

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 30 日現在

機関番号：32674

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23500917

研究課題名(和文)水/エタノールを洗浄溶媒とする環境適合型ドライクリーニングシステムの構築

研究課題名(英文)Development of environmental friendly dry cleaning system with water/ethanol solution used as the washing solvent

研究代表者

米山 雄二(YONEYAMA, YUJI)

文化学園大学・服装学部・教授

研究者番号：30556163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円、(間接経費) 720,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、ドライクリーニング業界で熱望されている人体・環境に安全・安心なドライクリーニング溶媒を用いた洗浄方法として、水/エタノール溶媒を使用した新しい洗浄技術を検討した。その結果、(1)水/エタノール溶媒を用いた洗浄における布収縮について、水の存在量と布収縮の関係を明らかにした。(2)実際のウールスーツとクリーニング実機を用いた試験により、収縮変形とそれを改善する基剤としてシリコンを見出した。これにより、発生した収縮はアイロン仕上げで回復可能なレベルとすることができた。(3)水/エタノール溶媒を用いた洗浄廃液は活性炭で吸着再生することが可能であり、実機レベルでの具体的条件を把握した。

研究成果の概要(英文)：Safe and relieved dry cleaning solvent for the human body and the environment is aspired in dry cleaning industry. In this study, the development of new washing system using water/ethanol solution as the dry cleaning solvent was investigated. As the results, (1) the cloth shrinkage in case of washing which used water/ethanol solution is occurred by the water abundance, it was cleared the relation between the cloth shrinkage and the water volume. (2) Water-soluble silicon is effective in the recovery of cloth shrinkage. The cloth shrinkage can be recovered to permissible range by iron press finishing. (3) The washing waste fluid which used water/ethanol solvent is regenerated by adsorption with active carbon, and it grasped a specific condition for the regeneration in actual washing machine size.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：ドライクリーニング エタノール 収縮 ウール織物 活性炭 吸着

## 1. 研究開始当初の背景

ドライクリーニングは洗浄溶媒として水の代わりに有機溶剤を用いて繊維製品を洗浄する方法であり、水洗いすると収縮・変形・脱色してしまうウールや絹製品に適用されている。従来、ドライクリーニングに用いられる溶剤にはフッ素系溶剤の一種であるフロン - 113(CFC-113)が油污れに対する適度な溶解力を持っており、また引火性が無く、毒性も少ないことからクリーニング溶媒として広く使用されてきた。しかし、フロン - 113 は大気中に放出されると、オゾン層の破壊を起こす物質であることが明らかとなり、1995年に製造及び輸入が禁止された。その後、炭化水素とフッ化炭素の両構造を有する溶剤ハイドロクロロフルオロカーボン - 225 (HCFC-225) が代替フロンとして使用されたが、この溶剤はオゾン層破壊係数がゼロではないため、広範に使用されてはいない。また、オゾン層破壊係数がゼロであるフッ素系溶剤ペンタフルオロブタン(HFC-365)が開発されたが、引火点はないものの爆発濃度範囲をもっていることから、その対策として上記HCFC-225 と混合してドライクリーニング代替溶媒に使用されている。しかし、このドライクリーニング代替溶媒は環境影響がゼロではないため、完全にクローズドされた専用の洗濯機を用いる必要があり、また高価であることからその使用は広がっていない。

従って現在は、パラフィン系の石油系溶剤が安価であることから用いられ、ドライクリーニング溶媒の 80% を占めている。しかし、石油系溶剤は引火点を有することから火災事故が発生しており、住宅地にあるクリーニング業者は危険物取り扱いに関する法律規制により、扱うことができないということがクリーニング業界の大きな問題となっている。こうした問題点を解決しうる洗浄溶媒および洗浄技術は未だ得られておらず、世界中のドライクリーニング業界において熱望されている。

エタノールはバイオマスから生産できる再生産可能な溶剤であり、温室効果ガスである二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の計算に含まれないカーボンニュートラルな物質であること、水と混合すると「安全な溶媒」になり、また人体への毒性が極めて低いことから、報告者らは水ノエタノール溶媒をドライクリーニングの洗浄溶媒として活用する研究を 2000 年から着手し、研究を進めてきた。

