

無水・CO₂無排出染色加工技術の開発

サステナテック株式会社 堀 照夫

(委託先)

サステナテック株式会社
国立大学法人福井大学
株式会社日阪製作所
紀和化学工業株式会社
ウラセ株式会社

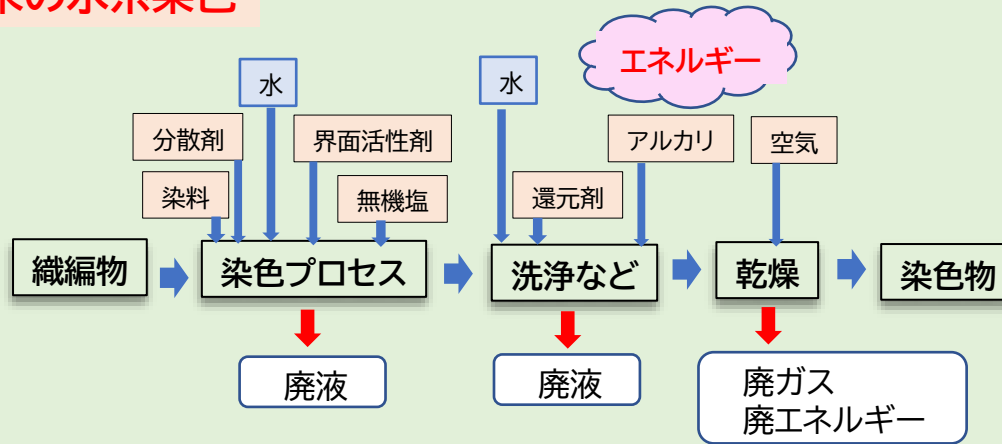
(再委託先)

国立大学京都工芸繊維大学
伊澤タオル株式会社
互応化学工業株式会社
福井県工業技術センター
東海染工株式会社
株式会社フジックス
日華化学株式会社
明成化学工業株式会社

背景:染色加工業の現状と低環境負荷型染色

★大量の水、薬剤を使用し、大量の廃液を排出する染色工場は環境負荷が非常に高い！
⇒超臨界二酸化炭素を用いることで改革できる！

従来の水系染色

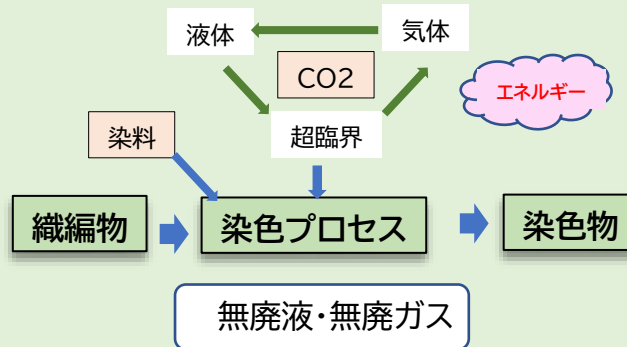


- ①繊維の200倍の水使用
- ②種々の薬剤添加
- ③多量の廃液
- ④処理時間が長い
- ⑤多量のエネルギー使用

人口増加、衣料品増産
このままではさらに悪くなる

従来の水系染色機、約3千万円、廃液処理施設:2億円

超臨界染色



- ①CO₂で染色
(95%が再利用)
- ②染料以外の薬剤不要
- ③乾燥不要
- ④廃液が出ない
- ⑤短時間染色
(エネルギーは45%減)

