

# ポリエステルエラストマー樹脂の染色加工技術

藤田浩文<sup>\*1</sup> 金山賢治<sup>\*2</sup> 杉浦清治<sup>\*3</sup> 桑原 満<sup>\*4</sup>

## Technics for Dyeing the Mold Resin

Hirofumi FUJITA, Kenji KANAYAMA, Seiji SUGIURA and Mitsuru KUWABARA

Owari Textile Research Center, AITEC<sup>\*1\*2\*3</sup>, Yamakoh Co. LTD<sup>\*4</sup>

ポリエステルエラストマー樹脂の極わずかな表面を染色する技術などを研究した結果、以下のことが明らかになった。分散染料を使用し水・アルコール系で染色することで、低温で極わずかな表面のみを濃く染色することが可能である。各種アルコールの中でエタノールが最も染色性が良く、塗装面の表面だけを濃く染色できる最適条件が明らかになった。しかし、分散染料は経時変化により内部拡散するが、塗装により抑制できる。また、金属錯塩酸性染料では、あまり濃く染色できないが、塗装することなく内部拡散をある程度抑制することができる。

### 1. はじめに

最近レーザーマーキングが注目され、成型樹脂製品への利用が機械・自動車・繊維産業の各分野で進められており、発色材料を繊維に練り込んだレーザーマーキング繊維の開発<sup>1)</sup>なども行われている。

プラスチックは、通常商品価値を高めるため、染料、無機・有機顔料を溶解分散させて、何らかの色に着色されている。そこで、極わずかな表面だけを染色しレーザー光を吸収できれば、レーザー光を当てた部分の表面だけを分解・昇華させることができるため、内部の染色されていない乳白色の部分を出し、各種パターンや文字をマーキングすることが可能である。

そのため、ポリエステルエラストマーの成型樹脂製品の極わずかな表面のみ(100 μm以下)を染色する技術および表面処理加工技術を研究し、この成型樹脂製品をレーザー加工することにより、各種パターンや文字をマーキングした耐摩擦性などの耐久性に優れた高付加価値製品を開発した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

樹脂としては、ポリエステルエラストマー(PBTとポリエーテルのブロック共重合体;東レ・デュポン社製)に限定し、車のキーヘッドや家電製品、携帯電話のタッチパネルなどの耐摩耗性が要求される製品への利用を検討した。色はつや消しの黒に限定し、レーザー光を吸収させるためカーボンブラックを2%入れた樹脂で表面を塗装した。また、レーザーマーキングした部分の黒白を

はっきりさせるため、成型時にTiO<sub>2</sub>を1%程度入れ基材を白くした。

#### 2.2 製品の加工工程

#### 2.3 成型及び樹脂塗装条件



TiO<sub>2</sub>を添加したポリエステルエラストマー樹脂を射出成型機で成型し、各種テストを行った。サンプルのサイズは、4 cm×1.2 cm、厚み約1.6 mmである。

その後、表面をポリエステル系のプライマーで処理した後、カーボンブラックを入れたポリウレタン系の樹脂で表面を約20 μm程度塗装した。

#### 2.4 染色条件

成型後温度、時間などの染色条件を変えて染色し、還元洗浄を行った。染料としては黒色に限定し、分散染料を中心に各種染料を用い染色性を検討した。

#### 2.5 レーザー加工条件

染色・還元洗浄後、波長1,064 nmのNd-YAGレーザー加工機で、電流、パルス周波数・巾、マーキング速度、加工回数などの条件を変え、最適な条件で、数十μm程度エッチングしレーザーマーキングを行った。

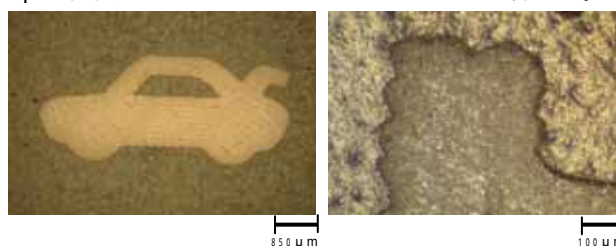


図1 レーザーマーキングの部分の拡大写真

<sup>1</sup> 尾張繊維技術センター 加工技術室 <sup>2</sup> 尾張繊維技術センター 開発技術室 <sup>3</sup> 尾張繊維技術センター 応用技術室 <sup>4</sup> 株式会社ヤマコー 参与