また最近、エタノールについては廃棄される綿衣料からバイオエタノールを生産する技術が提案され、服のリサイクル活用方法として注目されている。

## 2. 研究の目的

本研究は、ドライクリーニング業界で熱望されている人体・環境に安全・安心なドライクリーニング溶媒として、水ノエタノール溶媒を用いる新しい洗浄技術の確立を目的と

する。これにより、衣類を資源としたリサイクルの促進と同時に、ドライクリーニングで用いられる石油系溶剤をアルコールで代替することによる温室効果ガス CO<sub>2</sub> 排出量の削減に繋げるものとする。

## 3. 研究の方法

ドライクリーニングは水洗いすると収縮・変形を起こす毛織物衣料などの汚れを落とすために、有機溶剤で洗浄をするものである。従って、本研究で扱う水ノエタノール溶媒は水を多量に含むため、これをドライクリーニングに用いた場合には水の存在によって毛織物が収縮・変形を起こすことになる。そこで、本研究において水ノエタノール溶媒をドライクリーニング溶媒として実用化するには、収縮・変形の発生度合いを把握し、その解決策を備えることと、洗浄廃液を再利用する技術確保が課題となる。この 2 つの課題に向けて以下に示す方法で検討を行った。

### (1) 水添加による洗浄効果と毛織物の収縮

衣服には多種類の汚れが付着するが、その中で汗は塩化ナトリウム (NaCl) を含む水溶性汚れである。従来のドライクリーニング溶剤は塩素系溶剤や石油系の有機溶剤などであるため、汗汚れはドライクリーニングでは十分に除去できない汚れとなっている。そこで水分量と毛織物の収縮を把握するとともに、水の存在による汗汚れの除去によるメリットを見出すため、ドライクリーニング溶剤への水添加量を変えて以下の実験を行った。

#### 水溶性汚れの除去試験

試験布として綿、毛、ポリエステル、ナイロン布 (JIS L0803) を用い、これに NaCl を 5mg 付着させて汚染布とした。ドライクリーニング用の有機溶剤 (JOMO サンエナジー: ニッコーホワイト N-10) に、アニオン界面活性剤 (日本油脂: ラピゾール A-90) を溶解して洗浄液を調製し、これに水を 0~2.5% 添加して可溶化させ、洗浄試験に用いた。この洗浄液 100mL に汚染布 (9.5 × 2cm, 2 枚) を入れ、ラウンドオメーターで鋼球 20 個と共に室温で 30 分間洗浄した。洗浄後、室温で乾燥し、洗浄布 2 枚を 100mL イオン交換水に投入し、マグネチックスターラーで攪拌して、残留 NaCl を溶出した。溶液の電気伝導度を測定し、予め作成した NaCl 濃度対電気伝導度の検量線より、残留 NaCl 量 A を求めた。NaCl 除去率は初期付着量 5mg からの変化率として下式により算出した。

$$\text{除去率 } D = \frac{5 - A}{5} \times 100 \quad (\%)$$

なお、布からの電解質の溶出および布上に残留する界面活性剤による電気伝導度への影響量を測定し、その値を差し引いて除去率を求めた。

#### 寸法変化試験

試験布に綿、ポリエステル、ナイロン、毛、レーヨンブロード、ベンヒット、絹ちりめん、シルクジョーゼットの8種類の布を用いた。収縮率試験はJIS L 1042及び1096に準拠して試験布は25×25cm(測定長20cm)として用いた。洗浄液には石油系溶剤にイオン交換水を0~2.0%可溶化した溶液を用いた。ドライクリーニング試験機を用いて35分間洗浄し、網の上で乾燥した後、測長区間の長さを測定して布の収縮率を求めた。

## (2) スーツ地の寸法変化試験

洗浄実機の機械力を受けたスーツ地の収縮度合いを把握するために、検討した。

試験布としてスーツ地に多く使われているウール4種類を用い、JIS L 1042および1096に準拠してドライクリーニング試験機を使用し、布の収縮を検討した。試験布各3枚を、エタノール水溶液4Lを用いて、回転数約48rpmで35分間洗浄を行った。洗浄液の組成は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸Na:700ppm、ポリオキシエチレンアルキルエーテル:200ppm、炭酸Na:100ppm、ケイ酸Na:70ppmで行った。

