

ISSN 2186-5124

京都市産業技術研究所  
研究報告

No. 13

令和4年度

地方独立行政法人  
京都市産業技術研究所

# 目 次

## 総 説

- 1 セルロースナノファイバー (CNF) の研究開発から実用化普及に至るまで ..... 1  
産業技術支援センター 北川 和男

## 技術ノート

- 2 CNF 複合ポリブチレンサクシネートの性能と生分解挙動に関する研究 ..... 7  
産業支援グループ 野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健  
京都大学 小野 和子、矢野 浩之
- 3 入手可能な原料を用いた金天目釉の作製と技術構築 ..... 13  
産業支援グループ 鈴木 芳直
- 4 コミュニケーションロボット用きもの制作と着装効果 ..... 16  
産業支援グループ 小田 明佳  
京都光華女子大学 鰻目 菜々、知念 葉子  
筑波大学 安久絵里子、岩根 榛花、笹野 未有、林 夏未、  
原田 悦子
- 5 絹のデジタル捺染における色再現向上の検討  
—反応染料染色における前処理が与える影響について— ..... 21  
伝統産業・地域活性化グループ 向井 俊博
- 6 小幅織機から広幅織機へ転換するための研究  
—複数本取りの製織に向けた国産広幅レピア織機改造による生地耳形成について— ..... 24  
伝統産業・地域活性化グループ 仮屋 昭博  
産業支援グループ 廣澤 覚、本田 元志、小田 明佳、岩崎 健太
- 7 漆及び植物油の光劣化による構造変化について ..... 27  
伝統産業・地域活性化グループ 池永 誠  
産業人材育成グループ 橘 洋一
- 8 LC-MS を使用した飲料中のプリン体分析 ..... 32  
伝統産業・地域活性化グループ 清野 珠美、田中 秀典、和田 潤
- 9 ボールミル及びビーズミルを用いた低融点ガラス粉末 (フリット) の微粉碎 ..... 35  
知恵産業推進グループ 稲田 博文  
産業支援グループ 荒川 裕也、高石 大吾

## 調 査

- 10 市域内染色関連企業を対象とする調査研究 ..... 39  
 産業支援グループ 井内 俊文、緒方規矩也、藪内 快  
 伝統産業・地域活性化グループ 向井 俊博、津村 幸夫
- 11 「京都酵母」ブランド構築事業  
 ～地域酵母による日本酒のブランド力向上に向けた取組と海外展開を見据えた日本酒製品の評価に関する調査～  
 ..... 41  
 知恵産業推進グループ 沖田実嘉子、比嘉 明子  
 伝統産業・地域活性化グループ 清野 珠美、田中 秀典、和田 潤  
 知恵産業融合センター 廣岡 青央

## 研究抄録

- 12 レオロジー特性、結晶性及び発泡性能が向上したセルロースナノファイバー強化ポリ乳酸 ..... 51  
 (原題: Cellulose nanofiber reinforced poly (lactic acid) with enhanced rheology, crystallization and foaming ability)  
 産業支援グループ 仙波 健  
 中国科学院 Qian Ren, Minghui Wu, Long Wang, Wenge Zheng  
 京都大学 引間 悠太、大嶋 正裕
- 13 レオロジー特性と結晶化特性を向上させた軽量且つ高強度なポリ乳酸/セルロースナノファイバー  
 ナノコンポジット発泡体 ..... 52  
 (原題: Light and strong poly (lactic acid)/ cellulose nanofiber nanocomposite foams with enhanced rheological and crystallization property)  
 産業支援グループ 仙波 健  
 中国科学院 Qian Ren, Minghui Wu, Long Wang, Wenge Zheng  
 京都大学 引間 悠太、大嶋 正裕
- 14 バイモーダルなセル構造を有するポリ乳酸/セルロースナノファイバー強化発泡体の断熱性と圧縮特性の向上 ..... 53  
 (原題: Improved thermal insulation and compressive property of bimodal poly (lactic acid)/cellulose nanocomposite foams)  
 産業支援グループ 仙波 健  
 中国科学院 Qian Ren, Wanwan Li, Shijie Cui, Wenyu Ma,  
 京都大学 Xiuyu Zhu, Minghui Wu, Long Wang, Wenge Zheng  
 大嶋 正裕
- 15 紋織物向け欠陥領域検出自動学習システムの実現可能性の検討 ..... 54  
 (原題: Feasibility Study of Automatic Learning Defect Segmentation System for Patterned Textiles)  
 産業支援グループ 本田 元志、廣澤 覚  
 京都工芸繊維大学 北口 紗織、佐藤 哲也

# 総説

# セルロースナノファイバー（CNF）の研究開発から実用化普及に至るまで

産業技術支援センター 北川 和男

## 要 旨

筆者は、平成元年（1989年）10月の京都市リサーチパーク（KRP）開設に伴い当時の京都市工業試験場がKRP東地区に移転したのをきっかけに、当時の有機材料研究室においてエポキシ樹脂を母材とした繊維強化樹脂複合材料（FRP）の繊維／樹脂界面を中心に研究開発<sup>1)</sup>を開始した。その後、京都大学生存圏研究所矢野浩之教授とのセルロースナノファイバー（CNF）の特にCNF／樹脂複合材料の産学公連携研究開発へと繋がり、実用化・事業化されているパルプ直接混練法（京都プロセス）の開発等を経て、現在我が国においてCNFそのものの実用化普及が進み、産業化段階を迎えるに至っている。本稿では、それら一連の経過等を中心に列記紹介する。

### 1. CNFの研究開発を始めるきっかけ

今からすると、産業技術連携推進会議（産技連）物質工学部会高分子分科会において大阪市立工業研究所（現（地独）大阪産業技術研究所森ノ宮センター）の松川公洋氏と共に同分科会共同研究の担当幹事として、平成11-14年（1999-2002年）に「生分解性プラスチックの全国土壌分解性フィールドテスト」<sup>2)</sup>を企画実施したことがそもそもの始まりだったように思う。全国の公設試等57機関の参加のもと、当時益々増大する産業廃棄物削減の切り札の一つとして国内各化学メーカーを中心に製造供給され始めていた熱可塑性生分解性プラスチックの土壌分解性について、公設試のネットワークを活かし統一的に評価しようとする事業であった。厚さ20 $\mu$ mのフィルム試験片は6社から6種の提供を受け、厚さ3mmの射出成形ダンベル型試験片は樹脂ペレットを一部異なる6社から6種の提供を受け、富山県工業技術センター（現富山県産業技術研究開発センター）で必要本数を一元的に成形することで、フィルムは半年間、射出成形試験片は2年間に渡って事前に作成した手順書に従って分担評価した。実際の埋設箇所は91か所に及んだ。それらの外観、重量保持率の変化を中心とした結果は、当時大きな反響、成果をもたらし、関連協会からの要請、経費負担により米国サンジエゴ市で開催されたAmerican Chemical Society（ACS）の通常総会にて口頭発表<sup>3)</sup>も行った。本フィールドテストについては、近年の海洋性マイクロプラスチックに関連する生分解性プラスチックへの改めでの着目動向において有用な先行事例として最近取り上げられ紹介されている<sup>4)</sup>。

そして、これらの成果により産業技術総合研究所関西センターの当時の副所長からこの度経済産業省から新たに「地域新生コンソーシアム研究開発事業」が公募され

ることになったから、成果を基にした産学公連携新規研究開発事業を提案するようにとの半分指示に近い要請が来た。松川氏は電子材料が専門であり自身はなかなか難しいとのことで、結局筆者が図1に示す「バイオマス繊維

