

平成 26 年度戦略的基板技術高度化支援事業

「CO₂クラスタージェットによる 連続式表面改質処理装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成 27 年 3 月

委託者 関東経済産業局
委託先 特定非営利活動法人ものづくり支援機構

目 次

| | | |
|-------|---------------------------------|----|
| 第1章 | 研究開発の概要 | 1 |
| 1-1 | 研究開発の目的等 | 1 |
| 1-1-1 | 研究開発の目的 | 1 |
| 1-1-2 | 研究開発の背景 | 1 |
| 1-1-3 | 当該分野の研究開発動向 | 1 |
| 1-1-4 | 研究開発技術の特徴 | 2 |
| 1-2 | 研究開発成果の概要 | 3 |
| 1-2-1 | 大面積表面改質処理装置の試作開発 | 2 |
| 1-2-2 | 高機能加工の最適処理条件の研究 | 2 |
| 1-3 | 研究組織及び管理体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者） | 3 |
| 1-4 | 当該研究開発の連絡窓口 | 9 |
| 第2章 | 研究開発の内容 | 10 |
| 2-1 | 大面積表面改質処理装置の試作開発 | 10 |
| 2-1-1 | 付帯装置類の開発 | 10 |
| 2-1-2 | 狭ピッチ微細ノズルの開発 | 13 |
| 2-1-3 | マルチノズル機構の開発 | 15 |
| 2-1-4 | 実用化に向けた装置システムの研究 | 16 |
| 2-2 | 高機能加工の最適処理条件の研究 | 18 |
| 2-2-1 | 処理条件と処理効果の研究 | 18 |
| 2-2-2 | 消費科学性能及び機能性の評価研究 | 22 |
| 第3章 | 事業化に向けた取り組み | |
| 3-1 | 技術的課題の解決 | 28 |
| 3-2 | 事業化に向けた取り組み | 28 |
| 3-2 | 顧客ニーズへの対応 | 28 |

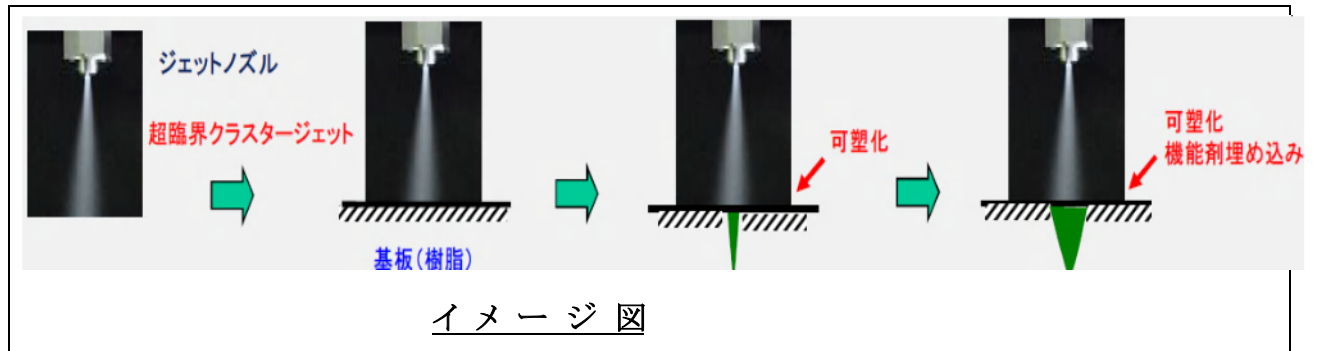
第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の目的等

1-1-1 研究開発の目的

織物産業では快適性や安全性等に対するユーザーからの要求水準の高度化が進展しており、耐久性を持った高度高次加工が求められている。

当該研究開発ではこれらのニーズに対応するため、大気圧下の局所の時空間において超臨界CO₂クラスターを発生させ連続的に繊維高分子表層部内に機能性物質を注入する装置の開発を行い、耐洗濯性、耐摩擦性などの消費科学性能に優れた抗菌、防ダニ、消臭、芳香性等の機能性加工技術の確立を目指す。



1-1-2 研究開発の背景

繊維に機能性を付与する方法は2種類に大別できる。

加工剤（機能剤）を繊維の内部まで注入・固定する方法と、表面のみに何らかの方法で固定する方法である。

前者は機能剤を拡散と吸着の現象を利用し繊維内部まで注入するもので、機能剤と繊維の親和性が高ければ洗濯などに対しても耐久性が高い。

一般の染色はこれに相当し、水に溶解または分散した染料溶液中で繊維・布帛を処理することで染料を繊維内部まで拡散・吸着させて染色は完成するが、高い堅牢性を得るために染料は繊維内部まで注入する必要があり、温度、圧力を高くして染料分子の活性化を高める方法等が用いられている。

これに対し、抗菌加工や撥水加工などは繊維表面に樹脂等を用いて機能剤を固定させる方法であり、コーティング・ラミネーティング法に代表される方法で耐洗濯性は低いのが一般的である。

1991年にドイツで染色媒体として水に代わって超臨界二酸化炭素流体（**supercritical carbon dioxide**）を用いる研究成果が発表され世界から注目を浴びた。

助剤が不要、染色時間が短い、乾燥工程が不要、エネルギーコストが低減できる、廃液が出ないなど理想的な染色系であるが、最大の欠点は、超臨界状態を維持するために高圧容器内での処理加工となるため、大規模な高圧容器が不可欠となりイニシャルコスト面で厳しい状況にある。

1-1-3 当該分野の研究開発動向

上述したように、繊維構造物などの高分子成形物に機能付与剤を付着させる方法としては、機能付与剤の水分散体や水系の機能付与剤を染色と同時に吸込させる方法、バインダーを用いてパディング（ディップ→ニップ→乾燥→キュア）する方法、マイクロカプセルによる付与方法が専ら用いられてきたが、これらの加工方法は単に高分子成形物の表面に付着させるものであり、耐洗濯性、耐摩擦性などの消費科学性能面で多くの課題があると共に、マイクロカプセルによる付与方法ではランニングコスト面で課題が残されている。

更に、近年、地球環境（大気汚染、排水汚染、資源の有効利用など）への配慮から、各種機能付与剤を含んだ、上記加工における廃液を高度に浄化することが求められるようになってきており、その浄化処理に要するケミカルコストおよび排水処理用設備コストの低減が課題となっている。

また、超臨界二酸化炭素流体による超臨界処理技術の研究も実験室的に行われているが、高圧容器内での加工処理となることから布帛類を連続処理するためには膨大な装置規模となり、イニシャルコスト面で実用化は困難な状況である。

当該研究開発事業においては、以下に述べる技術シーズをベースに、機能性付与剤を高分子成形物へ付与する高度高次加工技術の確立に向けて、連続式表面改質処理装置の試作開発、並びに高機能加工の最適処理条件の確立等の開発課題について研究を行った。

当該研究開発に活用する技術シーズである、帝人(株)が開発した技術「高分子成形物への機能性付与方法および装置」(特許5129756 国際公開番号W02008/069041)はバッチ式ではなく、大気圧で連続的に高分子成形物に超臨界二酸化炭素流体をジェット噴射し、各種機能付与剤を効率よく高分子成形物に注入することを可能としたものであり、また加工廃液を可及的に減少させると共に処理後の布帛の乾燥工程も不用となる技術であり世界初で画期的なものである。

なお、本研究におけるクラスタージェットで加工する際に排出されるCO₂は大気から取り出し、使用後に大気に放出して循環使用していることから、CO₂の排出負荷は「ゼロ」といえる。

1-1-4 研究開発技術の特徴

当該技術の特徴は大気圧で高分子成形物に連動的に超臨界CO₂クラスターをジェット噴射し、各種機能付与剤を効率よく高分子成形物に付与することを可能としたことにあり、また加工廃液を可及的に減少させると共に、廃液および機能付与剤の回収が可能で、必要に応じて再利用も可能な上にバッチ式ではなく、連続式で機能性付与剤を高分子成形物へ注入することを可能とするものである。

このことにより従来技術では不可能であった各種機能性物質を繊維表層部へ選択的に注入することが可能となり、従来の表面吸着加工で課題となっていた耐洗濯性、耐摩擦性などの消費科学性能の向上が図られ、持続性の高い抗菌・防ダニ加工、消臭・脱臭加工、アレルギー対応加工等の機能性を有する高度高次加工技術を可能とするものである。

また、当該研究開発に活用する基本的な技術は、帝人(株)が開発した技術で、特許(高分子成形物への機能性付与方法および装置(特許5129756 国際公開番号W02008/069041))により保護されており、当該研究開発により得られた知見を基に更なる知財戦略を進展させることが可能となる。

1-2 研究開発成果の概要

大気圧下の局所の時空間において超臨界CO₂クラスターを発生させ、抗菌・防ダニ、消臭・脱臭等の新しい高機能性を付与した布帛を連続的に処理することを可能とする表面改質処理装置の開発を目指し、「大面積表面改質処理装置の開発」及び「高機能加工の最適処理条件の研究」を行い、以下の成果が得られた。

1-2-1 大面積表面改質処理装置の試作開発

液体CO₂のジェット噴射時における噴射圧力の均一化を図るため、微細ノズル内の切削加工時の残存バリ除去方法、連結した各ノズルからの噴射圧力を一定にするための配管分岐方法、8本のノズルで構成されるノズルの配置(以下、「マルチノズル配置機構」という。)の開発及び実用化装置の開発に向けた総合的なシステムを確立した。

1-2-2 高機能加工の最適処理条件の研究

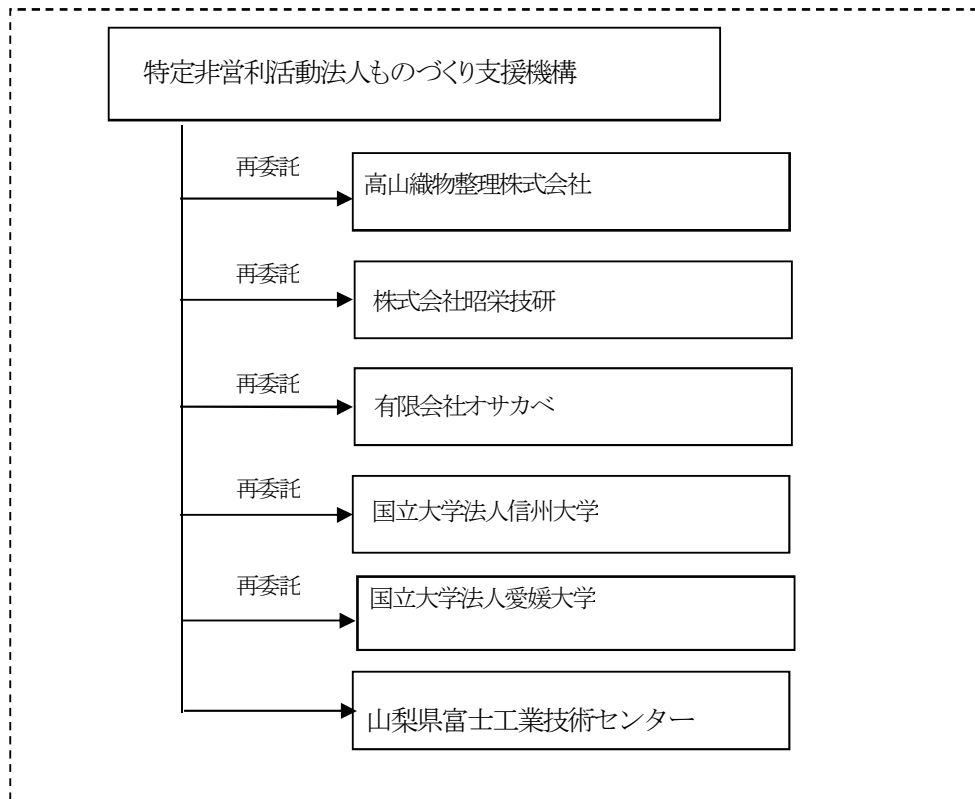
主に分散染料を対象にCO₂噴射温度、クリアランス、加工速度、液体CO₂密度、並びに噴射圧力の因子が処理効果に及ぼす影響と、消費科学性能面から評価を行うために市販の布帛を対象に処理加工が「染色堅ろう度試験」と「引張強さ試験」に影響を及ぼす影響について検討を行った。

