

平成26年度
ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「冷凍機用新冷媒【HFO-1234yf】 & 【HFC-32】対応、
耐加水分解性に優れた複合化絶縁材料の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成27年 3月

委託者 中部経済産業局
委託先 公益財団法人三重県産業支援センター

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果の概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 研究内容

- ① PPS/PET/PPSフィルムの無接着剤複合化技術の開発
 - 【1-1-1】真空プラズマ表面改質処理によるフィルム表面の化学状態の調査
 - 【1-1-1-2】積層メカニズム解明
 - 【1-1-2】プラズマ照射ガス種の絞り込み
 - 【1-2-1】PPS/PET/PPSフィルムの強固なラミネート技術の開発
 - 【1-2-2】熱処理条件の適正化
- ② 高効率連続生産工法の研究開発
 - 【2-1】R-to-R方式プラズマ工法の開発
 - 【2-2】R-to-R方式ラミネート工法の開発
 - 【2-3】プラズマ表面改質効果の長寿命化の開発
- ③ 新冷媒に対する性能確認
 - 【3-1】新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認

第3章 プロジェクトの管理・運営

第4章 全体総括

- 4-1 研究開発成果
- 4-2 研究開発後の課題
- 4-3 事業化展開

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的および目標

(1) 実施計画の細目（手法・手段・研究場所等）

1) 研究の目的

[特定ものづくり基盤技術の種類]

主たる技術：真空（従たる技術：プラスチック成形加工）

[川下製造業者等の課題・ニーズ]

ア. 顧客と連携した応用プロセス

ウ. 低コスト化

[高度化指針に定める高度化目標]

ア. 顧客ニーズに対応した応用プロセスの実現

ウ. 生産コストの低減に向けた技術の向上

[具体的内容]

近年、地球温暖化防止を目的として、カーエアコンやルームエアコンに代表される冷凍機用の冷媒分野では地球温暖化係数（GWP）の小さい冷媒への代替が検討され、新冷媒の開発が進められてきた。

このような中、地球温暖化防止対策として、欧州F-Gas規制が制定され、乗用車および軽トラックのエアコンに使用される冷媒は「GWPが150以下であること」とされ、現在カーエアコン用冷媒の主流となっている【HFC-134a（GWP=1300）】の使用に関して、2011年1月から発売される新型車から段階的廃止が始まり、2017年1月からのすべての新車への使用を禁止することとしている。

米国デュポン社とハネウェル社の共同開発品として、欧州F-Gas規制対応として、新冷媒【HFO-1234yf（GWP=4）】が提案され、欧州、米国及び日本等の先進国市場では国際標準となることが予想され、各メーカーで採用に向けた実用化試験が行われている。

しかし、この新冷媒の運転温度は約140℃と、現行冷媒【HFC-134a（GWP=1300）】（運転温度≒120℃）よりも約20℃程高く、冷媒中に浸漬して使用される冷凍機用電動機の絶縁材料にとっては過酷な環境である。

冷凍機用冷媒圧縮装置の電動機においては、潤滑油の吸湿性と圧縮冷媒の高温化のために絶縁材料の加水分解劣化が不可避的であり、数℃の温度上昇でも、絶縁材料の引張り強度が急激に低下する。

従来のポリエチレンテレフタレート（以下PETと称す）フィルムは、価格が約1000円/kgと安価で広範囲に使用されてきたが、耐加水分解性に劣ることから、使用温度は120℃程度までの範囲に限定され、新冷媒用途としては使用できない。

新冷媒【HFO-1234yf（GWP=4）】に対応する絶縁材料として、使用温度が約140℃と高温となることで、耐熱性に優れたポリエチレンナフタレート（以下PENと称す）フィルムが候補となっている。しかし、価格が約4000円/kgと高価格であることや、耐加水分解性において長期安定性に難点があることと、靱性が低く折り曲げ加工等の作業性が劣る等の難点があるが、PENフィルムに替わる有力な絶縁材料が開発されていない状況にある。

またPENフィルムはデュボン系列社の独占製品で、新冷媒及び絶縁材料とも寡占状態にあり、低価格化が難しい状態にある。

このままでは、欧州F-Gas規制が制定されているEU域内向けの乗用車および軽トラックのエアコン用のみ、新冷媒として【HFO-1234yf（GWP=4）】が、冷凍機用冷媒圧縮装置の電動機用の絶縁材料としてPENフィルムが採用されることになり、その他の地域向けの冷媒は現在主流となっている現行冷媒【HFC-134a（GWP=1300）】と絶縁材料は従来のPETフィルムが引き続き使用されることになり、地球温暖化対策が進まないことになりかねない。

このような中、欧州F-Gas規制の対象地域外のカーエアコンやルームエアコン・パッケージエアコン・業務用冷凍機等幅広い範囲向けとして、現行冷媒【HFC-134a（GWP=1300）】に代わる、比較的安価な新冷媒【HFC-32（GWP=650）】が提案され、各メーカーで採用に向けた実用化試験が行われている。（ルームエアコン・パッケージエアコン・業務用冷凍機の現行冷媒は【HFC-410A（GWP=1725）】が使用されている）

しかし、この新冷媒の運転温度も【HFO-1234yf（GWP=4）】同様約140℃と高く、冷凍機用冷媒圧縮装置の電動機用の絶縁材料にとっては、過酷な環境である。

ここでも新冷媒【HFC-32（GWP=650）】に対応する絶縁材料として、使用温度が約140℃と高温となることで、耐熱性に優れたPENフィルムが候補となっているが、新冷媒【HFO-1234yf（GWP=4）】の場合と同様の問題があり、新冷媒への代替が進まない障害の一つとなっている。

地球温暖化防止の観点から、冷凍機用の冷媒の低GWP化代替には、安価で高性能な複合化絶縁材料を開発することが必須の状況にある。

代替冷媒の普及のために高性能で加工性に優れた、安価な複合化絶縁材料を研究開発する。

2) 研究の概要

欧州F-Gas規制対応として開発された新冷媒【HFO-1234yf (GWP=4)】が採用される乗用車および軽トラックのカーエアコン用途のみではなく、その他地域向けのカーエアコンや家庭用エアコン、産業用エアコン、産業用冷凍機等幅広い範囲で採用され、地球温暖化防止に大きく貢献することが期待される新冷媒【HFC-32 (GWP=650)】向けにも共用できる低価格絶縁材料の実現に向けて、絶縁材料の複合化技術の確立、実用化技術の確立、对新冷媒性能の確保について、第2章の実施内容の研究開発により実現を図る。

【技術的目標値】

新冷媒の【HFO-1234yf (GWP=4)】や【HFC-32 (GWP=650)】向けに開発を計画している複合化絶縁材料は、外層材に耐熱性と耐加水分解性に優れた12~16 μ m厚の薄膜ポニフェニレンサルファイド樹脂フィルム（以下PPSフィルムと称す）を採用することで、耐熱性と耐加水分解性を確保し、中層材に210~250 μ m厚の靱性に優れ、安価なPETフィルムを採用することで、PETフィルムやPENフィルムの欠点を補った、比較的安価な3層構造の絶縁材料を実現することにある

① PPS/PET/PPSフィルムの無接着剤複合化技術の開発

【1-1-1】積層メカニズム解明

積層メカニズム解明の手法はプラズマ照射により形成されたOH基とCOOH基がどのように反応して積層しているかを明らかにすることで行なう。

(1) OH基を薬液除去したフィルム同士の積層確認 (COOH基+COOH基)

(2) COOH基を薬液除去したフィルム同士の積層確認 (OH基+OH基)

(3) OH基を薬液除去したフィルムとCOOH基を薬液除去したフィルムの積層確認
(COOH基+OH基)

本積層メカニズム解明に当たって、OH基除去PET表面分析やCOOH基除去PET表面分析およびPET/PPS積層界面分析をおこなって検証を行なう。

平成26年度は新たに国立大学法人豊橋技術科学大学にアドバイザーとして積層メカニズム解明にご協力をいただく。

【1-1-2】プラズマ照射ガス種の絞り込み

真空プラズマ試験機・接触角試験機および引張り試験機を使用し、最適プラズマ処理技術を研究開発する。接触角試験機を使用して処理効果を確認すると共に、ラミネートロール試験機で接合した後、引張り試験機で接合状態・強度を確認して最適処理ガス種を決定する。

平成26年度はプラズマ処理ガスの種類をガスA~Fの6種類に増やして条件検討を行い、無接着材積層への効果を比較確認し、最も適したガス種の絞り込みを実施する。

【1-2-1】PPS/PET/PPSフィルムの強固なラミネート技術の開発

貼り合わせ強さが下記試験に合格する3層ラミネート品を開発する。

表1：貼り合わせ強さ試験方法と達成目標(～平成26年度)