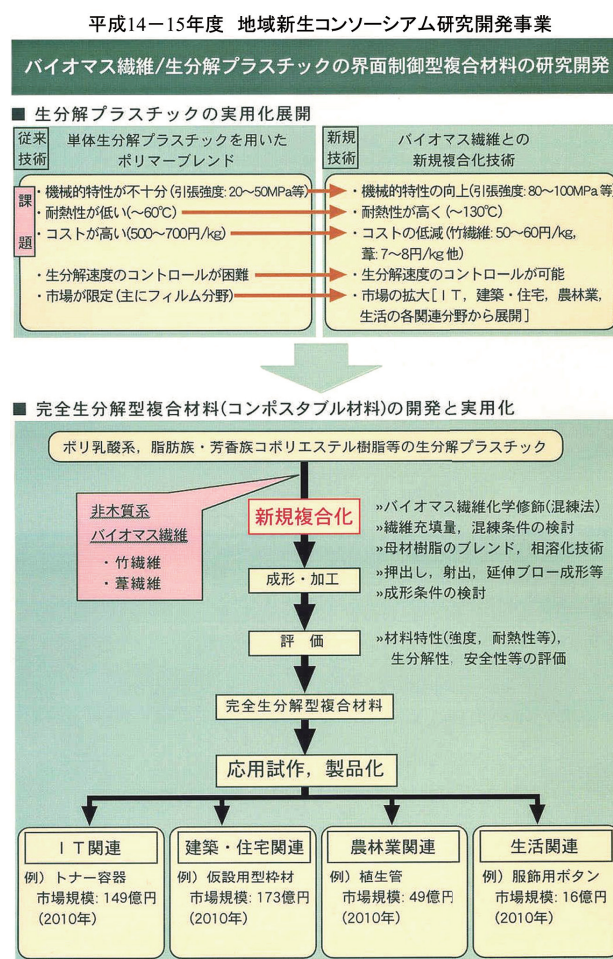


図1 バイオマス繊維／生分解プラスチックの界面制御型複合材料の開発

維／生分解プラスチックの界面制御型複合材料の開発」を立案、体制構築並びに2年間の新規研究開発実施内容、実施後の具体的な実用化見込等々をアレンジ、同副所長並びに近畿経済産業局への事前相談、申請書作成等々を経て申請・採択を受け、今からするとマイクロサイズの竹繊維強化複合材料の研究開発を実施した。その実施内容には、開発する新規バイオマス繊維強化生分解性樹脂複合材料の土壌生分解性テストも盛り込んだ。さらにこの時の知見は、現在我々が実施している（独法）環境再生保全機構（ERCA）「セルロースナノファイバー補強によるバイオマスプラスチック用途拡大の推進」事業における土壌生分解性評価においても活かされている。

丁度この頃、京都大学生存圏研究所の矢野浩之教授が木質パルプからナノサイズの繊維、セルロースナノファイバーを調製出来ることを発表し始められ、関連特許を平成13年（2001年）に大阪ガス（株）が主体運営していた頃の関西TLO（株）から出願されていた経緯から、同社が技術紹介面談会を開催された。同社のオフィスはたまたま当時工業試験場に近いKRP1号館にあり、その関係で声が掛かり参加したのが矢野先生とお出会った最初であった。矢野先生がまだ助教授の頃で、当時、工業試験場有機材料研究室で開催した成果発表会の特別講演依頼や京都大学宇治キャンパスでの生存圏シンポジウムへの参加の中で、矢野先生から「次年度（平成17年[2005年]）に経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業にCNFの製造と新規高植物度複合材料研究開発で提案申請するのでご一緒しませんか」とお声掛け頂いた。そしてそれまでの経験から事前相談をしっかりとした上で申請書の作成、申請後のヒアリングへも対応し無事採択された。後からのお話だと、筆者らが同じ地域コンソ事業で既に竹繊維／生分解プラスチック研究開発を実施していたことをご存じ頂いていたようであった。この辺りのいきさつについては既に矢野先生ご自身がその詳細を記述されている<sup>5)</sup>。

以上、CNF関連研究開発を始めるきっかけとなった事業は以下の通りである。

- 平成11-14年（1999-2002年）産技連物質工学会高分子分科会共同研究「生分解性プラスチックの全国土壌分解性フィールドテスト」
  - 平成14-15年（2002-2003年）経済産業省 地域新生コンソーシアム研究開発事業「バイオマス繊維／生分解プラスチックの界面制御型複合材料の開発」
- 本事業は、当時の工業試験場として新たな競争的外部

資金研究開発事業への申請に道を拓き、採択され実施した。それまでは100%助成事業といえどもスケジュール的に京都市の予算システムに馴染まないとの事で、提案応募ができなかった。

## 2. CNF 関連研究開発の実施

- 平成17-18年（2005-2006年）経済産業省 地域新生コンソーシアム研究開発事業「バイオマスナノファイバーの製造と高植物度ナノコンポジットの開発」

前述したきっかけで、平成17年（2005年）に地域コンソ事業の採択を受け実施した研究開発の中で、筆者らは竹繊維のCNF化（図2）、粉末法による親水性CNFと疎水性熱可塑性樹脂との複合化、CNFの染色等次に繋がる成果を挙げた。特に、粉末法により何とか微分散できたCNF／樹脂複合シート（図3左側）の引張試験結果は図4の通りであるが、10 wt%CNF複合化により引張強