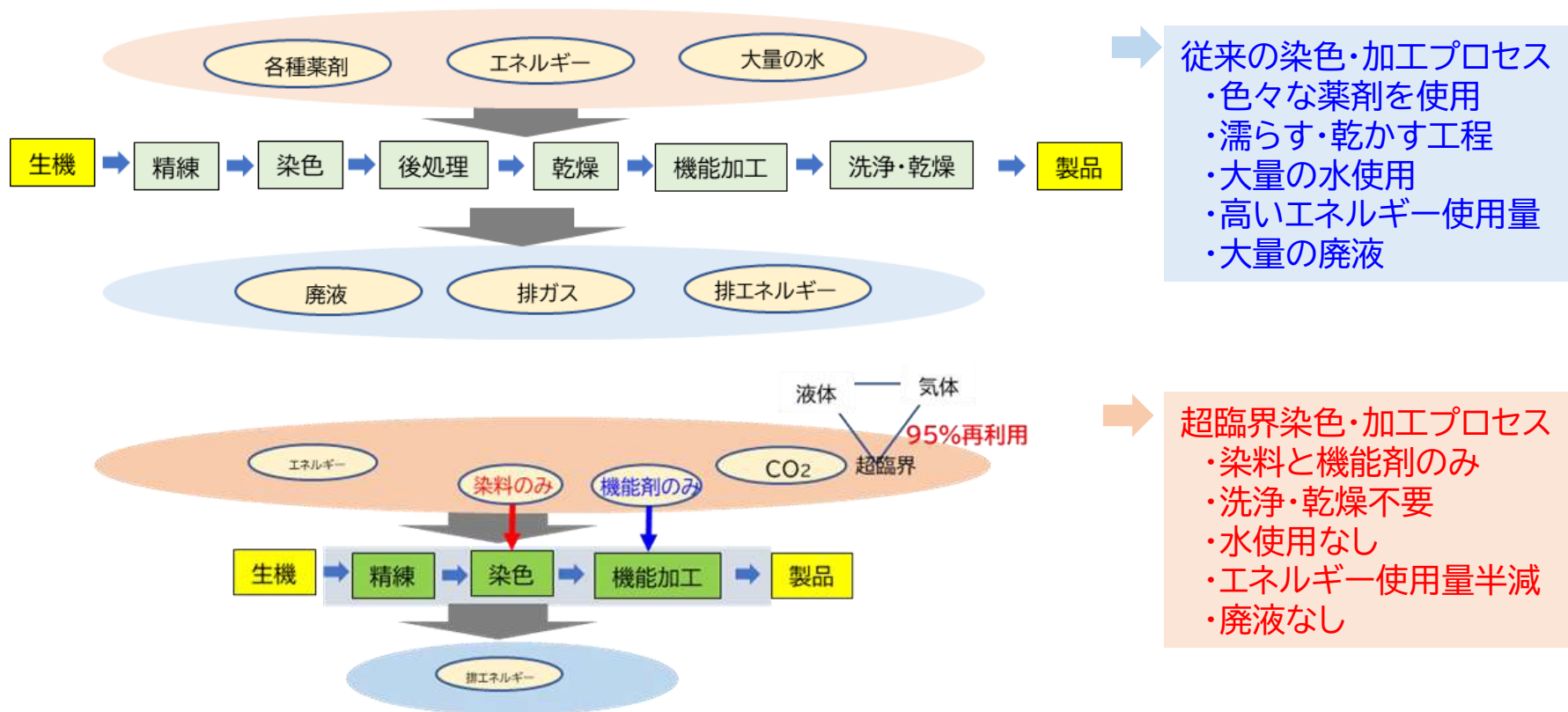
アジア数か国で実用化(PETニットの染色)

設備費:1~2億円、4年で減価償却、廃液処理不要

課題:染色工程だけでは不十分(染色前後の工程でも多量の水を使用)！

低環境負荷型染色加工の更なる革新を目指して

- ・本プロジェクトでは染色の前工程の「精練」から、「染色」さらに「機能加工」までの全工程を超臨界二酸化炭素を用いる工程に置き換える。
- ・各工程の基礎研究はすでに着手しており、実用化に向け、本研究開発ではこれまでの実績を踏まえ、各工程で必要な薬剤・染料等の開発を行い課題解決を行う。



(超臨界染色加工の歴史と現状)

★発案:Schollmeyerら(独)、1989)

★メカニズム説明:Hori・Schollmeyerら(日独、2004)

★世界初の実機:350L(経産省プロジェクト、福井、2007)

★実用化:TongSiang社(タイ)、DyeCoo社(蘭)製装置(中間プラント)、2009)

★アジアでの展開広がる(YKK以外はDyeCoo社製)

タイ	台湾	日本	ベトナム	インドネシア	インド
2009	2014	2015	2018	2020	2022
TongSiang	ECLATら4社	YKK	CleanDye	Textie One Indn.	?
PET Knit	PET Knit	PET Gipper	PET Knit	PET Knit	PET Knit

★Nike社の「環境宣言」(2012年:水で染色したPETニットは採用しない)

Puma、adidas、Mizuno、IKEAが賛同!

⇒サッカーワールドカップ、リオオリンピック、東京オリンピックでPETニットウェアは超臨界染色したもの!(知られていない)⇒現状は全染色の0.1%程度

★問題点

①PETニット以外は実用化できていない!