次に市販の紳士用ウールスーツを用いて、JIS L 1909記載の11ヶ所の寸法を測定し、クリーニング実機による洗浄試験〔使用溶媒:ドライクリーニング用溶剤、水、または水/エタノール溶媒〕を行い、業者によるアイロン仕上げを行って、洗浄前後における寸法変化を測定した。

## (3) 洗浄廃液の再生試験

水/エタノール溶媒を実用化するには、コスト・環境・資源供給などの点から、洗濯廃液を再生利用することが課題となる。

そこで洗浄液中に脱離してくる皮脂汚れを活性炭で吸着除去する実験を行い、廃液の再生を検討した。

実験方法として、皮脂汚れモデルに脂肪酸石けんを使用し、吸着剤に顆粒状活性炭(平均1.55mm,  $\rho = 0.44$ )を用いて、吸着実験を行った。35%エタノール水溶液に脂肪酸石けんを溶解し、0.05%濃度とした。これを三角フラスコに50ml分取し、活性炭を0.4~2.0gを投入した。マグネチックスターラーで5~60分間攪拌した後、遠心分離機(2000rpm、10分)にかけて活性炭を分離した後、溶液の吸光度を測定した。予め作成した検量線より、吸着前後の濃度変化から、吸着量を算出した。

また、ドライクリーニング実機と着用衣類を水/エタノール溶媒で洗浄試験を行い、その洗浄廃液を用いて、同様に活性炭による吸着実験を行い、検証を行った。

## (4) 洗浄廃液の連続再生試験

水/エタノール溶媒をドライクリーニングに用い、その洗濯廃液を再生利用することを目的に、本項目では洗浄廃液中に脱離してくる汚れを活性炭で連続吸着して除去する

ことを検討した。

汚れモデルとして青色染料 Kayacryl Blue HRL を用い、35%エタノール水溶液に溶かして洗浄廃液モデルとした。汚れの吸着剤には、前述の(3)の試験と同じ顆粒状活性炭を用いた。実際の廃液処理ではバッチ式とフィルター式による2つの方法があり、以下の実験を行った。

### バッチ式の連続吸着実験

処理槽に洗濯廃液と顆粒状の活性炭を投入し、攪拌して吸着処理する方法を想定し、染料溶液50mLを三角フラスコにいれ、活性炭0.25または0.5gを添加して攪拌・吸着を行った。15分後、液体の全量50mLまたは半分量25mLを新しい染料溶液に交換して再び吸着を行い、これを繰り返す方法で行った。

### フィルター式の連続吸着実験

処理槽に活性炭フィルター装置を設置して、そこに廃液を通過させて処理する方法がある。これを想定して、図1のように活性炭0.5~2.0gを入れたガラスろ過器に染料溶液100mLを注ぎ、アスピレータで減圧吸引して溶液を通過させて吸着する方法で行った。ろ液を再び同一の活性炭を入れたガラスろ過器を通すことで、連続吸着を行った。

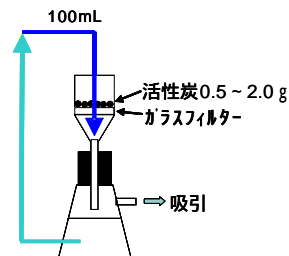


図1 フィルター式の連続吸着実験

上記の2つの方法における吸着量は、ろ液の吸光度(590nm)を分光光度計(島津 UV-2500PC)で測定し、予め作成した検量線より吸着前後の濃度変化を求め、算出した。