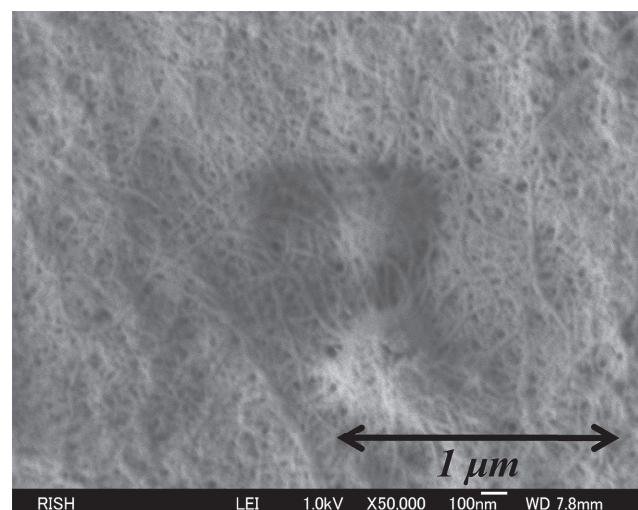


図2 竹CNFの電子顕微鏡写真（×50000倍）

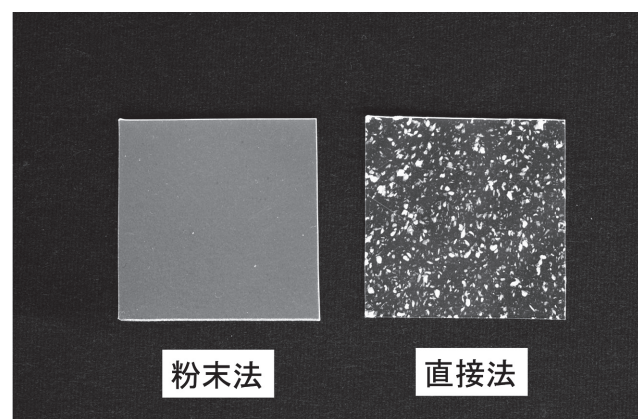


図3 CNF／ポリエチレン（LDPE）複合シート

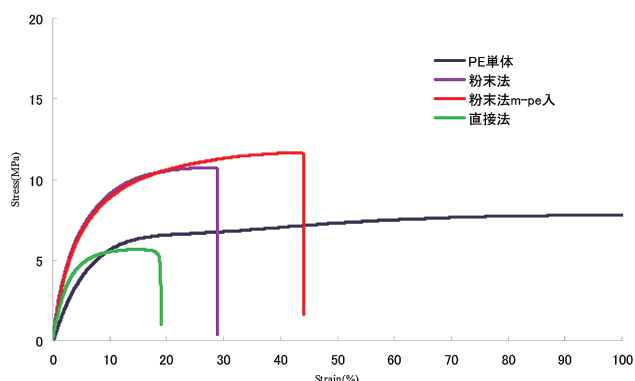


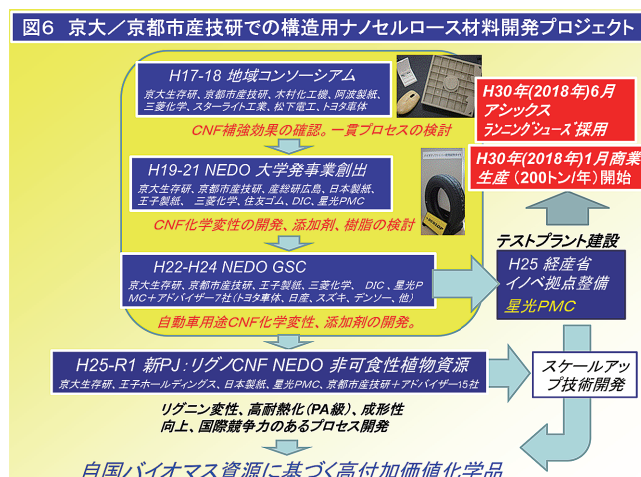
図4 CNF / ポリエチレン (LDPE) 複合シートの引張応力-ひずみ線図



図5 CNF 10 wt% / ポリ乳酸複合材の射出成形製品試作

度が上がった。これには驚いた。というのも、我々が先に実施した竹マイクロサイズ繊維強化複合材料では、サイズが大きいと繊維樹脂界面制御も不十分なため竹繊維は異物となり、引張試験で引張応力を加えて行くと樹脂中の繊維が破断開始点となり引張強度は配合率が増えれば増えるほど低下して行った。これは当時のヘンプ、フラット他の麻繊維等植物繊維複合材料においても同様であり、改めてナノ効果によるCNFのネットワーク補強の可能性を知ることが出来た。なお、この時のCNFは何の表面処理もしていない親水性の-OH基を有するそのままのCNFである。

さらに、図5右側にはこの手法で複合化した樹脂ペレットを用いた世界初のCNF / 樹脂複合材実製品の試作成形体である。これは前地域コンソ事業で協業した成形メーカーの協力を得て同社の既存350t射出成形機、モーターポートインパネ金型による成形試作品である。これも今となつては、CNFが水分散CNFと同様に樹脂中でもチキソトロピー性を発現する(シアミング効果)ことから既存設備でも成形が可能であったと言える。そ



の時はこれまでの経験から引張試験片だけの結果では産業界には研究段階かということで余り関心を示して貰えず、図5左側の当時の携帯カバー同等品の成形が出来たので、次は何とか大型の実成形体を打ちたいという一心で材料を出来るだけ多く用意しトライした結果、意外にも簡単に成形が出来てしまったという感であった。

この2年間の事業成果により、委託先の国の方ではこれは世界に先行する大事な技術開発とのことで、国の大型研究開発事業(大プロ)よりNEDO事業への続いたの応募を推奨してくれ、結果的に以下に示すNEDOによる切れ目ない公募事業への申請採択を受けて各々産学公連携研究開発事業を実施した(図6)。

- 平成19-21年(2007-2009年) NEDO 大学発事業創出 実用化研究開発事業「変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発」
- 平成22-24年(2010-2012年) NEDO グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発事業「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発」
- 平成25年-令和元年(2013-2019年) NEDO 非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発事業「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造技術と部材化技術開発」

これらの中で、複合材料では必須の①繊維/樹脂界面の設計・強化、即ち京都大学生存圏研究所中坪文明特任教授発案のCNFエステル化による疎水化学変性の最適化(現在実用化されているASA変性)を図ることでより高弾性率・高強度をもたらすCNF複合材料の開発、併せて②CNF複合化により製品の寸法安定化に繋がる線

膨張率の低減、熱変形温度の向上等の性能発現、③現在「京都プロセス」と呼ばれるパルプ直接混練法の開発、④アセチル化疎水化学変性によるCNF自身の耐熱性向上によるエンジニアリング樹脂ナイロン6複合材の開発、⑤アシックス社のランニングシューズミッドソール材に繋がるCNF／樹脂射出発泡成形技術の開発等を成し遂げ、何れも現在の関連企業による実用化・事業化に繋がっている。

これらの成果には弊所の、特に二軸混練技術による樹脂複合最適化技術開発で仙波健研究主幹、CNF樹脂射出発泡技術開発で伊藤彰浩主席研究員、CNF染色技術開発で上坂貴宏主席研究員、井内俊文主席研究員、次に述べるCNF／バイオマスプラスチック複合化技術開発で野口広貴次席研究員が各々役割分担で大きな貢献を果たしている。

このようにして国、NEDOによる100%委託研究開発事業を進める中で年度ごとの社会への成果報告・普及は必須であり、毎年3月には生存研シンポジウムの形で事業報告会を開催して来た。当初京都大学宇治キャンパスでの開催で70-80名の参加規模が、平成28年(2016年)前後辺りから京都市内京都テルサでの開催で毎回700名前後の多くの参加者が集まるようになって行った。

また、CNFと併せて海外ではCNC(セルロースナノクリスタル)の研究開発も行われており(現在これらを合わせて“ナノセルロース”と呼称)、平成26年(2014年)にカナダと北米がCNCのみの評価・命名法に関するISO標準化の提案書をTC229(ナノテクノロジー分科会)に提出したことへの対応をきっかけの一つとして経済産業省主導によるオールジャパン体制の「ナノセルロースフォーラム」が設立された。さらに、ほぼ同時期平成26年(2014年)6月に当時の内閣における「日本再興戦略」改訂2014の中に“セルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進”が明記され、以降同様の国家戦略の中でCNF関連ISO標準化の促進等の記載が続いた。

■平成26-令和2年(2014-2020年)「ナノセルロースフォーラム」

経済産業省主導によるCNFの実用化研究や製造プロセス技術開発支援、CNFサンプルプラントの建設支援、幅広い業種での実用化促進や国際標準化(ISO)対応を目的としたオールジャパン体制での産総研(産業技術総合研究所)コンソーシアム。

■平成26年(2014年)6月安倍内閣による「日本再興戦略」

改訂2014にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進が明記された。

そして、この戦略実行のためにCNF省庁(経済産業省、文部科学省、農林水産省、環境省、国土交通省)連絡会議が立ち上げられ文部科学省、環境省からの各々以下のCNF関連提案公募事業に応募申請、採択を受けて事業実施を続けた。

●平成27年-令和元年(2015-2019年)文部科学省 戦略的創造研究推進事業(ALCA)「セルロースナノファイバーを用いた高機能性プラスチック極限軽量断熱発泡部材の開発」

