均粒子径:0.1μm(空気透過法))
a	水系接着剤	ポリビニルアルコール系再湿接着剤 (日本酢ビ・ポバール(株)製、商品名:Jボバール JP-20、粘度:約32mPa・s)
b	水系接着剤	ポリビニルアルコール系再湿接着剤 ((株)クラレ製、商品名:クラレポバール PVA217、粘度:約22mPa・s)
c	水系接着剤	ポリビニルアルコール系再湿接着剤 (北国糊糧工業(株)製、製品名:KS-0515E60、試作品、粘度:約200mPa・s)

【0069】

[紙材の製造]

(製造例1)

表2に記載の吸水層の配合物と印刷可能層の配合物を250に設定された2台の押出機でそれぞれ溶融混練し、ダイ内でそれぞれの配合物を積層して押し出しシート状に成形し、冷却装置にて70まで冷却して、無延伸の多層樹脂フィルムを得た。

このフィルムを加熱した後、表2に記載される延伸温度(1)にて表2に記載される延伸倍率で縦方向にロール間延伸した。その後、延伸温度(1)より20高い温度に設定されたロールで熱処理し、その後冷却して多層樹脂延伸フィルムを得た。次いで得られた多層樹脂延伸フィルムの両面に放電処理機(春日電機(株)製)を用いて40w/m²・分のコロナ処理を行って、表2に示す厚みを有する1軸延伸/1軸延伸された紙材を得た(図2参照)。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

(製造例 2 ~ 4、 7 ~ 1 0)

表 2 に記載の印刷可能層の配合物を 2 5 0 に設定された押出機で熔融混練して、押し出しシート状に成形し冷却装置にて 7 0 まで冷却して無延伸の単層樹脂フィルムを得た。このフィルムを表 2 に記載の延伸温度 (1) に加熱した後、表 2 に記載される延伸倍率で縦方向にロール間延伸し、縦 1 軸延伸フィルムを得た。

次いで表 2 に記載の吸水層の配合物を 2 5 0 に設定された押出機で熔融混練して、前記縦 1 軸延伸フィルムの片面に積層後、表 2 に記載の延伸温度 (2) に加熱後テントー延伸機を用いて表 2 に記載される延伸倍率で横方向に延伸し、延伸温度 (2) より 2 0 高い温度で熱処理を行い、その後冷却して多層樹脂延伸フィルムを得た。次いで得られたフィルム

10

の両面に、放電処理機 (春日電機 (株) 製) を用いて 4 0 w / m² ・ 分のコロナ処理を行って、表 2 に示す厚みを有する 2 軸延伸 / 1 軸延伸された紙材を得た (図 2 参照) 。

【 0 0 7 1 】

(製造例 5)

表 2 に記載の吸水層の配合物と印刷可能層の配合物を 2 5 0 に設定された 2 台の押出機でそれぞれ熔融混練し、ダイ内でそれぞれの配合物を積層して押し出しシート状に成形し、冷却装置にて 7 0 まで冷却して、無延伸の多層樹脂フィルムを得た。

このフィルムを加熱した後、縦方向にロール間で延伸した。次いで得られた延伸フィルムを横方向にテントー延伸機を用いて延伸した。このときの延伸温度と延伸倍率はそれぞれ表 2 に記載されるとおりとした。横延伸後に延伸温度 (2) より 2 0 高い温度で熱処理を行い、その後冷却して多層樹脂延伸フィルムを得た。次いで得られたフィルムの両面に、放電処理機 (春日電機 (株) 製) を用いて 4 0 w / m² ・ 分のコロナ処理を行って、表 2 に示す厚みを有する 2 軸延伸 / 2 軸延伸された紙材を得た (図 2 参照) 。

20

【 0 0 7 2 】

(製造例 6)

