

< 2 > 新規産業開発研究

< 2 - b > 地域産業育成探索 / 実証研究

テーマリーダー：静岡県浜松工業技術センター 磯部賢二

半導体レーザーを応用した繊維加工技術の開発

小テーマ：加工 レーザー染色加工技術の開発

研究従事者：静岡県浜松工業技術センター 三浦清 植田浩安 金子亜由美 磯部賢二

シキボウ株式会社

辻本裕 西尾和淑 酒井美明

ナビタス株式会社

村田重男

大和染工株式会社

小田木勝英

(1) 研究の概要

本研究は、地域の伝統産業である繊維産業の活性化を図るとともに地域の新しいリーディング産業と期待されている光産業の進展を図るためレーザーの新たな応用分野の開拓を目指して、取り組まれた。1)染色加工では広い面積を加工するため、従来のレーザーを利用した加工では効率が悪いので幅広いレーザービームを発振するアレイ型半導体レーザー素子を加工に利用するための研究と 2)従来レーザーの特徴である非常に微細に加工できる特徴を利用した繊維へのマーキング研究を実施した。1)では、レーザー光吸収特性改善、レーザー染色に適する染料の選択、レーザービームの集光法などの基礎的内容から研究を進めた結果、これまでプリント染色することが不可能であったアラミド繊維を染色する技術を開発した。2)では、髪の毛と同じ太さの繊維（約 100 μm）に文字をマーキングする技術を開発した。

(2) 研究の進め方

アレイ型半導体レーザー素子の応用研究

- 1 . 実験装置

図 1 に実験機器の構成を示す。レーザー素子(出力 32W)の温度はペルチェクーラーユニットで制御した。加工試料を XY ステージに設置し、設定速度で試料を移動させた。レーザー出力と試料移動速度を制御し加工条件を検討した。図 2 に素子とその取り付け状況を示す。

- 2 . 転写および染料固着化試験

転写染色では市販の転写紙とポリエステル染色堅牢度試験用標準白布を用いた。染料固着化試験は予め上記ポリエステル布を所定濃度に分散染料を溶解した浴に浸したのち、マングル試験器にて絞り自然乾燥させた布にレーザーを照射した。赤外線吸収剤 (IR820 : 日本化薬製) はエタノールに溶解して、濃度 1000ppm に調製し、綿棒を用いて転写紙および固着布に均一に塗布した。転写紙および試験布の赤外線吸光度は分光光度計を用いて

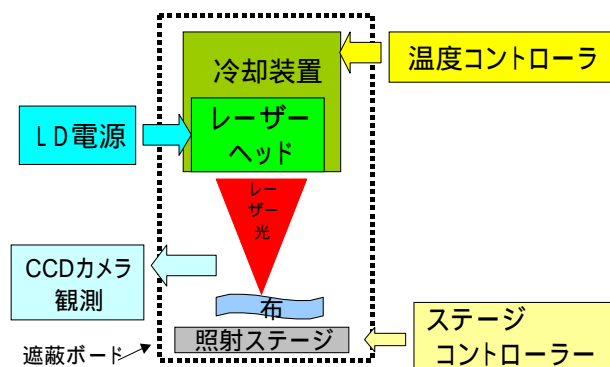


図 1 レーザー染色実験装置構成



図 2 素子と取り付け状況

波長 500 ~ 900nm における反射特性と透過特性を測定し、吸光特性を求めた。図 3 に転写紙の吸光を吸収剤を塗布した場合と比較して示す。青色の転写紙では、レーザー波長の 808nm で約 50%の吸収率を有するが、赤および黄色の転写紙では吸収率が 0 %でありレーザー光を吸収しないため加熱されず転写染色が不可能である。しかし、吸収剤を塗布することにより吸収特性が約 70%まで上昇し加工の可能性が認められた。また、色による吸収率の違いが小さくなり、さまざまな色の転写紙をおなじ加工条件で処理できることが推察された。図 4 に固着布の吸収特性を示す。転写紙の場合と同様に、吸収剤の塗布により吸光度が上昇し加工可能性が認められた。図 5 に転写法および固着法で染色した試験布を示す。いずれもレーザー出力 10W、試料移動速度 1 mm/s の条件で染色することができた。

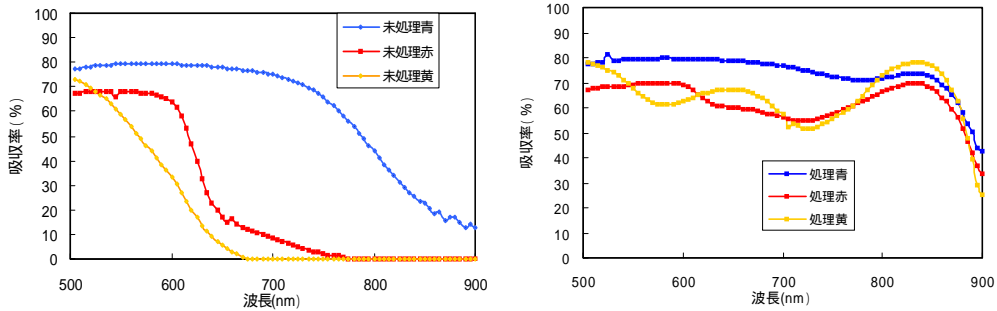


図3 転写紙の吸光特性（左：吸収剤塗布なし 右：吸収剤塗布有り）

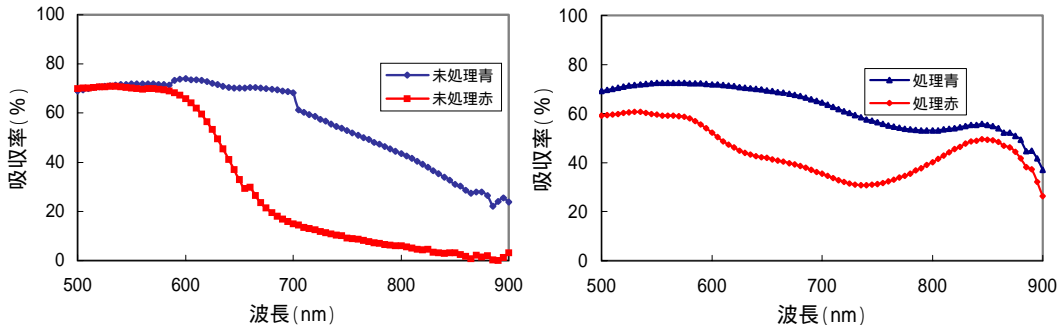


図4 固着布の吸光特性（左：吸収剤塗布なし 右：吸収剤塗布有り）

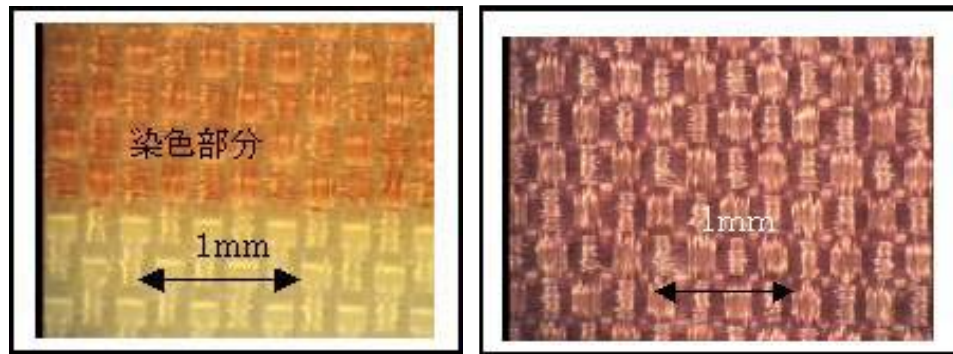


図5 レーザー染色サンプル（左：転写法、黄色 右：固着化法、赤）

- 3 . 集光性の改良

アレイ型素子は図6に示すように光源が一行に並んだ構造をしており、ライン状のビームを放射する。ビームは素子から放射されると急激に広がるために試料照射位置でエネルギー密度が不足することになる。そこで、レンズ系を工夫し、ビームの拡がりを改良した。改良後のビーム強度分布を図8に示す。測定は、照射面からの距離 250 mm にパワーメーターの受光センサーをおき、50%の ND フィルターおよび 1 × 20 mm のスリットを介して行った。速軸方向は約 2 mm の幅に集光され、遅軸方向はなだらかに分布していることが判明した。