●平成28年-令和元年(2016-2019年)環境省「NCV(Nano Cellulose Vehicle)」プロジェクト」 CNF材が再生可能資源由来で軽量・高強度であることから自動車部材として実装することでどれだけ軽量化になり、燃費低減が図れ、そしてどれだけCO<sub>2</sub>が削減するのかを実証するプロジェクトで、京都大学生存圏研究所白杵有光特任教授(元(株)豊田中央研究所)のもとでトヨタ自動車関連の部材メーカーを中心に産学公22機関が集まった。3か年掛けてガソリンエンジン搭載のNCVコンセプトカーを製作し、テスト路を時速120km/hr前後で走行することで16%の軽量化、11%の燃費削減、8%のCO<sub>2</sub>削減を実証し、その成果については令和元年(2019年)10月の東京モーターショーにコンセプトカーと共に出展した(図7)。CNF実装部材のCO<sub>2</sub>排出量については、LCA(Life Cycle Assessment)の手法により各々個別に原料製造工程、加工工程等々を詳細に算定積算することで求めたが、この時の手順等の知見が昨今あらゆる分野でCO<sub>2</sub>ゼロエミッションがより強く求められる社会状況のもとで非常に役立っている。

●令和元年-令和2年(2019-2020年)環境省 脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証



図7 2019東京モーターショーでのNCVコンセプトカー



事業「京都プロセスで製造したアセチル化セルロースナノファイバー強化バイオPEの社会実装評価」

- 令和3年-令和5年（2021-2023年）（独法）環境再生保全機構（ERCA）環境研究総合推進費「セルロースナノファイバー補強によるバイオマスプラスチック用途拡大の推進」

### 3. CNF 関連研究開発成果を活かした企業支援事業の取り組み

前述のとおり、産学公連携によるCNF関連研究開発を約20年近く進めてきたことは、結果的に同分野を切り拓いて来たことになり、周りから求められるように関連技術の普及並びに企業支援のための任意団体がほぼ同時期に以下のとおり京都、大阪で設立された。それらの活動の中では、技術普及セミナーの開催、実用化・応用製品開発にあたっての企業マッチング、企業支援等を進めて来た。

- 平成26年（2014年）7月～現在「京都グリーンケミカル・ネットワーク」設立

京都市域では京都大学を中心に「化学」領域での最先端の研究が幅広く行われていると共に、独自の分野で活躍している化学系企業も多く存在しており、グリーン新事業の創出を目指す。CNFも当初から対象とする分野に入っており、会長は京都大学平尾一之名誉教授で筆者が副会長を務める。当初20数社から活動を始めて現在63会員にまで増えている。

- 平成26年12月-平成29年3月（2014-2017年）「部素材産業-CNF（セルロースナノファイバー）研究会」

近畿経済産業局主導による関西に業界の拠点を有する不織布やプラスチックの部素材関連企業を中心に、CNF関連の実用化新製品開発等支援を目的とした研究会。「ナノセルロースフォーラム」、「京都グリーンケミカル・ネットワーク」等とも連携する。

その間に、弊所が平成26年（2014年）4月に地方独立行政法人に移行したことを受けて、近畿経済産業局からCNF関連で国の企業支援委託事業への応募申請の要請があった。京都市直営の時は応募できず、地方独立行政法人であれば応募申請出来るとの事であった。外部資金の獲得は独立行政法人の方針でもあったため申請応募し採択され、研究開発以外で初めて以下に示す国の企業支援委託事業を実施し、現在も環境省の同様の委託事業を受けて実施している。なお、これら一連の企業支援国委託事業は現在の横田久幸総括の貢献に依る所が大きい。

- 平成27年（2015年）経済産業省新分野進出支援事業（地域イノベーション創出促進事業）
  - 平成28-29年（2016-2017年）経済産業省地域中核企業創出・支援事業
  - 平成29年12月-令和3年3月（2014-2021年）経済産業省「部素材-CNFナショナル・プラットフォーム」事業
  - 令和3年6月-令和5年3月（2021-2023年）「関西CNFプラットフォーム事業」
- 「部素材-CNFナショナル・プラットフォーム事業」の後継事業で、近畿経済産業局と連携して全国的規模での常設的なCNF製造等企業／応用企業のマッチング機能を果たすと共に地域間CNF支援組織との実務レベルでの水平連携を図った。
- 令和5年（2023年）6月以降はCNF関連産業支援が近畿経済産業局産業部製造産業課の経常業務となり、引き続き京都市産技研との連携を図っている。

これらの企業支援事業の一環で「セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧」（図8）をこれまでに発行して来ている。これは支援開始当初、CNFの応用

セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧 (第16版) 2023年8月1日現在 (他独)京都市産業技術研究所調べ(協力:近畿経済産業局)

企業名		王子ホールディングス(株)		日本製紙(株)	
ホームページ		<a href="https://www.ohodings.co.jp/d/ohemeter.html">https://www.ohodings.co.jp/d/ohemeter.html</a>		<a href="https://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/">https://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/</a>	
問合せ先	部署	イノベーション推進本部 CNF創造センター		バイオマス材料事業推進本部 バイオマス材料販売推進部	
	住所	〒135-8558 東京都江東区東横1-10-6		〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台4-6(御茶ノ水/水戸市シティ)	
	電話又はメール	TEL: 03-3533-7006 E-mail: ohodings@oh.com		E-mail: ホームページから受付可能	
サンプル名称	透明CNFスラリー(アクロ/タイムス)	水性/パウダー	透明シート(アクロ/ヴェール)	セルロース繊維(セルロース/セルロース)	CNF強化繊維(セルロース/セルロース)
	紙状CNFスラリー				
サンプル提供及び価格	弊社ウェブサイトよりお問い合わせください。 <a href="https://www.ohodings.co.jp/d/ohemeter.html">https://www.ohodings.co.jp/d/ohemeter.html</a>			お問い合わせください。	
	<価格> 個別にお問い合わせください。			<価格> 個別にお問い合わせください。	
サンプルの性状	スラリー状	パウダー状	シート状	TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X	CNF強化繊維(セルロース/セルロース)
	植物繊維(リセルブ)			製紙用リセルブ、製紙用リセルブ	製紙用リセルブ
原料	繊維径 約3nm (リン酸エステル化CNF)			TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X	CNF強化繊維(セルロース/セルロース)
繊維	繊維径 約3nm (リン酸エステル化CNF)			TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X	CNF強化繊維(セルロース/セルロース)
製法	化学処理(リン酸エステル化)・機械処理			TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X	CNF強化繊維(セルロース/セルロース)
特徴	セルロース	化学処理(リン酸エステル化)・機械処理			TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X
	ポイント	化学処理(リン酸エステル化)・機械処理			TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X
想定用途	増粘・分散材：塗料、化粧品、医薬品、潤滑剤など 光学材料：エレクトロニクス用途、フィルム、導電材料など 機能材料：繊維、フィルム、ナノコンクリートなど 生体材料：バイオ、メカニクスなど その他用途：スポーツ用品など			各種用途(食品、繊維、セメント、コンクリートなど) 各種用途(食品、繊維、セメント、コンクリートなど) 各種用途(食品、繊維、セメント、コンクリートなど)	各種用途(食品、繊維、セメント、コンクリートなど) 各種用途(食品、繊維、セメント、コンクリートなど) 各種用途(食品、繊維、セメント、コンクリートなど)
イメージ	アクロ/タイムス	パウダーCNF	アクロ/ヴェール	TC-01A, TC-02X, TC-03X, TC-04X, TC-05X, TC-06X, TC-07X, TC-08X, TC-09X, TC-10X, TC-11X, TC-12X, TC-13X, TC-14X, TC-15X, TC-16X, TC-17X, TC-18X, TC-19X, TC-20X	CNF強化繊維(セルロース/セルロース)