表 2 に記載の基材層の配合物を 2 5 0 に設定された押出機で熔融混練して、押し出しシート状に成形し冷却装置にて 7 0 まで冷却して無延伸の単層樹脂フィルムを得た。このフィルムを表 2 に記載の延伸温度 (1) に加熱した後、表 2 に記載される延伸倍率で縦方向にロール間延伸し、縦 1 軸延伸フィルムを得た。

30

次いで表 2 に記載の吸水層及び印刷可能層の配合物を 2 5 0 に設定された押出機で熔融混練して、前記縦 1 軸延伸フィルムの両面にそれぞれ押し出しラミネートして積層後、表 2 に記載の延伸温度 (2) に加熱後テントー延伸機を用いて表 2 に記載される延伸倍率で横方向に延伸し、延伸温度 (2) より 2 0 高い温度で熱処理を行い、その後冷却して多層樹脂延伸フィルムを得た。次いで得られた多層樹脂延伸フィルムの両面に放電処理機 (春日電機 (株) 製) を用いて 4 0 w / m² ・ 分のコロナ処理を行って、表 2 に示す厚みを有する 1 軸延伸 / 2 軸延伸 / 1 軸延伸された紙材を得た (図 3 参照) 。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	印刷可能層			基材層		吸水層			延伸						吸水層の物性						
	材料 No.	配合量 (重量%)	No.	材料 No.	配合量 (重量%)	材料 No.	配合量 (重量%)	延伸温度(°C) (1)	(2)	延伸倍率(倍) (1)	(2)	層数	延伸軸数		厚み(μm)	空孔率 (%)	液体吸収容積 (ml/m ²)				
													印刷可能層	基材層				吸水層	印刷可能層	基材層	吸水層
製造例 1	1	41	1	38.9	1	38.9	130	6	6	2	2	1軸	-	1軸	75	28	5.0				
	3	4	3	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	24	1.7				
	6	55	5	59.6	5	59.6															
製造例 2	1	41	1	38.9	1	38.9	140	5	5	2	2	2軸	-	1軸	75	24	6.0				
	3	4	3	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	24	8.5				
	6	55	5	59.6	5	59.6															
製造例 3	1	41	1	38.9	1	38.9	140	6	6	2	2	2軸	-	1軸	75	51	9.1				
	3	4	3	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	25	6.2				
	6	55	5	59.6	5	59.6															
製造例 4	1	41	1	38.9	1	38.9	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	5	0.1				
	3	4	3	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	10	1.5				
	6	55	5	59.6	5	59.6															
製造例 5	1	41	1	38.9	1	38.9	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	38	9.5				
	3	4	3	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	57	12.5				
	6	55	5	59.6	5	59.6															
製造例 6	1	41	1	38.9	1	38.9	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	5	0.1				
	3	4	3	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	10	1.5				
	6	55	5	59.6	5	59.6															
製造例 7	1	50	1	50	1	50	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	38	9.5				
	2	50	2	5	2	5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	57	12.5				
	-	-	4	45	4	45															
製造例 8	1	50	1	79	1	79	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	5	0.1				
	2	50	2	1	3	1	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	10	1.5				
	-	-	5	25	5	25															
製造例 9	1	50	1	33.5	1	33.5	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	38	9.5				
	2	50	2	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	57	12.5				
	-	-	5	65	5	65															
製造例 10	1	50	1	23.5	1	23.5	140	5	5	3	3	1軸	2軸	1軸	75	5	0.1				
	2	50	2	1.5	3	1.5	140	5	8	2	2軸	1軸	-	1軸	75	10	1.5				
	-	-	5	75	5	75															

10

20

30

40

【 0 0 7 4 】

[接着剤層の形成による水活性化シートの製造]

(実施例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 4)

表 2 記載の各製造例で得られた紙材、および表 1 記載の水系接着剤を、表 3 記載の組合せで用いて水活性化シートを製造した。ここでは、印刷から水活性化シートまでの製造を一括して連続して実施した。

具体的には 300 mm 幅にスリットしロール状に巻き回した各紙材を巻きだし、印刷速度 30 m/min で印刷可能層側の表面に UV インキ ((株) T & K TOKA 製、商品

50

名：UV161 墨S)を用いて50%網点柄を輪転シール印刷し、更に該印刷上に剥離ニス(株)T&K TOKA製、商品名：UVハクリOPニス UP-200)を0.25cc/m²塗工した。その後連続して、紙材の吸水層側表面に水系接着剤を、1インチ当り85線、深さ120μm、セル形状が格子台形のアニロックスロール及びグラビアコーターを使用して固形分量が5.5g/m²となるように塗工し、50のオープン中で15秒間乾燥させて接着剤層を形成して、再び巻き回して実施例1~11および比較例1~4の各水活性化シートを得た。各水活性化シートにおいて水系接着剤は水系溶媒とともに吸水層にその一部が吸収された状態で乾燥固化し、図1に模式図を示すような状態となっている。

【0075】

10

[ラベル付き被着体の製造]

表3記載の実施例1~11および比較例1~4の各水活性化シートを130mm×110mmの矩形に打ち抜いて水活性化ラベルとし、これと被着体として貼付部位の外径200mmで内容量360mlのガラスボトル、図4に概略図を記載する水活性化ラベル貼着装置、及び温度45に調整した水道水を使用し、ラベルの接着剤層上に0.3g/m²の温水を供給して再活性化しながら即座にガラスボトルの胴部に貼着してラベル付き被着体を製造した。製造速度は100本/分で安定して行うことができた。

また、表3記載の実施例12~16および比較例5~7は、実施例6または実施例11の各水活性化ラベルを用い、水活性化ラベル貼着装置における再活性化条件を変更した例である。この際、上記製造速度を変えずに、水温または供給水量を変更して試験を行った。これらは「水活性化ラベル貼着装置」の実施例、比較例として位置づけられるものである。

20

なお、比較例5では、ラベルの接着剤層上への温水供給量を0.05g/m²として過小供給した。比較例6では、ラベルの接着剤層上への温水供給量を8g/m²として過剰供給した。

【0076】

[評価]

[紙材の吸水層の空孔率]

各製造例で得られた紙材をエポキシ樹脂で包埋して固化させ、空孔を潰さないように冷却しながらマイクロームを用いてこれを切削し紙材の厚さ方向に対して垂直な切断面(観察面)を作成した後、切断面に金蒸着を施し、これを観察試料台に取り付け走査型顕微鏡(TOPCON(株)製、装置名：SM-200)を用いて倍率2000倍で吸水層部分を写真撮影した。同写真を画像データとして取り込み、その画像を画像解析装置(ニレコ(株)製、装置名：ルーゼックスAP)で画像処理を行い、空孔の面積率を求め、これを紙材の吸水層の空孔率とした。結果を表2に示す。

30

【0077】

[紙材の吸水層の液体吸収容積]

各製造例で得られた紙材の吸水層側の表面の液体吸収容積は、「Japan TAPPI No.51:2000」(紙パルプ技術協会、紙パルプ試験方法No.51:2000、ブリストー法)に準拠して測定した。本発明においては吸収時間が2秒以内の測定値を液体吸収容積とした。結果を表2に示す。

40

【0078】

[水活性化ラベルの被着体への初期接着強度]

実施例1~16および比較例1~7の各水活性化シートを15mm幅の短冊状に切り取って試験片(水活性化ラベル)とし、この接着剤層側に霧吹きを用いて温度約45の温水を約0.3g/m²となるように噴霧して再活性化し、即座に同試験片を厚み2mmのガラス板に貼着して、接着強度測定用の試料を作成した。この際、試験片の端部約40mm分はガラス板に貼り付けないようにした。

貼着後の同試料を気温25、相対湿度50%環境下で一週間保管した後、ガラス板の端部と試験片の端部を、引張試験機(オリエンテック(株)製、RTM型)に取り付けた

50

つかみ部（チャック）にそれぞれ固定して、JIS - K 6 8 5 4 - 2 に準拠し、200 mm/min の速度で試験片をガラス板に対し 180° の方向に引張ることにより剥離接着強さ（gf）を測定し、これを初期接着強度として、以下の 6 段階で評価した。結果を表 3 に示す。

× : 500 gf / 15 mm を超える

ラベリング直後および結露試験時にラベル剥離は発生しないが、被着体からラベルを剥がすことも困難である。

: 450 gf / 15 mm を超えて 500 gf / 15 mm 以下

ラベリング直後および結露試験時にラベル剥離は発生しないが、容器よりラベルを剥がすと容器上に水系接着剤が僅かに残る。

: 300 gf / 15 mm ~ 450 gf / 15 mm

ラベリング直後および結露試験時にラベル剥離は発生せず、また使用後は容器よりラベルを容易に剥がすことができる。

: 200 gf / 15 mm 以上 300 gf / 15 mm 未満

ラベリング直後および結露試験時にラベル剥離は発生しないが、若干剥離が軽い（実用上は問題ない）。

: 10 gf / 15 mm 以上 200 gf / 15 mm 未満

ラベリング直後や、結露試験時にラベルのずれや浮きによるシワが発生する。

× : 10 gf / 15 mm 未満

ラベリング直後からラベルの剥離が発生する。

【0079】

[結露によるラベルのシワおよび糊の染み出しの有無]

実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 7 の各水活性化ラベルから製造された各ラベル付き被着体を、製造後に気温 25℃、相対湿度 50% で 1 週間経過したラベル付き被着体を調製し、その後気温 40℃、相対湿度 80% 条件にてラベル表面が十分に結露させて、ラベルのシワおよび糊の染み出しの有無を目視で観察し、以下の 2 段階で評価した。結果を表 3 に示す。

: ラベル上のシワ及びラベル周辺への糊の染み出しは確認されない。

× : ラベル上のシワ及び / 又はラベル周辺への糊の染み出しが確認される。

【0080】

[ラベル剥離後の被着体上の糊残りの有無]

実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 7 の各水活性化ラベルから製造された各ラベル付き被着体を、製造後に気温 25℃、相対湿度 50% で 1 週間経過したラベル付き被着体を調製し、その後室温下にて手で被着体からラベルの剥離を実施して、剥離後の被着体の表面状態を目視で観察し、以下の 4 段階で評価した。結果を表 3 に示す。

: 容器に水系接着剤が残らない。

: 容器に水系接着剤がごく僅かに残るが、40℃ の温水で洗い流せる。

: 容器に吸水層の残渣や水系接着剤が若干残る。

× : 容器に吸水層の残渣や水系接着剤が接着全面に残る。

【0081】

[ラベル同士のアンチブロッキング性]

本発明の水活性化ラベルは、耐ブロッキング性にも優れている。耐ブロッキング性は、重ねたラベル同士の剪断強度を測定することにより評価することができる。ラベル同士がブロッキングしている場合は、剪断強度が大きくなる。該剪断強度は、好ましくは 0 ~ 200 gf / 15 mm であり、より好ましくは 0 ~ 100 gf / 15 mm であり、特に好ましくは 0 ~ 10 gf / 15 mm である。200 gf / 15 mm 以下であれば、ブロッキングが発生しにくく、ラベリング作業（被着体への貼付け作業）への支障が少ない。

具体的には、前記の水活性化シートを、80 mm 長さ × 15 mm 幅のサイズに断裁したサンプルを 20 枚用意し、同サンプルの接着剤層側の表面と、隣接する別サンプルの印刷可能層の表面が接するように全て順に重ね合わせて積重物とした。次いでこの積重物の最