## 2.6 染色性の評価

ミノルタ C M3600 d 分光測色計により、K / S 及び L \* を測定し染色性を評価した。K / S は表面染着濃度で大きい程濃く染まり、L \* は明度で小さい程黒い。

## 2.7 染料の拡散性

染色後サンプルの断面をカットし、微細構造解析装置等により表面から内部に拡散した染料の距離を測定して、経時変化による拡散性を評価した。

## 2.8 耐光堅ろう度試験

JIS L0842 紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験方法により、63、10、18、200、400 時間照射し、ミノルタ C M3600 d 分光測色計により色差 (Eab) を測定して耐光堅ろう度を評価した。

## 2.9 塗装面の耐摩耗性試験

塗装面の耐摩耗性を検討するため、Pentel 製プラスチック消しゴムを 500 gf で接触させ、30 往復 / 分の条件で 3,000 回往復し、耐摩耗性を試験した。

# 3 結果および考察

## 3.1 樹脂に適した染料の選定

### 3.1.1 水系での染色

7 種類の分散染料を使用し、水系で染料濃度 1% sol、100、30、60、90 秒と染色時間を変えて樹脂を染色した。その結果、K / S が小さくあまり濃く染めることができず、染色時間が短時間でも染色温度による膨潤のため、染色後に染料が 200 ~ 500 μm と成形樹脂のかなり内部まで拡散してしまう。

レーザーマーキングするには、極わずかな表面のみをできる限り濃く染色する必要があり、出力等を上げて表面から 100 μm 程度しかエッチングできない。そのため、染料の拡散を 100 μm 以下に抑えなければ、きれいな黒白のマーキングができなくなる。この染色方法では、短時間のため時間制御が難しく、水系で染色したサンプルをレーザー加工しても、内部まで染料が浸透しており、黒白がはっきりせずきれいにマーキングできないため、別の染色方法を検討する必要がある。

### 3.1.2 アルコール系での染色

別の染色方法として分散染料 1% sol をエタノールで希釈し、サンプルを室温 (約 30) で 30 分浸漬したところ、100 μm 以下の極わずかな表面をかなり濃く染色できることが明らかになった。

このアルコール染色方法は、素材の耐熱性を考慮してほとんど熱を掛けず、低温で表面だけを濃く染色できる等のメリットがある。そこで表面を濃く染色でき、耐光堅ろう度の優れた分散染料を選定するため、7 種類の分散染料を用いて、エタノール 60% 水溶液、染料濃度 1%

sol、室温 (約 30) 30 分で染色した後、測色及び耐光試験 (63、18 時間) を行った。その結果、図 2 のとおり、3 番の分散染料が最も K / S が大きくまた L \* が小さく、表面を濃く染色でき、しかも色差も小さく耐光堅ろう度が優れていることが明らかになった。今後分散染料については、この染料を使用することとした。

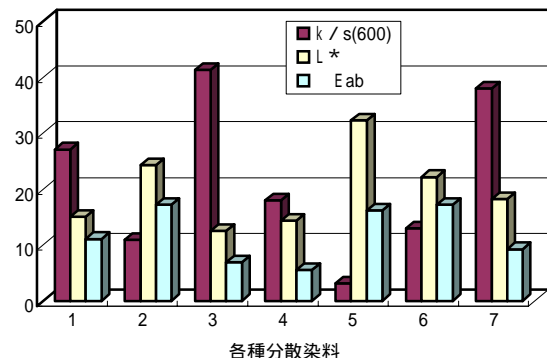


図 2 各分散染料で染色したときの k / s、L \* 及び色素

### 3.1.3 分散染料以外の染料での染色

分散染料以外の金属錯塩酸性、酸性、反応、直接、カチオン、油溶性染料についても同様にエタノールで染色し染色性について検討した。その結果、疎水性が高い金属錯塩酸性及び油溶性染料で染色が可能であることが明らかになった。また、金属錯塩酸性染料については、疎水性が高い 1 : 2 型スルホン酸基なしタイプの染料のみ染色可能であった。