②染色以外の「精練」、「機能加工」工程は依然として水系で行われている!

NEDO先導研究のコンセプトと効果

・水系染色加工(下表左)と超臨界染色加工(右)の省資源・省エネ効果、廃液処理等の比較

現在の水系染色加工(2000L装置1機当り)	
水使用量 ¹	2000L/batch ⁴
薬剤	染料・機能剤の他に多種の薬剤使用
廃液 ¹	2000L/batch+洗浄水量 全工業の20% ²
エネルギー使用量	394kcal/batch ⁴
装置価格(1機当り)	3000万円
廃液処理施設	2億円
CO2排出量※	2230kg/batch(稼働費) ^{4,5}

超臨界CO2染色加工(2000L装置1機当たり)	
水使用量	ほぼ0
薬剤	染料・機能剤のみ
CO2(媒体)使用量	1000kg/1機/バッチ ⁴ (95%再利用)
廃液	0
エネルギー使用量	205kcal/batch ⁴
装置価格	1~2億円
CO2排出量※	2320kg(稼働費) ^{3,5} +25kg/batch(回収できないCO2) ⁴
廃液処理施設	不要

1. NIKE資料(2016)

2. 岡野隆宏, 繊維学会誌, 77, 3 (2021)

3. NIKE資料(2016)エネルギー消費14億GJより換算

4. 日阪製作所, NIKEによる計算

5. ATAC機関誌(エネルギー消費とCO2排出量から算出)

燃料はA重油として算出

※ 循環可能エネルギーを使用しない場合

⇒①水の使用がほぼ0 ②廃液なし(廃液処理施設も不要)

③処理時間の短縮・工程数削減によりエネルギー使用量はほぼ半減

・実用機を市場に投入後は、年間5%程度をこの技術に置き換え、20年後には染色整理業の20%程度までこの技術で置き換えることを計画。

超臨界染色加工技術コンセプトと進捗状況

1. 超臨界CO₂用精練剤の開発と精練技術

CO₂に溶解する精練剤の開発⇒セルロース系、デンプン系、アクリル系、エステル系、PVA系の化合物などの改質・新規合成などを進めている。

2. 超臨界染色用各種染料開発

PET用:20種、PP系:15種、綿用:10種その他、ナイロン、アラミド用染料の開発も

3. 各種繊維の超臨界染色技術と条件の開発

PET染色では水系の堅ろう度を上回る成果。試験機を用いたCCMも進む。

4. 釜洗浄剤及び洗浄着技術の開発

染色後の釜汚れを除去する洗浄剤を関係各社が提案し、試験実施中。剥がれてきた染料のトラップ剤およびトラップ方法も開発する。

5. 精練、染色および機能加工に適した実機の装置設計

水系染色機およびこれまでのCO₂染色試験機の実績を踏まえ設計中

6. 機能加工剤の分子設計および製造と機能加工の条件探索

CO₂用の撥水、親水、防炎、抗菌・抗ウィルスの機能加工ができる薬剤を開発中

7. 超臨界CO₂を用いる「繊維to繊維」リサイクル条件の探索

CO₂を用いた染色布から染料の脱色条件を検索中。

社会実装に向けてのネットワーク拡大

- 社会実装には繊維産業全体の連携が必要

精練、染料、染色整理、助剤、加工装置、商社、アパレル等の連携

- 研究開発の川上・川下技術を持つ企業

日本化学繊維協会 技術部会に「超臨界染色加工グループ」設置

NPO「繊維技術活性化協会」等(商社、アパレルも含む)との連携

- 基礎研究の拡大

⇒ 超臨界染色加工試験機製造実績(サステナテック、アイテックなど)

- YKKと日阪製作所が連携し200L染色機を製造。ファスナーの染色開始(2015より)

- 超臨界全体技術は日本各地(東北大学等、産総研、企業研究所など)で進む(抽出、ナノ粒子製造、発泡、成型などの分野)

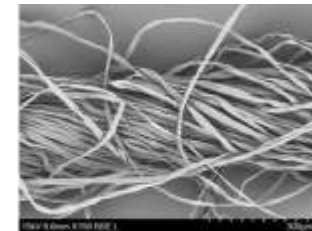
⇒ 連携を進める

⇒ アジア各国との連携

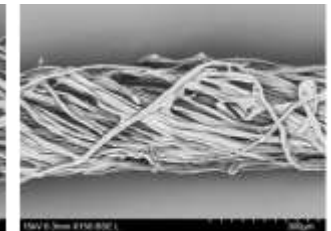
NEDO先導研究での実績①-精練と染料1

1. 超臨界精練

- ① 超臨界CO₂に溶解し、収束性、強度向上できる糊剤開発に成功(特許申請済、例:右写真参考)