図8 セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧

を検討し始めている多くの企業から“CNFといっても、どこの何がどうなのかさっぱり分からない。”という声が多く寄せられ、我々が必要に駆られて各社のホームページ、展示会資料等からCNFに関するサンプル情報、画像等を集め、近畿経済産業局担当者の作表ヒントも得て平成28年(2016年)3月22日現在の第1版(10社)を発行した。さらにこの分野の進展が急なため半年に一回改訂しようと決め、その後現在令和5年(2023年)8月1日(第16版、31社)の発行にまで至っている。同一覧表は、現在同分野において定番となり、多くのCNF製造供給メーカーを含めその加工等企業、応用展開企業、また各地域の支援機関等々において利用されている。

■令和2年(2020年)環境省「脱炭素革新素材セルロースナノファイバー普及のための課題解決支援企業委託業務(NCM)」:環境省NCVプロジェクトの成果を活かした企業マッチング事業

■令和3年-令和5年(2021-2023年)環境省「セルロースナノファイバー適用部材拡大のための課題解決支援企業委託業務(NCP)」

なお、前述の「ナノセルロースフォーラム」は現在下記の通り「ナノセルロースジャパン」に継承されている。

■令和2年(2000年)4月「ナノセルロースジャパン」設立

国主導(産総研コンソーシアム)のオールジャパン「ナノセルロースフォーラム」が3期6年活動した後、実用化普及段階に入ったということで国主導を卒業して産業界主導に移って設立された。会長は産業界から、3分科会ある中で技術普及分科会長は京都大学矢野浩之教授が、ナノセルロース事業化推進分科会長は筆者が就任していて現在何れも2期目の活動中である。

#### 4. おわりに

以上、約20年前にCNF関連の研究開発をスタートするきっかけから、以降の産学公連携研究開発事業の進展実施、そして近年のCNF関連実用化普及のための企業支援事業等々について記述したが、今後とも地球温暖化防止に伴うCO<sub>2</sub>ゼロエミッションに少しでも寄与することが可能なカーボンニュートラル材であるCNFの引き続きの社会実装化の促進を改めて期待します。

また、筆者らは結果的に幸いに多くのご支援ご協力を得て競争的外部資金の助成・補助を受けて研究開発を実施して来た。今後特に独立行政法人化した京都市産技

研での研究開発等に係る外部資金獲得の組織的スキルは必須であると思われる。各研究員における研究開発基盤の形成、それらを基にした公募事業に応じたストーリーの構築、産学公によるコンソーシアム、プロジェクトの形成、外部との折衝・事前相談、そして申請書作成、ヒアリングへの対応、採択後の実施計画の作成・交付決定・契約、研究開発の実施、報告・成果の外部評価と普及、企業への実用化・事業化移転等々のプロデュース能力の育成は非常に重要で、普段からの留意が大事であると共に、時間と根気が必要である。今後とも引き続きの継続、発展を祈念する。

最後になりましたが、経済産業省、環境省、文部科学省をはじめとする関係省庁、並びにNEDO(国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)、近畿経済産業局など多くのご関係各位のご支援、ご協力によりこれら多くの事業は実施出来ました。改めまして感謝申し上げます。

また、これらCNF複合材料産学公連携研究開発は京都大学生存圏研究所矢野浩之教授、中坪文明特任教授、白杵有光特任教授そして多くの関連研究者、関連企業と共に何れも実施したことを記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) K. Kitagawa, Interphase Properties of Aramid Fibre Reinforced Composites (1998).
- 2) 産業技術連携推進会議物質工学部会高分子分科会, 生分解性プラスチックの全国土壌分解性フィールドテスト報告書(2005).
- 3) K. Kitagawa, presented "Field Test of Soil Biodegradability of Biodegradable Plastics in Japan" at American Chemical Society's 221st ACS National Meeting, San Diego, CA, April 2001.
- 4) N. Kawashima et al., How Do Bioplastics and Fossil-Based Plastics Play in a Circular Economy?, *Macromol. Mater. Eng.*, 304, 1900383 (2019).
- 5) 矢野浩之, 異業種垂直連携によるセルロースナノファイバー材料の開発, *SEN'I GAKKISHI (繊維と工業)*, 70(5), 12 (2014).

# 技術ノート

# CNF 複合ポリブチレンサクシネートの性能と生分解挙動に関する研究

産業支援グループ 野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健  
京都大学 小野 和子、矢野 浩之

## 要 旨

本研究では、生分解性樹脂であるポリブチレンサクシネート (PBS) の性能強化を目的に、樹脂強化フィラーとして注目されているセルロースナノファイバー (CNF) と PBS の複合樹脂を作製した。2種類の PBS に対して CNF を 10 wt% 複合することにより、それぞれの弾性率が3倍以上となり、荷重たわみ温度も18℃以上向上した。

この性能改善は、溶融粘弾性測定や電子顕微鏡観察の結果より、樹脂内部に構築された CNF のネットワーク構造に由来するものと考えられる。さらに、CNF 複合 PBS を土壌中に24週にわたり埋設し、その重量変化を調査したところ、非強化の PBS よりも生分解速度が上昇していることが確認された。

## 1. 緒言

近年、環境中へ流出したプラスチックによる汚染問題が深刻化している。特に海洋中に存在するプラスチックは、現状のまま対策を実施しなければ2050年には魚類よりも多くなるとの調査結果が2016年の世界経済フォーラムにて報告されている。このような状況において早急な普及を求められているのが生分解性樹脂である。生分解性樹脂とは、一定の条件下において、微生物の働きにより水と二酸化炭素にまで分解される樹脂である。意図せず環境中に流出した場合でも、一定期間後に消滅するため、環境汚染リスクが非生分解性の樹脂よりも小さい。ポリブチレンサクシネート (PBS) は代表的な生分解性樹脂の一つであり、三菱ケミカル (株) が製造販売している。植物由来のコハク酸を原料としているグレードや、欧州の生分解性製品の認証機関である TÜV AUSTRIA 社より、海洋生分解性が認められているグレードもある。しかしながら、PBS は機械的特性や耐熱性が低いため、非生分解性樹脂から代替可能な用途が限定的である点に課題がある。

生分解性樹脂と同様に、低環境負荷かつ高性能な点から普及が期待されている素材の一つがセルロースナノファイバー (CNF) である。CNF は植物の細胞壁中に存在する天然のナノ繊維であり、炭素繊維 (比重1.8) よりも低比重 (比重1.5) でありながら、鋼鉄の5倍の引張強度 (3 GPa) や石英ガラス並みの低線熱膨張率 (0.17 ppm/K) などの優れた特性を有する。これらの優れた特性から、CNF は構造用樹脂の補強フィラーとして実用化が期待されている<sup>1-3)</sup>。CNF と樹脂の複合手法として、矢野らは CNF の原料となるパルプを樹脂とともに

二軸押出機に投入、混練することにより、樹脂中でパルプを解繊 (CNF 化) し、最終的に CNF が分散した樹脂を得られる「パルプ直接混練法 (京都プロセス)」<sup>4)</sup> を開発した。事前に水分散体として CNF を調製し、乾燥後に樹脂と複合する一般的な複合手法と比較して、工程数が少なく、コスト削減が期待できる。

そこで本研究では、PBS の性能を強化することで用途範囲を拡大するために、京都プロセスを用いて CNF 複合 PBS を作製し、その機械的特性や熱的特性の測定を行った。さらにレオメーターによる溶融粘弾性測定や電子顕微鏡観察結果に基づいて CNF の複合による性能改善メカニズムについて検証した。また、土壌中における生分解性試験を実施し、CNF の複合が PBS の生分解性に及ぼす影響を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 CNF 複合 PBS の原料

CNF 複合 PBS の作製には、アセチル変性パルプ (セルロース 78.7 wt%、アセチル基 18.9 wt%、リグニン 2.4 wt%、アセチル変性度 0.9、日本製紙株式会社) 及び2種類の PBS (商品名: FORZEAS、グレード: ZM7B01 (産業コンポスト用)、DM9B01 (ホームコンポスト用)、いずれも海洋生分解性、三菱ケミカル株式会社) を用いた。

### 2.2 CNF 複合 PBS の作製

CNF 複合 PBS は、京都プロセスに基づき二段階の溶融混練プロセスを経て作製した。第一段階では、アセチル変性パルプと PBS を混合し、二軸押出機 (φ15mm、L/D45、ULT15TWnano-15MG-NH-700-KYS、株式会

社テクノベル)で溶融混練(設定シリンダー温度:投入口80~ダイス130℃)を2回行うことで、マスターバッチ(MB、セルロース40 wt%)を作製した。

第二段階では、セルロースが最終組成で5 wt%もしくは10 wt%となるようにMBをPBSで希釈混練(投入口~ダイス全て160℃)し、CNF複合PBSを得た。これを、射出成形機(型締力7トン、NPX7、日精樹脂工業株式会社)により80 mm×10 mm×4 mmの短冊形試験片に成形した。以降の評価においては、いずれもこの試験片を使用した。

### 2.3 繊維の分散状態観察

複合樹脂内部における繊維の分散状態を評価するため、偏光顕微鏡(DM4B、Leica Microsystems GmbH)及び電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM、JSM-6700F、日本電子株式会社)を用いた観察を行った。

偏光顕微鏡観察は、MBを製造する1回目の溶融混練後に採取したサンプル(混練初期サンプル、セルロース40 wt%)と最終的に得られたCNF複合PBS(セルロース10 wt%)に対して行った。混練初期サンプルの観察では、サンプルを熱プレスして作製したシートを使用した。また、CNF複合PBSに対する観察では、ガラスナイフを備えたマイクロトーム(HM360CN、Carl Zeiss Co., Ltd.)を用いて、短冊形試験片を50 μm/sの速度で10 μmに切り出して得た薄片を使用した。

FE-SEM観察では、マイクロトームにより切り出した短冊形試験片の断面を、イオンエッチング処理(10V、2 mA、処理時間15分)し、Pt蒸着(膜厚15 nm)して観察した。なお、イオンエッチング処理には、イオンスパッタリング装置(Eiko Engineering Co., Ltd.)を基に製作した装置を、また、Ptの蒸着にはイオンスパッタリング装置(JFV-1500、日本電子株式会社)を用いた。

### 2.4 溶融粘弾性の測定

各樹脂の溶融粘弾性を、レオメーター(AR-G2、TA instruments, Inc.)を用いて測定し、貯蔵弾性率( $G'$ )のひずみ依存性を評価した(ひずみ0.01%–100%、測定温度170℃、周波数1 Hz)。ジオメトリには25 mmφの平行プレートを使用した。

### 2.5 機械的特性の測定

万能試験機(AG-X plus、株式会社島津製作所)を用いて3点曲げ試験(速度10 mm/min、支点間距離64

mm)を実施した。

シャルピー衝撃試験機(株式会社安田精機製作所、ハンマー容量2.0 J)を用いて衝撃強度を評価した。なお、試験片中央に深さ2 mmのノッチを設けた。

### 2.6 熱的特性の評価

熱的特性の評価として、荷重たわみ温度(HDT)を測定した。HDT試験装置(HDT.TESTER 6M-2、株式会社東洋精機製作所)を用い、試験片に1.80 MPaの応力を負荷した状態で120℃/hの速度で昇温した。試験片のたわみがフラットワイズ方向で0.34 mmに達する温度をHDTとして算出した。

### 2.7 土壌中における生分解性評価

土壌を模した用土を28℃の暗室内に設置し、十分に乾燥させた試験片を深さ5 cmの位置に埋設した。一定期間毎に重量測定、外観及び電子顕微鏡観察(卓上走査電子顕微鏡、JCM-7000、日本電子株式会社)を行った。電子顕微鏡観察は、マイクロトームで切り出した試験片の断面を、蒸着処理を行わずに低真空観察モードで観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 繊維の分散状態観察

図1(a)、(b)はZM7B01をマトリックス樹脂とするCNF複合PBSの混練初期サンプル(セルロース40 wt%)及び最終的に得られたCNF複合PBS(セルロース10 wt%)の偏光顕微鏡観察像である。図1(a)で多数観察される原料パルプ由来の30 μm程度の太さの繊維は、図1(b)示す通り、混練後にはほとんど観察されなくなった。図1(c)は、CNF複合PBSの短冊形試験片をマイクロトームにより切り出した断面のFE-SEM観察像である。イオンエッチング処理により断面表層の樹脂が除去されたことで、溶融混練によりパルプが太さ約50 nmのCNFまで解繊されていること、そしてCNFがネットワーク状に樹脂内部に分散していることが確認できた。DM9B01をマトリックス樹脂とするCNF複合PBSに関しても同様の観察結果であった。

### 3.2 溶融粘弾性の評価

繊維の分散状態を巨視的に捉えるために、CNF複合PBSと非強化PBS(ZM7B01及びDM9B01)について、レオメーターを用いてひずみに対する貯蔵弾性率( $G'$ )の変化を測定した。図2は、ZM7B01及びそのCNF複合

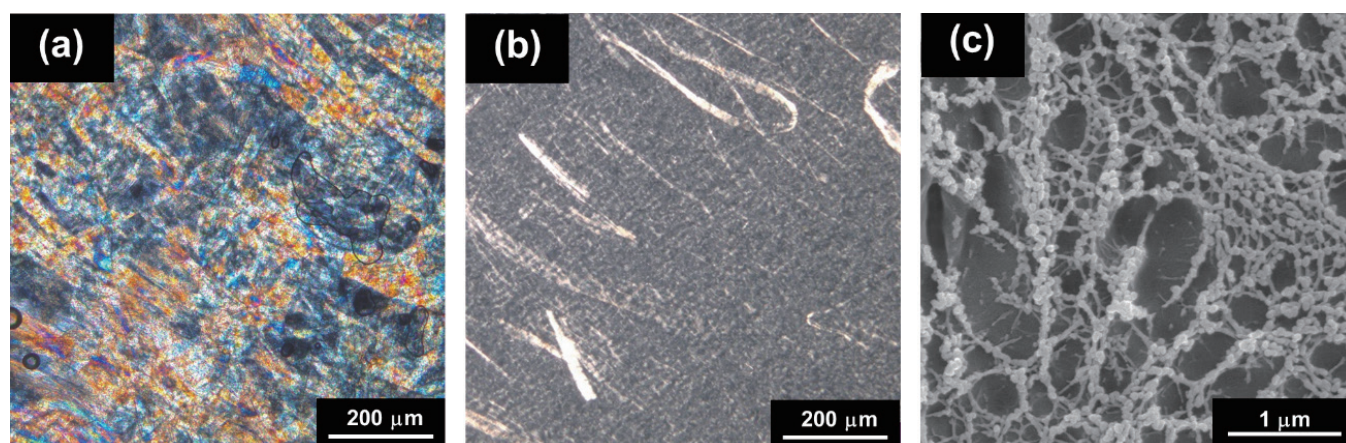


図1 CNF 複合PBS (ZM7B01) の顕微鏡観察像

(a) 混練初期サンプル (セルロース40wt%) の偏光顕微鏡観察像、(b) CNF 複合PBS (セルロース 10 wt%) の偏光顕微鏡観察像、(c) イオンエッチング処理したCNF 複合PBS (セルロース 10 wt%) のFE-SEM観察像

PBSの測定結果である。CNF 複合PBSとZM7B01のプロットを比較すると、CNFの複合によって $G'$ が大幅に増加した。また、ZM7B01の $G'$ はひずみに依存しないが、CNF 複合PBSの場合では、ひずみ0.1%以上において、 $G'$ が急激に低下した。DM9B01をマトリックス樹脂とするCNF 複合PBSにおいても同様の挙動が観察された。

CNF 複合PBSの低ひずみ条件下における $G'$ の大幅な増加は、樹脂の変形(流動)を抑制するCNFのネットワーク構造が樹脂内部で形成されていることを、ひずみ0.1%以上における $G'$ の急激な減少は、ネットワーク構造が高ひずみにより変化したことを示唆している<sup>5)</sup>。

### 3.3 CNF 複合PBSの性能

表1に非強化PBS及びCNF 複合PBSの機械的特性及びHDTをまとめる。また、ZM7B01をマトリックス樹脂とする系に関して、図3に曲げ試験で得られた代表

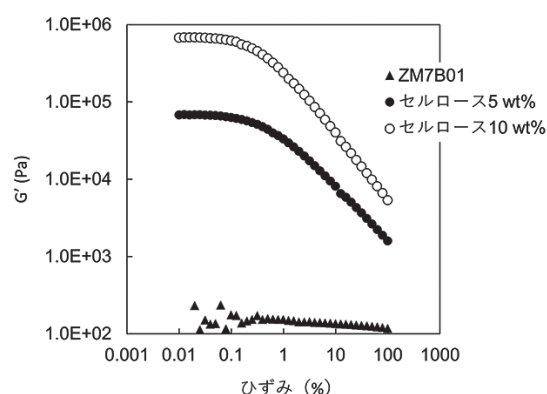


図2 ZM7B01及びCNF 複合PBS (セルロース 5 wt%及び10 wt%)のひずみに対する貯蔵弾性率の変化(周波数: 1 Hz、温度: 170°C)

的な応力-ひずみ曲線を示す。ZM7B01(曲げ弾性率660 MPa、曲げ強度33.2 MPa)と比較して、曲げ弾性率はセルロースを5 wt% 複合したPBSで約1.9倍(1280 MPa)、10 wt% 複合したPBSで約3倍(2010 MPa)と

表1 CNF 複合PBSの基礎物性

マトリックス樹脂	セルロース (wt%)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	シャルピー衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	HDT (°C)
ZM7B01	0	660	33.2	8.32	70.2
	5	1280	46.9	6.95	81.3
	10	2010	56.8	5.91	88.5
DM9B01	0	270	15.3	51.12	50.4
	5	670	23.4	6.89	67.3
	10	1240	32.2	6.03	71.6

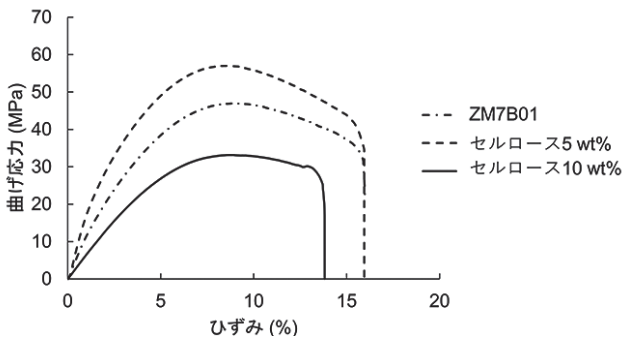


図3 ZM7B01及びCNF複合PBS（セルロース 5 wt%及び10 wt%）の曲げ応力-ひずみ曲線

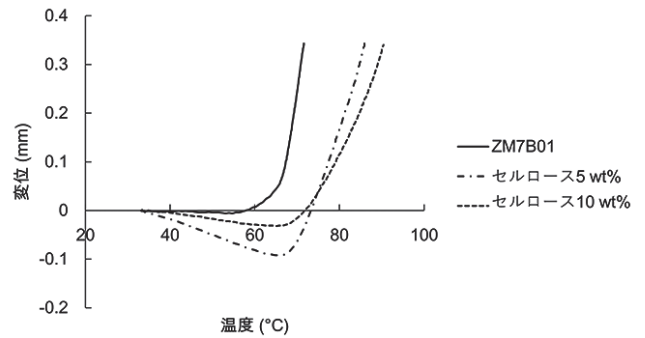


図4 ZM7B01及びCNF複合PBS（セルロース 5 wt%及び10 wt%）の荷重たわみ-温度曲線（負荷応力1.8 MPa）

なった。また曲げ強度についても、ZM7B01に対しセルロースを5 wt% 複合したPBSで約1.4倍 (46.9 MPa)、10 wt% 複合したPBSで約1.7倍 (56.8 MPa) となった。このように、CNFの複合によって曲げ特性が向上した。

より柔らかいホームコンポストグレードのDM9B01（曲げ弾性率 270 MPa、曲げ強度 15.3 MPa）では、絶対値は低いものの向上効果はさらに大きく、セルロースを10 wt% 複合すると、曲げ弾性率は4.6倍 (1240 MPa)、曲げ強度は2.1倍 (32.2 MPa) となった。

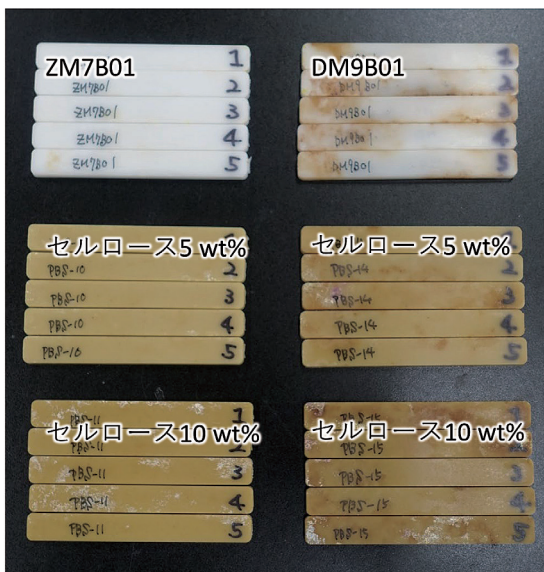
図4にHDT試験で得られた代表的な荷重たわみ-温度曲線（負荷応力1.80 MPa）を示す。ZM7B01では、60°C付近から急激にたわみ量が増加し始め、HDTは70.2°Cであった。一方CNF複合PBSでは、70°C付近からたわみ量が増加し始め、HDTは88.5°C (+18.3°C) であった。なお、昇温の初期段階で変位がマイナスとなっているのは、

射出成形時の残留応力の影響で樹脂が反ったためであると考えられる。

ホームコンポストグレードのDM9B01では、曲げ特性と同様に向上効果が大きく、非強化のDM9B01が50.4°Cであるのに対し、セルロースを10 wt%添加することで、71.6°C (+21.2°C) となった。

以上の性能向上は、FE-SEM観察及びレオメーターの測定結果から、CNFがPBS内部でネットワーク構造を形成し、外力や熱に対する樹脂の変形を抑制する効果を発揮したためであると考えられる。一方、曲げ試験の結果とは反対に、衝撃強度はCNFの複合により低下した（表1）。これはCNFの複合により樹脂の変形が抑制されることで、衝撃が印加された箇所への応力集中が緩和されにくい状態になったためであると考えられる。