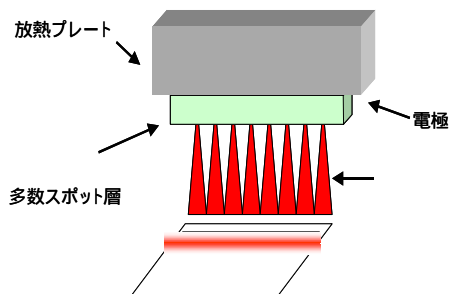


図6 アレイ素子の構造

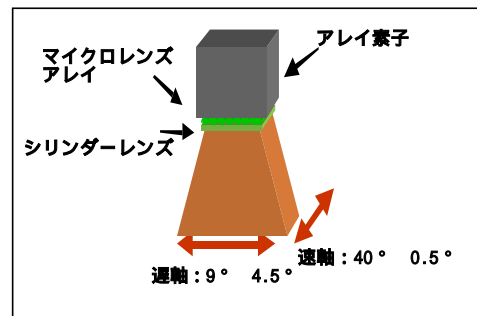


図7 集光性の改良

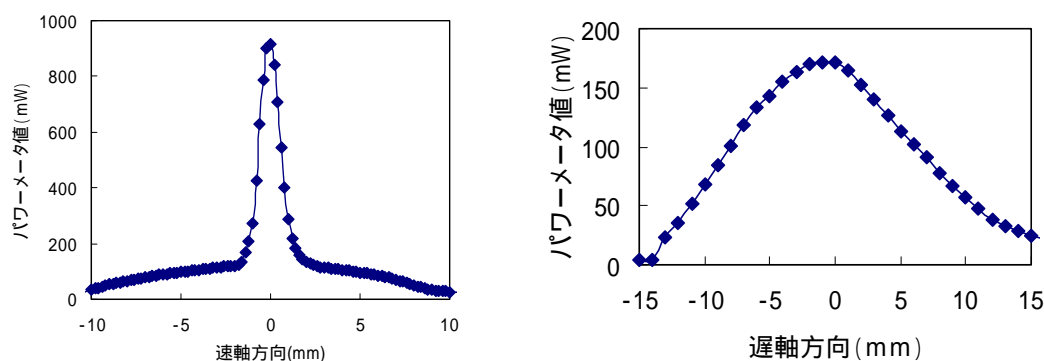


図8 アレイ型素子のビーム強度分布（改良後）

- 4 . アラミド繊維の染色

アラミド繊維は高強度繊維であるが、その高強度の源である化学構造の緻密さが染色には妨げとなり、これまで布地に織り上げた後で染色すること（プリント染色）ができなかった素材である。従来、超臨界状態を利用する方法や有機溶剤を多量使用する方法が研究されたがいずれも実用化されていない。本研究では、レーザー染料固着化法で染色することを試みた。対象素材はメタ系アラミド繊維で、染料はスレン染料および分散染料を使用した。試験布は、染料濃度3%の捺染糊(テレピン油 400g/kg、乳化剤 40g/kg、水 560g/kg)で捺染したあと、120 で5分間乾燥した。赤外吸収剤は 1000ppm に調製しスプレーで塗布した。波長 808nm のファイバー出力レーザーを使用し、ビーム径を 18 mm に広げて照射した。試験布は 12 mm /s の速度で移動させた。レーザー照射後、試験布を洗浄し未固着の染料を洗い落とした。従来法である溶剤法による試験布は、染料3%およびジメチルスルホキシド 35%を分散させた捺染糊(加ホ[®]キメキル100-S 150g/kg、水 850g/kg)で捺染したあと、120 で5分間乾燥してから 170 の過熱水蒸気で15分間処理した。その後、水洗、還元洗浄を行い未固着染料を洗い落とした。

表1に実験結果を示す。染色濃度の指標となる K/S 値はスレン染料では従来法に比べ大きくなり、濃色に染色された。また、分散染料における耐光堅牢度の値も大きく改善された。他の堅牢度試験結果も実用レベルの値を示した。

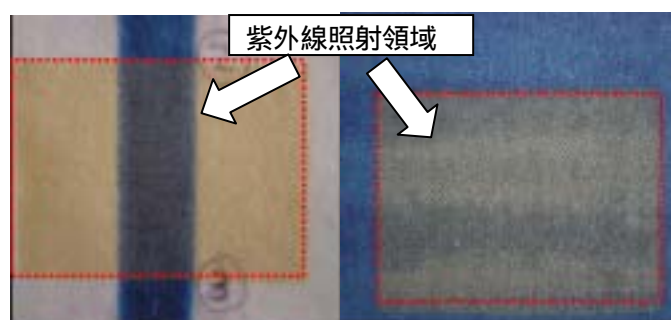
表 1 染色性と堅牢度

染料	染色法	K/S	堅牢度				
			耐光 (E)	洗濯 (Fade)	耐汗	乾摩擦	湿摩擦
C.I. Vat Green 1 (スレン染料)	レーザー法	9.3	8.43	4-5	4-5	4	2-3
	溶剤法	2.4	10.17	4-5	4-5	3	3
C.I. Disperse Blue 73 (分散染料)	レーザー法	10.3	13.75	4-5	4-5	4-5	4-5
	溶剤法	10.6	23.41	4	4	3-4	3

K/S : 着色濃度の指標 E : 紫外線 40 時間照射前後の色差

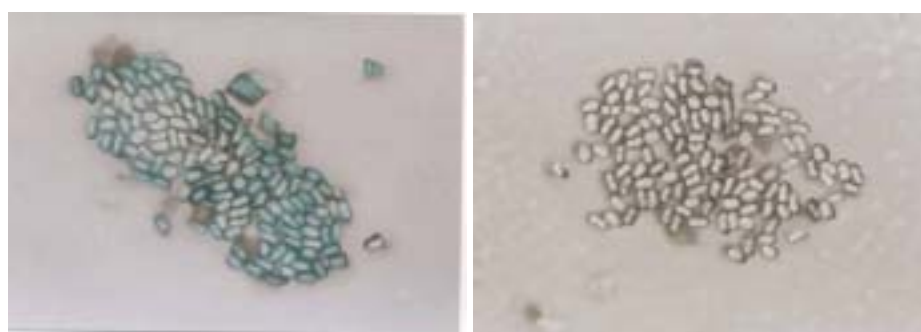
図9は分散染料を染色した試験布で、紫外線を照射する耐光堅牢度試験後の状況を示す。従来法では、被照射領域に見られるように一見染色されているように見えるが、耐光性が著しく低い。これに対して、レーザー法による染色試料は紫外線照射域と被照射域で変化が見られず良好な耐光性を示した。図10にスレン染料で染色したアラミド繊維の断面光学写真を示す。レーザー法では染料が繊維内部まで浸透しているのに対して、従来法では浸透が見られない。分散染料でも同様の結果であった。このことが上記染色特性の向上に寄与していると考えられた。しかしながら、現在のところ、レーザー染色に適する染料の選

定を含め、レーザー照射の効果、レーザー染色機構については明らかではなく、今後の課題として残されている。



レーザー法 従来法（溶剤法）

図9 耐光試験後の状況（染料：Disperse Blue 73）



レーザー法 従来法（溶剤法）

図10 染色アラミド繊維の断面光学写真（染料：C.I.Vat Green 1）

レーザーマーキング研究

プラスチックのレーザーマーキングは薬剤やインクなどを使わない環境に優しい印字方法として普及してきている。このマーキングはレーザー光によってプラスチックの素材そのものを変化させるため、印字がかすれたり消えたりすることがない。プラスチックのマーキングに利用されている発色材料を繊維へ応用展開させた「レーザーマーキング繊維」の開発と偽物防止用新素材として実用化するために、この繊維を発色させるレーザーの照射条件の確立および一本の繊維（モノフィラメント）にマイクロマーキングを実現する方法について検討した

- 1. 実験装置および方法

図11に本実験で使用したスキャニング方式のYAGレーザー装置を示す。実験では以下の4つのパラメータを変更し、発色させ、その後、判読可能な最小文字幅を求め、さらに、1本のモノフィラメント上の微細な領域に印字するための最適な照射条件について検討した。

- ・平均出力：8W（0～100%調整可能）
- ・繰返し周波数：5～50kHz
- ・パルス幅：2μs～連続
- ・スキャンスピード：1～2000mm/s

レーザーマーキング繊維は図12に示す工程で試作した。発色材料にはレーザー照射により、黒から白に変化するものを用いて、0.2mmと0.1mmの2種類のモノフィラメントを作製した。先ずモノフィラメント上に微細な文字を印字する最適な照射条件を求めるために、糸を20cm程度に切断し、台紙に並べレーザーの照射実験を行った。



図11 YAGレーザー装置

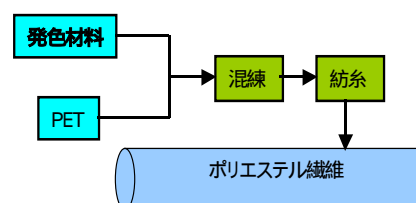


図12 レザーマーキング繊維

- 2 . 最小文字の確認と糸へのマーキング

実験で使用したマーキング装置で判別できる最小文字幅について、バーンペーパーを用いて検討した。図13に0.2, 0.15, 0.1, 0.08, 0.06mmの大きさの文字をマーキングした結果を示す。0.06mm までのはっきり判読できることがわかった。

0.2mm のモノフィラメントレーザーの照射実験を行った結果、明瞭に印字することができた。さらに照射系と照射条件を最適化することによって、0.1mm の糸上に0.06mm の文字を明瞭に印字することができた。1本のフィラメント上へマーキングする場合、中心から離れるほど焦点がずれやすくなる。明瞭に文字を印字するためには、小さな文字を中心付近に書くことが理想的である。しかし、小さな文字を明瞭に描くためにはレーザーの照射系や照射条件の最適化などの解決しなければならない困難な課題が多い。また、糸径内でできるだけ大きな文字を描くと中心より離れた部分で焦点ずれや位置ずれを起こしやすく、書いた文字に明瞭さを欠くこととなりやすい。図14に示す

0.1mm の糸上へ 0.06mmの文字の印字は、明瞭でバランスよくマーキングされた。

レーザーマーキングは、コンピューター上で作成した文字情報をレーザー装置に送り、レーザー光をスキャンして文字を作り出す。レーザーの特徴である光を絞ることによって、インクジェットプリンターや転写プリントではできない微細なマーキングが可能である。こうした特徴のあるレーザーマーキング装置に糸を送る機構を組み合わせ、連続した糸への印字を可能にする装置を試作した。写真5には試作した装置と設定画面を示す。マーキングしたい文字を設定画面から入力し、糸上にレーザーを照射することによりマーキングを実現する。試作した装置は、高精度に糸を位置決めすることにより、1本のモノフィラメント上の微細領域へ明瞭にマーキングすることができる。

- 3 . マーキングした糸の強度と耐久性

繊維はレーザー照射により熱的な損傷が生じ、強度低下がおこり、実用上問題となることが心配される。0.1mm のモノフィラメントに0.06mm の文字を連続的にマーキングしたものを試料として、この試料10本の引張強度を測定し平均を求めた。レーザーの照射前に比較して82%程度の強度が保持され、ミシンで縫うことも可能であった。

また、繊維を台紙に並べ5mm の文字をマーキングし耐久試験試料とした。この試料にカーボンアーク灯による紫外線を100時間照射したところ、照射した部分も変色することなく良好な結果が得られた。染色摩擦堅牢度試験機を用いて1000回の往復の摩擦試験も実施したが、文字がかすれたり見えにくくなることはなく、良好な結果であった。

(3) 主な成果

これまで加工用途に利用されていないアレイ型半導体レーザーを繊維加工に応用した。レーザー波長に起因する加工物のレーザー吸収率の制約を吸収剤の併用で解消し、転写染色および染料固着加工することができた。

レーザー染料固着技術を難染繊維に応用し、これまでプリント染色することができなかったアラミド



図13 最小文字確認試験結果



図14 モノフィラメントへのマーキング結果
(0.1 mmへ0.06 mm文字)



図15 試作した糸送り機構と設定画面

繊維布を世界で初めて染色することができた。

プラスチックのレーザーマーキング技術を繊維に応用し、0.1 mmの繊維上に0.06 mmの文字を連続的にマーキングする技術とマーキング装置を試作した。この文字は肉眼では判別できない大きさであり、ブランド品の偽物対策として有望である。実用化のための課題を検討している。

研究成果に関する評価

国内外における水準との対比

レーザーを繊維の染色加工に応用した例はこれまで見あたらず、国内外で初の試みである。微細マーキング技術もこれまでにない技術であり、比較の対象がない。

実用化に向けた波及効果

アレイ型素子の幅広いビームを加工に使う手法はこれまでに見られない利用法であり、新たな利用法を開拓した。

残された課題と対応方針について

アラミド繊維の染色については、その染色機構の解明に至っておらず今後の研究対象である。また、その機構解明により対象染料の化学構造等が最適化され、新しい染料の開発につながることを期待される。