## 4. 研究成果

### (1) 水添加による洗浄効果と毛織物の収縮

現在のドライクリーニング洗浄液に含まれる水分は、界面活性剤の原料によって持ち込まれる水分量が主であり、約0.05%と少量である。ドライクリーニング溶剤への水添加

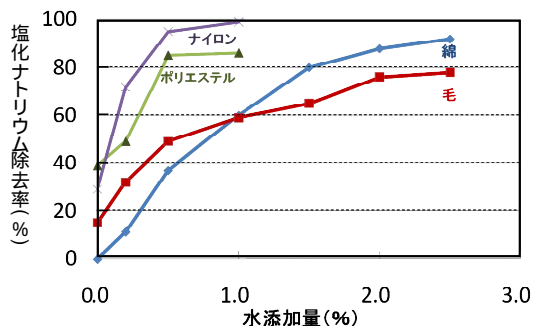


図2 ドライクリーニング溶剤への水添加量と塩化ナトリウム除去率の関係

量を変えて、塩化ナトリウム除去率を測定した結果を図2に示す。

ドライクリーニング溶剤に水を添加しない場合、NaCl 除去率はポリエステルで 50%、ナイロンで 40%、ウールで 20%、綿では 0% であり、親水性の繊維では NaCl はドライクリーニングでほとんど除去できないことがわかった。ドライクリーニング溶剤に水を添加すると、NaCl の除去率は増加し、わずか 1.0%の水添加量で、ポリエステル、ナイロンでは 90~100%まで、綿や毛では 60%まで除去率が増加した。この結果から、水/エタノール溶媒では汗など水溶性汚れの除去に有効であることが明らかとなった。

布収縮に及ぼす水添加量の影響は、水添加量の増加によって大きくなり、水添加量 2%の溶剤では、綿、毛、絹、ちりめん、ジョーゼットは寸法変化の許容値-2%を超えていた。布収縮に対する水の影響は、共存する界面活性剤濃度が高くなると、少なくなっており、収縮の度合いは水の添加量ではなく、水と界面活性剤のモル比で表される水の活動度によって影響を受けることがわかった。

## (2) スーツ地の寸法変化試験

スーツ地に多く使われているウール4種類(ジョーゼット、フラノ、ギャバジン、試験ウール)を用いて、機械力が無い場合とドライクリーニング試験機で洗浄機械力を加えた場合の収縮率を検討した。その結果を図3と図4に示す。いずれの試験布も、タテ方向とヨコ方向で収縮率が異なり、特に、フラノは水、アルカリ、機械力によりフェルト化しやすいため、タテ方向で大きな収縮が見られたが、ヨコ方向では収縮が起きないという特徴が見られた。ギャバジンでも同様の傾向が見られた。

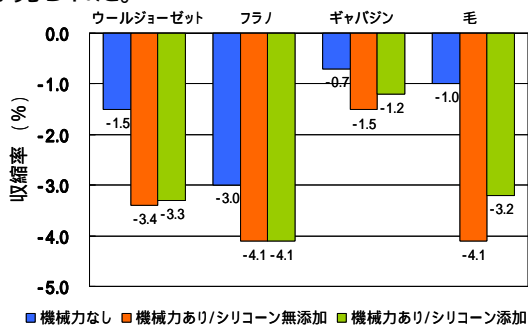


図3 スーツ地用ウールの収縮率 (タテ方向)

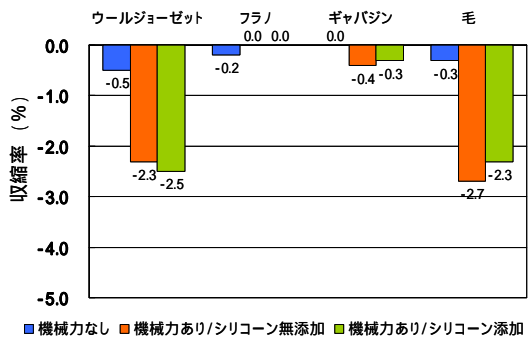


図4 スーツ地用ウールの収縮率 (ヨコ方向)

一般に風合い剤として使用されるシリコンの防縮効果を検討したところ、水溶性シリコンを少量添加すると収縮が0.1~1%程度抑えられることがわかった。

スーツ地の結果を踏まえ、市販の紳士用ウールスーツを用いて、実際のクリーニング実機による洗浄試験を行って、洗浄前後におけるスーツの寸法変化をJIS L 1909記載の11ヶ所で測定した。その結果を図5に示す。

