

難染色性資材の染色技術に関する研究

—昇華熱転写法による各種プラスチックの染色—

加工技術部 丹羽隆治、齋藤秀夫

1. はじめに

プラスチック製品の着色は、成型時に着色ペレットや顔料、染料を練り込んでいるが、製造ロットが大きくなり、色相も限定されてくる。プラスチック成型品の浸染法による染色は、ポリカーボネイトやポリメチルメタクリレートなど着色しにくく、染色時に収縮や変形しやすい樹脂があると報告¹⁾されている。また、プラスチックレンズなど、色相や濃度が個々の製品で異なるものについては、現在、分散染料による浸染法で染色されているが、着色濃度や色相の調整に熟練を要するため、作業効率が悪いのが現状である。このため簡易で再現性にすぐれ、色彩管理の容易な、昇華熱転写法による染色について研究した。

ここでは市販の分散染料からインクジェットプリント用インクを作製し、無製版プリントシステムを用いて転写紙をつくり、昇華熱転写法で各種プラスチック樹脂を染色した。

2. 実験方法

2.1 試料

中密度ポリエチレン (三井石油化学 3510F)、ポリプロピレン (出光PY-02)、ナイロン (宇部興産 SF1015)、ポリエステル (ユニチカ MA2101)、ポリ乳酸 (三井化学LACEA # 1001) 樹脂板はペレットを加熱して成型機で2~2.5mmの厚さに成型し、ポリカーボネイト、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンは厚さ2~3mmの市販品を試料にした。

2.2 転写紙の作製

2.2.1 染料の選定

市販の分散染料について昇華性、発色性、昇華堅ろう度を試験し、昇華法に用いる最適な染料を選定した。

2.2.2 インクジェットプリント用インクの作製

文献²⁾を参考に、染料10%、分散剤 (polyethylen glycol mono 4-nonylphenyl ether) 2%を溶解した水溶液を24時間スターラーで攪拌し、GD120ろ紙で2回ろ過して、インクジェットプリント用インクを作製した。染料の粒度分布状態は、(株)堀場製作所製レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700で測定した。

2.2.3 転写紙

シャープ(株)製カラーイメージジェット 10-735X プリントを使用し無製版プリントシステム³⁾により、市販のカラーコピー用紙にプリントした。

2.3 染色方法

図1のように加熱板の上に転写紙をのせ、プラスチック板と接触しないよう距離をとり、ガラス容器で覆い所定時間加熱した。染色後の試料はノニオン活性剤2g/l、カ性ソーダ2g/l、ハイドロサルファイトナトリウム2g/lで80℃、20分還元洗浄した。

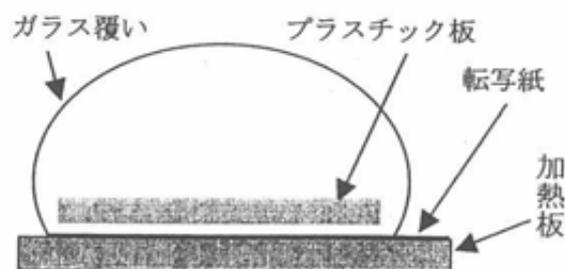


図1 加熱方法

2.4 表面染着濃度の測定

染色後の試料の染着濃度は、CCMシステム (日清紡(株) Hyper [調色専科] TX) を用いてK/Sを測定し、評価した。

2.5 染色堅ろう度試験

・洗濯堅ろう度 JIS L 0844 A-2

・摩擦堅ろう度 JIS L 0849 摩擦試験器Ⅱ形

・耐光堅ろう度 JIS L 0842

3. 結果及び考察

3.1 染料の選定

分散染料には拡散の活性化エネルギー小、均染性良、昇華堅ろう度不良、淡色染めのタイプ①から活性化エネルギー大、均染性不良、昇華の堅ろ

う度良のタイプ②、この中間のタイプ③があるが、予備試験及び超高分子量ポリエチレンの染色⁴⁾での研究結果を参考に、染料の分散性、昇華性、発色性、染色堅ろう度などを考慮して、表1に示す染料を検討した。

表1 昇華熱転写法によって染色可能な染料の選定

染料	分散性	昇華性 (180°C×30分)	発色性 (180°C×30分)
① Dianix Yellow AC-E	△	△	△
② " Red AC-E	○	○	◎
③ " Blue AC-E	○	◎	◎
④ " Blue UNSE	○	◎	◎
⑤ Kayalon Microester Yellow AQ-LE	○~△	◎	◎
⑥ " Red AQ-LE	○	◎	◎
⑦ " Blue AQ-LE	○	◎	◎
⑧ " Yellow ANSE	×	△	△
⑨ " Black ANSE	○	△	△