処理効果はCO₂噴射温度、クリアランス、加工速度の因子に大きく支配される。

また、当該処理加工が消費科学性能面に及ぼす影響は全く無いことが判明した。

1-3 研究組織及び管理体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

(1) 研究組織 (全体)



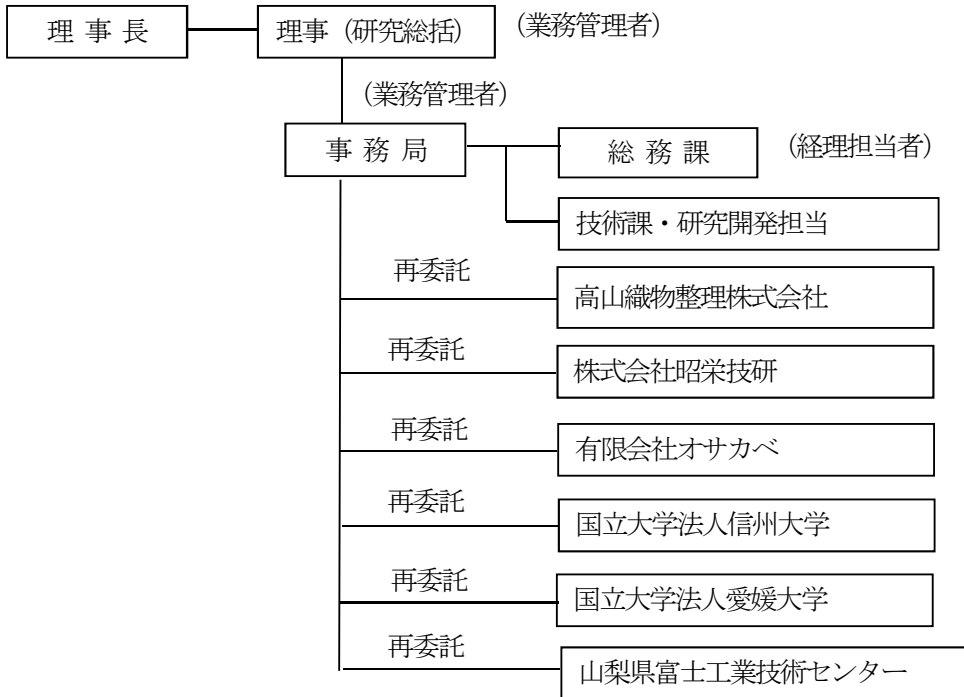
総括研究代表者(PL)
株式会社 昭栄技研
技術顧問 鈴岡 章黄

副総括研究代表者(SL)
山梨県富士工業技術センター
繊維部 製品開発科
主任研究員 渡辺 誠 (H24~25)
主幹研究員 中村 聖名(H26)

(2) 管理体制

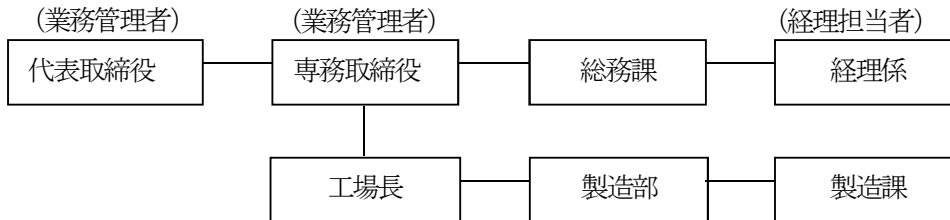
①事業管理機関

[特定非営利活動法人ものづくり支援機構]

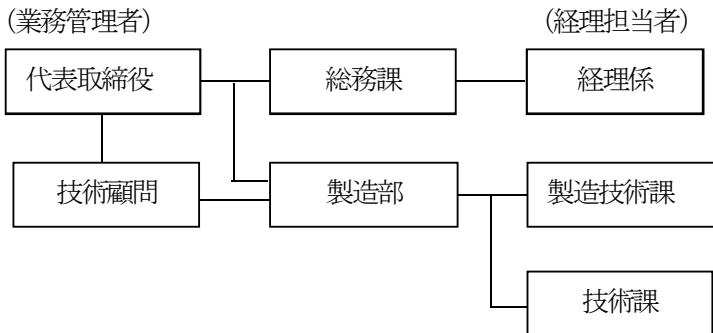


② 再委託先

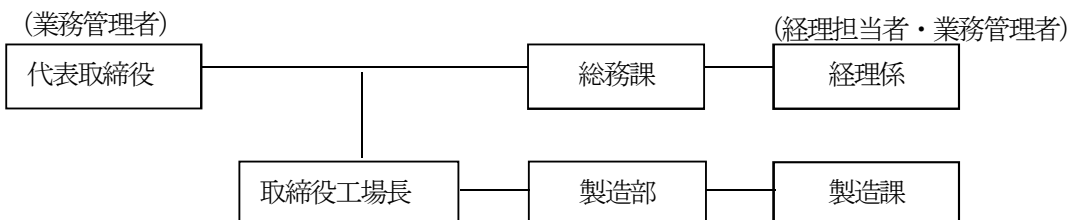
[高山織物整理株式会社]



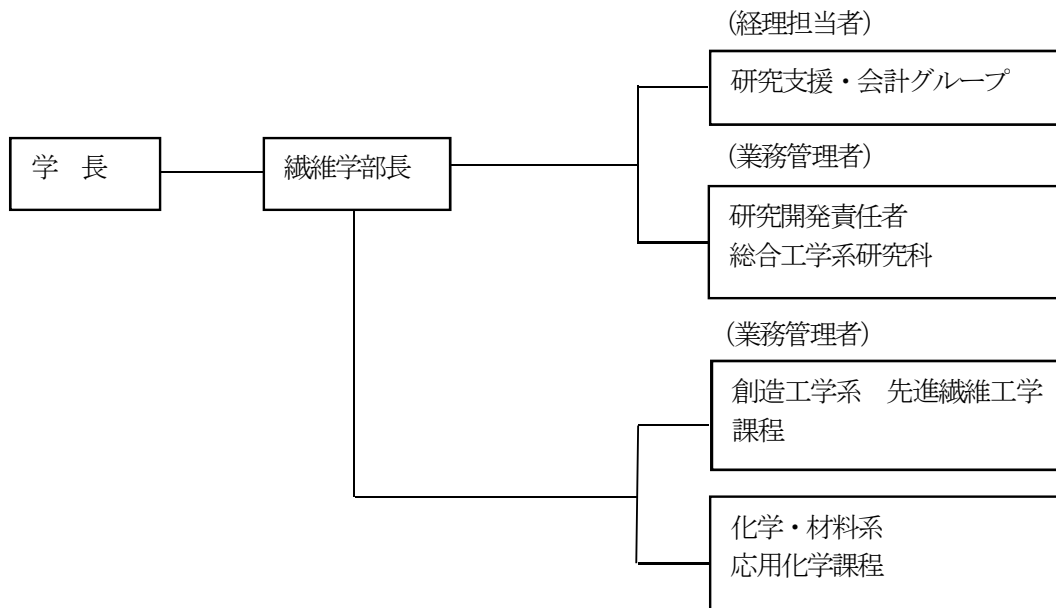
[株式会社昭栄技研]



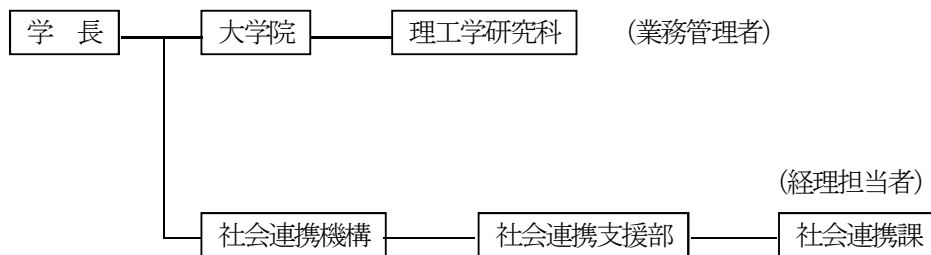
[有限会社オサカベ]



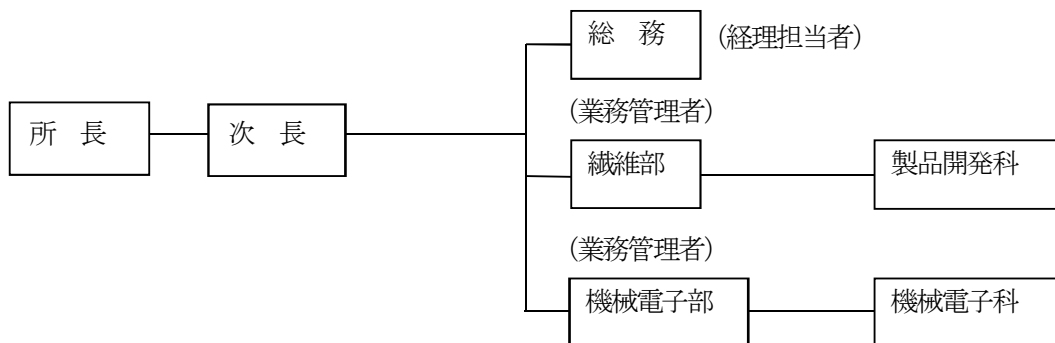
[国立大学法人信州大学]



[国立大学法人愛媛大学]



[山梨県富士工業技術センター]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】特定非営利活動法人ものづくり支援機構

① 管理員

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|--------|---------------|-----------|
| 安留 勝敏 | 理事 (研究総括・管理員) | ③ |
| 羽田 功一 | 事務局長 | ③ |
| 清水 けい子 | 総務課長 | ③ |

② 研究員

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|-----------|---------------|-----------|
| 安留 勝敏 (再) | 理事 (研究総括・管理員) | ① ② |

【再委託先】高山織物整理株式会社

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|-------|------------|-----------|
| 高山 和也 | 専務取締役 | ① ② |
| 大塚 智久 | 工場長 | ① ② |
| 佐藤 広一 | 製造部 製造課 主任 | ① ② |

株式会社昭栄技研

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|-------|------------|-----------|
| 平井 三男 | 代表取締役 | ① ② |
| 田島 大輔 | 製造部 技術課 主任 | ① ② |
| 鈴岡 章黄 | 技術顧問 | ① ② |
| 江口 賢介 | 製造部 技術課長 | ① ② |

有限会社オサカベ

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|-------|--------|-----------|
| 刑部 一吉 | 代表取締役 | ① ② |
| 刑部 正之 | 取締役工場長 | ① ② |

国立大学法人信州大学

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|-------|-----------------------------------------------------|-----------|
| 森川 英明 | 繊維学部 総合工学系研究科 生命機能・ファイバー工学専攻 繊維学部 創造工学系・先進繊維工学課程 教授 | ① ② |
| 平田 雄一 | 繊維学部 化学・材料系 応用化学課程 准教授 | ① ② |

国立大学法人愛媛大学

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|-------|----------------------------|-----------|
| 伊藤 大道 | 大学院 理工学研究科 物質生命工学専攻応用化学 助教 | ① ② |

山梨県富士工業技術センター

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容 (番号) |
|---------------|-----------------|-----------|
| 渡辺 誠 (H24~25) | 繊維部製品開発科 主任研究員 | ① ② |
| 中村 聖名(H26) | 繊維部製品開発科 主幹研究員 | ① ② |
| 上垣 良信 | 繊維部 製品開発科 研究員 | ① ② |
| 尾形 正岐 | 機械電子部 機械電子科 研究員 | ① ② |

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

特定非営利活動法人ものづくり支援機構

| | | |
|---------|---------------|--------|
| (経理担当者) | 総務課長 | 清水 けい子 |
| (業務管理者) | 理事 (研究総括・管理員) | 安留 勝敏 |
| | 事務局長 | 羽田 功一 |

(再委託先)

高山織物整理株式会社

| | | |
|---------|---------|-------|
| (経理担当者) | 総務課 経理係 | 大塚 雅子 |
| (業務管理者) | 専務取締役 | 高山 和也 |
| | 代表取締役 | 高山 能乙 |

株式会社昭栄技研

| | | |
|---------|---------|--------|
| (経理担当者) | 総務課 経理係 | 田島 もと美 |
| (業務管理者) | 代表取締役 | 平井 三男 |
| | 取締役 | 平井 くに江 |