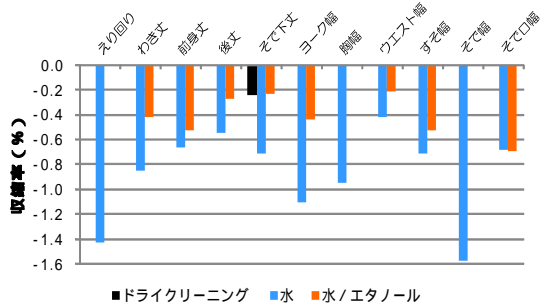


図5 ウールスーツの収縮率

水で洗浄した場合、ウールスーツは大きく収縮しているが、ドライクリーニング溶剤で洗浄した場合には寸法変化がほとんど起きていない。水/エタノール溶媒で洗浄した場合は、収縮は水の場合よりも十分に小さい値であった。この結果、水/エタノール溶媒の洗浄では寸法変化が起きるものの、アイロン仕上げで回復可能なレベルであることが分かった。

以上の結果から、水/エタノール溶媒による収縮は、従来のドライクリーニング溶剤への水少量添加と同程度であり、弱い機械力での洗浄とシリコンの使用によって収縮を抑えることができ、水/エタノール溶媒をドライクリーニングに使用できることが明らかとなった。

## (3) 洗浄廃液の再生試験

モデル汚れとして用いた脂肪酸石けんをエタノール水溶液に溶かした場合、260nm付近に大きな吸収があることが分かった。この260nmの吸収と脂肪酸石けん濃度の関係は、良好な直線性が得られ、260nmの吸光度を用いて脂肪酸石けんの定量が可能であることを確認した。これを検量線に用いて、活性炭による脂肪酸石けんの吸着実験を行った結果、吸着時間と共に、また活性炭量が多くなるほど脂肪酸石けんの濃度は早く減少し、例えば活性炭 2gを用いると、脂肪酸石けん濃度は吸着時間5分で急速に減少し、60分では脂肪酸石けんを 83%吸着除去することが可能であった。

次にドライクリーニング実機と実際の衣類を用いて水/エタノール溶媒で洗濯した廃液を用いて、吸着実験を試みた。その結果を図6に示す。洗濯廃液は波長260nm付近に吸収を示し、活性炭の吸着によって、その吸収は減少を示した。活性炭 2gの場合、洗濯

廃液は脂肪酸石けんよりも吸着に時間を要するものの、30分で80%の吸着除去ができることがわかった。これにより実機の洗濯サイクル(15~30分程度)の時間内で廃液再生は可能であることを把握した。

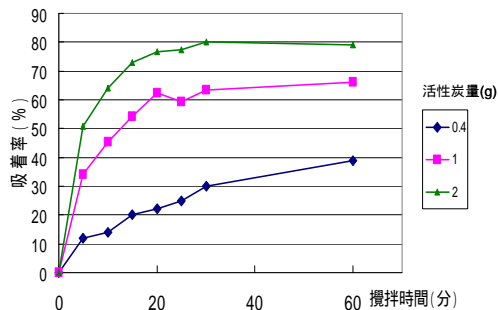


図6 活性炭による洗濯廃液中の汚れ吸着除去

#### (4) 洗浄廃液の連続再生試験

バッチ式の連続吸着について、活性炭量 0.25 g 及び 0.5 g とし、試料液を全量及び半量交換する条件で繰り返し実験を行った。その結果を図7に示す。活性炭 0.25 g で染料溶液の半分量 25mL を交換した場合と、全量 50mL を交換した場合を比較すると、半分量を交換した方が吸光度が若干低くなるのがわかる。活性炭 0.5g の場合では半分量と全量 50mL を交換した場合の差は大きくなり、半分量ずつ試料液を交換した方が、低い吸光度を維持することがわかった。半分量と全量交換では処理液量の合計が2倍と異なるが、その量を考慮しても、半分量のほうが効率よく吸着処理をしている。この理由は、半分量を交換する場合には、残りの半分量が長い時間、活性炭と接触しており、このため、活性炭量が多い場合には、吸着が十分に行え、効率的に連続処理ができたものと考えられる。