試験方法	達成目標値
180° 剥離試験	凝集破壊100% (界面剥離無し)
R7マンドレル180° 曲げ試験(20回以上)	3層積層界面に気泡等が発生することによる、 浮き、剥がれ、割れ等が無きこと
耐揉試験 (20回以上)	3層積層界面に気泡等が発生することによる、 浮き、剥がれ、割れ等が無きこと

【1-2-2】熱処理条件の適正化

新たな課題として、ラミネート加工時の温度が高いとPETフィルムの強度低下を招くことが判明した。

このため絶縁材料として許容範囲を超える強度低下を生じさせないラミネート加工温度範囲の設定が必要となった。

平成26年度は新たに三重県工業研究所に共同研究機関として参画を得て、開発絶縁材料の強度に対するラミネート時の熱処理条件の影響を調べ、その結果をR-to-R方式ラミネート工法に反映させて、信頼性を確保することとする。

ラミネートロール試験機には各ロールの表面温度が連続的に測定記録可能な計測器を設置して加工条件を確立する。

② 高効率連続生産工法の研究開発

【2-1】 R-to-R方式プラズマ工法の開発

プラズマ処理速度=5.0m/min以上

【2-2】 R-to-R方式ラミネート工法の開発

ラミネート速度=3.0m/min以上

【2-3】 プラズマ表面改質効果の長寿命化の開発

プラズマ寿命=10日間以上

③ 新冷媒に対する性能確認

【3-1】 新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認

表2：新冷媒に対する性能確認目標値

(ハイブリッド自動車要求仕様⇒エアコン業界要求仕様に途中変更)

PCT試験後性能	
引張り強度	試験前の50%以上
引張り伸度	試験前の50%以上
絶縁破壊電圧 (250μm厚)	8.5kV以上

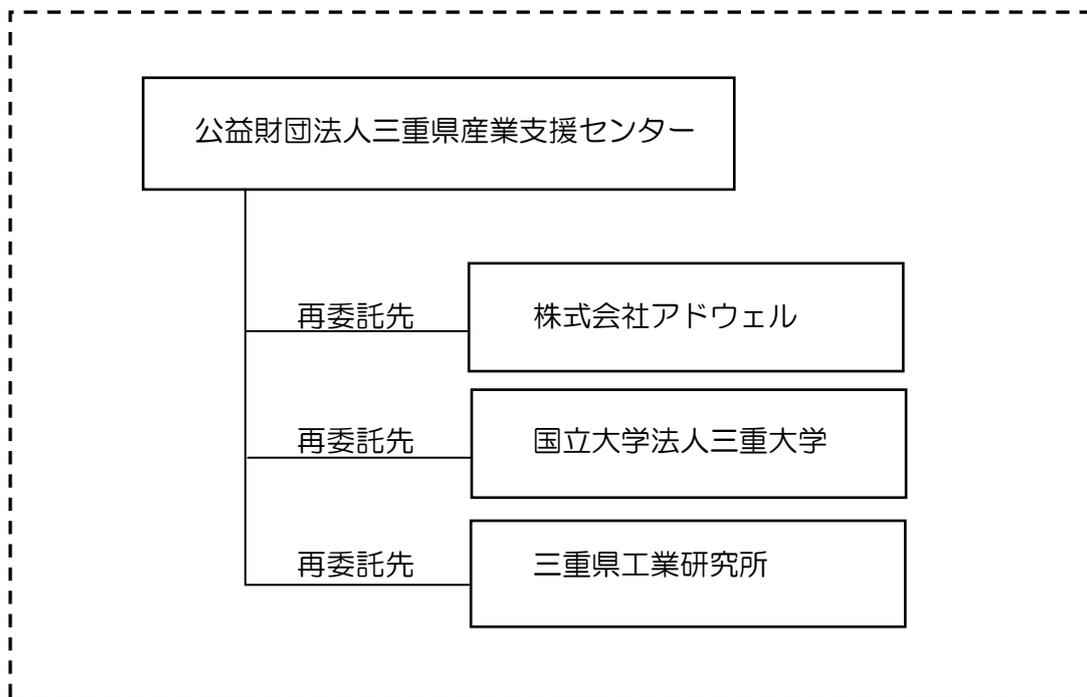
用語および略語の解説

用語、略語	解説
ATR	全反射測定法(Attenuated Total Reflectance)。FT-IR 測定で、物質の表面のみ測定したいときに用いる。
DSC	示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry)。プラスチックフィルムに適用することで、その熱履歴の測定が可能な場合がある
FT-IR	フーリエ変換型赤外分光(Fourier Transform InfraRed spectroscopy)。物質の赤外線吸収率を測定して、分子構造を推定する方法。
GWP	地球温暖化係数(Global-Warming Potential)。二酸化炭素の地球温暖化に及ぼす影響を1とした指標。
HFC-32	GWP=650 の新冷媒。ルームエアコン用として採用が開始されている。
HFO-1234yf	GWP=4 の新冷媒。
PEN	ポリエチレンナフタレート (PolyEthylene Naphthalate)。高価であるが、高耐熱性の樹脂。割れやすく加工性が悪い。
PET	ポリエチレンテレフタレート(PolyEthylene Terephthalate)。低価格で広く使われる樹脂。柔らかく加工性に優れる。
PPS	ポリフェニレンサルファイド (Poly Phenylene Sulfide)。高価であるが、高耐熱性、低吸湿性といった特徴を持つ樹脂。
R-to-R方式	プラスチックフィルムなどを数十～数千m長く巻いたロールを、連続して加工し、ロール状に巻きとって製品とする方式。
XPS	X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy)。物質表面の元素やその化学結合を分析する方法。
欧州 F-Gas 規制	F-Gas とは冷媒ガスであるハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、六フッ化硫黄の総称。EU では地球温暖化防止の観点から、冷媒ガスの規制が厳しく、動向が注目される。
官能基	有機化合物を特性づける原子団。
凝集破壊	貼り合せた2枚の材料を剥がす際に、接着界面で剥離せずに、材料の組織が破壊される事をさす。
強伸度	強度、および伸度。引張試験にて測定する。材料の機械的性質がわかる。
コンプレッサー	冷媒を圧縮して冷暖房を行うための装置。モーターが内蔵される。
絶縁材料	ここでは電気絶縁材料をさす。モーターのコイルとステータ等を電氣的に絶縁する目的で使用される。
中真空	真空圧力0.1～100Paの真空領域。大気圧は101325Paである。
熱履歴	プラスチックフィルムが生産された以降のフィルムに加えられた熱の遍歴をいう。
ラミネート	貼り合わせる事。枚葉式のプレスラミネートと、連続式のR-to-R方式がある。
冷媒	エアコン等で、熱を温度の低い所から高い場所へ移動させるために使用される熱媒体。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

【研究組織及び管理体制】

(1) 研究組織（全体）



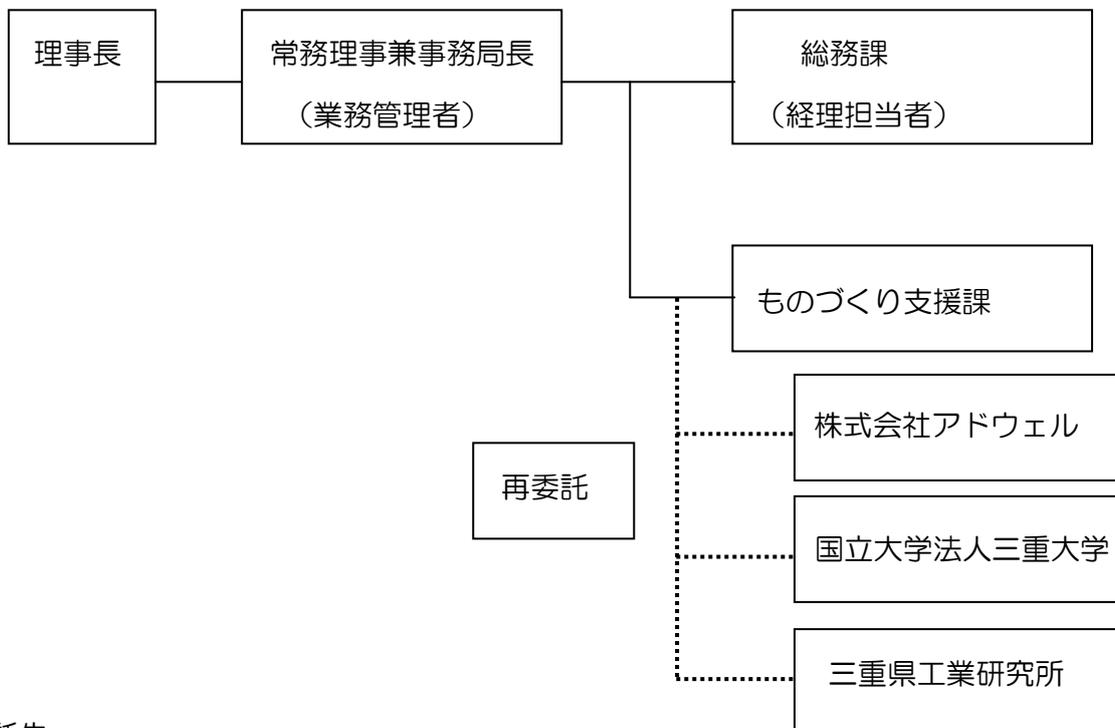
総括研究代表者（PL）
株式会社アドウェル
商品開発部 部長
プロジェクトリーダー
芝原 卓也

副総括研究代表者（SL）
株式会社アドウェル
商品開発部
研究員
上原 賢一

(2) 管理体制

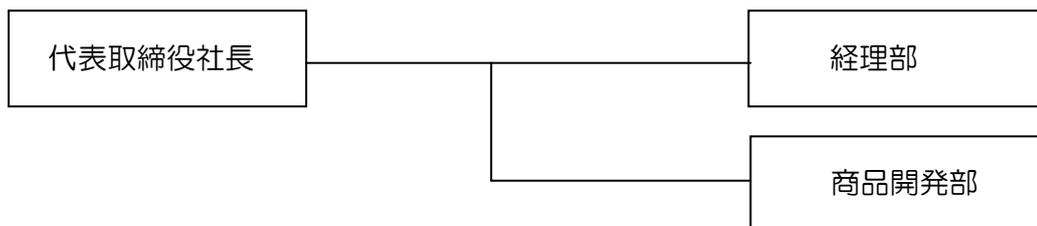
① 事業管理者

公益財団法人三重県産業支援センター

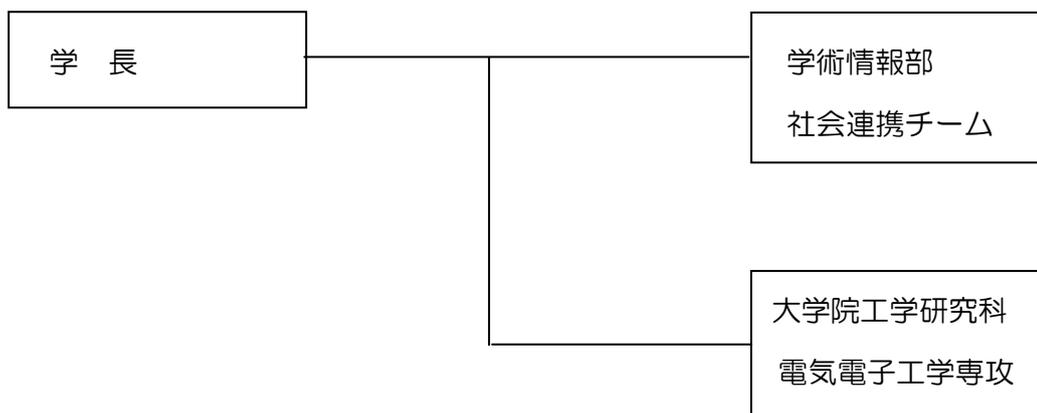


② 再委託先

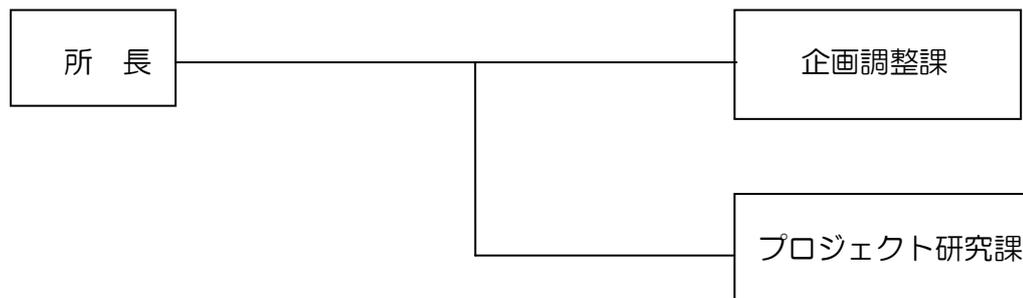
株式会社アドウェル



国立大学法人三重大学



三重県工業研究所



【管理員及び研究員】

【事業管理機関】 公益財団法人三重県産業支援センター

管理員

氏名	所属・役職
永田 慎吾	常務理事兼事務局長
吉川 浩一	総務課 財務調整班 班長兼主任
村川 悟	ものづくり支援課 課長
小林 利幸	ものづくり支援課 技術支援班 班長
菊田 繁樹	ものづくり支援課 技術支援班 主任技師
山本 勇治	ものづくり支援課 技術支援班
鈴木 俊一	ものづくり支援課 ものづくりコーディネーター 技術支援班 ものづくりコーディネーター

【再委託先】

研究員

株式会社アドウェル

氏名	所属・役職
芝原 卓也	商品開発部部长 (PL)
上原 賢一	商品開発部研究員 (SL)
多賀 久夫	商品開発部研究員
渡邊 浩幸	商品開発部研究員

国立大学法人三重大学

氏名	所属・役職
遠藤 民生	大学院工学研究科 電気電子工学専攻 教授

三重県工業研究所

氏名	所属・役職
舟木 淳夫 村山 正樹	プロジェクト研究課 主幹研究員 プロジェクト研究課 主任研究員

【経理担当者及び業務管理者の所属、氏名】

(事業管理機関)

公益財団法人三重県産業支援センター

(経理担当者) 総務課 財務調整班 班長兼主任 吉川 浩一

(業務管理者) 常務理事兼事務局長 永田 慎吾

(再委託先)

株式会社アドウェル

(経理担当者) 経理部長 南山 明子

(業務管理者) 商品開発部プロジェクトリーダー 芝原 卓也

国立大学法人三重大学

(経理担当者) 学術情報部社会連携チーム 磯山 裕子

(業務管理者) 大学院工学研究科電気電子工学専攻
工学博士・教授 遠藤 民生

三重県工業研究所

(経理担当者) 企画調整課主査 中野 和俊

(業務管理者) 食と医薬品研究課
総括研究員兼研究管理監兼課長 米川 徹

1-3 成果の概要

平成 24 年度～平成 26 年度の目標値及び達成状況については表 3 のとおりとなった。

表 3：サブテーマ毎の成果の概要

サブテーマ	平成 24 年度		平成 25 年度		平成 26 年度	
	目標値	達成状況	目標値	達成状況	目標値	達成状況
【1-1-1】 積層メカニズム解明	真空プラズマ表面改質処理によるフィルム表面の化学状態の調査	達成	真空プラズマ表面改質処理によるフィルム表面の化学状態の調査	達成	積層メカニズムの解明	達成
【1-1-2】 プラズマ照射ガス種の絞り込み	任意のガスで、必要な積層強度を得ること	達成	5種のガスから最適ガスを絞り込む	達成	6種のガスから最適ガスを絞り込む	達成
【1-2-1】 PPS/PET/PPSフィルムの3層ラミネート条件の開発	180°剥離試験で2N/cm以上 R7マンドレル180°曲げ試験20回以上、 耐揉摩耗試験20回以上で積層フィルムの浮き・剥がれ・割れなどがないこと	達成	180°剥離試験で2N/cm以上 R7マンドレル180°曲げ試験20回以上、 耐揉摩耗試験20回以上で積層フィルムの浮き・剥がれ・割れなどがないこと	達成	180°剥離試験で2N/cm以上 R7マンドレル180°曲げ試験20回以上、 耐揉摩耗試験20回以上で積層フィルムの浮き・剥がれ・割れなどがないこと	達成
【1-2-2】 熱処理条件の最適化	-	-	-	-	開発絶縁材料の強度に対するラミネート時の熱処理条件の影響を調べる	未達成 ※
【2-1】 R-to-R方式プラズマ工法の開発	真空プラズマ試験機の導入	達成	プラズマ速度=3.0m/min以上	達成	プラズマ速度5.0m/min以上	6.0m/min達成
【2-2】 R-to-R方式ラミネート工法の開発	ラミネートロール試験機の導入	達成	ラミネート速度=1.0m/min以上	達成	ラミネート速度3.0m/min以上	未達成 ※
【2-3】 プラズマ効果の長寿命化の開発	ラミネートロール試験機の導入	達成	プラズマ寿命=5日以上	達成	プラズマ寿命=10日以上	達成
【3-1】 新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認	PCT試験A試験後の強伸度保持率60%以上、絶縁破壊電圧8.5kV以上	未実施	PCT試験A試験後の強伸度保持率60%以上、絶縁破壊電圧8.5kV以上	未達成	PCT試験B試験後の強伸度保持率50%以上、絶縁破壊電圧8.5kV以上	達成

※ 目標未達成であるが、絶縁材料としての性能は満足する開発品が完成しており、川下企業を通じてエンドユーザーに求評可能な状態である。

1-4 当該プロジェクトの連絡窓口

(研究実施者)

研究実施者 (機関名)	代表者 役職氏名	連絡先
株式会社 アドウェル	代表取締役社長 三宅 弘	①〒515-0041 三重県松阪市上川町大西山2500 ②商品開発部部长 芝原 卓也 ③Tel: 0598-28-7788 ④Fax: 0598-28-3558 ⑤e-mail: shibahara.takuya@adwel.jp
三重県 工業研究所	所長 湯浅 幸久	①〒514-0819 三重県津市高茶屋5丁目5番45号 ②プロジェクト研究科 主幹研究員 舟木 淳夫 ③Tel: 059-234-1968 ④Fax: 059-234-3982 ⑤e-mail: funaka00@pref.mie.jp

第2章 研究内容

① PPS/PET/PPSフィルムの無接着剤複合化技術の開発

【1-1-1】真空プラズマ表面改質処理によるフィルム表面の化学状態の調査

【研究目的および目標】

本研究は、従来接着剤を使用することが常識であった異種プラスチック積層技術に対して、接着剤を用いず、プラズマ表面処理と熱ラミネートによって異種プラスチックを積層しようとするものである。新しい技術であるために、研究を進める上での知見の蓄積が必要であることと、ユーザーに安心して製品を使用していただくためにも、積層メカニズムが明らかにする必要がある。

平成24年度、平成25年度は、プラズマ処理後のフィルムの表面状態を明らかにすることを目標とした。

【実施内容および結果】

プラズマ処理前後のPETフィルムの表面状態をFT-IR ATR分析により調査した。

その結果、PETフィルム表面に官能基と呼ばれる原子の集まりがプラズマ処理によって増加していることがわかった。具体的には、-COOH(カルボキシ基) -OH(ヒドロキシ基)が増加しており、これらが無接着剤積層技術に関係していると考えられる。

【結果概要】

プラズマ処理後にフィルム表面に-COOH基、-OH基が増加していることがわかった。

【1-1-1-2】積層メカニズム解明

【研究目的および目標】

平成25年度までに、プラズマ処理後のフィルムの表面状態が明らかになった。

平成26年度は更に進めて、積層前後分析や、薬品処理による積層可否の変化から、積層メカニズムを明らかにすることが目標である。

一般に「接着」とは次のような原理で生じると言われている。(図1)

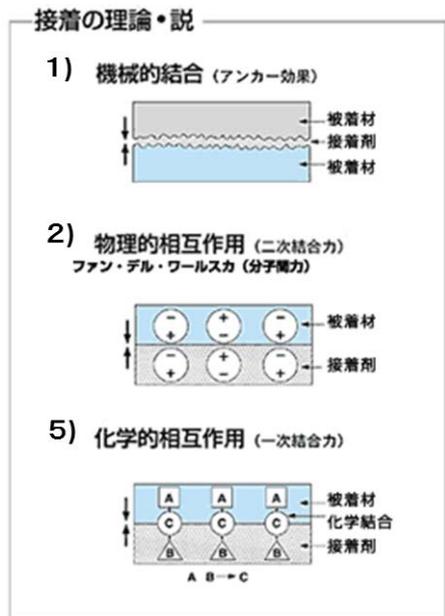
- 1) 機械的結合(アンカー効果)
- 2) 物理的相互作用
- 3) 静電気
- 4) 拡散
- 5) 化学的相互作用(化学結合)

1) 機械的結合とは物質表面の凹凸同士が引っかかる事によって生じる接着である。接着剤を使用した接着にはこの寄与が大きいですが、本研究の技術ではプラズマ表面処理後に物質表面がむしろ滑らかになっているため機械的結合(図1)、1)による接着は考えにくい。

2) 物理的相互作用、3) 静電気は、原子同士の引力の1種であるが、その結合エネルギーが他の力に比べて弱く、開発品を剥がす際に凝集破壊するほどの大きな接着力を発現するとは考えにくい。

4) 拡散とは、物質同士が積層界面付近で混ざり合い、強い接着力を発現する減少であるが、本開発品に用いられる、PETとPPSは非常に混ざり合いにくく、融点以上であっても分離してしまう。したがって、拡散による接着も考えにくい。

5) 化学的相互作用とは、2),3)の弱い引力と異なり、強い化学結合によって物質の原子同士が引き合って接着力を生じる。無接着剤による異種材料積層はこの化学結合により積層が実現している可能性が高いと考えて、研究を進めた。



セメダイン ウェブサイトより
<http://www.cemedine.co.jp/basic/mechanism.html>

図1：接着の理論諸説

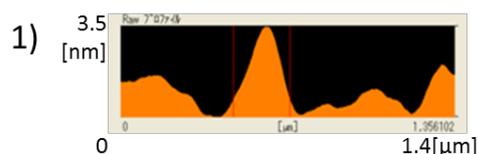


図2：プラズマ処理後の PET 表面
 (処理前より滑らか)

プラスチックフィルム表面にプラズマ照射を行うことによって、表面の分子が励起され、プラスチックがプラズマによって分解し、プラズマ照射ガス原子と反応する。これによって化学結合に関与する官能基が生じると推定される。

【実施内容および結果】

【1-1-1】の結果を受けて、積層界面を ATR-FT-IR 分析を用いて分析しようと試みたが、無接着剤積層であるために積層界面の厚さが非常に薄く、分析困難であった。

そこで、間接的に化学結合を推定する方法として、薬品処理による官能基選別実験を行った。

図3のように、プラズマ処理を行った PET フィルムを塩化アルミニウムの水溶液に浸漬すると、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ の反応により OH 基が除去される。

同様に硫酸銅の溶液に浸漬すると $2(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 10\text{COOH} \rightarrow 2\text{C}_5\text{H}_3\text{CuO}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O} + 11\text{O}_2$ の反応により COOH 基が除去される。

このようにして、COOH 基のみの PET フィルム、OH 基のみの PET フィルムを作成した。

次にこれらを熱ラミネートして積層が実現できたかどうか確認した。

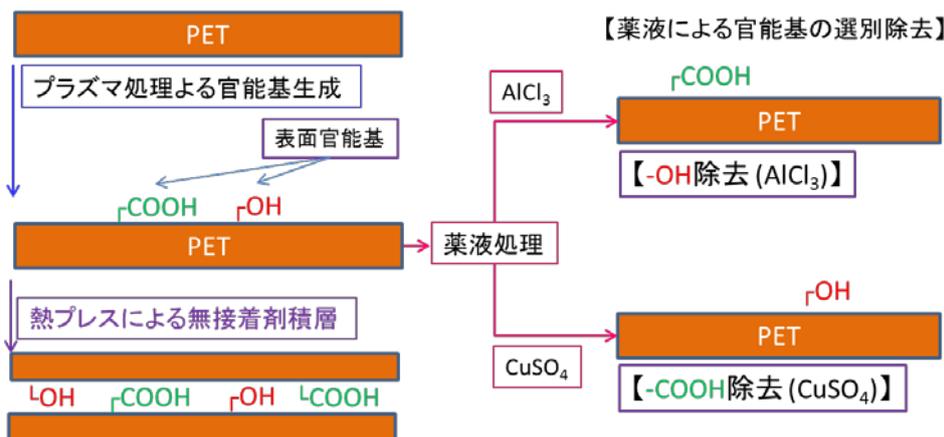


図3：薬液処理によるフィルム表面の官能基選別

表4：官能基選別したフィルムのプレスラミネート結果

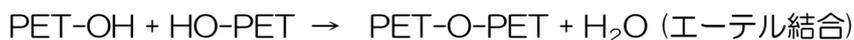
PETフィルム 処理試薬の組合せ	表面官能基の組合せ	プレス温度と剥離強度				備考
		温度A	温度A+20°C	温度A+40°C	温度A+60°C	
無処理-無処理	(COOH+OH) / (COOH+OH)	0.4 ○	4.5 ◎	5.3 ◎	4.4 ◎	官能基高密度混在
AlCl ₃ -AlCl ₃	COOH/COOH	×	×	×	<0.1 ×	無水カルボン酸結合
CuSO ₄ -CuSO ₄	OH/OH	×	×	0.15 ○	2.0 ○	エーテル結合
AlCl ₃ -CuSO ₄	COOH/OH	×	×	0.4 ○	2.6 ◎	エステル結合(可逆反応)