有限会社オサカベ

| | | |
|---------|------------|-------|
| (経理担当者) | 総務課 取締役経理係 | 刑部 玉恵 |
| (業務管理者) | 代表取締役 | 刑部 一吉 |
| | 総務課 取締役経理係 | 刑部 蘭 |

国立大学法人信州大学

| | | |
|---------|------------------------------|-------|
| (経理担当者) | 繊維学部 研究支援・会計グループ 主任 | 清水 英俊 |
| (業務管理者) | 繊維学部 総合工学系研究科 生命機能・ファイバー工学専攻 | |
| | 繊維学部 創造工学系・先進繊維工学課程 教授 | 森川 英明 |

国立大学法人愛媛大学

| | | |
|---------|-----------------------|--------|
| (経理担当者) | 社会連携機構 社会連携支援部 社会連携課長 | 竹内 清見 |
| (業務管理者) | 大学院 理工学研究科長 | 大賀 水田生 |

山梨県富士工業技術センター

| | | |
|---------|-----------|-------|
| (経理担当者) | 総務スタッフ 主査 | 小野 博隆 |
| (業務管理者) | 機械電子部 部長 | 高尾 清利 |
| | 繊維部 部長 | 金丸 勝彦 |

(4) 他からの指導・協力者
 研究開発推進委員会 委員

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|--------|----------------------------------------------------------------|--------|
| 鈴岡 章黄 | 株式会社昭栄技研 技術顧問 | PL 国 |
| 中村 聖名 | 山梨県富士工業技術センター繊維部 製品開発科 主幹研究員 | SL |
| 高山 和也 | 高山織物整理株式会社 専務取締役 | 委 |
| 大塚 智久 | 高山織物整理株式会社 工場長 | 委 |
| 佐藤 広一 | 高山織物整理株式会社 製造部 製造課 主任 | 委 |
| 平井 三男 | 株式会社昭栄技研 代表取締役 | 委 |
| 田島 大輔 | 株式会社昭栄技研 製造部 技術課 主任 | 委 |
| 江口 賢介 | 株式会社昭栄技研 製造部 技術課長 | 委 |
| 刑部 一吉 | 有限会社オサカベ 代表取締役 | 委 |
| 刑部 正之 | 有限会社オサカベ 取締役工場長 | 委 |
| 森川 英明 | 国立大学法人信州大学 繊維学部 総合工学系研究科 生命機能・ファイバー工学専攻 繊維学部 創造工学系・先進繊維工学課程 教授 | |
| 平田 雄一 | 国立大学法人信州大学 繊維学部 化学・材料系 応用化学課程 准教授 | |
| 伊藤 大道 | 国立大学法人愛媛大学 大学院 理工学研究科 物質生命工学専攻 応用化学 助教 | |
| 高尾 清利 | 山梨県富士工業技術センター 械機械電子部 部長 | H24～25 |
| 金丸 勝彦 | 山梨県富士工業技術センター 繊維部 部長 | H26 |
| 上垣 良信 | 山梨県富士工業技術センター繊維部 製品開発科 研究員 | |
| 尾形 正岐 | 山梨県富士工業技術センター 機械電子部 機械電子科 研究員 | |
| 桑原 広明 | 帝人株式会社 経営企画部門技術戦略室 担当部長 | アドバイザー |
| 本宮 哲也 | 帝人株式会社 知的財産室 特許開発グループ事業特許チーム担当課長 | アドバイザー |
| 梶原 莞爾 | 国立大学法人京都工芸繊維大学 特任教授 | アドバイザー |
| 高山 誠 | 高山商店 代表 | アドバイザー |
| 安留 勝敏 | 特定非営利活動法人ものづくり支援機構 理事 (研究総括・管理員) | |
| 羽田 功一 | 特定非営利活動法人ものづくり支援機構 事務局長 | |
| 清水 けい子 | 特定非営利活動法人ものづくり支援機構 総務課長 | |

1-4 当該研究開発の連絡窓口

| 機関名 | 所在地 | 所属部署・役職・ 担当者氏名・連絡先 |
|------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 高山織物整理株式会社 | 〒403-0004 山梨県富士吉田市下吉田 1219 | 所属部署： 役職：専務取締役 担当者氏名：高山 和也 TEL：0555-22-0308 E-mail：takayamaseiri@fgo.jp |
| 株式会社 昭栄技研 | 〒402-0014 山梨県都留市朝日馬場 839 | 所属部署：技術課 役職：主任 担当者氏名：田島 大輔 TEL：0554-48-2312 E-mail：Sho-eitajima@fine.ocn.jp |
| 有限会社 オサカベ | 〒403-0002 山梨県富士吉田市小明見 3005 | 所属部署： 役職：取締役工場長 担当者氏名：刑部 正之 TEL：0555-24-6334 E-mail：oskb@peach.ocn.jp |
| 国立大学法人 信州大学 | 〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1 | 所属部署：繊維学部 役職：教授 担当者氏名：森川 英明 TEL：0268-21-5372 E-mail：morikaw@shinshu-u.ac.jp |
| 国立大学法人 愛媛大学 | 〒790-8577 愛媛県松山市道後樋又 10 番 13 号 | 所属部署：大学院 理工学研究科 役職：助教 担当者氏名：伊藤 大道 TEL：089-972-8522 E-mail：titou@eng.ehime-u.ac.jp |
| 山梨県富士工業技術センター | 〒403-0004 山梨県富士吉田市下吉田 六丁目 1 6 番 2 号 | 所属部署：繊維部 役職：主幹研究員 担当者氏名：中村 聖名 TEL：0555-22-2100 E-mail： nakamura-ufu@pref.yamanashi.lg.jp |
| 特定非営利活動法人 ものづくり支援機構 | 〒403-0004 山梨県富士吉田市下吉田 四丁目 1 5 番 1 0 号 | 所属部署： 役職：事務局長 担当者氏名：羽田功一 TEL：0555-23-4780 E-mail：kouichi.h@npo-mono.jp |

第2章 研究開発の概要

2-1 大面積表面改質処理装置の試作開発

大面積表面改質処理装置の全体システムについては、下記のフロー図を基にそれぞれの付帯装置の開発を行った。

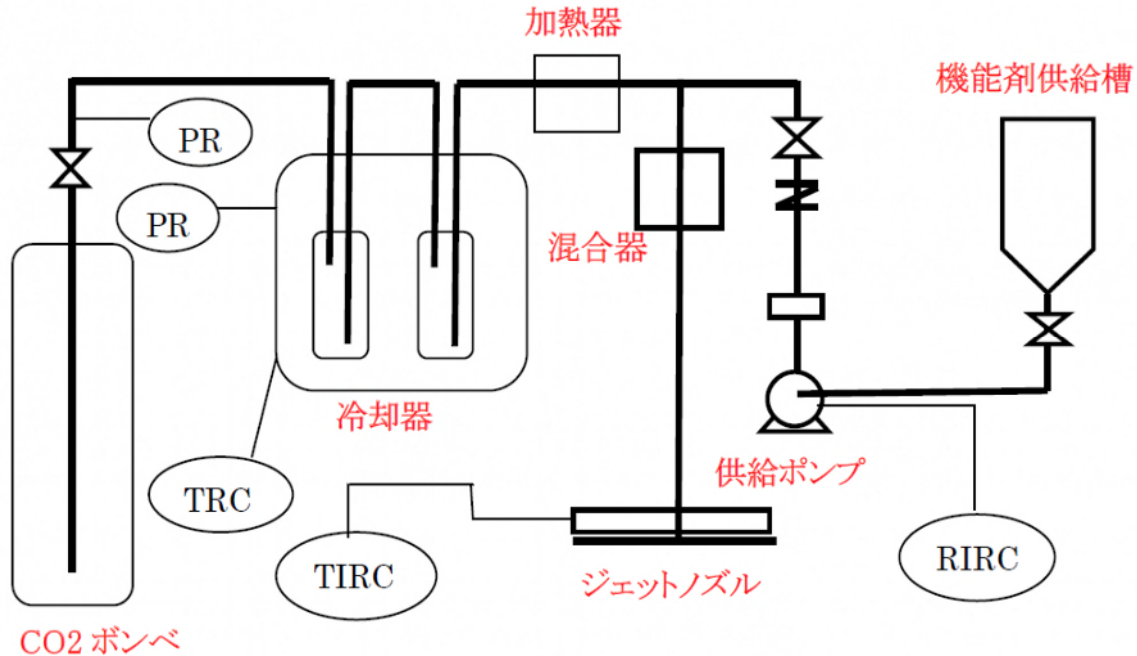


図1 システムフロー

2-1-1 付帯装置類の開発

(1) 液体CO2冷却装置の開発

圧力容器を二並列の8連式とし、攪拌機能についても冷却装置内の限られた空間で効率的な攪拌を可能とするため、二段式3枚羽根のトルネード（竜巻）型スクリーを試作した。

図2は上蓋を外した時の様子で、内部に8器の高圧容器（耐圧：15Mpa）と液体CO2導入管、冷却管、攪拌用スクリーが組み込まれている。図3は液体CO2冷却装置の外観写真。

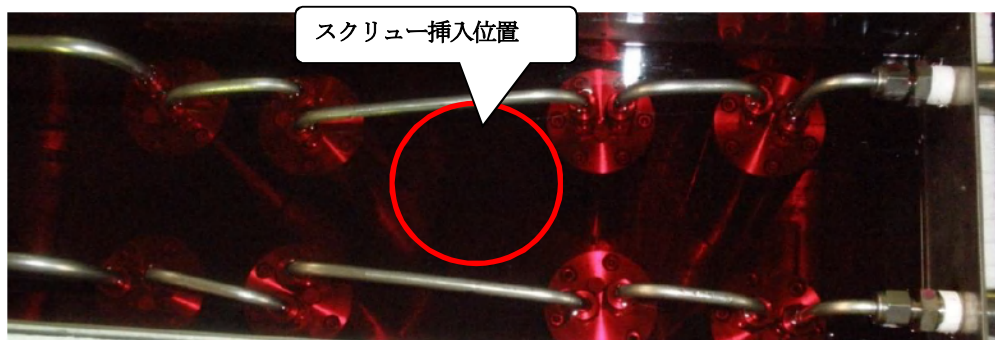


図2 液体CO2冷却装置・内部

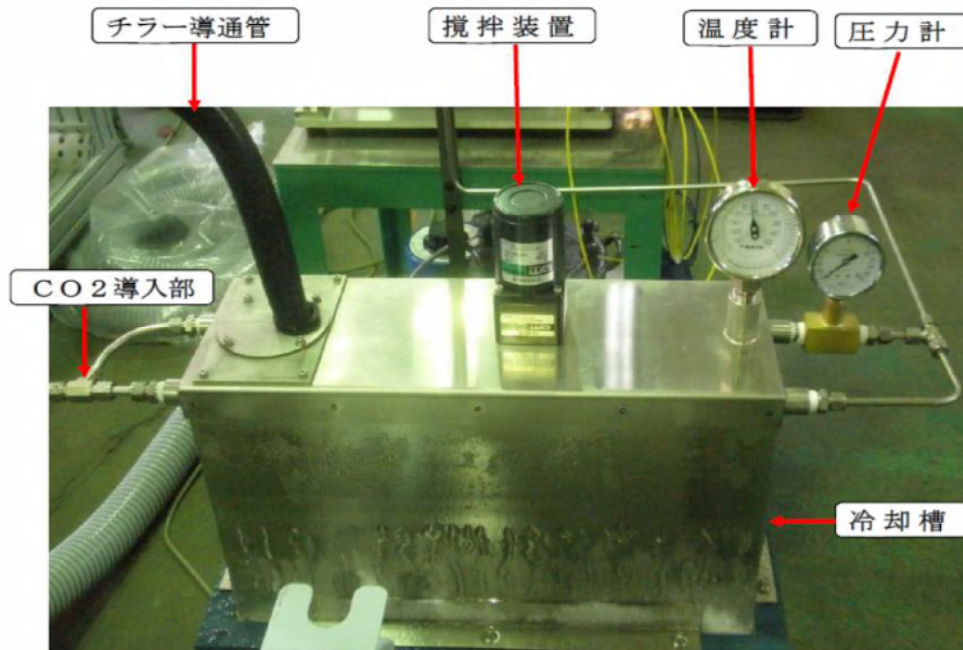


図3 液体CO₂冷却装置・・外観

(2) 加熱器（ヒートビームシリンダー）の開発

加熱器に求められる機構は、圧力損失を低減させずに乱流を発生させる構造と、液体CO₂の温度変動を少なくするための装置構造である。

予備試験の結果、表面改質処理装置の最大幅（1,100 mm）での加工に使用する液体CO₂は4.0 kg/hrであった。なお、温度を安定させることを目的に液体CO₂の滞留時間を3分以上となる仕様とした。

加熱器は6連式加熱器の中間と最後に貯留シリンダーを付帯した機構で、ヒーターは単相200V・500W×6本で、ヒーター外面とシリンダー内壁との距離は約4.3 mmとなっている。図4は被覆前の加熱器。図5は被覆後の加熱器。

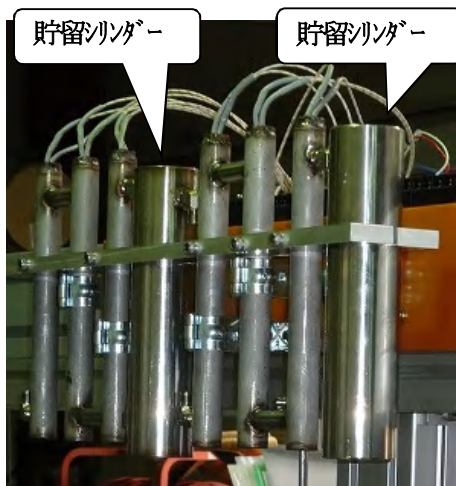


図4 加熱器（被覆前）



図5 加熱器（被覆後）

(3) 機能剤注入・混合装置の開発

前述した図1「システムフロー」からもわかるように、液体CO₂を過熱器（ヒートビームシリンダー）で加熱した後に機能剤を添加する機構となっている。

これは機能剤の種類によっては、加熱器で高温に晒されることにより化学反応等が起き縮合物が生成され微細ノズルの穴が塞がることを防止するためである。

図6は溶接前の混合器で、液体CO₂と機能剤を複数の仕切り板を配した円筒内に導き圧力損失を生じないように乱流状態で混合させる機構となっている。

図7は溶接後の混合器で、入口側で液体CO₂と機能剤を別々に導入し、出口側で混合物として液体CO₂導入管を通じて微細ノズルに供給される。

図8は機能剤注入装置で、機能剤を供給するポンプは均一注入を目的に無脈流プランジャーポンプ(吐出量: 0.1~51 cc/min)を用いた。なお、当該ポンプの吐出圧は8Mpaであり、液体CO₂の圧力(8Mpa)よりも高くなっているが、万一のトラブルに備え逆止弁を付帯してある。



図6 混合器 (溶接前)

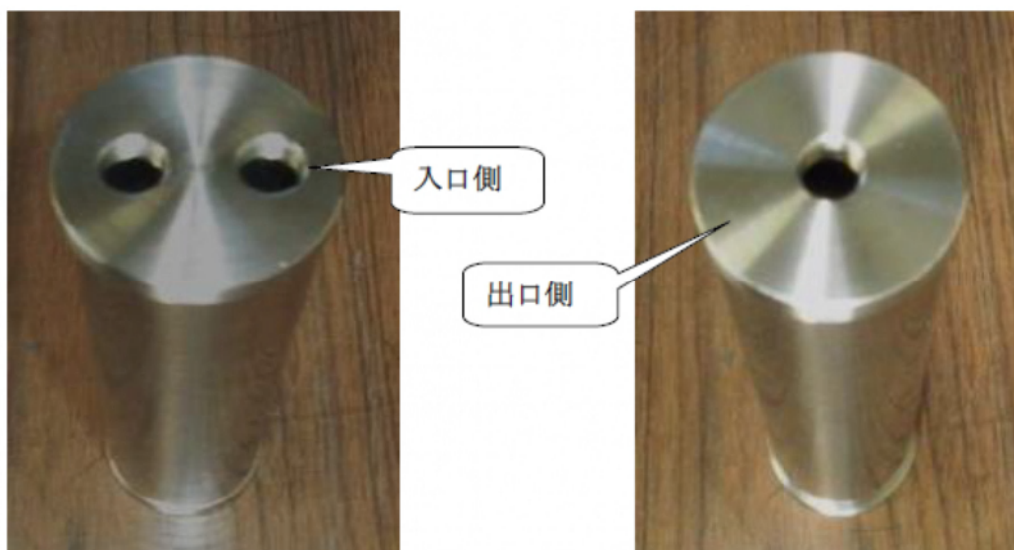


図7 混合器 (溶接後)

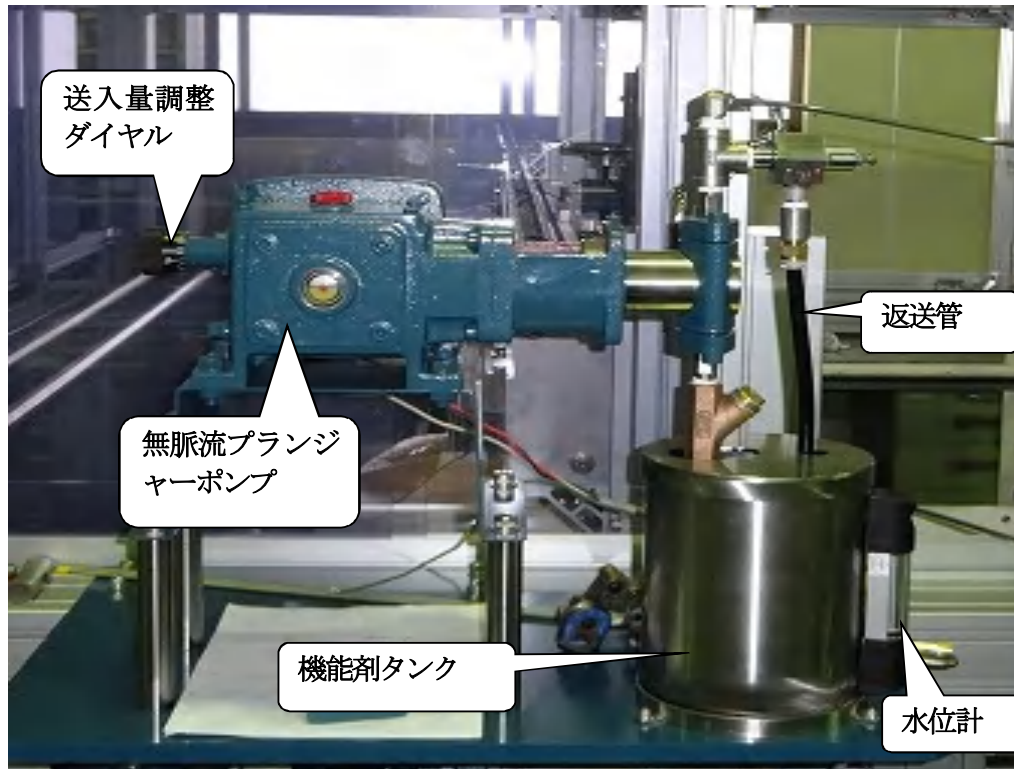


図8 機能剤注入装置

2-1-2 狭ピッチ微細ノズルの開発

(1) 微細ノズルの加工

ノズル用パイプ (BSBM 硬度: 50 Hv) をDカット (図9) した後、マシニングセンターにエアースピンドル駆動機構を取り付け、高速回転(60,000rpm)で $\phi 0.07$ mmの貫通穴を1mmピッチ間隔で137穴 (図5) 加工した。なお、CAE解析 (応力シミュレーション) の結果を踏まえ、最大噴射圧8Mpaに耐えられ破裂などによる安全性を考慮した肉厚とするためDカット量は0.5mmとした。

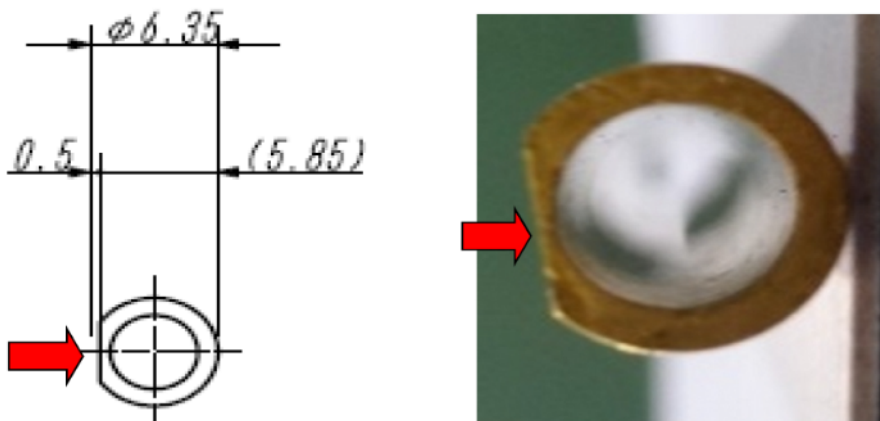


図9 Dカットの断面

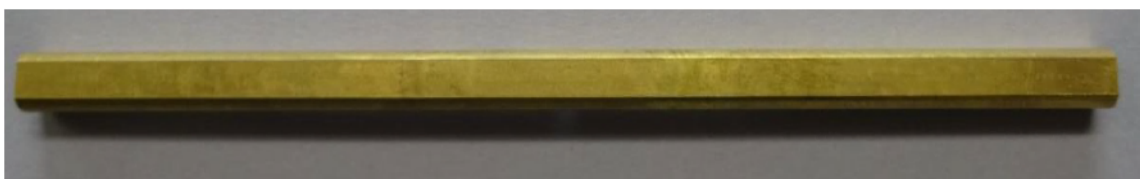


図10 微細ノズル外観

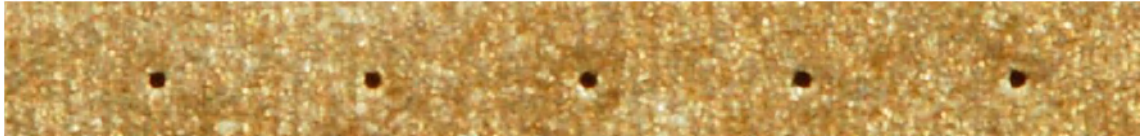


図11 微細ノズル (拡大)

(2) 特殊電解研磨加工

作製した微細ノズルは微細穴の中に切削加工に伴うバリが残存しているため、液体CO₂噴射時の噴射角度はそれぞれの穴毎に30～90度とバラツキがあり、均一噴射は困難であった。この噴射角度を理想的な角度(90度)にするためには、微細ノズル内に残存するバリを完全に除去する必要がある。しかしながらノズル穴はφ4.0mmのパイプに髪の毛よりも細い0.07mmの穴径であるため、ドリル加工時に発生するバリの除去は難しくバフ研磨等の物理的な加工を行ってもバリを除去することは困難である。

この解決方法としては電解研磨法が最適であると考えられる。

電解研磨法は製品をプラス側にして電解液を介して直流電流を流し、金属表面を溶解させることで研磨効果を得る方法で、電解液に浸漬し対極を設置する等の対策をしないで電解研磨する場合のことを「成行き」と呼び、コスト的には最も安くなる方法である。

当該研究においてはコスト面を考慮して、「成行き電解研磨法」で可能性を検討したがノズル穴が微細なためバリを除去することはできなかった。

そこで一般的な成行き電解研磨ではなく、ノズルパイプ(φ4.0mm)の内部に電解液に耐えられる金属を対極(陰極)として設置した特殊電解装置機構とし横置型電解研磨装置を試作し実験を行ったが部分的なバリ除去しかできないことから、縦型電解研磨装置に電解液を循環させる機構を具備した特殊電解研磨装置を製作し検討を行い初期の目的を達成する微細ノズルを完成した。なお、電解研磨後の穴径を測定すると0.089mmとなっているが、電解研磨加工は金属の表面を溶解する加工方法であるため、派生したバリを完全に除去するためにはバリサイズ以上に対象物を溶解する必要がある、当該切削加工で派生したバリのサイズが～0.015mm程度であると考えられることから0.02mm程度、電解研磨で減量化したためである。