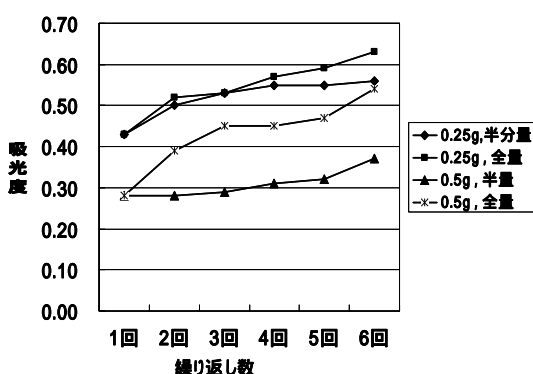


図7 バッチ式連続吸着による吸光度変化

実際のクリーニング実機における洗濯廃液を調べたところ、脂肪酸汚れによる吸光度が0.2程度であったことから、吸光度の低い領域の染料溶液を用いてフィルター式連続吸着の試験を行った。その結果を図8に示す。吸着フィルターを繰り返し通過することで吸光度は減少したが、フィルター式の場合、液量 100mL に対して、9回~10回の通過

が必要であることを示した。これはフィルター式では活性炭と試験液の接触時間が短く、吸着再生に時間を要するといえる

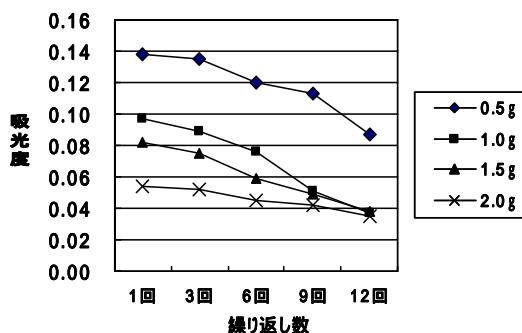


図8 フィルター式連続吸着による吸光度変化

これらの結果から、水/エタノール溶媒を用いた洗浄廃液の再生は、実機の廃液量を 100L とした場合、活性炭 500 g、処理時間 15 分という実機レベルでの実用可能な条件で、溶剤を再生できることを掴んだ。

以上、水/エタノール溶媒をドライクリーニングに使用した場合の課題であった被洗浄物の収縮変形を把握するとともに、その改善方法を見出し、また洗浄廃液を再生利用する実用可能な条件を把握することができた。これにより、環境適合型ドライクリーニングシステムを構築することができた。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

米山雄二、衣類への超音波洗浄の応用、洗濯の科学、59/1、pp28~35、2014、査読無

藤生直恵・大熊志津江・米山雄二、布に対する超音波洗浄の照射条件に関する研究、材料技術、30/2、pp35~41、2012、査読有

米山雄二、濃縮洗剤 - 節水・省資源の視点から -、日本衣服学会誌、55/2、pp19~22、2012、査読無

米山雄二、洗濯用洗剤における環境対応、色材協会誌、85/1、pp14~18、2012、査読無

[学会発表](計4件)

米山雄二・藤生直恵・大熊志津江、「水/エタノール溶媒を用いたクリーニングにおける洗浄廃液の連続再生」材料技術研究協会・2013年度材料技術研究協会討論会、2013年12月7日(東京理科大学)

米山雄二・藤生直恵・大熊志津江、「水/エタノール溶剤を用いたクリーニングにおける洗浄廃液の再生」日本繊維製品消費科学会・2013年年次大会、2013年6月22日(椋山女学園大学)

藤生直恵・大熊志津江・米山雄二、「水/エタノール洗浄における布収縮」日本油化

学会・第 44 回洗淨に関するシンポジウム  
2012 年 11 月 22 日 (奈良女子大学)  
米山雄二・大熊志津江・梅澤典子・小野雅  
啓、「ドライクリーニング溶剤への水添加  
効果と布ダメージの影響」日本繊維製品消  
費科学会・2012 年年次大会、2012 年 6 月  
23 日 (文化学園大学)

〔図書〕(計 2 件)

米山雄二、他 9 名、朝倉出版「被服管理学」  
7~13 頁、58~67 頁 (2012)  
米山雄二、他、丸善「油脂・脂質・界面活  
性剤データブック」379~381 頁、423~426  
頁、499~505 頁 (2012)

〔その他〕

米山雄二、「ファッションと環境問題を科学  
的視点から考える」(講演)、ファッションビ  
ジネス学会 第 26 回服装社会学研究部会、  
2011 年 11 月 26 日 (文化学園大学)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

米山雄二 (YONEYAMA YUJI)  
文化学園大学・服装学部・教授  
研究者番号：30556163

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし