

半導体レーザー染色技術に対応したインクジェット プリンタ用インクの開発（第3報）

－ 建染染料を使用したインクの開発 －

機械材料科 繊維高分子材料スタッフ 杉山光則
光電子科 光スタッフ 三浦 清

Development of Ink for Inkjet Printer Adapted to Dyeing Process Using Diode Laser (3rd Report)

－Development of ink using Vat Dyes－

Mitsunori Sugiyama and Kiyoshi Miura

To dye a design to the aramid cloth by using the semiconductor laser, we keep researching. To print vat dyes with an inkjet printer for practical use, we developed the ink. This ink was able to confirm a print in each color of green, red, yellow, black, and orange with the ink-jet printer.

1. はじめに

これまで当センターにおいて、メタ型アラミド繊維に半導体レーザー処理により、染料を定着させる染色技術の開発に取り組んできた^{1)~4)}。インクジェットプリンタ(以下IJP)による描画を、半導体レーザー染色技術と組み合わせ、効率的な染色システムを構築できることが期待される。

レーザー法で染色可能な染料は建染染料で、還元による溶解処理はしないため、分散染料や顔料を用いたIJP用インクの処方^{5),6)}を参考にした。このタイプのIJP用インクでは、染料(顔料)の粒子径が問題になるため、昨年度まで緑色の建染染料C.I. Vat Green 1を使い、染料粒子の微細化し、IJP用インクを調合、IJPでアラミド布に吐出して、レーザー処理により染料を定着できることを確認した³⁾。

今年度は、以下の事柄を留意してインクの多色化を目的に実験を行った。まず、IJPによる塗布では、スクリーンなどによる方法と異なり、塗布できる染料濃度に制約ができる。さらに、赤系や黄色系の染料では、使用する半導体レーザー光(808nm)付近の近赤外線領域の吸収がわずかしかないため、赤外線吸収剤の使用が必要になるが、赤外線吸収剤は高価であるため、適正量を無駄なく塗布することでコ

ストを抑えることが重要になる。そこで、緑に加えて赤、黄、黒、オレンジなどの染料で、レーザー光の吸収率と塗布した染料が還元洗浄後にどの程度定着しているかを検討し、目標とするインクの染料濃度の参考とした。その後、IJP用インクを調合し、吐出、定着できるかを試みた。

また、現在アパレル系のIJPは、ほとんどがピエゾ式となっており、当センターで今まで実験に使用していたサーマル式IJPの結果だけでは、不十分と考えられた。そこで、株式会社ミマキエンジニアリングの協力により、ピエゾ式IJPによる吐出などの性能評価を行った。

2. 方法

2.1 試料

染料は、建染染料C.I.Vat Green1、C.I.Vat Red31、C.I.Vat Yellow2、C.I.Vat Orange7、C.I.Vat Black9、の粉体タイプの市販品を使用した。赤外線吸収剤は日本化薬(株)製IR-820(B)を使用した。メタ型アラミド試験布はNomex100%の30番手単糸を縦糸および横糸に使い、縦密度82本/インチ、横密度60本/インチで製織された布を使用した。

【報告】

2. 2 粉碎条件

遊星型ボールミルP-6型(フリッチュ社製)を使用し、粉碎容器は容量250mLメノウ製を用いた。

粉体品の染料5~25gに対し、ジルコニアのφ3mmボールとφ0.3mmボールをそれぞれ100g、蒸留水30~50mLを粉碎容器に入れ、ボールミル装置にセットした。回転数は400rpmで、処理時間は480分で粉碎処理を行った。粉碎後、ふるいによりボールを分離回収し、粉碎染料スラリー250~400mLを得た。

粉碎した染料はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920(堀場製作所製)により、粒度分布を測定した。

なお、C.I.Vat Red31では、粉碎処理したものよりそのまま水に分散したスラリーの方が、粒子径が小さいため、そのままインク調合に使用した。

2. 3 手塗りでの染料定着性の実験

IJPでは、染料の塗布量に制約があるため、手塗りで半導体レーザー光の吸収率と染料定着率の関係を検討した。

染料捺染糊は、染料濃度2wt%、アルギン酸ナトリウム(以下alg-Na)濃度1wt%の配合比で作製した。別に赤外線吸収剤(以下IR-820)の糊を、IR-820のジメチルホルムアミド(以下DMF)の4wt%溶液を使用し、IR-820濃度0.4wt%、尿素2wt%、alg-Na1wt%の配合比で作製した。手塗りメッシュ棒を使用して、染料捺染糊をアラミド布に塗布し、一部重ねて赤外線吸収剤の糊を塗布した。レーザー処理と還元洗浄を行い、染料の定着状況を検討した。

染料を塗布したアラミド布は、レーザー処理と還元洗浄の前後で、分光測色計CM-3700d(ミノルタ製)で色と光学濃度を、自記分光光度計UV-3150(島津製作所製)で400nm~1000nmでの吸光特性の測定を行った。測定はアラミド布1枚で標準白色板を裏当てして行った。各プリント試料の吸収率は、得られた反射率(R%)と染料の塗布されていない部分のアラミド布反射率(R%aramid)から、以下の計算により吸収率(T%)を求めた。

$$T\% = R\%_{\text{aramid}} - R\%$$

染料の定着率は、以下の計算により算出した。分光測色計より得られた10nmごとの光学濃度(K/S)を400nm~700nmで積算し、アラミド布の光学濃度を差し引いた数値Σ(K/S)を計算した。定着洗浄処理後のΣ(K/S)aftと定着洗浄処理前のΣ(K/S)befから以下の計算により求めた。

$$\text{定着率}(\%) = \Sigma(K/S)_{\text{aft}} / \Sigma(K/S)_{\text{bef}} \times 100$$

なお、染料にIR-820を重ねて塗布した試料では、IR-820の定着率を差し引いて評価した。

2. 4 染料のIJP用インクの調合

粉碎した染料スラリーに、保湿剤としてグリセリン10%、粘度調整剤としてポリビニルピロリドン(以下PVP)5%、pH調整剤として炭酸ナトリウムまたはリン酸水素二ナトリウムを加え、pHを8程度に調整してIJP用インクとした。染料濃度を実験1回目は1%、実験2回目は4~5%とした。

2. 5 赤外線吸収剤のIJP用インクの調合

IR-820のDMF溶液を使用し、これに尿素を1.5%となるように添加し、染料のインクと同様にグリセリン10%、PVP5%を加え、pHを8程度に調整してIJP用インクとした。IR-820濃度を実験1回目は0.1%、実験2回目は0.6%とした。

2. 6 調合したインクのIJPでの評価

調合したインクは、株式会社ミマキエンジニアリング製の試験用ピエゾ式IJPで行った。評価は、テストパターンやべた塗りでインクのムラなどを目視で行った。ピエゾ式試験用IJPでは、吐出インク液滴の観察などもおこなった。染料の定着性は、アラミド布への塗布を行い、レーザー処理と還元洗浄を行い、目視による評価を行った。

3. 結果と考察

3. 1 レーザー光吸収率と染料定着性

図1および図2に、アラミド布に手塗りで染料とIR-820を濃度調整して塗布し、レーザー処理・還元洗浄の前後の吸収率を示した。図1はC.I.Vat Green1、図2はC.I.Vat Yellow2の結果である。

C.I.Vat Green1ではIR-820がなくともレーザー光の吸収がある程度あるため、レーザー処理により染料の定着が見られた。C.I.Vat Black9もレーザー

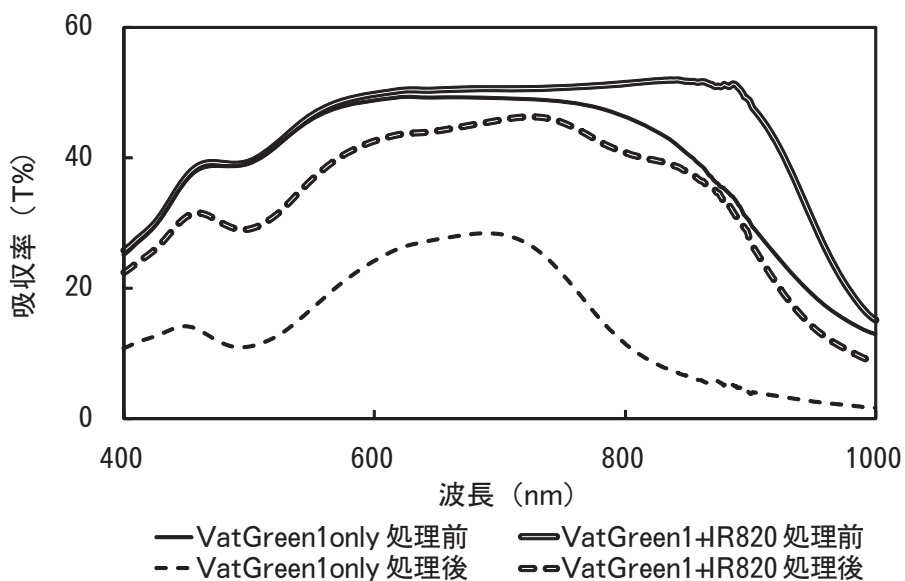


図1 Vat Green1プリント試料の光吸収特性

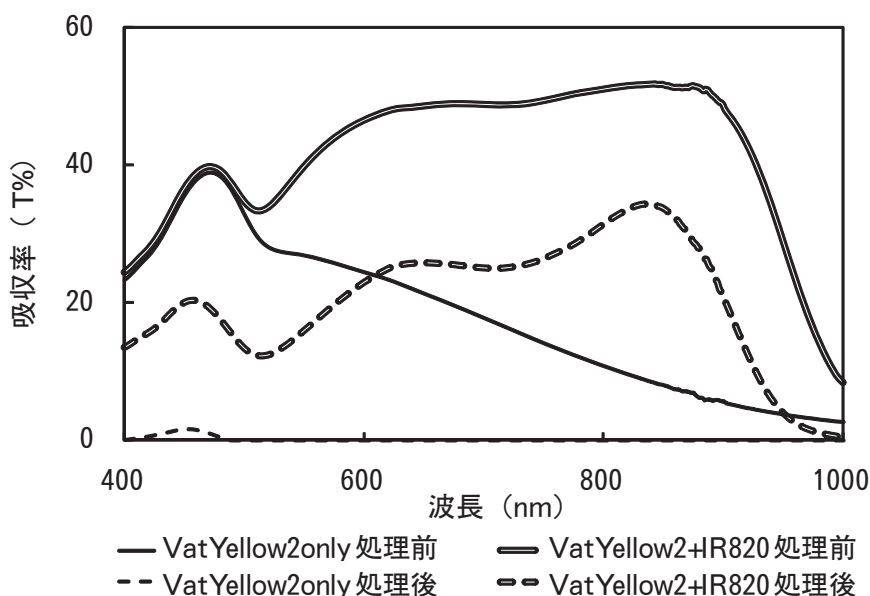


図2 Vat Yellow2プリント試料の光吸収特性

光の吸収があり、IR-820がなくともレーザー処理により染料の定着が見られた。C.I.Vat Yellow2では、レーザー光の吸収がないため、レーザー処理での染料の定着はほとんどなかった。IR-820を加えレーザー光の吸収を補うことで、C.I.Vat Yellow2でも定着しているが、明らかにIR-820に由来する吸光ピークも残っていた。レーザー光の吸収率がなくC.I.Vat Red31やC.I.Vat Orange7でも似た傾向が見られた。なお、C.I.Vat Green1やC.I.Vat Black9でもIR-820由来の吸光ピークは確認できるが、影響は少なかった。

図3に、レーザー光の吸収率と染料の定着率の関係を示した。各試料で染料とIR-820を重ねて塗布した部分と染料のみの部分で測定し、染料の種類と吸収率の違いによる定着率の差をまとめた。

C.I.Vat Yellow2やC.I.Vat Red31では、吸収ピークからならかに裾を引いているため、10%程度とわずかなレーザー光の吸収率はあるが、レーザー処理による効果が見られず、染料の定着はほとんど見られなかった。IR-820を重ねることで吸収率45%以上の部分では、レーザー処理による染料定着の効果が見られた。C.I.Vat Green1とC.I.Vat Black9

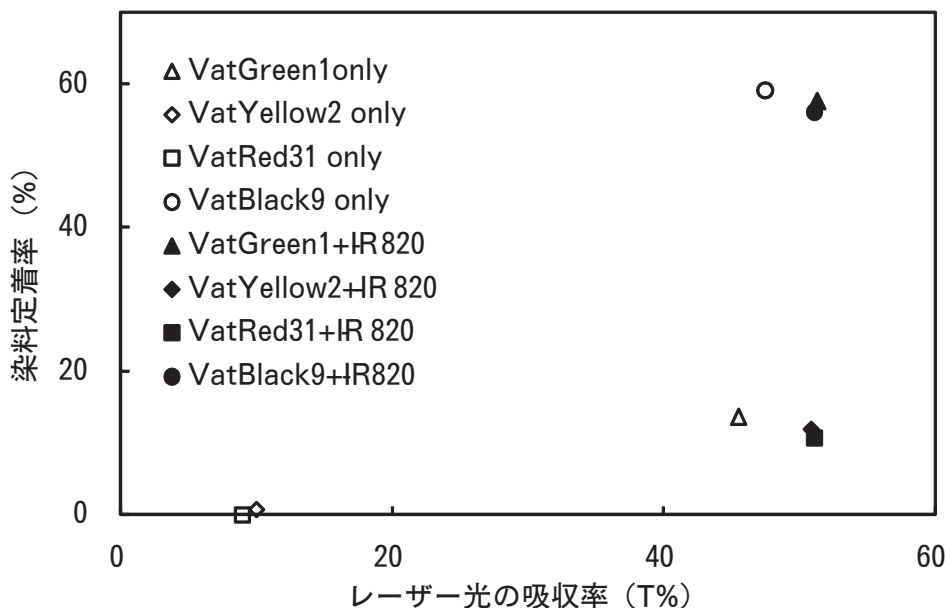


図3 レーザー光吸収率と染料定着率

は、染料としてレーザー光の吸収があるため、IR-820の有無による吸収率の差異はわかりにくいですが、今回の実験において、C.I.Vat Green 1では、IR-820を重ねて塗布することでレーザー光の吸収率の上昇に対して大幅に定着率が向上した。C.I.Vat Black9では、はっきりした効果は見られなかった。

レーザー光の吸収率を同程度としても、染料の種類により定着率に大きな差があり、C.I.Vat Red31は10%程度の定着率であるが、C.I.Vat Black9、C.I.Vat Green 1では50%以上の定着率が認められた。

また、IR-820の糊には、IJPインクの処方と同様に尿素やDMFが含まれているため、キャリアとしての働きをしている可能性も考慮する必要がある。

レーザー光の吸収が大きいとアラミド布に与えるダメージが見られることが、今までの研究から分かっている⁴⁾。あまりレーザー光の吸収率を大きくしすぎると、黄変や収縮、強度低下などの繊維のダメージが大きくなることから、50%程度の吸収率となるように染料とIR-820を塗布することが、実用的な条件だと考えられた。

3. 2 調合したインクのIJPでの評価

ピエゾ式IJPでの実験結果を表1および表2に示した。表中の記号で、良好なものは「○」、短時間では良好であるが長時間の連続吐出で若干の乱れが

表1 ピエゾ式IJP実験1回目結果まとめ

		PVPなし		PVP入り	
		吐出	安定性	吐出	安定性
建染染料	Vat.Green1	△	×	○	○
	Vat.Yellow2	×	×	○	○
	Vat.Red31	○	△	○	○
	Vat.Black9	-	-	○	△
	Vat.Orange7	-	-	○	○
赤外線吸収剤	IR-820	○	△	○	△

建染染料濃度：1% IR-820濃度：0.1%

表2 ピエゾ式IJP実験2回目結果まとめ

		吐出	安定性
建染染料	Vat.Green1	○	△
	Vat.Yellow2	○	○
	Vat.Red31	○	△
	Vat.Black9	△	△
	Vat.Orange7	○	△
赤外線吸収剤	IR-820	×	×

建染染料濃度：4～5% IR-820濃度：0.6%

あったものは「△」、安定した吐出ができなかったものは「×」、実験を行わなかったものは「-」で示した。表2の2回目の実験では、1回目の染料とIR-820の塗布量より、レーザー光の吸収率50%のプリントサンプル作製を目標に、インクの濃度を計算して調合した。

染料インクは、PVPがないと染料粒子の分散が安定不十分で、IJPでの使用には問題が多かった。PVPを添加することで染料粒子の分散が安定し、IJPで吐出が改善された。ピエゾ式IJPで染料濃度4～5%までのインクが吐出できることが確認でき

た。ただし、吐出状態は1%程度の低濃度の方が安定しており、実用的に必要な4~5%の濃度では不安定になる傾向にあった。

IR-820のインクでは、IR-820濃度0.1%のインクは吐出可能であった。濃度0.6%のインクは、運搬中にIR-820が析出していまい、吐出もできなかった。溶媒量や尿素などの溶解助剤の工夫での対応も考えられるが、プリンタヘッドへの悪影響も配慮する必要があり、高濃度のインク処方には限界があることが分かった。

3. 3 IJPプリント試料の染料定着性

1回目のプリント実験で作製した試料は、染料とIR-820ともに濃度が低く、808nmの吸収率が15%~20%程度で、レーザー処理・還元洗浄後は、染料の定着はなかった。2回目のプリント実験では、IR-820インクのプリントができず、レーザー処理・還元洗浄は行わなかった。

4. まとめ

レーザー光の吸収率50%程度になるように染料と赤外線吸収剤を塗布できれば、アラミド布への各色の建染染料の定着は可能であると考えられた。

IJPによる建染染料のプリントは、緑、赤、黄、黒、オレンジの染料でできることが確認できた。赤外線吸収剤のプリントもできたが、インク濃度には制約があることが分かった。

しかし、染料ごとに定着率は異なること、赤外線吸収剤の色が残ってしまうことなど、実用化のための課題も残っている。

謝辞

今回の研究において、株式会社ミマキエンジニアリング山田竜二氏および峯村祥氏には、実験の協力とインクの調合について多くのご助言をいただきましたことに、深く感謝を示します。

参考文献

- 1) 三浦清 他：静岡県浜松工業技術センター研究報告, 15, 1-3 (2005)
- 2) 三浦清 他：静岡県浜松工業技術センター研究報告, 16, 53-54 (2006)
- 3) 杉山光則 他：静岡県工業技術研究所研究報告, 1, 137-138 (2008)
- 4) 三浦清 他：繊維学会誌, 65(2), 93-96 (2009),
- 5) 本多技術士事務所研修資料1803225
- 6) 安井健悟；DIC Technical Review No. 8, 19-26(2002)