生糸4



メチルセルロース糊付糸

2. 超臨界染色用染料開発-1

① ポリエステル用

KIWA-SFD Series					
製品名称	色相	製品名称	色相	製品名称	色相
YELLOW K		ORANGE G		VIOLET 2R	
YELLOW G		RED B		BLUE RB	
YELLOW 4G		RED 2B		BLUE 2B	
YELLOW 7G (蛍光イエロー)		RED 4G		BLUE 5G	
		RUBINE 2G		NAVY 2G	

5L染色機：25MPa・120℃・60分・1.0% o.m.f.

ORANGE G
+
RUBINE2G
+
BLUE RB



5L染色機 25MPa・120℃・60min.	
	4% o.w.f.
	2% o.w.f.
	1% o.w.f.

黒色を含む14種類の染料で幅広い色相に対応可能

② ポリプロピレン用

KIWA WL-P Series			
製品名	色相	製品名	色相
YELLOW G		BLUE R	
ORANGE G		BLUE B	
RED G			

2.6L染色機：25MPa・120℃・60分・0.3% o.m.f.

ORANG G
RED G
BLUE B

混合



2.6L染色機 25MPa・120℃・60min.	

5種類の染料で黄色・赤色・青色・黒色に対応可能

NEDO先導研究での実績②-染料2と染色

2. 超臨界染色用染料開発-2

③反応基としてクロロトリアジンを有する
モノアゾ**反応分散染料**を試作

- ・黄色2系統: 10種類
- ・赤色1系統: 5種類
- ・青色1系統: 5種類

課題: 反応率の向上(現在70%程度)

成果: Nylon染色が可能(特許申請)

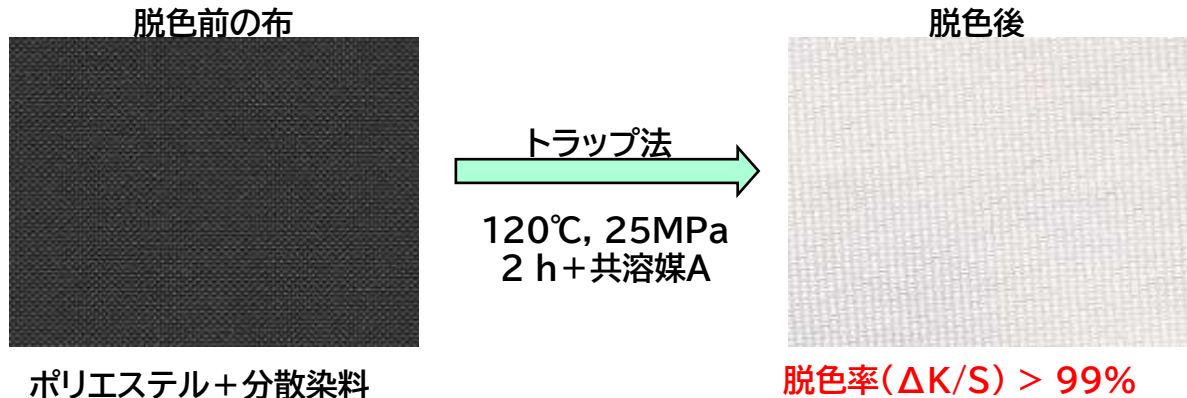


3. 超臨界染色

- ① ポリエステル染色ではあらゆる色相が染色でき、堅ろう度は水系染色を上回る
- ② ポリプロピレン染色ではあらゆる色相が染色できるが、摩擦堅ろう度は要改善
- ③ 綿の反応分散染料では固着率が70%程度で改善の余地がある(目標:80%)
- ④ 反応分散染料でNylonが染色できるが、青色についてはまだ濃度不足