## 3.2 染色加工条件の検討

### 3.2.1 染色に使用する溶剤の選定

主にアルコール系の各種溶剤を使用し、室温 (約 30) で分散染料の染料濃度を 1% sol、30 分染色し、それぞれの染色性を検討した。

その結果、表 1 のとおり、アルコールの炭素数が少ないほど濃く染色できることが明らかになった。また、ジエチレングリコールでもある程度濃く染色できるが、溶剤としてはエタノールが最も染色性に優れていることが明らかになった。

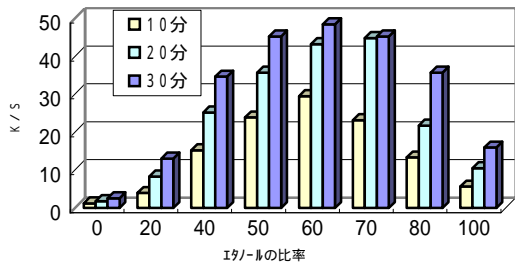
表 1 各種アルコールを用いた時の染色性

溶剤名	炭素数	染色性	備考
エタノール	2		濃色可能
プロピルアルコール	3		薄色 (ねずみ色)
ブチルアルコール	4		一部染色 (ムラ有)
アシルアルコール	5		一部染色 (ムラ有)
ラウリルアルコール	12		一部染色 (ムラ有)
ベンジルアルコール		x	塗膜溶解
ジエチレングリコール			染色可能
プロピレングリコール			一部染色 (ムラ有)

### 3.2.2 水とエタノールとの配合比率

水とエタノールの最適な配合比率を検討するため、室温 (30) 染料濃度 1% sol、時間を 10、20、30

分、エタノールの配合比率を0～100%まで変えて染色した。その結果、**図3**のとおり、エタノールの配合比率が増えるほど60%まではK/Sが大きく濃く染まり、その後K/Sが小さくなり染色性が低下する。

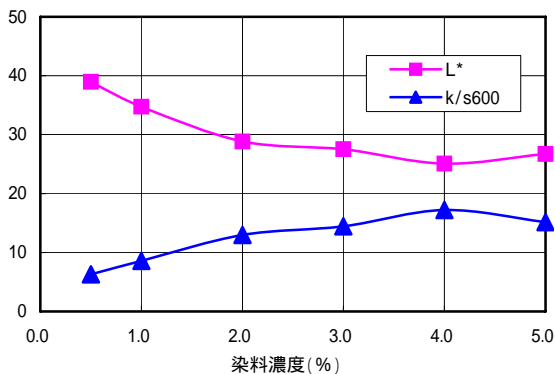


**図3** 水とエタノール比率とK/S(600)との関係

この結果より、エタノールの最適な配合比率は60%であることが明らかになった。また、同様に表面をカーボンブラックなしのポリウレタン系樹脂等で表面をコーティングしたサンプルについて塗装面を染色した結果、エタノール60%の配合比率が最も濃く染色でき最適であることが明らかになった。

### 3.2.3 染料濃度と塗装面の染色性

染料濃度の塗装面の染色性への影響を検討するため、表面をプライマー処理した後、カーボンブラックなしのポリウレタン系樹脂で表面をコーティングしたサンプルを使用し、染料濃度を変え、2.5、1.20分、エタノール60%水溶液で染色した。その結果、**図4**のとおり、塗装面は溶液%で4%まではK/Sが大きくなり、染料濃度が濃くなるにつれ濃く染色できるが、それ以後は染料の溶解限界のため染色性はほぼ変わらなくなる。