10

20

30

40

50

上面と最下面からこの積重物に500gf/cm²の荷重を加えて、気温50℃、相対湿度50%の環境下で24時間調整した。その後、この積重物の最上面から8、9枚目と、10、11枚目と、12、13枚目のサンプルを2枚ずつ3組、剥がれないように採取し、それぞれの組毎に2枚のサンプルを引張試験機（オリエンテック（株）製、RTM型）に取り付けたつかみ部にそれぞれ固定して引張速度50mm/minで測定した剥離接着強さ（gf）を測定した。測定結果に基づいて、以下の3段階で評価した。結果を表3に示す。

- : 0gf/15mm ~ 10gf/15mm
ブロッキングは発生しない。
- ◎ : 10gf/15mmを超えて200gf/15mm以下
ブロッキングが若干発生するが、剥離は容易であり、
印刷やラベリング作業時に問題なく使用できる。
- × : 200gf/15mmを超える
ブロッキングが激しく使用できない。

【0082】

【表3】

実施例	紙材	水系接着剤 No.	水系接着剤		再活性化条件		水溶性化ラベルの評価		ラベル付き被着体の評価				
			塗工量 (g/m ²)	塗工パターン (面積率)	加水方法	塗工パターン (面積率)	水温 (°C)	初期接着強度 (gf/15mm)	剪断強度 (gf/15mm)	アプタブロッキング性	結露によるシワの発生	剥離後被着体の糊残り	
実施例 1	製造例 1	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	10	◎	○	○
実施例 2	製造例 2	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	100	○	○	◎
実施例 3	製造例 3	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	10	◎	○	◎
実施例 4	製造例 4	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	10	◎	○	○
実施例 5	製造例 5	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	300	◎	50	○	○	○
実施例 6	製造例 6	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	0	◎	○	◎
比較例 1	製造例 7	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	200	○	200	×	○	◎
実施例 7	製造例 8	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	100	○	○	◎
実施例 8	製造例 9	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	10	◎	○	○
比較例 2	製造例 10	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	500	×	10	◎	○	△
比較例 3	製造例 6	b	1	ドット (25%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	150	△	0	◎	○	◎
実施例 9	製造例 6	b	7	ドット (50%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	400	◎	0	◎	○	◎
実施例 10	製造例 6	b	25	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	10	◎	○	○
実施例 11	製造例 6	c	20	ドット (50%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	450	◎	10	◎	○	◎
比較例 4	製造例 6	b	35	ヘタ (100%)	ロール供給	ヘタ (100%)	45	200	○	100	○	×	×
実施例 12	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ミスト直噴	ヘタ (100%)	45	200	○	0	◎	○	◎
実施例 13	製造例 6	a	10	ヘタ (100%)	ロール供給	ストライプ (50%)	45	400	◎	10	◎	○	◎
実施例 14	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ロール供給	ストライプ (50%)	45	400	◎	0	◎	○	◎
比較例 5	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ロール供給	ストライプ (10%)	45	0	×	0	◎	○	◎
比較例 6	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ミスト直噴	ヘタ (100%)	45	50	×	0	◎	○	◎
比較例 7	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ロール供給	ストライプ (50%)	10	200	△	0	◎	○	◎
実施例 15	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ロール供給	ストライプ (50%)	35	400	◎	0	◎	○	◎
実施例 16	製造例 6	c	10	ドット (50%)	ロール供給	ストライプ (50%)	70	400	◎	0	◎	○	◎

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明の水活性化シートは、従来技術であるグルーラベルの貼付け作業に手間が掛かるという問題点を解決しており、ブロッキングも起こりにくい。


また表3の結果から明らかなように、本発明の条件を満たす水活性化ラベルは、容器等の被着体に貼着した後に結露によるラベルのシワおよび糊の染み出しが無く、剥離が必要とされるときに被着体から剥離しやすく、被着体への糊残りや洗浄水の汚染の問題を解決しているのでラベルと被着体の分別が容易である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

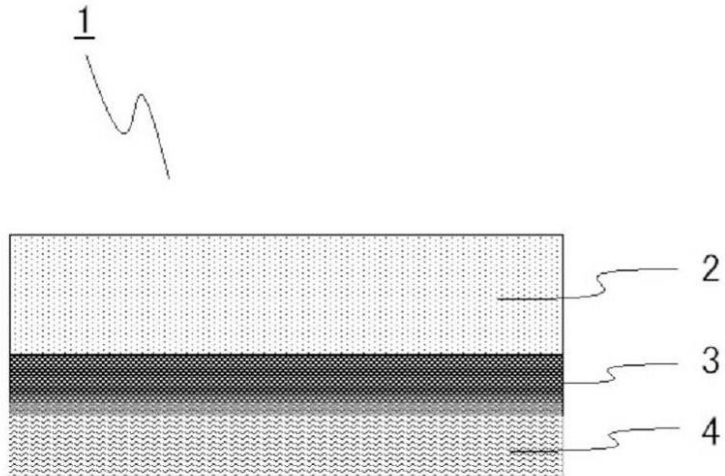
【符号の説明】


10

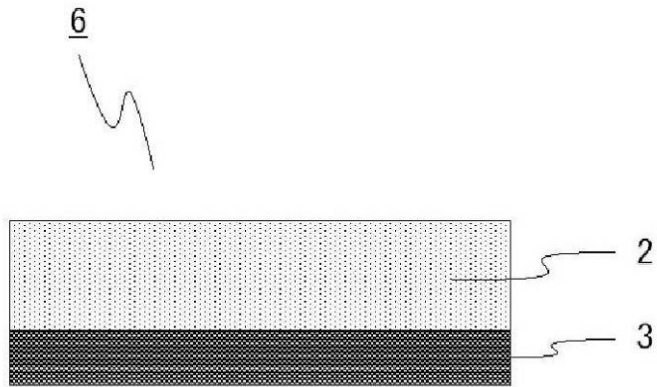
【0084】


- | | | |
|----|-------------------|----|
| 1 | 水活性化シートおよび水活性化ラベル | |
| 2 | 印刷可能層 | |
| 3 | 吸水層 | |
| 4 | 接着剤層 | |
| 5 | 基材層 | |
| 6 | 紙材 | |
| 10 | 水活性化ラベル貼着装置 | |
| 11 | 加水ユニット | |
| 12 | 水供給ロール | 20 |
| 13 | ミスト噴霧器 | |
| 14 | ラベルマガジン | |
| 15 | 裁断済み水活性化ラベル | |
| 16 | 被着体移送装置 | |
| 17 | ラベル付き被着体 | |
| 18 | 貼付ドラム | |
| 19 | ラベル供給装置 | |
| 20 | ラベル受け渡しロール | |
| 21 | ラベルカット装置 | |
| 22 | ロール状に巻き回した水活性化ラベル | 30 |
| 23 | ラベルテーブル | |
| 30 | 被着体 | |
| 31 | 水活性化ラベル | |