図12は、電解研磨前のノズルを内部照明で観察。

図13は、図12の電解研磨後のノズルを内部照明で観察。

図14は、図12を外部照明で観察した拡大写真。

図15は、図12を内部照明で観察した拡大写真。

図16は、図13を外部照明で観察した拡大写真。

図17は、図13を内部照明で観察した拡大写真。

図12～17でわかるように、電解研磨処理により切削加工時に発生したバリは完全に除去されている。

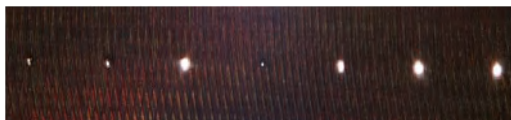


図 12



図 13

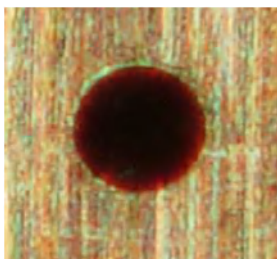


図14



図15

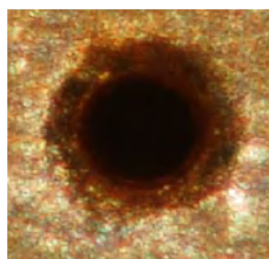


図16

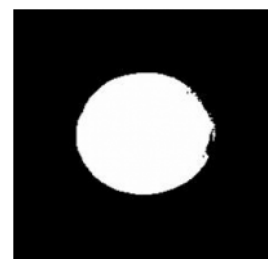


図17

2-1-3 マルチノズル機構の開発

各ノズルからの噴射圧力を一定にするため、液体CO₂導入管から微細ノズルに至る迄の配管分岐を図18のとおりとし、以下の仕様とした。

図18のの箇所、8Mpaに耐えられる耐圧製のゲート弁を付帯させ、8/8、4/8、2/8、1/8の噴射幅で加工できるようにした。

図19は8本のノズルの配置図で、1本おきに前後にずらし、前列ノズルと後列ノズルの間隔は配置構造上支障のない範囲内で極力近接した状態とした。

図20は、大面積表面改質処理装置に組み込んだ微細ノズルの配置写真。

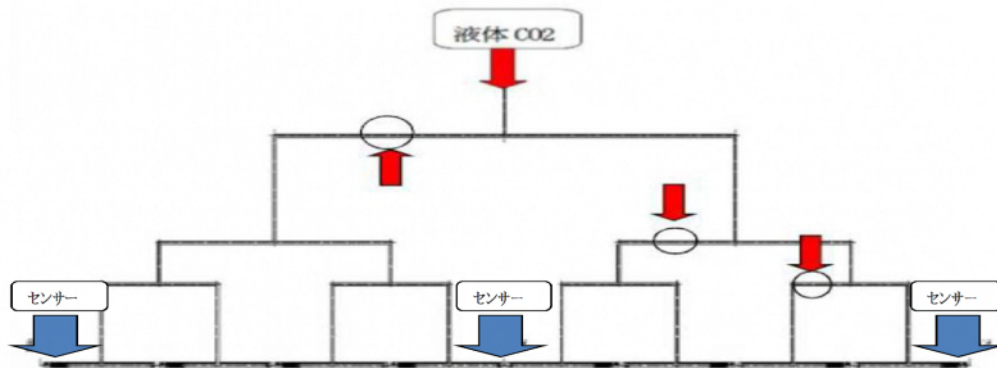
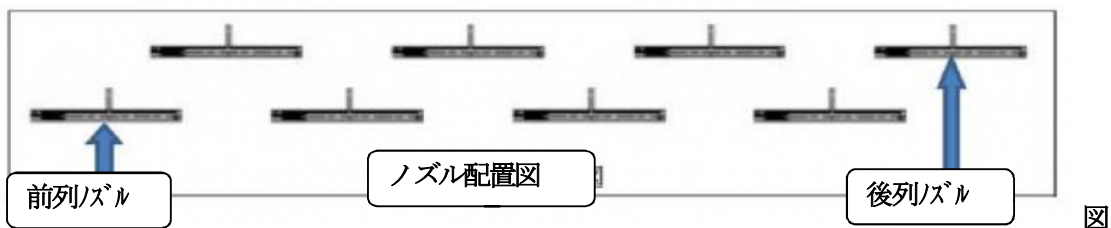


図18 ノズル配置図(1)



19 ノズル配置図(2)

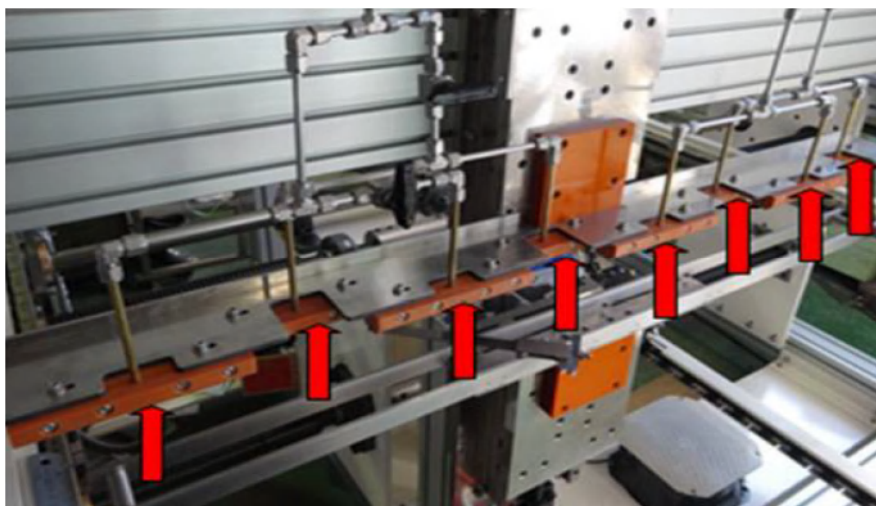


図20 装置に組み込んだノズル

2-1-4 実用化に向けた装置システムの研究

試作開発した液体CO₂冷却装置、加熱器、機能剤混合器・機能剤注入装置、マルチノズル配置、排気装置、並びに布送り出し・巻き取り装置の連動システムの構築を行い、実際の布帛を用いて装置の可動実験を行い大面積表面改質処理装置の試作開発を行った。

(1) 微細ノズルのモジュール化

切削加工を行った微細ノズルを特殊電解研磨法で処理した後、有機溶剤（ノルマルヘキサン）を用いて超音波洗浄機で油脂分を除去し、同様に有機溶剤で処理した「センサー取付軸」及び「封止キャップ」とTIG溶接しノズルモジュール（図21）を製作した。

液体CO₂導入管及び微細ノズルはヒートビームシリンダーで加熱された液体CO₂により150℃程度に昇温されており、加工時の微細ノズルと布帛のクリアランスは2mm以下と接近しているため、僅かなテンションの加減により微細ノズルと布帛が接触し熱変質（火傷）を受ける恐れがあるため、耐熱性ベークライト（フェノール・ホルムアルデヒド系の樹脂で、熱伝導率はガラスの約1/4、鉄の1/300、アルミニウムの1/1000、銅の1/2000と非常に小さく、連続耐熱温度も175～260℃と高温に耐えられる素材。）でノズルホルダーを作製し、ノズルモジュールを組み込んだ。（図22～23）

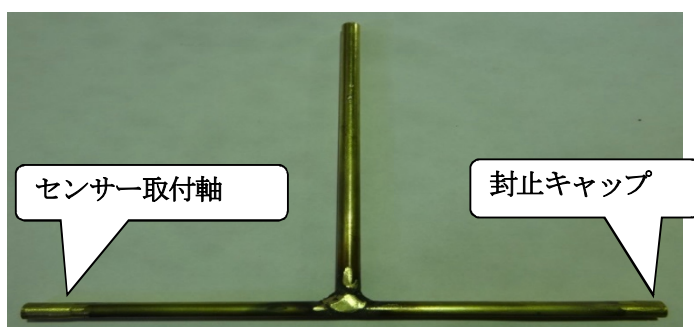


図21 ノズルモジュール

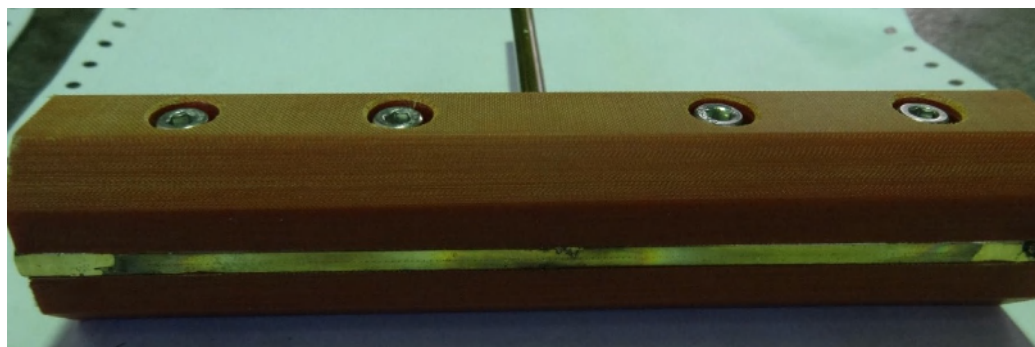


図22 ホルダーに組み込んだノズルモジュール (1)



図23 ホルダーに組み込んだノズルモジュール (2)




(2) 大面積表面改質処理装置の試運転・調整

【試作装置の仕様概要】

- ・冷却器 : $\sim -35^{\circ}\text{C}$
- ・混合器 : 配管突き合わせ型
- ・機能剤溶液槽 : ステンレス製・バッチ式 (3ℓ)
- ・ポンプ : 無脈流プランジヤーポンプ
(吐出量: 0.1~51 cc/min 吐出圧: 8 Mpa)
- ・噴射温度 : $\sim 250^{\circ}\text{C}$
- ・微細ノズル : $\phi 0.09\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$ ピッチ (137穴 \times 8連)
- ・クリアランス : 可変型 (移動距離: $\sim 10\text{ mm}$)
- ・巻き取り機構 : 可変型等速・振り落とし式
- ・加工速度 : $\sim 10\text{ m}$
- ・布帛加工幅 : 600~1,096 mm
- ・排気 : 下方吸引方式

試作開発を行った大面積表面改質処理装置の概要と試運転の状況を以下に示す。

図 24 は装置の概要図。赤線部分がピンテントのラインでピンテントは駆動ギヤーでチェーンに固定され矢印方向に循環している。

布帛は、矢印 () の位置で押さえローラーでピンに刺さり、ピン駆動により左側に進み、矢印 () の剥離装置でピンテントから外され、矢印方向 () に進み、振り落とされる。

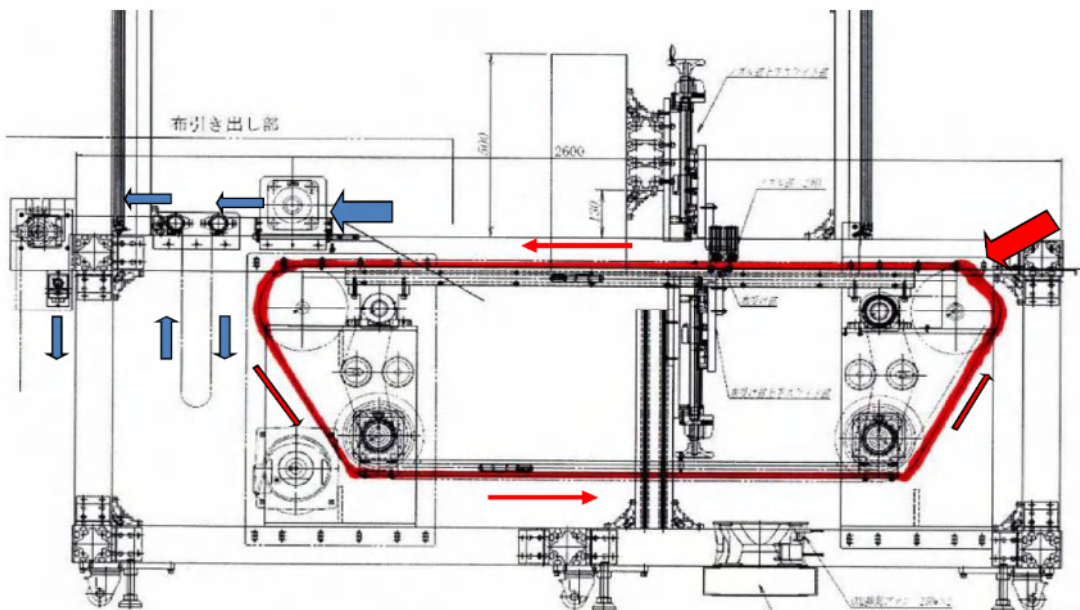



図 24 試作装置の概要図

【試作装置の試運転調整】

図 25 は、断熱被覆が完了したノズル部。

図 26~28 は試運転調整中の様子。  は布帛の進行方向。

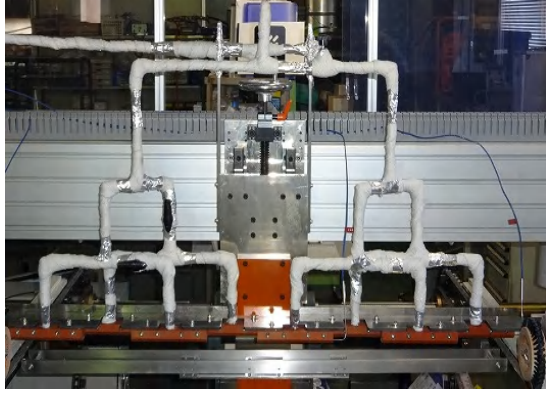


図25 組み立て中途のノズル部



図26 調整作業の様子(1)

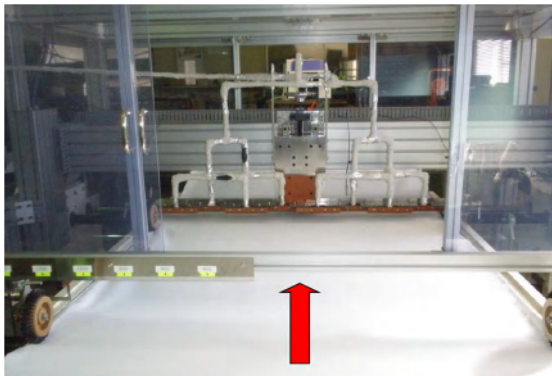


図27 調整作業の様子(2)

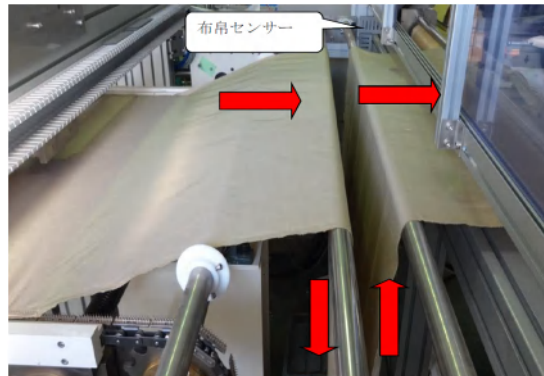


図28 調整作業の様子(3)

2-2 高機能加工の最適処理条件の研究

当該研究項目では、目視で一定の評価が可能となる分散染料やメチレンブルーを、また米糠由来の抗酸化作用に効果があると言われている機能剤や硝酸銀を対象に、噴射温度、クリアランス、加工速度、液体CO₂密度並びに噴射圧力が処理効果に及ぼす影響について検討を行った。なお、当該開発装置を用いて布帛に機能性を付与する方法としては以下の4種類に大別されるが、それぞれメリット・デメリットがある。

- (1) 液体CO₂で布帛を噴射処理した後に、別の機能剤溶液中で加工する。
 - (2) 布帛に機能剤を付着させた後に、液体CO₂で噴射処理する。
 - (3) 液体CO₂と機能剤を混合したものを布帛に噴射し処理する。
 - (4) 機能剤を別のノズル等で布帛に噴霧した後に、液体CO₂で噴射処理する。
- (1)～(3)について検討を行い効果が確認された。
 (4)については、当該研究で試作した装置においては別のノズル等を付帯させる構造になっていないため検討は行わない。

2-2-1 処理条件と処理効果の研究

(1) 噴射処理後に機能剤溶液中での処理

図29は、ポリエステル白布を対象に下記噴射条件で処理後に、分散染料を用いて95℃×30分間染色を行った時の試料で、噴射処理部が濃く着色されている。

【噴射処理条件】

- ・液体CO₂圧力 : 4Mpa
- ・液体CO₂冷却温度 : -3.5℃
- ・液体CO₂加熱温度 : 12.5℃
- ・クリアランス : 1mm、2mm
- ・加工速度 : 1.5m/min

一般的にポリエステル繊維の染色は、分散染料で 130~135℃×30~45 分間が染色の常法となっており、95℃の温度では僅かに汚染する程度であるが、図 29 からわかるように鮮明に染色されている。

図 30 は、図 29 のブルーに着色されている部分を偏光顕微鏡 I R / A T R 法により測定をした時の結晶化度である。

液体CO₂の噴射によりポリエステルフィラメントが、表面からどの位影響を受けているか、繊維断面の顕微鏡ATRイメージング法で測定したところ、繊維表面から 12μm の深さまでが結晶性の低いイメージング像が得られた。従って、表面からおおよそ 12μm の深さが液体CO₂噴射による影響を受け結晶性が低下していると推測され、この結晶化度の低下が分散染料の染着に影響を与えているものと考えられる。

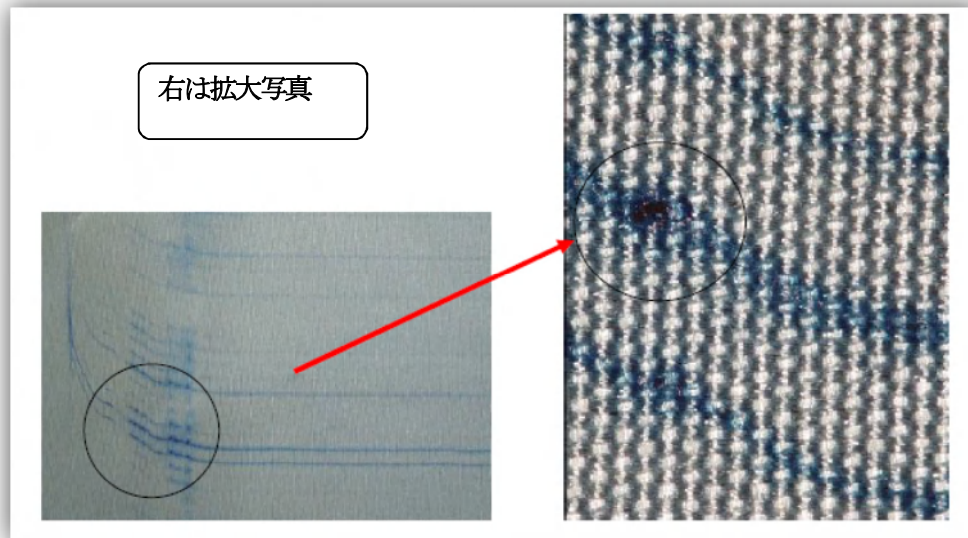


図 29

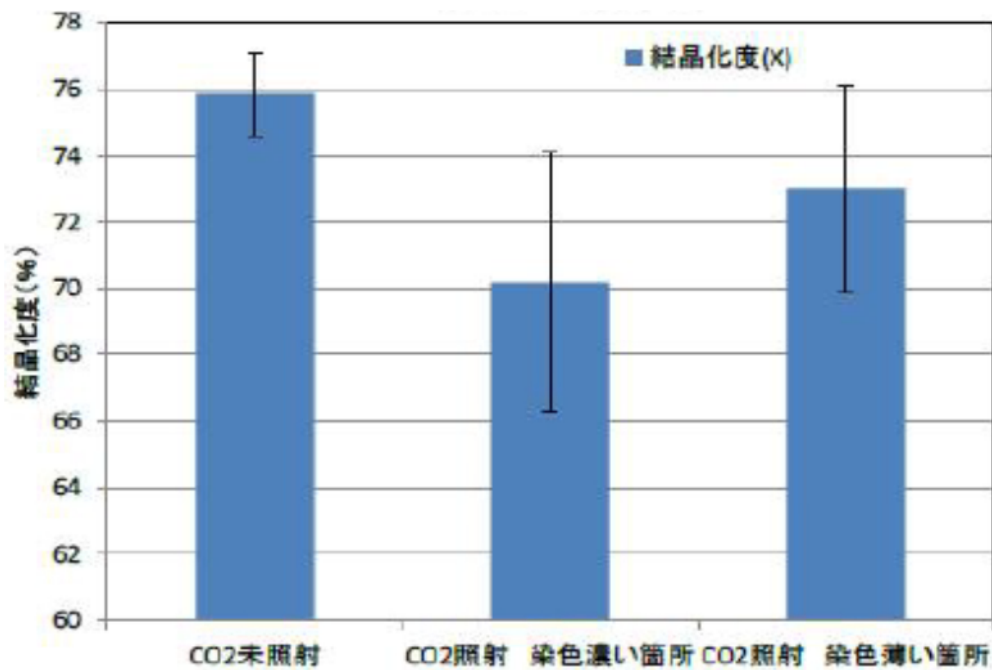


図30 結晶化度 (X)

(2) 機能剤付着後に噴射処理

下記に、ポリエステル布帛を加工した時の処理例を示す。

処理条件は以下のとおり。

【噴射処理条件】

- | | | | |
|-----------------------|----------|-----------------------|--------|
| ・噴射圧 | : 4Mpa | ・CO ₂ 冷却温度 | : -30℃ |
| ・CO ₂ 加熱温度 | : 135℃ | ・クリアランス | : 1mm |
| ・加工速度 | : 1m/min | | |

【後処理加工条件】

○還元洗浄

- | | | | |
|-----------|-------------|-------------|--------|
| ・水酸化ナトリウム | : 2g/l | ・ハイドロサルファイト | : 2g/l |
| ・温度、時間 | : 70℃×30min | ・浴比 | : 1;30 |

図31はポリエステル布帛に分散染料を付着させた原布。

図32は噴射処理後のポリエステル布帛。

図33は噴射処理後に還元洗浄を行い布帛に付着している染料を除去したものである。

この還元洗浄処理は極めて過酷な条件であり、ポリエステル繊維の表層面に付着している染料の殆どを除去（脱落）できる。

この還元洗浄後に染料（色素）の存在が認められていることから、CO₂クラスター効果により処理部は染料色素が繊維の表層部内に注入されていることが確認される。

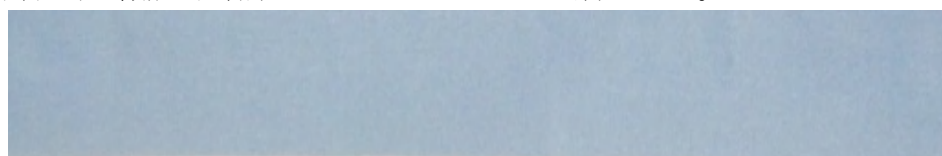


図 31

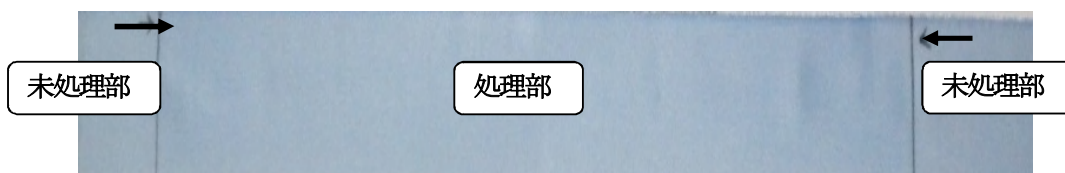


図 32



図 33

図34は、図33の照射部と未照射部を偏光顕微IR/ATR法により測定をした時の結化度である。

繊維断面の顕微ATRイメージング法で測定したところ、繊維表面から17μmの深さまでが結晶性の低いイメージング像が得られており、前述した「噴射処理後に機能剤溶液中での処理」と同様な結果となっている。