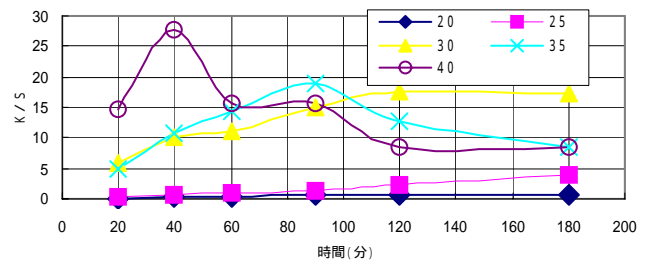


**図4** 染料濃度とL\*及びK/S(600)との関係

### 3.2.4 染色時間・温度と塗装面の染色性

塗装面の染色性を検討するため、染料濃度4%sol、エタノール60%水溶液で、染色時間と温度を変えて染色した。その結果、**図5**のとおり、20、25では、時間が長くてほとんど濃く染色できないが、30以上で染色性が大きく向上し、40、40分が最もK/Sが大きく塗装面を濃く染色できる。また、35では120分以上、40では60分以上で温度と溶剤によ

り塗膜面が分解・変性し白化するためK/Sが低下する。



**図5** 染色時間・温度と塗装面の色性K/S(600)

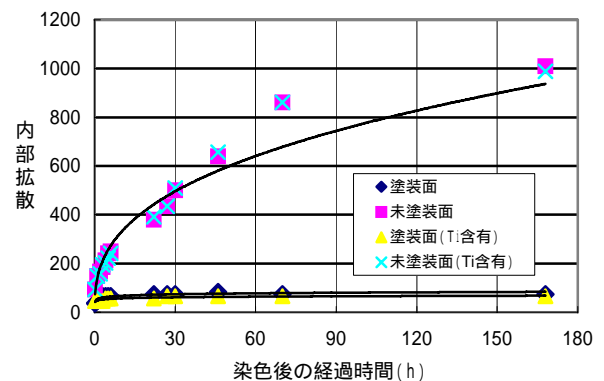
### 3.2.5 助剤と染色性

界面活性剤やPHと染色性との関係を検討するため、アニオン系界面活性剤と酢酸を各々1g/L入れて、40、40分、エタノール60%水溶液、染料濃度4%solで染色した。その結果、塗装面は、染料のみがK/Sが最も大きく助剤による染色性の向上が見られなかったが、基材面は、酢酸や界面活性剤を入れることにより、K/Sが1～2割程度大きくなり、ムラなく濃く染色できることが明らかになった。

### 3.3 染料の内部拡散性

#### 3.3.1 分散染料の内部拡散性

40、60分、エタノール60%水溶液、染料濃度4%solで染色した結果、**図6**のとおり、塗装面はほとんど時間が経過しても染料の内部拡散は見られず問題がないが、未塗装面（基材面）は、時間が経つにつれ内部拡散が進み、それに伴い表面濃度も薄くなり数日で半分以下になってしまう。このため、未塗装面から染料が塗装面に内部拡散して、マーキングした白い部分に到達し色が付いてしまい、黒白のマーキングができない、という問題がある。そこで、染色後真空乾燥するなどの内部拡散を抑制する方法について検討したが、抑制することができなかった。40までは塗装面からほとんど染料が内部拡散しないため、工程が増えることになるが両面に塗装することにより内部拡散を抑制できる。



**図6** 染色後の時間と内部拡散性(μm)との関係



### 3.3.2 金属錯塩酸性染料の内部拡散性

金属錯塩酸性染料もアルコール染色可能で、分散染料に比べ分子量が大きく内部拡散が少ないと思われるため、各種条件で染色し染色性及び内部拡散性について検討した。その結果、40、エタノール60%水溶液で分散染料程濃く染色できないが、分子量が大きいため内部拡散性が低く、図7のとおり、40分以下の染色であれば内部拡散を100 $\mu\text{m}$ 以下に抑えることが可能である。

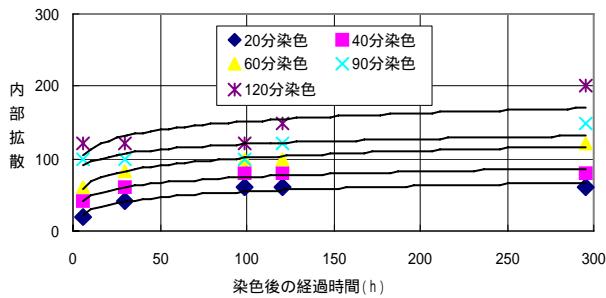


図7 含金染料での染色後の時間と内部拡散性 ( $\mu\text{m}$ ) との関係

### 3.4 耐光堅ろう度

分散、金属錯塩酸性、油溶性染料を使用してエタノール水溶液で染色し、耐光性試験により63、400時間で耐光堅ろう度を測定した結果、未染色では2~3級であるが、分散染料や金属錯塩酸性染料で染色することにより紫外線がより一層吸収されるため4~5級となり耐光堅ろう度が大きく向上することが明らかになった。