NEDO先導研究での実績③-脱色





①溶媒トラップ法



今回の検討

- ・抽出効率の良い共溶媒の探索
- ・効果的な共溶媒の特性の解明
- ・抽出方法の効率化(バッチ式/トラップ法)
- ・染料の分離回収法の検討

②バッチ法

1.0%obv,2h	1.0%obv,1h	0.5%obv,2h	0.5%obv,1h
 98.19%	 98.53%	 98.23%	 98.91%

染料はCO₂排出時に系外に全て排出

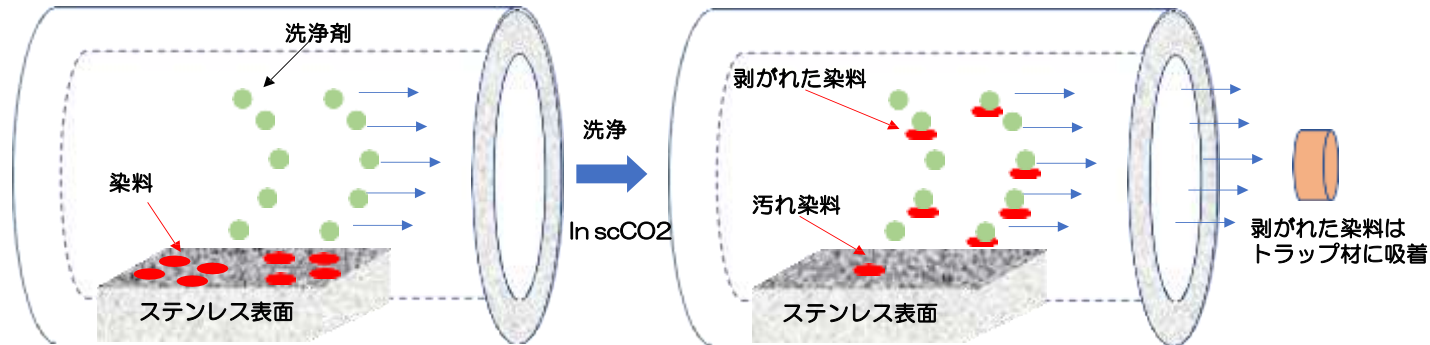
脱色後の高圧容器内には、脱色された布のみが残存
染料・共用媒の回収が容易、ハンドリング性の向上

両方法で染色布からの超臨界CO₂を用いる染料脱色(抽出)は効率よく行えることが判明

NEDO先導研究での実績④-釜洗浄

装置の内部の状態を下図に示す。

- ・釜内部のステンレス表面に付着する染料等に、CO₂に溶解させた洗浄剤が作用し、染料を剥がして排出させる。
- ・排出に当たってはトラップ材を通過させ染料を吸着・保持させる。