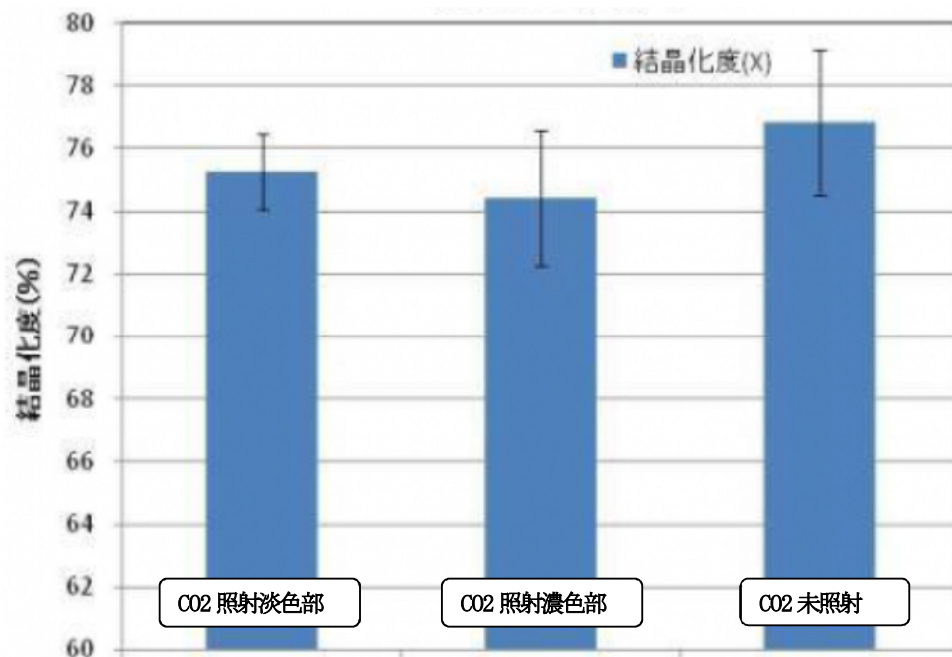


図34 結晶化度 (X)

(3) 液体CO₂と機能剤との混合噴射処理

ポリエステル布帛を対象に、液体CO₂に機能剤（メチレンブルー）を混合した状態で噴射処理を行った。機能剤としては目視で評価が可能なメチレンブルーを用い、エタノールをモデファイアとして用いた。（噴射処理条件及び後処理加工条件は前項と同一。）

【機能剤濃度】

- ・メチレンブルーをエタノールに 0.1 g/ℓ
- ・ " " 0.5 g/ℓ

の濃度で溶解した後、No. 5A の濾紙で濾過したものを機能剤とした。

【処理結果】

図 35 は、メチレンブルーを0.1%の濃度でエタノールに溶解した液で付着加工を行った後に、噴射処理及び後処理加工を行った時の処理物。図 36 は、メチレンブルーを0.01%の濃度でエタノールに溶解したものを機能剤として、所定の温度に加熱された液体CO₂に混合し、噴射処理及び後処理加工を行った時の処理物。図 37 は、メチレンブルーを0.05%の濃度でエタノールに溶解したものを機能剤として、所定の温度に加熱された液体CO₂に混入し、噴射処理及び後処理加工を行った時の処理物。

図 35 と図 36、図 37 は加工方法・濃度が異なることから一概に比較はできないがほぼ同一の色調を呈している。

一方、噴射処理によるポリエステル繊維の表層内部への色素注入は、付着加工と液体CO₂に機能剤を混入した場合とも注入されているが、注入量（目視状態）は付着加工における色素濃度（図 35）と、液体CO₂に混入する色素濃度（図 36、図 37）が異なることから評価は難しいが、当該技術を活用することによりポリエステル繊維の表層内部に機能剤を注入することは可能であることが判明した。

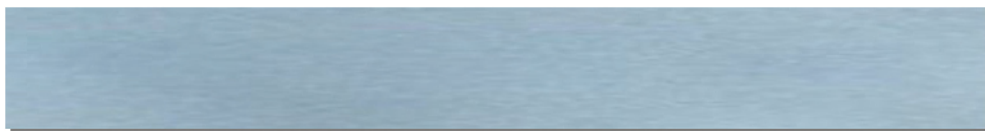


図 35



図 36

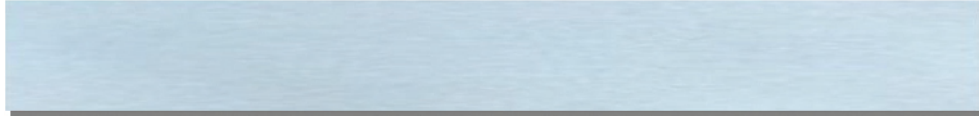


図 37

(4) 最適加工条件の検討

「処理条件と処理効果」について、CO₂噴射温度、クリアランス、加工速度、CO₂冷却温度並びに噴射圧力の各因子が処理効果に及ぼす影響について検討を行った。

処理効果は、CO₂噴射温度、クリアランス、加工速度の因子に大きく支配されることが判明し、具体的にはCO₂噴射温度が高く、クリアランスが短く、加工速度が遅いものほど処理効果が高いことになるが、布帛の種類によってはCO₂噴射温度を下げなければならない物もあり、また、加工速度が遅くなるに従い処理効果は向上するが、加工時間の増大は加工コストの増大に大きく影響を与えることから、加工速度については加工コストとの兼ね合いの中で検討をする必要がある。

一方、液体CO₂を冷却することにより、液体CO₂の密度が高まり処理効果は大きくなるものと考えられたが今回の実験では差異は認められなかった。これは、今回の実験では表面効果（目視）のみで評価を行っているため、当該処理により注入物質が高分子物質の表層内部に到達し、高分子物質の構造等（配向性等）に与える影響について構造解析で評価を行う必要がある。

また、液体CO₂の噴射圧力については、可能な限り低圧で処理する事が装置保安面から望ましい。当該装置においては噴射圧力の下限が2Mpa（20気圧）のためそれ以下の噴射圧力での実験は不可能であったが、噴射制御機構を改良することにより2Mpa以下の噴射圧力での実験も可能と考えられる。

2-2-2 消費科学性能及び機能性の評価研究

ポリエステル布帛や交織布（ポリエステル・セルロース・シルク）を素材とした婦人アウター地を対象に、液体CO₂処理加工を施した後における布帛の消費科学性能への影響及び加工により付与された機能性について、JIS規格、赤外線吸収分光測定（ATR法、イメージング法）で評価を行った。

(1) 硝酸銀の付与効果

下記条件で、ポリエステル布帛及びレーヨン布帛に硝酸銀を付着させ噴射処理を行った後の銀強度の評価を行った。

【付着加工条件】

- ・溶媒 : 水
- ・硝酸銀 : 1 g / ℓ
- ・処理温度・時間 : 60℃×30min
- ・浴比 : 1 ; 30

噴射処理条件は、前述した処理条件と同一。

【後処理加工条件】（ソーピング）

- ・マルセルセッケン : 2 g / ℓ
- ・温度・時間 : 70℃×30min
- ・浴比 : 1 ; 30

【処理結果】

硝酸銀溶液を付着させたポリエステル布帛を噴射処理した試料について、蛍光X線分析装置で測定

を行った結果を図 38 に示す。処理部、未処理部とも銀X線強度は極めて低く差異は見られない。この原因としては、ポリエステル布帛の疎水性に起因した付着加工に課題があるものと考えられる。

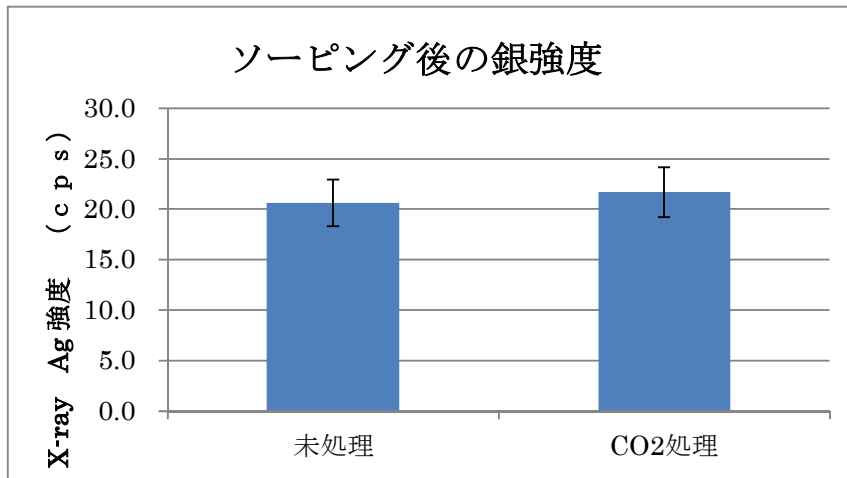


図 38

図 39 は、蛍光X線分析装置でレーヨン布帛に残留する銀強度 (cps) を測定した結果で、未処理部と噴射処理部とでは残留銀の差が4.5倍となっており、CO2処理の効果が認められた。

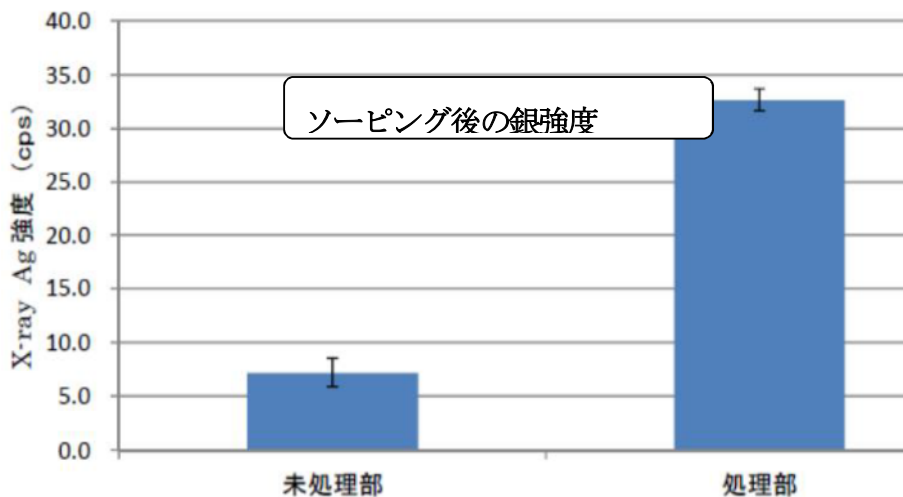


図 39

(2) 消費科学性能

○市販品等への処理

市販されている下記の布帛を用いて、消費科学性能 (JIS規格試験) に基づく評価を行った。

- ・ポリエステル布帛 (試料N0.1)

従来から使用しているポリエステル100%の白布を用いて、引張強さ試験を、JIS規格の染色堅牢度試験については、下記の条件で染色したものを試料とした。

- ・シルク・レーヨン交織布帛 (市販品・試料N0.2)

縦糸シルク、緯糸レーヨンの先染布帛を対象に引張強さ試験と、JIS規格の染色堅牢度試験を行った。

- ・ポリエステル・レーヨン交織布帛 (市販品・試料N0.3)

縦糸ポリエステル、緯糸レーヨンの先染布帛を対象に引張強さ試験を行った。

なお、当該布帛は淡色の先染品であることから染色堅牢度試験は割愛する。

- ・ポリエステル・シルク交織布帛（市販品・試料N0.4）

縦糸ポリエステル、緯糸シルクの先染布帛を対象に引張強さ試験を行った。

なお、当該布帛は淡色の先染品であることから染色堅牢度試験は割愛する。

【染色加工条件】

- ・カヤロン ポリエステル ブルー EBL E 2g / ℓ

- ・浴比 1 : 30 ・染色温度・時間 : 135℃×45min

噴射処理条件及び後処理加工条件については前項と同一。

図40は（試料N0.1）、上記条件で染色加工を行ったポリエステル布。

図41は（試料N0.2）、シルク・レーヨン交織布。

図42は（試料N0.3）、ポリエステル・レーヨン交織布。

図43は（試料N0.4）、ポリエステル・シルク交織布。

表1からもわかるように、CO2処理により染色堅ろう度は影響を受けず、引張強度については若干の向上が見られており、多岐にわたる繊維製品への処理が可能であると考えられる。