※1 剥離強度 [×] : <0.1[N/cm] は引張試験機の測定限界値以下。⇒接着していない

※2 剥離強度 [○] : 0.1~2.0[N/cm] は界面で剥離するレベル。⇒ある程度接着している

※3 剥離強度 [◎] : >2.0[N/cm] はPETフィルムの凝集破壊レベル。⇒強固に接着している

結果は表4のとおりとなり、COOH基同士の化学反応(無水カルボン酸結合)が起こっておらず、OH基同士の化学反応(エーテル結合)、もしくはCOOH基とOH基の化学反応(エステル結合)による接着であると推定された。



【結果概要】

表面分析結果、及び薬品処理後の接着の実験からフィルム表面官能基(OH および COOH)の化学反応によるエーテル結合及びエステル結合により積層が実現できていると推定された。

【1-1-2】プラズマ照射ガス種の絞り込み

【研究目的および目標】

本研究では真空中のプラズマ照射技術を用いており、照射槽内は中真空程度に保ちプラズマを生じさせるガスを供給している。フィルムへのプラズマ照射効果を変化させる要因としては様々あるが、これまでの経験からこの供給ガス(プラズマ照射ガス)によるプラズマ処理効果の違いが最も大きいと推測されるので、プラズマ照射ガス種の検討を行う。

プラズマ照射ガスの検討によって官能基をより高密度にフィルム表面に生じさせることで、【2-1】R-t o-R方式プラズマ工法の開発におけるプラズマ処理速度の向上、【2-3】プラズマ表面改質効果の長寿命化の開発におけるプラズマ表面改質効果の長寿命化の目標達成がねらいである。

株式会社アドウェルでの過去の実績から、PET フィルムに対してはPET フィルム同士の無接着剤積層で実績のあったガス A、PPS フィルムに対してはPPS フィルム同士の無接着剤積層で実績のあったガス B を採用し、基礎検討を始めた。

【実施内容および結果】

平成 24 年度は上記 PET:ガス A、PPS:ガス B で検討を開始し、PPS/PET/PPS の無接着剤積層が実現できた。平成 25 年度に PET、PPS それぞれに対してガス A~E の各ガスを検討した。他のいずれのガスよりも最も水接触角が低く、かつ接着力も強かったために、これら 5 種の中で最適ガスはガス B であるとした。

平成 26 年度にさらに混合ガスシステムを検討項目に追加し、ガス A~F の各ガスを検討した。

6 種のガスに対する接触角の変化と接着力を一般に水接触角が低いほどフィルム表面が活性化状態であり、無接着剤積層には有利な表面状態になっていると考えられる。しかし、必ずしも水接触角が低いほど接着力が強いという相関が得られたわけではなかった。

接着力の比較結果より、PPS および PET いずれに対しても、ガス A が最適であることがわかった。

さらに、平成 26 年度当初計画の 6 種ガスに加えて接着メカニズムの考察結果からより高密度に官能基を生成できると考えられるガス G をプラズマ照射ガスとして PPS に適用した。ガス B と比較するとより低い水接触角を維持し、無接着剤積層に有利であると考えられたため、プラズマ照射ガスとして採用した。

【結果概要】

対象フィルム種別に、PET: ガス A PPS: ガス G をプラズマ照射ガスとした。

【1-2-1】 PPS/PET/PPSフィルムの強固なラミネート技術の開発

【研究目的および目標】

本開発品の用途はエアコンのコンプレッサーモーター用の絶縁材料を想定しており、モーターへの絶縁材料の組込工程では絶縁材料をカットしたり折り曲げたりといった過酷な加工を行うため、絶縁材料には良好な加工性が要求される。特に本開発品は3層積層構造であるため、加工工程中に剥がれないようにする必要がある。

これらに耐える目安として、180° 剥離試験で凝集破壊 100%(剥離力 2[N/cm]以上)、R7 マンドレル試験20回で浮き、剥がれ、割れ等がないこと、耐揉摩耗試験 20回で浮き、剥がれ、割れ等がないことを目標として表5の目標値を設定した。

表5：貼り合わせ強さ試験方法と達成目標

試験方法	達成目標値
180° 剥離試験	凝集破壊100% (界面剥離無し) 2N/cm以上
R7マンドレル180° 曲げ試験(20回以上)	3層積層界面に気泡等が発生することによる、浮き、剥がれ、割れ等が無きこと
耐揉摩耗試験(20回以上)	3層積層界面に気泡等が発生することによる、浮き、剥がれ、割れ等が無きこと

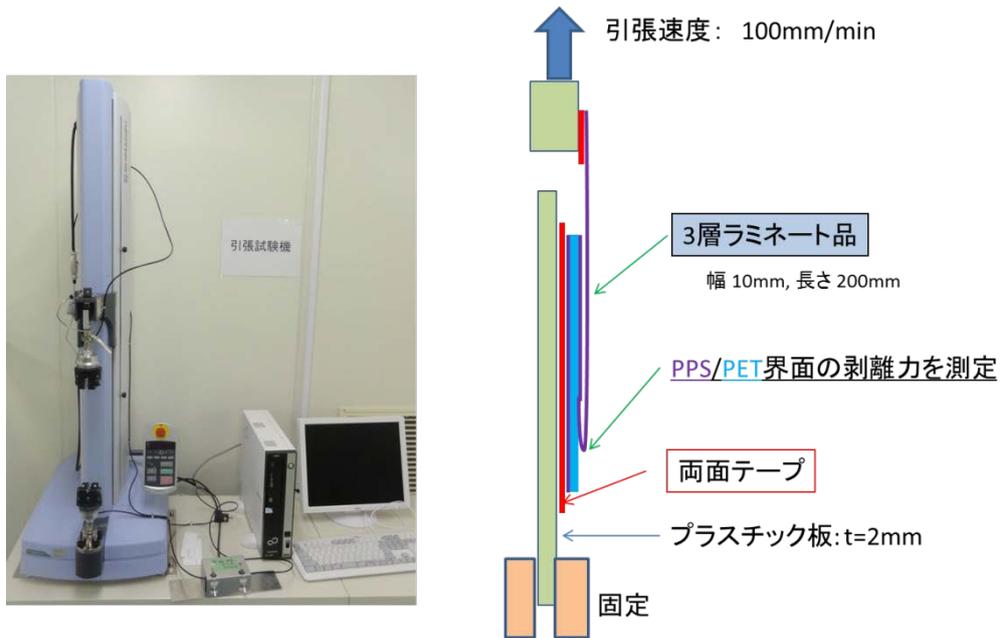


図 4：導入した引張試験機と 180° 剥離試験方法

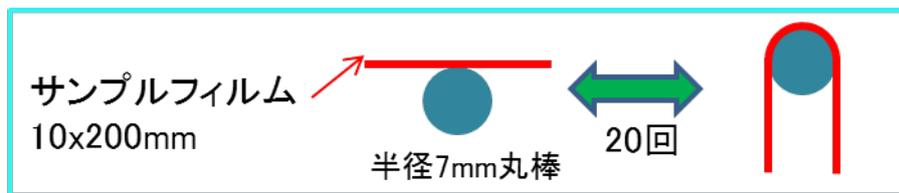


図 5：R7マンドレル180° 曲げ試験

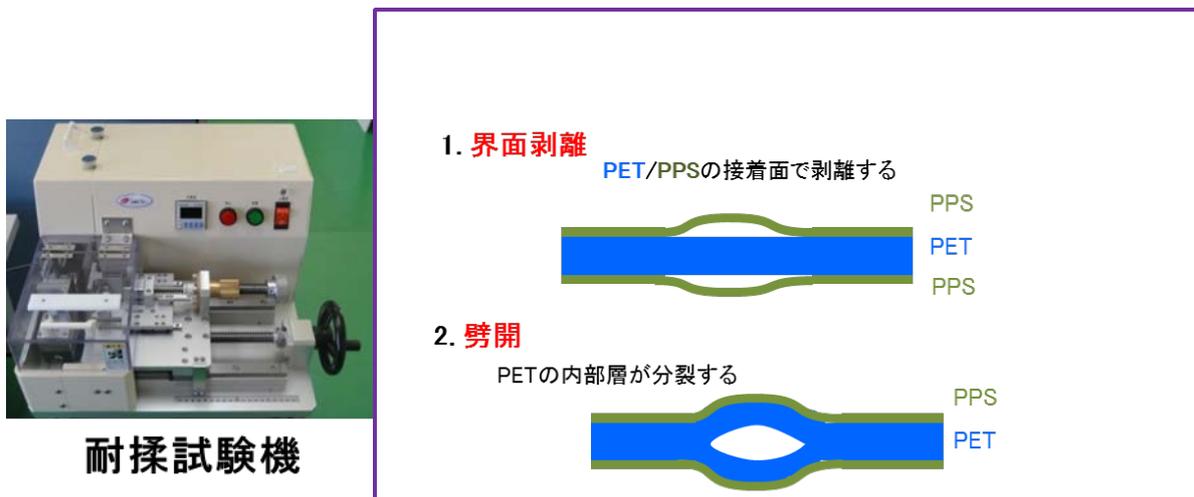


図 6：導入した耐揉試験機と耐揉摩耗試験の破壊モード

【実施内容および結果】

平成24年度は熱盤プレスラミネートにより3層積層を実現し、表5の目標値を達成した。

平成25年度にラミネートロール試験機を用いて表6の条件でラミネートした開発品を評価したところ、目標を達成するサンプルが出来たことを確認した。しかし、ゴムロールの耐熱温度が上限に近くこれ以上の高温域での生産は困難である。この結果最終目標のラミネート速度3.0m/min以上の達成は本ロールラミネート試験機では困難と判断した。

表6：ラミネート条件と貼り合わせ強さ(ロールラミネート試験機)

第1ラミネートゴムロール温度	温度B
第1ラミネート金属ロール温度	温度C
第2ラミネートゴムロール温度	温度B
第2ラミネート金属ロール温度	温度D
ラミネート速度	1.0m/min
180°剥離試験	合格
R7マンドレル180°曲げ試験	合格
耐揉摩耗試験	合格

温度B < 温度C < 温度D

平成26年度は「【2-2】R-t-o-R方式ラミネート工法の開発」のラミネート加工速度目標達成のためにR-t-o-R方式ラミネート加工装置を株式会社アドウェル所有のメタル-メタルロール構成の装置に切り替えた。その装置を用いて、下表の加工条件にてサンプルを作成し評価を実施したところ、表7のとおり目標値を達成した。

表7：ラミネート条件と貼り合わせ強さ(メタル-メタルロールラミネート装置)

ラミネートロール温度	温度C+4℃
ラミネート速度	3.0m/min
180°剥離試験	合格
R7マンドレル180°曲げ試験	合格
耐揉摩耗試験	合格

【結果概要】

メタル-メタルロール構成ラミネート加工装置において、表7の加工条件で目標ラミネート速度を満たすサンプルができた。(但し、新冷媒に対する性能確認試験で強伸度保持率不足の問題が発生し、その後の検討でラミネート速度を下げることで解決した。)

【1-2-2】熱処理条件の適正化（平成26年度追加のサブテーマ）

【研究目的および目標】

平成25年度に研究を進めていく中で、ラミネート加工時の温度が高温になると積層フィルム内のPETフィルムが強度低下を起こし、「【3-1】新冷媒に対する性能確認」の目標達成に影響をおよぼすことがわかった。

PETフィルムの結晶構造がロールラミネート時の熱や張力によって変化することにより、強度低下を起こしていると推定された。加熱温度・時間と結晶構造の変化の関係を明らかにすることが目標である。

【実施内容および結果】

三重県工業研究所の知見より、同所所有のDSC(示差走査熱量計)をもちいて、PETフィルムの熱履歴を測定することにより上記目的を達成することができる可能性があることがわかった。

平成26年度は三重県工業研究所が本サポイン事業の研究組織に再委託先として参画し、熱処理条件の適正化に協力することで、研究開発を前進させる。

株式会社アドウェルで加熱処理(22秒間)をしたPETフィルムを提供し、三重県工業研究所でDSC(図7)による評価を実施した。

その結果大きな融点ピークの裾に、熱履歴ピークが現れることが分かった。図8のように加熱処理温度を変化させると熱履歴ピーク温度との相関が取れることがわかった。



図7：DSC(示差走査熱量計)

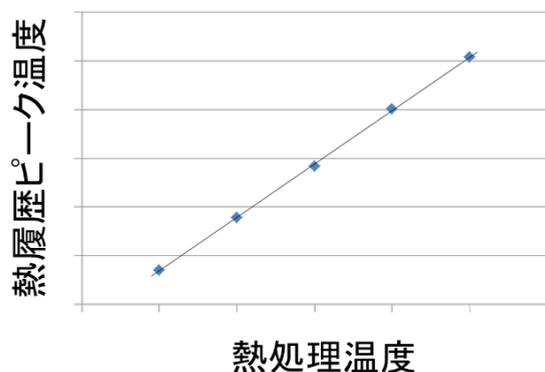


図 8：フィルム加熱処理温度と DSC ピークの相関

以上の結果は 22 秒間加熱処理を行った PET フィルムであるが、実際の R-t o-R 方式ラミネート加工では加熱時間は 1 秒未満である。短時間の加熱処理を行った PET フィルムの熱履歴測定も試行したが、ピークがはっきり現れず、測定は困難であった。

【結果概要】

ラミネート加工速度が非常に遅い場合を想定した PET フィルムの熱履歴測定は可能となった。本研究で目標としている実際のラミネート速度を想定した PET フィルムの熱履歴測定は困難であり、測定条件を再検討する必要がある。

補完研究にて、DSC 測定条件の再検討および動的粘弾性、X 線回折による評価方法も検討し、熱履歴測定の実現を目指す。

② 高効率連続生産工法の研究開発

【2-1】R-t o-R 方式プラズマ工法の開発

【研究目的および目標】

開発に用いるプラスチックフィルムは数百 m 以上を巻きとったロール状で供給され、またエンドユーザーでの使用にもロール状で提供することが使い勝手がよく望ましい。

よってフィルムにプラズマ処理を行う際も R-t o-R 方式での加工となり、加工条件の開発が必要である。

プラズマ処理速度を速めるほうが同時間でより多くのフィルムを加工できることから、コスト面で有利となる。

年度ごとのプラズマ処理速度目標値は平成 24 年度：1.0m/min 以上、平成 25 年度：3.0m/min 以上、平成 26 年度：5.0m/min 以上と設定した。

【実施内容および結果】

平成24年度はプラズマ処理速度 1.0m/min で実施し、3層積層が実現可能であることを確認した。

平成25年度はPPSフィルムのプラズマ処理ガスをガスBからガスAに変更して、3.0m/min で実施し、3層積層が実現可能であることを確認した。

平成26年度はPPSフィルムのプラズマ処理ガスをガスAからガスGに変更して、5.0m/min で実施し、3層積層が実現可能であることを確認した。さらに当初目標値以上の6.0m/min でも3層積層が実現可能であった。

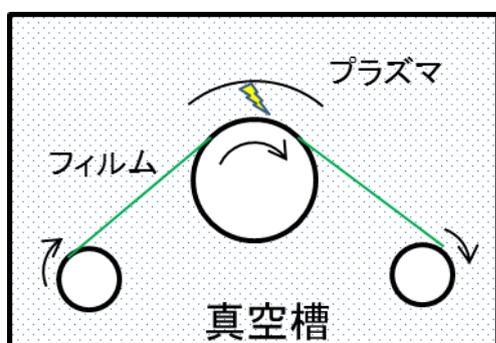


図9：R-to-Rプラズマ工法の模式図

【結果概要】

PPSフィルムに対するプラズマ照射ガスを変更し、プラズマ処理速度の目標値(5.0m/min)以上の6.0m/minを実現した。

【2-2】R-to-R方式ラミネート工法の開発

【研究目的および目標】

開発に用いるプラスチックフィルムは数百m以上を巻きとったロール状で供給され、またエンドユーザーでの使用にもロール状で提供することが使い勝手がよく望ましい。

よってフィルムをラミネート加工する際もR-to-R方式での加工となり、加工条件の開発が必要である。ラミネート加工速度を速めるほうが同時間でより多くのフィルムを加工できることから、コスト面で有利となる。

目標は平成24年度：ラミネートロール試験機の導入、平成25年度：ラミネート速度1.0m/min以上、平成26年度：ラミネート速度3.0m/minとした。

【実施内容および結果】

平成24年度は熱盤プレスラミネートにて基礎検討を行い、十分な接着が得られることがわかった。平成24年度末に導入したラミネートロール試験機(図10)を使用し、平成25年度からR-t o-R方式ラミネート工法の検討を本格的に開始し、温度B以上の温度、速度1.0m/minでラミネートすると十分な接着が得られることがわかった。次のステップとして、ラミネート速度の増速の検討を開始した。