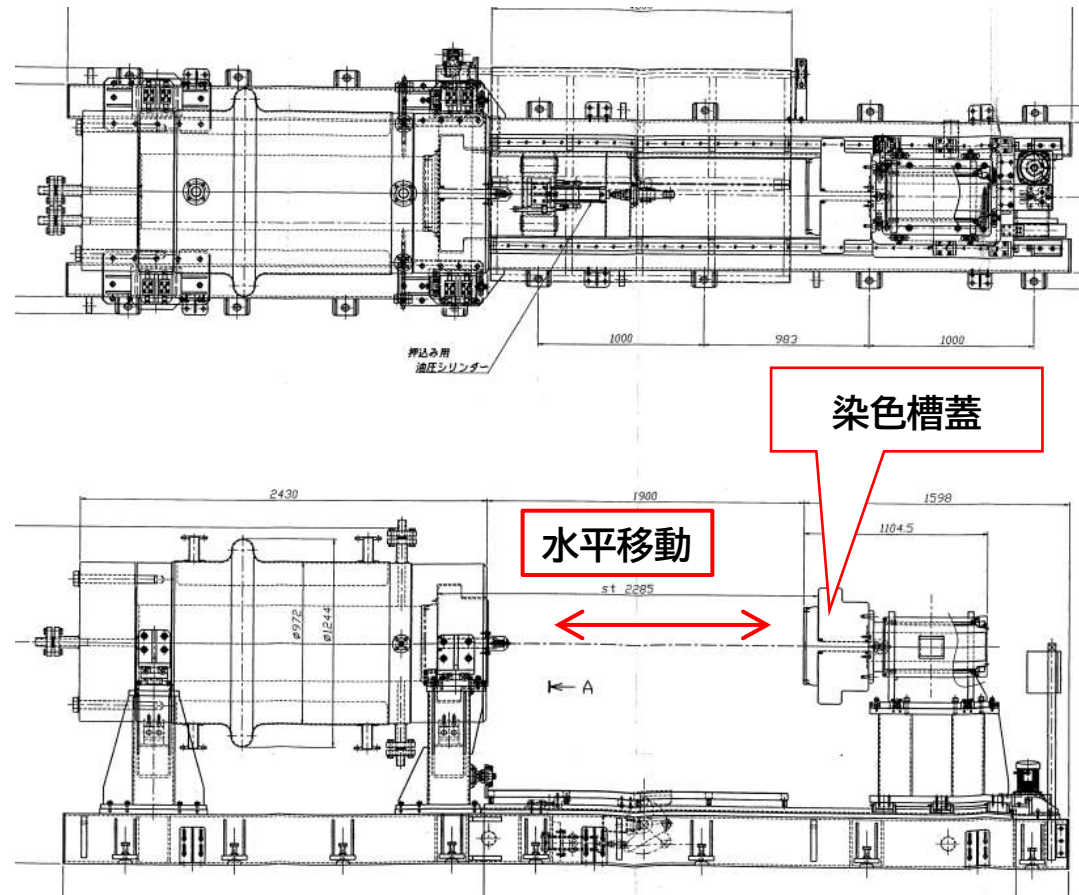
染色釜表面の洗浄剤による吸着脱離と剥がれた染料の補足方法

		① 汚し	②-1 洗浄1	②-2 洗浄2	③ 洗浄性評価
条件		120°C(J20B-197処理時のみ60°C)			
圧力		25MPa			
時間		60min	60min	60min (197は +OF10min)	120min
投入物	繊維	10g	-	-	10g
	染料	2%owf	-	-	-
	BP-1 197 or プレスエア	-	10%owf	10%owf or ビーム1周分	-
PET トロピカル (標準布)	ブランク		CO2のみ		
	BP-1 ↓ J20B- 197				
	BP-1 ↓ プレスエア				

- ・6種類の釜洗浄剤を確保
- ・染料の残りはなく効果的に釜洗浄されている

NEDO先導研究での実績⑤-実機設計

蓋開閉方式



水平移動型 蓋開閉方式

染色槽蓋が水平方向に移動し
蓋開閉を行う方式

NEDO先導研究での実績⑥-機能加工

超臨界専用の機能加工剤の分子設計および合成を行い、超臨界CO2媒体中での機能加工およびその性能試験を行う。
機能剤は**高分子型、アンカー型および反応型**を主体に開発する。



アンカー型機能加工剤



反応型機能加工剤

目標:・撥水、親水・吸水、防炎、抗菌・抗ウイルス加工可能な高分子型機能加工剤を選定し、耐久性を確保する。

実施例(難燃加工)

難燃剤Aの例

溶解率 86%

吸尽率 47%

溶解率 = 難燃剤 + GF重量変化 ÷ 処理前難燃剤重量 × 100

吸尽率 = 生地重量変化 ÷ 処理前難燃剤重量 × 100

コイル法 接炎回数 3回以上が基準クリア

N (燃焼方向)	ブランク (難燃剤なし)	難燃処理布 加工初期	難燃処理布 HL-30
1(表タテ)	1	3	4
2(裏タテ)	1	4	4
3(表ヨコ)	1	3	4
4(表タテ)	1	4	4
5(裏ヨコ)	1	4	4

目標であったHL-30でも良好な結果が確認

撥水剤、抗菌剤、親水化剤でも成果が出ている

まとめ

- 非水染色加工の将来の社会像(全人類の3分の2が水不足に悩む)
染色加工には年間58億トンの水を消費し、汚染水を排出している。
全産業の廃液の内、20%は染色工場から排出されている。
超臨界CO₂を用いることで水使用量はほぼ0に、CO₂排出量は約半分に！
- 技術コンセプト
温室効果ガスとして嫌われるCO₂を染色・加工の媒体として用いる。
染色のみならず、精練や機能加工媒体としても利用できる。
CO₂専用の精練法、染料・染色方法、脱色、機能剤・機能加工方法を開発している。
CO₂は95%以上が繰返し利用でき、全体のエネルギー使用量は45%削減できる。
- 視聴者にお伝えしたいこと：
 1. 地球環境を守る革新技术開発
 2. 豊かな人類社会構築
 3. 日本発の新技术を世界に！

連絡先：
〒910-8507 福井市文京3-9-1
福井大学産学官連携本部内
サステナテック株式会社
info@sustainatech.ac.jp
TEL & FAX 0776-27-8641