図 40



図 41



図 42

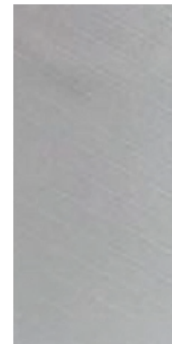


図 43

| 試料No | | No.1 | | No.2 | | No.3 | | No.4 | |
|--------------------------------------------------------|----------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | 処理前 | 処理後 | 処理前 | 処理後 | 処理前 | 処理後 | 処理前 | 処理後 |
| 洗濯 JIS L 0844 (A-1法) 石鹼5g/L, 40℃, 30分 | 変退色 | 5 | 5 | 5 | 5 | / | / | / | / |
| | 汚染(ウール) | 4.5 | 4 | 4.5 | 4.5 | / | / | / | / |
| | 汚染(コットン) | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | / | / | / | / |
| 摩擦 JIS L 0849 (摩擦試験機II形法) 往復数100回 | 乾 | 4.5 | 4.5 | 4 | 4 | / | / | / | / |
| | 溼 | 4.5 | 4.5 | 2.3 | 2.3 | / | / | / | / |
| 引張強度(Kgf) JIS L 1096 (A法ストリップ法) | たて方向 | 808.5 | 833.0 | 735.0 | 808.5 | 833.0 | 784.0 | 833.0 | 857.5 |
| | よこ方向 | 637.0 | 661.5 | 759.5 | 833.0 | 686.0 | 784.0 | 1029.0 | 1053.5 |
| 耐光 JIS L 0845 (A法, 第3号光源法, 放射照度60W/m ²) | | 表1 JIS規格試験の結果 | | | | | | | |

○ポリエステル・スリットヤーンへの処理

ポリエステル交織布（縦糸：ポリエステル・スリットヤーン、緯糸：シルク）の白生地を以下の条件で付着加工した後、噴射処理・後処理加工（前述した処理条件と同一。）を施した試料について染色堅ろう度試験を行った結果を表2に示す。

【付着加工条件】

- ・カヤロン ポリエステル ブルー EBL E : 10g / ℓ

- ・浴比 : 1 : 30

- ・温度、時間 : 60℃×30min

図44は、付着加工後の布帛。

図45は、後処理を行った布帛から緯糸を抜糸したもの。(表側)

図46は、後処理を行った布帛から緯糸を抜糸したもので、噴射したCO₂が組織の間隙を通過し裏側も処理されている。

この噴射処理部(1)と未処理部(2)を電顕(3,000倍)で観察したものが図47(噴射処理部)と図48(未処理部)である。この電顕写真は表面的な観察であるため差異は確認できないが、表2からもわかるようにCO₂処理により染色堅ろう度は総て4級以上の高い耐久性を示している。



図 44

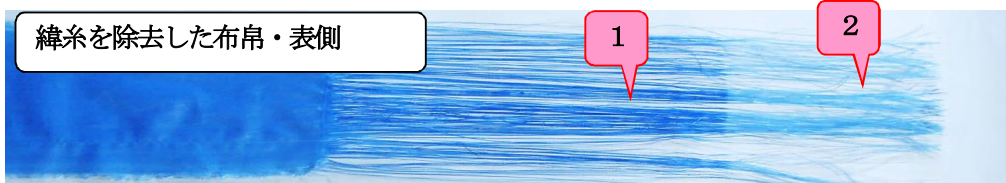


図 45

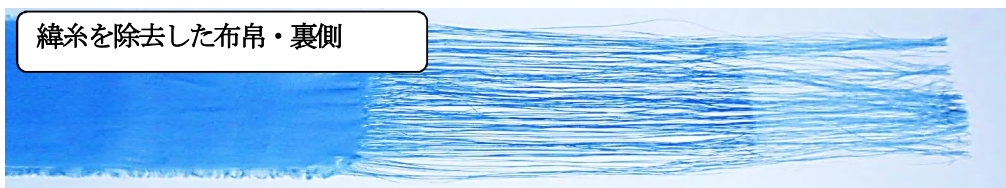


図 46

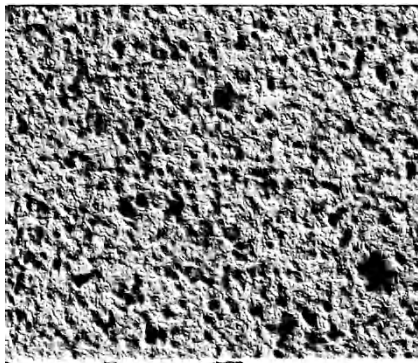


図 47

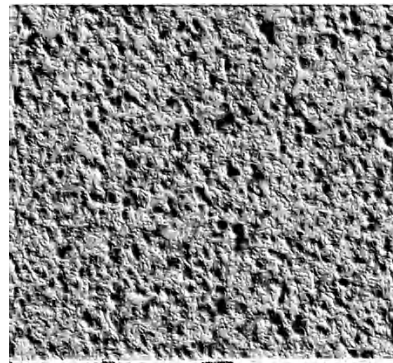


図 48

【試験項目及び試験方法】

| 試料 | | タテ糸:ポリエステル ヨコ糸:ウルク |
|-------------------------------------------------------|------------|-----------------------|
| | | 処理後 |
| 洗濯 JIS L 0844 (A-1法) | 変退色 | 4-5 |
| 石鹼5g/L, 40℃, 30分 | 汚染(ポリエステル) | 4-5 |
| 摩擦 JIS L 0849 | 乾 | 4-5 |
| (摩擦試験機Ⅱ形法) 往復数100回 | 湿 | 4 |
| 耐光 JIS L 0843 (A法, 第3露光法, 放射照度60W/m ²) | | ≧4 |

表2 J I S規格試験の結果

(3) 機能剤の残留評価

トリエノールにメチレンブルーを混入したエタノール溶液で、ポリエステルのメッシュ生地（モノフィラメント）に付着加工を行った後に、前述した噴射処理及び後処理を行い繊維内層部へのトリエノールの噴射処理による残留評価を行った。

図49から、未噴射部に比べ噴射部へのトリエノール量が多くなっている。

図50から、A-B差スペクトルにはトリエノールに由来する1450付近のピークが確認される。

以上のことから、当該技術を活用することによりポリエステルモノフィラメントの表層内部に機能剤を注入することは可能であることが判明した。

モノフィラメント処理品のFT-IR

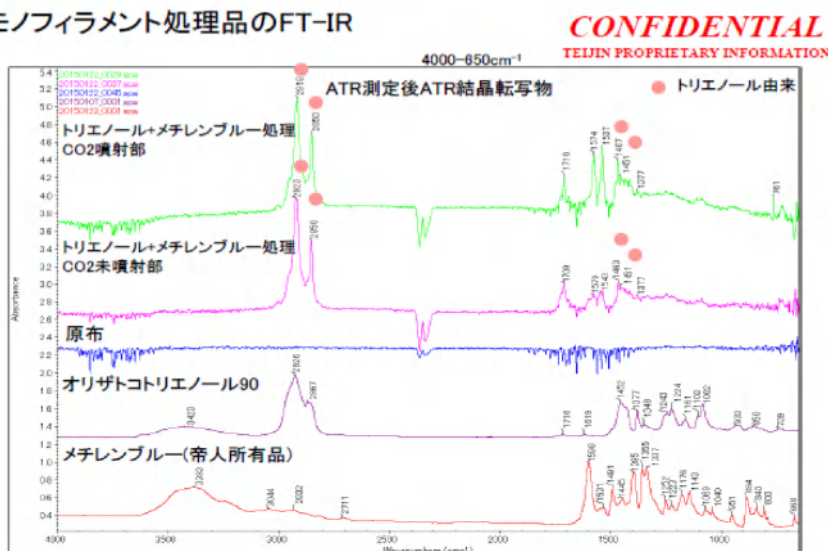


図 49

モノフィラメント処理品のFT-IR

CONFIDENTIAL
TEIJN PROPRIETARY INFORMATION

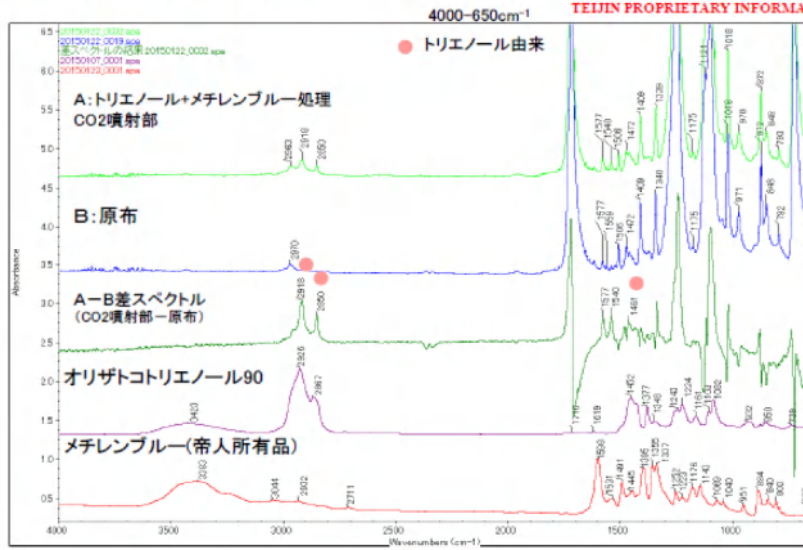


図 50

第3章 実用化に向けた取り組み

3-1 技術的課題の解決

一連の実験で機能剤等（色素を含む）を高分子成形物に注入できること、また、消費科学性能（染色堅ろう度、引張強さ試験）に及ぼす影響も皆無である事が確認された。

一方、実用化に向けた技術的課題も幾つか残されており、早急に以下の課題を克服する必要がある。

イ. 実験段階では、液体CO₂はボンベ（30 kg入り）から直接導入していたが、実用機における液体CO₂の消費量は40kg/時間であり、1本のボンベでは圧力低下等を考慮すると30分間が限界である。

従って、長時間の連続運転を行うためにはボンベ集合装置、またはコールドエバポレーター等を設置する必要があり、法的規制をクリアーする必要がある。

ロ. ノズルの穴径は0.09mmと微細なため、長期間の運転において液体CO₂に含まれる微細塵や機能剤の不溶解成分等により目詰まりが発生する恐れがあるので、加熱器および機能剤供給槽の前後にマイクロオーダーの塵埃を除去するためのフィルターを付帯させる。

ハ. 布帛の両耳を正確にピンテントに噛ませるために、ガイド（左右干渉型）を付帯させる。

ニ. 対象素材と機能剤の組み合わせについて、早急に補完研究を行い機能性等の評価を行う必要がある。

ホ. 工業的に加工を行う場合には、排気CO₂の人体への影響が無視できないことからその対策を充分に行う必要がある。

3-2 事業化に向けた取り組み

イ. 当該加工装置単独での処理加工は不可能に近いことから前後の加工工程と一体となった一連の加工システムを構築する必要があり、従来設備との加工スピード等のマッチングの検討が必要である。

ロ. 事業化のスキーム検討（企業との協働体制、大学等の研究機関との連携）が必要である。

ハ. 素材別、機能性別の加工コストの試算を行う。

ニ. 設備投資に向けた公的資金の導入検討を行う。

3-3 顧客ニーズへの対応

3-3-1 顧客ニーズへの対応方針

織物関連製品において機能性をキャッチフレーズにした数多くの商品が販売されているが、数回程度の洗濯で機能が失われる物が多く、時にはクレームとなる事例も多々あり大きな課題となっているが、現状の加工技術の多くは布帛や繊維の表面に単に機能剤を付着させた加工であるため、耐久性には限界があることは事実であり、この耐久性を根本的に解決するためには新たな加工技術を開発するしか道は残されていない。

当該研究開発事業から得られる加工技術は、超臨界流体（液体CO₂）を用いて布帛表層に機能剤を注入しつつ可塑化・固定化することから、従来から課題となっている耐久性を飛躍的に向上させる事を可能とするものであり市場関係者から大きな期待が持たれている。

3-3-2 想定する市場と販売促進戦略

想定市場としては、既に流通を通じて製品の開発要請のある、消臭機能性を付加した紳士服・婦人服の裏地や、芳香性を付加した婦人アウター地を対象とするが、当該技術は繊維製品全般に対応できることから、次のターゲットとしてはシャツ地、インテリア地、院内着用生地等の分野に参入する。

当該事業で開発した処理装置の販売は行わず、開発した連続式表面改質処理装置を基に実用機を開発し、加工した生地の販売および生地の受託加工に徹した事業展開を行う。

販売ターゲットは国内及び海外とし、当該事業における技術シーズ提供企業である帝人(株)の関連企業の販路を活用する。