1.2m/minまで増速したところ、接着力が不足するとともに、フィルム表面にラミネート不良箇所が気泡として現れた。

このような外観不良なく、「【1-2】PPS/PET/PPSフィルムの強固なラミネート技術の開発」や「【3-1】新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認」の目標値を達成しつつラミネート加工速度3.0m/min以上の実現を目指した。



図10：導入したR-t o-Rラミネートロール試験機

図10の装置では、ゴムロール温度220℃までしか使用できず、接着力を落とさず目標のラミネート加工速度3.0m/minを達成することは困難であるとわかった。そこで、株式会社アドウェル所有のメタル-メタルロールラミネート装置を用いて、ラミネート速度増速を検討した(表8)。

ラミネート速度=3.0m/minを前提として、十分な積層接着強度が得られるラミネートロール温度を検討したところ、温度C+4℃であることがわかった。しかしながら、「【3-1】新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認」の目標値であるPCT処理後の強度・伸度保持率が不合格であった。

ラミネート温度が高過ぎることによるPETフィルムの劣化が進んだためと考えられたので、少しラミネート温度を下げ、温度Cとしてラミネートを実施した。ところが、必要な積層強度が得られない結果となった。

そこで各種条件の試行を行ない、ラミネート温度Cのままラミネート速度を下げた検討を行った結果、2.5m/minにてフィルム外観不良なく、必要な積層強度が得られた。「【1-2】PPS/PET/PPSフィルムの強固なラミネート技術の開発」および「【3-1】新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認」の目標値を達成するラミネート加工条件が確立した。

目標値 3.0m/min に対して成果は 2.5m/min と目標未達であるが、顧客へのサンプル供給が可能な性能を満たす開発品が完成した。

表8：開発品のラミネート条件と評価結果

絶縁材料開発経緯	1	2	3	4
ラミネート温度[°C]	温度C+4	温度C	温度C	温度C
ラミネート速度[m/分]	3.0	3.0	3.0	2.5(目標未達)
後処理	なし	なし	有り	なし
フィルム外観	○	○	×	○
接着強度	○	×	○	○
PCT後強度保持率	×	○	○	○
PCT後伸度保持率	×	○	○	○
PCT後絶縁破壊電圧[kV]	-	11.3	12.2	12.5
総合評価	ラミネート温度が高いため、劣化が大きい 強度保持率および伸度保持率不足で絶縁材料としては不合格。	ラミネート温度を下げて改善をはかったが、温度低下に起因する密着強度の低下をきたした。 密着強度不足で絶縁材料としては不合格。	接着強度の改善を目的にラミネート加工後に処理を実施した結果、絶縁材料の特性を満足した。 ただし、外観不良となった。	密着強度と伸度保持率の確保を目的にラミネート加工速度を落した結果絶縁材料の特性を満足した。 但し、ラミネート速度が遅く事業化においては採算割れ、改善を要す。

○： 評価合格

×： 評価不合格

【結果概要】

ラミネート速度目標値 3.0m/min 以上に対して成果は 2.5m/min と目標未達であるが、顧客へのサンプル供給が可能な性能を満たす開発品が完成した。

目標値 3.0m/min 以上の達成に対しては、補完研究においてラミネート条件の改良により実現を目指す。

【2-3】プラズマ表面改質効果の長寿命化の開発

【研究目的および目標】

現在公知とされているプラズマ表面改質効果の持続時間は、数時間から数日間が限界と言われている。プラズマ表面改質処理からラミネート加工までに要する時間は工程間の移動や保管により少なくとも10日間以上の持続時間が求められるため、これに耐える最適プラズマ条件を研究開発する。

株式会社アドウェルの保有する真空プラズマ技術はプラズマ処理を行ってから1ヶ月～半年以上経過後でもPET/PETの同種材料では無接着剤積層が実現できている事例がある。本研究でのPPS/PET/PPSの異種材料積層においても同様に長寿命を発現できるか確認する。

目標値は平成24年度：数値目標なし、平成25年度：プラズマ寿命5日以上、平成26年度：プラズマ寿命10日間以上とした。

【実施内容および結果】

寿命の評価方法としては、プラズマ処理後所定時間をおいてからラミネート加工を実施し、「【1-2】PPS/PET/PPSフィルムの強固なラミネート技術の開発」で用いた、積層強度が維持できているかで確認する。平成25年度は、プラズマ照射ガスをPET:ガスA、PPSに対してガスBからガスAに変更することで目標値=5日間を達成した。

平成26年度は、接触角試験機(図11)を用いた水接触角の経時変化や、XPSによるフィルム表面状態の変化も見た。



図 11：接触角試験機

PPSのプラズマ処理ガス2種類に対して、検討を行った(表9)。

その結果、ガスGでは21日後でも十分な貼り合せ強さを示したが、ガスBでは7日後以降十分な接着力を得られなかった。

表9：プラズマ照射ガス種別貼り合せ強さ

経過時間[日]	7	11	14	21
ガスG	○	○	○	○
ガスB	×	×	×	×

○：合格 ×：不合格

水接触角を経時変化を測定したところ、ガスBでも未処理フィルムよりは低い値であるが、ガスGがより低い値を示し(図12)、表面が活性な状態で無接着剤積層に有利であることが示唆された。

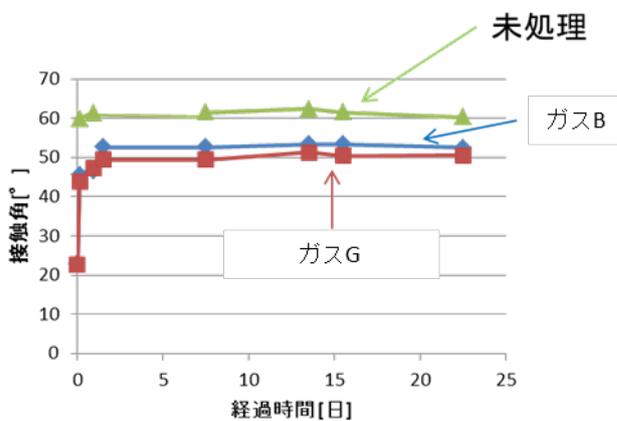


図12：プラズマ照射ガス種別水接触角の経時変化

また、XPSによりプラズマ処理後のPPSフィルム表面の酸化硫黄(SO)成分を分析したところ、ガスGのほうが経過時間に対して安定であることがわかった(図13)。

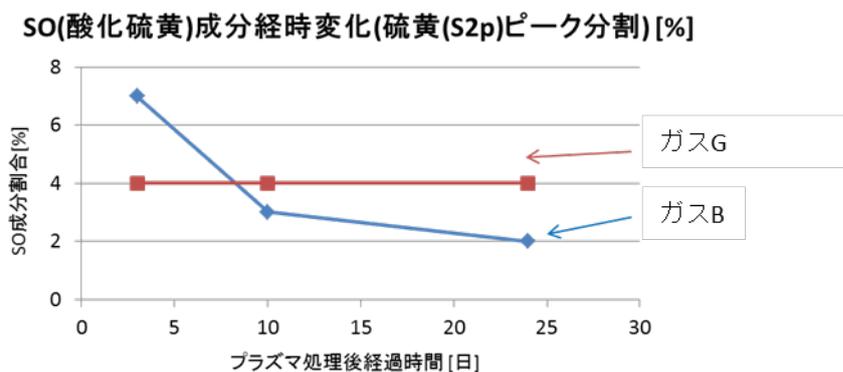


図13：プラズマ照射ガス種別 PPS フィルム表面官能基の経時変化

以上のとおり、ガス G がプラズマ処理効果の長寿命化に有利であることがわかり、目標値＝10 日以上の 21 日間のプラズマ表面改質効果の持続を実現した。

【結果概要】

PPS のプラズマ照射ガスにガス G を採用し、目標値＝10 日以上の 21 日間のプラズマ表面改質効果の持続を実現した。

③冷媒に対する性能確認

【3-1】新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認

【研究目的および目標】

本開発品の主要用途であるエアコン用コンプレッサーモーター絶縁材料は、運転時に冷媒等にさらされながら、熱が加わる。よって本開発品はそうした環境に耐え、絶縁材料組み込み時の性能が経時とともに落ちないようにする必要がある。

平成 25 年度に、事業採択時に設定した目標値の試験条件 A の PCT 試験を開発品や競合材料の PEN、PET に対して実施したところ、いずれの材料も試験後にたいへん脆くなった。この条件はハイブリッド自動車用のハイレベルな絶縁材料の試験条件を参考に設定したため、エアコン用としては過酷なことがわかった。川下業者であるエアコンメーカー、絶縁材料メーカーから必要な試験条件の情報を入手し、本研究採択時の目標値を見直し、試験条件 B に再設定した。