### 3.5 塗膜の耐磨耗性

塗膜面及びレーザー加工面の耐磨耗性を試験した結果、いずれも合否基準の3000回以上の耐久性があり、問題ないことが明らかになった。また、塗膜が剥がれるまで磨耗性を試験した結果、染色することにより塗膜を通して基材のほうにわずかではあるが染料が拡散するため、仮に塗膜が剥がれた場合でも、マーキングした文字などが読みとることができるというメリットがある。

### 3.6 近赤外線吸収剤の効果

#### 3.6.1 処理条件による吸着性

近赤外線吸収剤を基材自体に吸着させ、カーボンブラック入りの塗装なしにレーザー加工できるかどうか検討するため、染料と同様にエタノール水溶液に近赤外線吸収剤を0.1%sol (1,000ppm) 溶解し、各種条件で吸着性のテストを行った。その結果、染料同様吸着させることが可能で黄緑色に変わり、かなり吸着性は低いが、染料と同様にエタノールの比率は60%が最も吸着性が良く、処理時間が長い程、吸着量がある程度は良くなる。また、温度だけを20~70まで変えた結果、温度を上げることによって大きく吸着性が向上する。

#### 3.6.2 近赤外線吸収剤の内部拡散性

この近赤外線吸収剤は少量吸着させても、経時変化によりエラストマー表面から300~数百 $\mu\text{m}$ 程度内部に拡散してしまい、分散染料と同様に内部拡散を抑制することは困難であることが明らかになった。

#### 3.6.3 近赤外線吸収剤によるレーザー加工

近赤外線吸収剤および金属錯塩酸性染料を同時に吸着させ、レーザー照射部に跡をつけることができレーザーマーキングすることも可能であるが、近赤外線吸収剤が内部拡散してしまうため白くならず、また、このエラストマーは昇華しにくく溶融してしまうため、レーザーマーキングした部分が非常に不明瞭である。今回本研究で選定した材料では、内部拡散性及び溶融の問題のため実用化が困難であり、塗装なしで白黒のはっきりしたマーキングを行うためには、レーザーによる昇華性が良く、結晶性が高く内部拡散が低い樹脂を選択する必要がある。

## 4. 結び

ポリエステルエラストマー樹脂の極わずかな表面のみを濃く染色する技術及び各種性能を評価した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 水・アルコール系で染色することにより、低温で極わずかな表面のみを濃く染色することが可能である。
- (2) アルコール染色において、疎水性の高い分散染料、金属錯塩酸性染料、油溶性染料による染色が可能である。分散染料を使用した場合、各種アルコールの中でエタノールが最も染色性が良く、濃く表面だけを染色できる最適条件は、エタノール60%水溶液、染料濃度4%sol、40、40分である。
- (3) 分散染料で染色した場合、未塗装面から染料が内部拡散してしまい、黒白のレーザーマーキングができない問題があるが、両面を塗装することで内部拡散を抑制することができる。また、金属錯塩酸性染料で染色することにより、あまり濃く染色できないが、塗装することなく染料の内部拡散を抑制することができる。
- (4) 染色することで耐光堅ろう度が向上し、仮に塗膜が剥がれても、マーキングした文字などが読みとることができるというメリットがある。
- (5) エタノール水溶液で染色と同時に近赤外線吸収剤を吸着させることにより、塗装なしでレーザー加工できるが、内部拡散性及び溶融の問題のためマーキング部分が非常に不明瞭で、昇華性が良く、結晶性が高く内部拡散が低い材料を選択する必要がある。

## 文献

- 1) 植田ほか: 静岡県浜松工業技術センター研究報告, 49, 第14号 (2004)