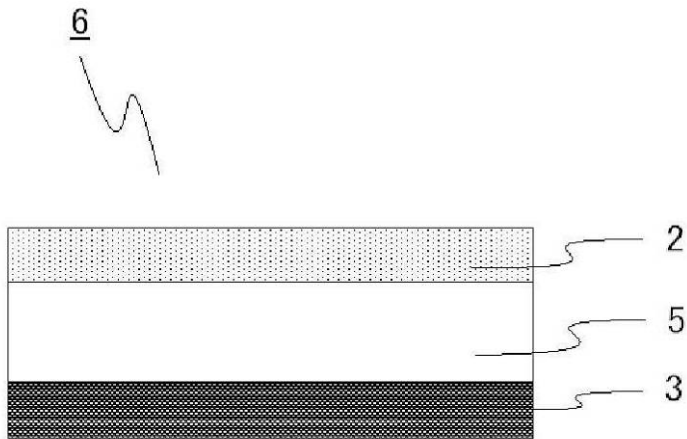
【 1】



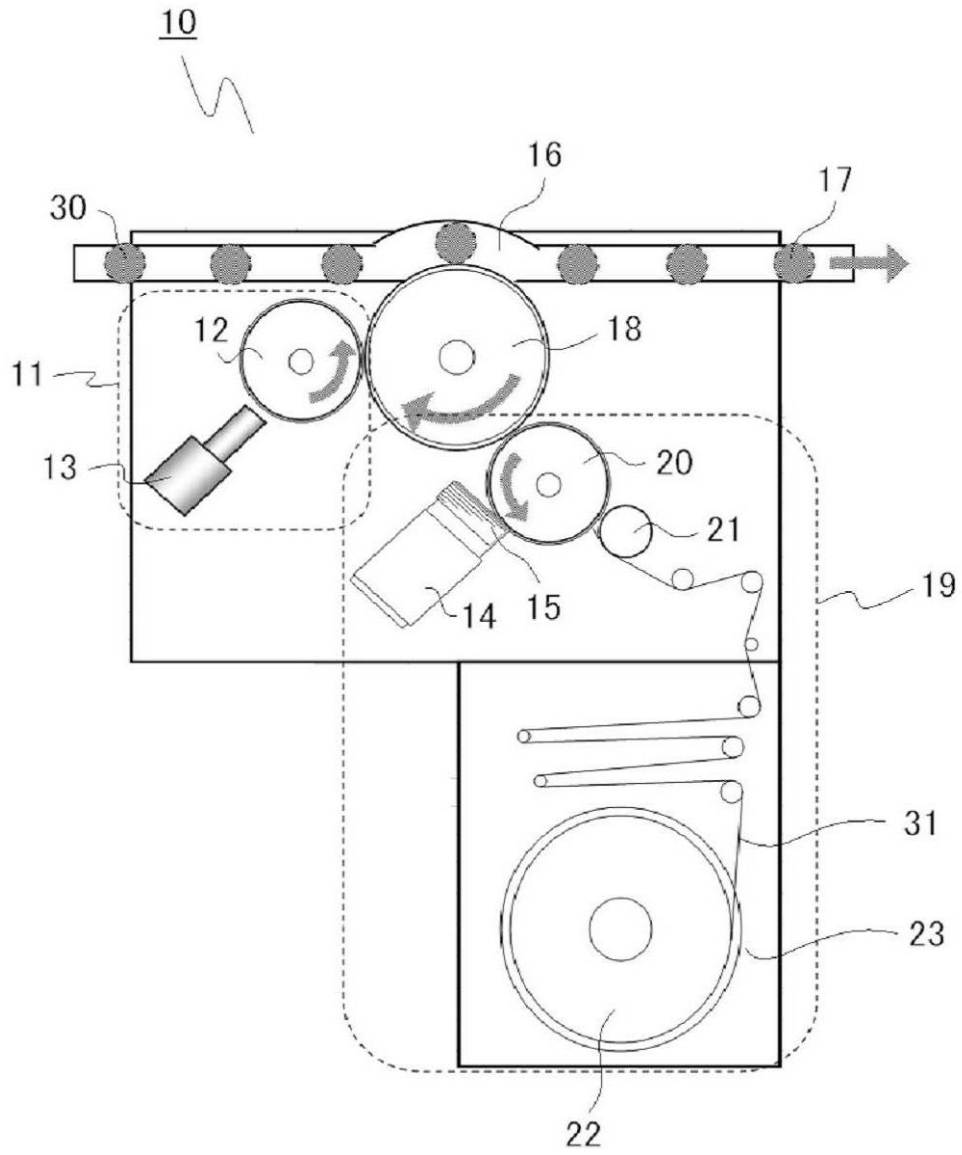
【 2】



【 3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 経一

神奈川県横浜市港北区綱島東6-12-1 光洋自動機株式会社内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開2004-347658(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 7/00 - 7/04

G09F 3/00 - 3/20

B32B 1/00 - 35/00

B65C 1/00 - 11/06