表1の試験結果より、染料は、黄色系では染料⑤、赤系は染料②、青系は染料③が、染料の分散性、昇華性、発色性に優れていた。一般に黄色系の染料は昇華性、発色性は良いが分散性に劣る。

3.2 インクジェットプリント用インクの作製

市販の分散染料を濃厚溶液にすると、分散状態の悪い染料や2次凝集を起こした染料が沈殿し、プリンターのノズルに目づまりが発生したり、濃度ムラが生じる。このため2.2の方法で処理し、粒度の大きい染料を除去した。処理後の染料の粒度分布(染料⑤)は図3のようになる。未処理(図2)と比較すると、15~90 μ の染料粒子が除去され、染料の分散状態は比較的安定する。しかし数日間経過すると染料の2次凝集や分離、沈殿が生じるため、使用時にインクを詰め替え、超音波洗浄機などで攪拌する必要がある。

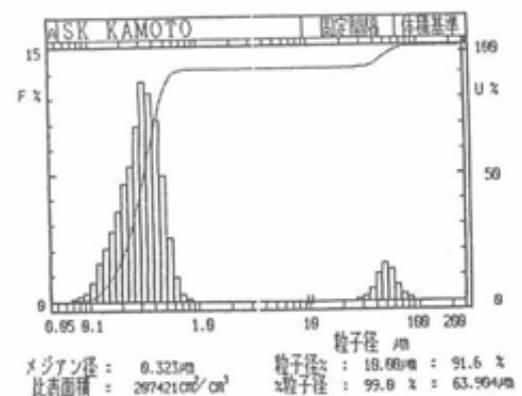


図2 染料の粒度分布(未処理)

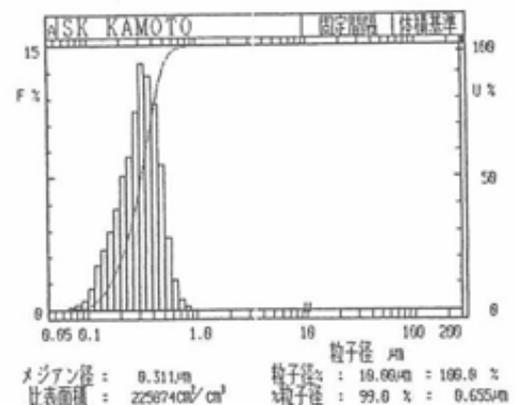


図3 染料の粒度分布(処理後)

3.3 昇華条件と染着濃度

樹脂の表面染着濃度は転写紙の濃度、転写紙の加熱温度、時間及び転写紙とプラスチック板との距離に左右される。ポリエステル樹脂板について、転写紙の加熱温度、加熱時間、転写紙の距離変えた場合の表面染着濃度を試験した。

3.3.1 転写紙の加熱温度

プラスチック板の表面染着濃度は、転写紙の濃度が高いほど、また、加熱温度が高いほど昇華する染料は多くなり、濃色になる。プラスチック板の熱による影響や転写紙の変色などを考慮して、加熱温度を120~180℃まで変化させ染着濃度を測定した。試験結果を図4に示す。

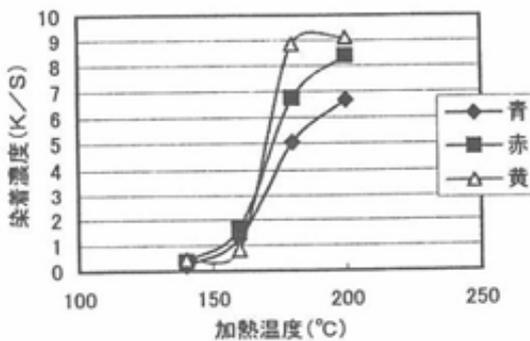


図4 転写紙の加熱温度と濃度

加熱温度は120℃ではほとんど着色せず、160℃以上必要である。

3.3.2 加熱時間と表面染着濃度

転写紙の加熱時間を5分から50分まで変えた時の試料の表面染着濃度を図5に示す。

加熱時間が20分を超える頃から急に染着し、30分でかなり濃色になる。これは樹脂板が加熱され表面が軟化した状態で染料分子が昇華し拡散して染着するため、樹脂の表面温度はガラス転移点以上に加熱する必要がある。

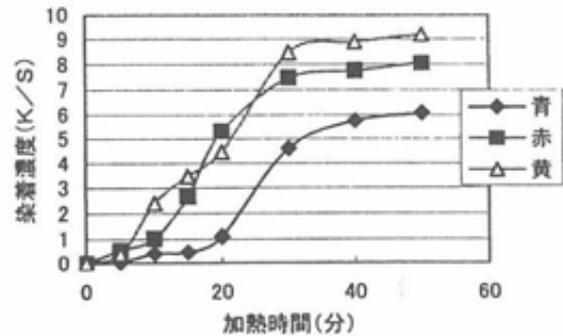


図5 転写紙の加熱時間と濃度

3.3.3 転写紙の距離と表面染着濃度

樹脂板と転写紙の距離を0.2~8.4mmとり、加熱温度160℃、30分染色した(図6)。転写紙との距離が小さいほど濃色になるが、樹脂表面の温度は上昇する。試験結果より転写紙と樹脂板を5mm以上離しても染着するため、耐熱性の低い樹脂でも樹脂の耐熱温度を考慮して距離を設定すれば、染着可能である。

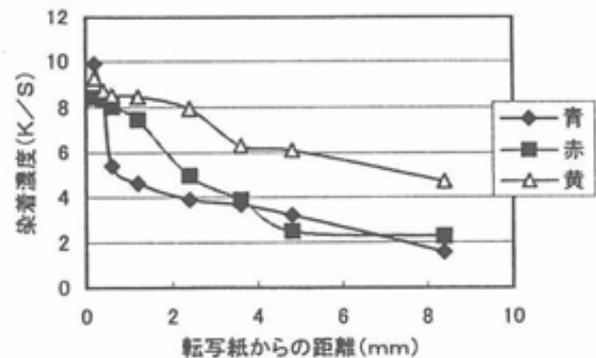


図6 転写紙からの距離と染着濃度

3.4 各種プラスチックの染着状態及び熱の影響

各種プラスチックについて、一定濃度の転写紙(染料③)を、加熱温度160~200℃、30分、プラスチック板との距離1mmの場合、染着状態および熱の影響を試験した。

試験結果を表2に示す。

PE、PVC、PSは耐熱性が低いため変形しやすく、昇華熱転写法では染色が難しい。PP、PVC、MAは転写紙と間隔をあげ、熱の影響を受けにくい状態を保てば染色可能である。PC、PET、PLAは発色状態も良好で、十分染色可能である。PP、PAは発色状態が不良で、色相がずれる。

また、加熱時間は20分以上必要である。転写紙と加熱板は密着させる程濃色に染色できるが、

熱の影響を受けやすいため、耐熱性を考慮して適当な距離を設定する必要がある。

表2 昇華熱転写法による各種プラスチックの染着状態

樹脂	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリカーボネイト	ポリ塩化ビニール	ポリメチルメタクリレート	ポリスチレン	ポリアミド	ポリエステル	ポリ乳酸
	PE	PP	PC	PVC	PMMA	PS	PA	PET	PLA
転写紙加熱温度(°C) 樹脂表面温度(°C) 100 120 140 160 180	発色状態	△	×	△	×	×	×	×	△
	熱の影響	△	○	○	○	○	△	○	○
	発色状態	○	△	○	△	△	○	○	○
	熱の影響	×	○	○	△	○	×	○	○
	発色状態	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱の影響	×	×	○	×	△	×	○	○

転写紙-試料間距離1mm

○……非常によい ○……良い △……可 ×……不可

3.5 染色堅ろう度

洗濯堅ろう度、摩擦堅ろう度とも5級、耐光堅ろう度は4級以上あり、良好である。(表2)

面が過熱され軟化した状態で染料が内部に拡散していくため、染色堅ろう度が高くなると推察される。

浸染法と比較すると、昇華熱転写法では樹脂表

表3 染色堅ろう度試験結果

	洗濯堅ろう度(級)		摩擦堅ろう度(級)		耐光堅ろう度(級)
	変退色	汚染 <u>ポリエステル</u> 綿	乾燥	湿潤	
染料②	5 (5)	5 (5) 5 (5)	5 (5)	5 (5)	4以上(4以上)
染料③	5 (5)	5 (5) 5 (5)	5 (5)	5 (5)	4以上(4以上)
染料⑤	5 (5)	5 (5) 5 (5)	5 (5)	5 (5)	4以上(4以上)

() 内還元洗浄後 PET樹脂表面温度 120°C、転写紙-試料間距離 1mm

3.6 プラスチックレンズの染色

プラスチックレンズにはポリカーボネイト系、ポリウレタン系、エポキシ系などの樹脂が使用されており、分散染料で浸染法によって染色されている。最近では高屈折率で、薄形レンズの開発がすすんでいることもあり、素材も多様化している。このため、耐熱性の低い素材や染色性の困難な素材が増えている。また、色調も非常に多く、オーダーメイド品が多数を占め、ユーザーの嗜好により多様化している。染色の再現性や堅ろう度も低

く、作業効率の低さや色彩管理が難しいのが現状である。また近年グラデュエーション柄や多色柄などファッション性の高いレンズの需要も多く、浸染法では困難な場合がある。

ポリウレタン系高屈折率レンズを染色した結果を図6、7に示す。

レンズは凸面になっており中心部ほど転写紙との距離が大きくなる。このため図6に示すように一様な濃度の転写紙では端部分が濃色になり、中心部は薄くなる。しかし、中心部ほど濃色のグラ

デーション柄にし補正すると、図8のように一様な濃度に染色される。

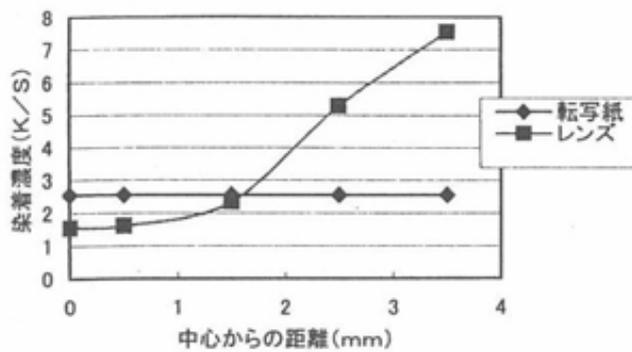


図7 一様な濃度の転写紙による染着濃度

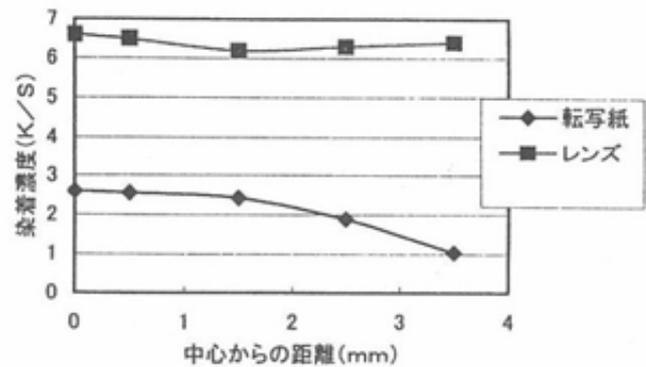


図8 中心部濃色のグラデーション
転写紙による染着濃度

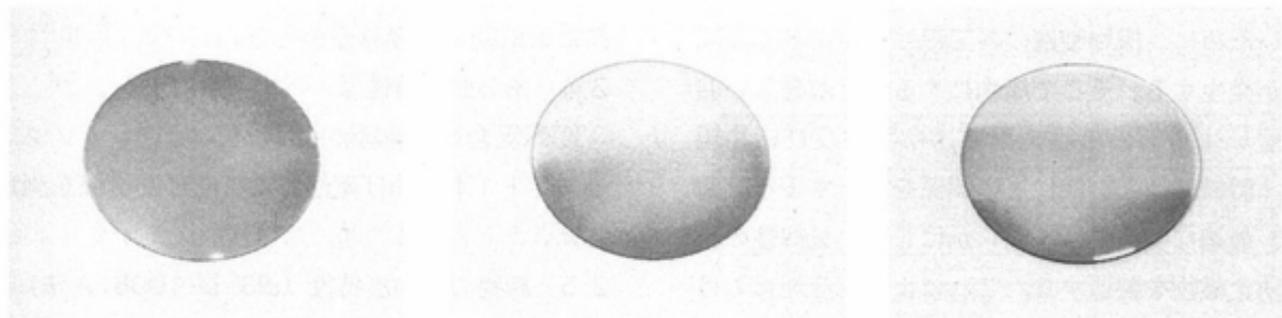


図8のレンズ

グラデーション柄

上から黄、赤、青

図9 昇華熱転写で染色したプラスチックレンズ

4. まとめ

- 1) 各種プラスチック樹脂は、市販の分散染料を使用して転写紙を作製し、昇華熱転写法で染色できる。
- 2) 染料の昇華方法は、転写紙を加熱板に密着させ170~200℃で熱し、プラスチック板には20℃以下になるよう1~2mm隙間をとる方法が、プラスチックを变形変質させず良好に染色できる。
- 3) 洗濯堅ろう度、摩擦堅ろう度とも5級、耐光堅ろう度は4級以上であり、良好である。
- 4) プラスチックレンズは中心部濃色のグラデーション柄転写紙で均一に染色できる。

5. 参考文献

- 1) 渡辺ほか；山梨県富士工業技術センター研究報告、1997
- 2) 兵藤ほか；繊維学会予稿集、1998
- 3) 松下ほか；平成8年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト、平成9年9月
- 4) 丹羽、原田；三河繊維研究資料、249 (1998)