表 10：新冷媒に対する性能確認目標値

PCT 試験条件	条件 B
引張り強度	試験前の 50%以上
引張り伸度	試験前の 50%以上
絶縁破壊電圧 (250 μm 厚)	8.5 kV 以上

PCT 試験とはコンプレッサー運転時の環境を模した加速試験である。加速試験後サンプルを破断測定を行う。破断した瞬間の引張り強度、引張り伸度が PCT 試験をしていない開発品に比べてどの程度落ちたかを評価する。

これらの評価方法・条件は川下業者であるエアコンメーカー、絶縁材料メーカーから情報を入手し、本研究開発事業採択時の目標値を見直し、再設定した。

また、PCT 試験後に絶縁破壊が一定レベル以上維持しているかどうか評価し、絶縁材料としての性能を確認した。

【実施内容および結果】

実験方法は以下のとおりである。

ラミネート加工が完了した開発品を 10mm x 200mm に切り出し、るつぼ内に入れる。

恒温槽内にくつぼを固定し、試験条件 B で加熱した後、取り出したサンプルの強伸度測定を行った。



るつぼ(圧力容器)



恒温槽

図 14：導入したるつぼと恒温槽



引張試験機

図 15：導入した引張試験機

表 1 1 の条件でプラズマ処理、ラミネート加工を実施した開発品についての評価結果を以下に示す。

表 1 1 : 新冷媒に対する性能確認をするためのサンプル作成条件

プラズマ処理ガス	PET:ガス A PPS: ガス G
プラズマ処理速度	6.0m/min
ラミネート加工温度	温度 C
ラミネート加工速度	2.5m/min

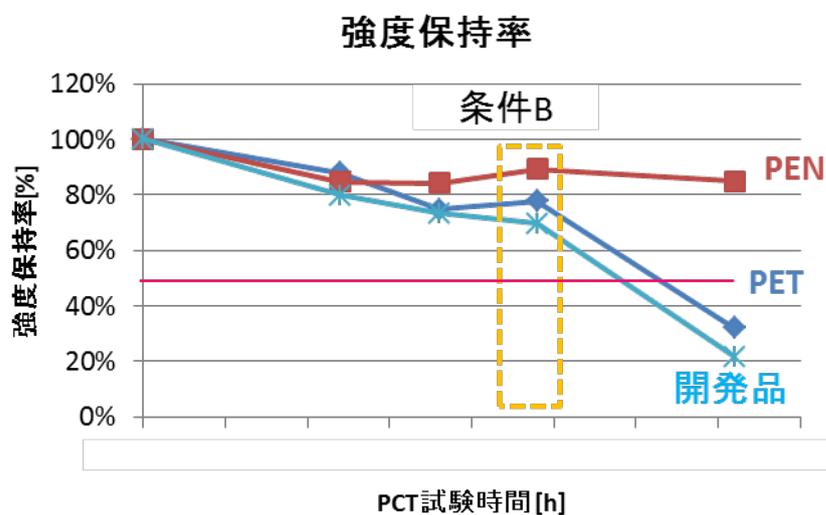


図 16 : 開発品および競合材料の PCT 試験後強度保持率

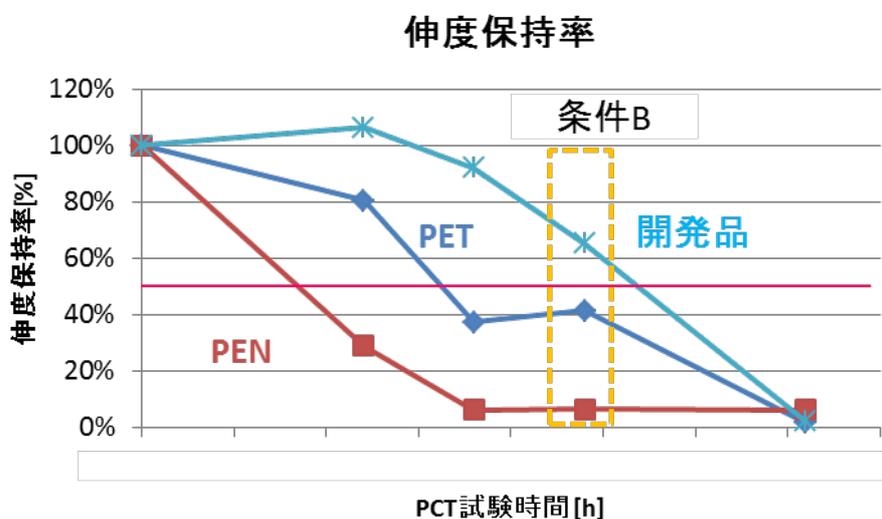


図 17 : 開発品および競合材料の PCT 試験後伸度保持率

PCT 試験条件 B の強度保持率 (図 1 6) ・伸度保持率 (図 1 7) をみると、いずれも本開発品は目標値の 50% 以上を達成した。

競合絶縁材料であるPENやPETと比較すると、強度保持率についてはいずれも目標値以上の数値であるが、伸度保持率について競合材料は目標値以下であった。本開発品のみが目標を達成しており、優位性が示された。

絶縁破壊電圧については表12の結果となった。

開発品の絶縁破壊電圧は、PENやPETと同等の値であり、PCT試験後も値の低下は見られず、目標値8.5kVを達成した。また、本開発品は3層積層構造であることから、ラミネート加工時に積層界面に異物を挟み込むと絶縁破壊電圧の低下を招く可能性が考えられたため、異物を意図的に混入したサンプルも作成して評価した。20%ほどの絶縁破壊電圧の低下が見られたが、目標値を達成した。

表12：開発品および競合材料の絶縁破壊電圧

サンプル名	PCT前絶縁破壊電圧 [kV]	PCT後絶縁破壊電圧 [kV]
PET(250 μ m)	13.5	13.5
PEN(250 μ m)	10.1	12.9
開発品(250 μ m)	12.2	12.5
開発品(250 μ m) 界面異物挿入	10.0	—

【結果概要】

耐新冷媒性能の指標として、PCT試験後の強伸度保持率50%以上、絶縁破壊電圧8.5kV以上いずれの目標値も達成した。とくに強伸度保持率については、競合材料のPEN、PET以上の性能を示し、本開発品の優位性が明らかになった。

第3章 プロジェクトの管理・運営

3-1. 目的

研究開発目標を達成するため、プロジェクトの計画を遂行する上で必要な管理・運営を行なう。

3-2. 実施内容および結果

平成26年度は、3回の研究開発委員会を開催し、アドバイザーとして川下企業およびプラズマ研究の学識者出席のもと活発な議論を行なった。

なお、アドバイザーには下記の方に委嘱した。

宮治 新一郎	東レ株式会社 フィルム事業本部 技術顧問
滝川 浩史	国立大学法人豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授 工学博士

3-3. 結果概要

研究開発目標を達成するため、プロジェクトの計画を遂行する上で必要な管理・運営を行なった。

第4章 全体総括

4-1. 研究開発成果

平成24年度から平成26年度の3年間に亘って「冷凍機用新冷媒【HFO-1234yf】&【HFC-32】対応、耐加水分解性に優れた複合化絶縁材料の開発」のテーマのもとに行なってきた本研究開発は、

①PPS/PET/PPSフィルムの無接着剤複合化技術の開発（真空プラズマ表面改質によるフィルム表面の化学状態の調査、積層メカニズムの解明、プラズマ照射ガス種の絞り込み、熱処理条件の適正化）、②高効率連続生産工法の研究開発（R-to-R方式プラズマ工法の開発、R-to-R方式ラミネート工法の開発、プラズマ表面改質効果の長寿命化の開発）、③冷媒に対する性能確認（新冷媒【HFO-1234yf】及び【HFC-32】に対する性能確認）に取り組んだ。

本研究開発の成果は、若干の課題は残るが冷凍機用新冷媒向けの絶縁材料としての要求特性を満足し、エンドユーザーへサンプル提供・求評ができるレベルの試作品が完成したことにある。

4-2. 研究開発後の課題

本研究開発の成果は、エンドユーザーへサンプル提供・求評ができるレベルの試作品が完成した段階ではあるが、事業化と言う点では川下企業の要求するコストレベルに到達していない。

品質の安定や、無接着剤ラミネート加工速度に代表される生産性の向上をはかっていく必要がある。

4-3. 事業化展開

平成27年4月以降は川下企業を通じ、エンドユーザーであるエアコン業界へ開発品のPRとサンプルの実装評価の依頼を行なう予定である。

実装評価の内容をフィードバック反映させた製品の求評をもとに、受注に結び付け、平成27年度中の事業化を目標とする。

平成27年度の中ほどには事業化をもくろんだ設備投資に着手する計画である。