4週埋設後



24週埋設後

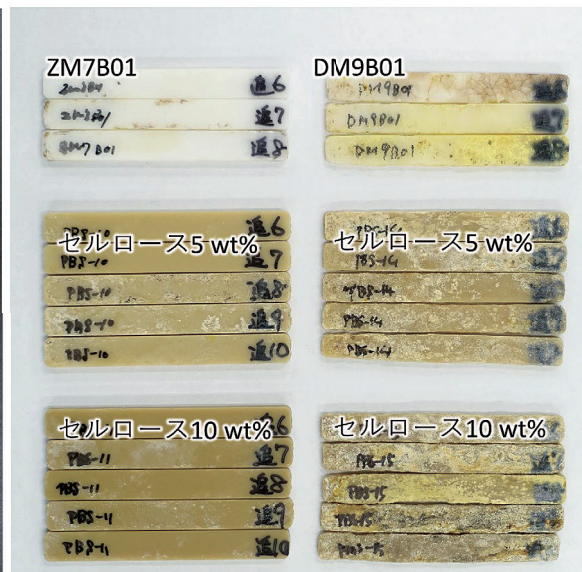


図5 土壌埋設後の試験片外観

### 3.4 土壌中における生分解性評価

図5に、土壌埋設から4週または24週経過した各試験片の外観を示す。ホームコンポストグレードのDM9B01及びそのCNF複合PBSでは、4週経過時点で表面の劣化がはっきりと確認できた。さらに24週経過後においてはセルロースを10 wt%含むCNF複合PBSでは劣化が顕著であった。一方、産業コンポストグレードのZM7B01では24週経過時点でもセルロース添加の有無に関わらず、変化は少なかった。図6は各サンプルの土壌埋設後の重量変化を示している。マトリックス樹脂の違いによって重量変化に大きな差が生じたが、いずれの場合でも、20週経過以降は、CNFの複合率が高いほど重量減少が大きいことが確認された。

図7に分解が顕著であったDM9B01及びそのCNF複合樹脂（セルロース10 wt%）の12週埋設後の試験片の表面及び断面のSEM観察像を示す（図7）。いずれの試験片においても、樹脂表面に糸状菌が貼りついていた。また、DM9B01の断面では、樹脂の表面付近からのみ分解が進行しているのに対し、CNF複合PBSでは、樹脂の内部

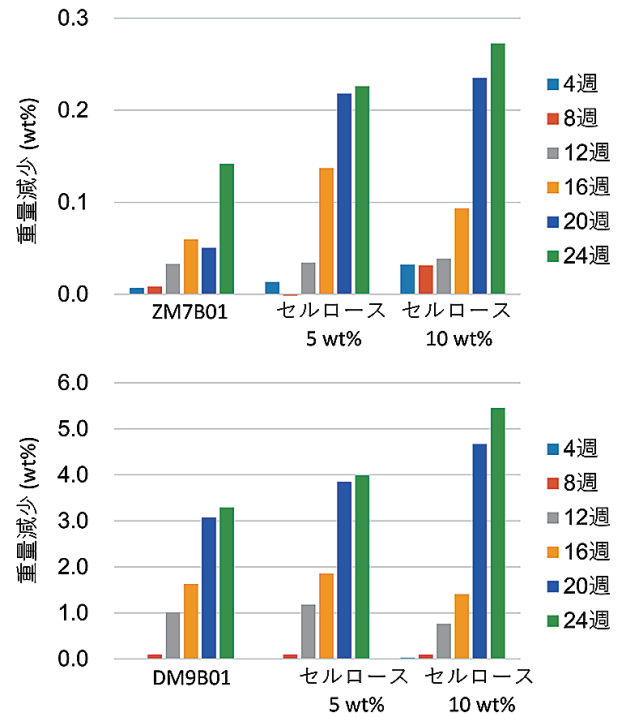


図6 各樹脂の土壌埋設後の重量変化

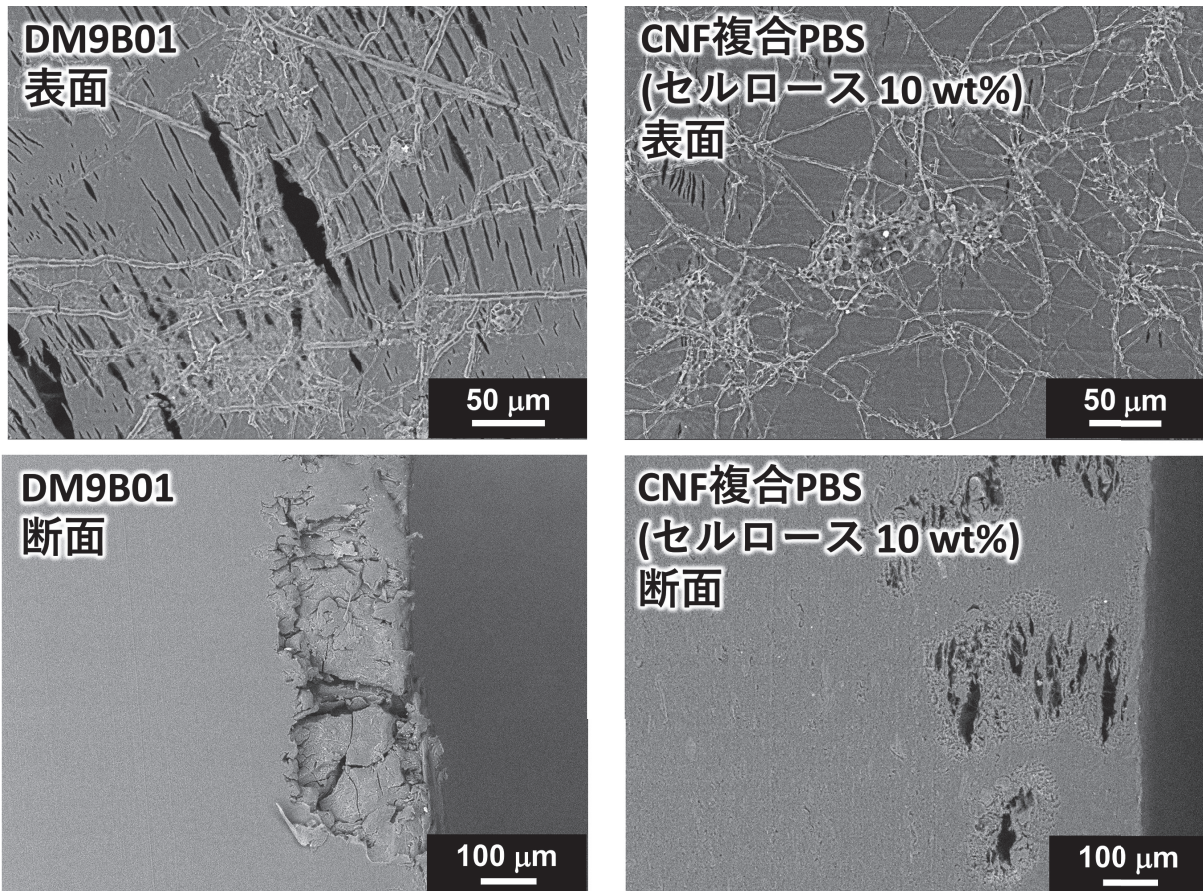


図7 DM9B01及びCNF複合PBS（セルロース10wt%）の12週埋設後のSEM観察像



においても分解に由来すると考えられる空隙が多数観察された。CNFが水分や微生物のパス形成に寄与し、樹脂内部における分解を促進したことが示唆された。

#### 4. 結論

本研究では、基礎物性並びに生分解性の異なる2種類のPBSを対象として、京都プロセスに基づきCNFを複合し、その性能及び生分解性を評価した。グレードにより補強効果は異なるが、非強化のPBSに対してセルロースを10 wt%複合することにより、弾性率は3倍以上となり、荷重たわみ温度は18℃以上向上した。この性能向上には、PBS内部で形成されたCNFのネットワークが寄与していると考えられる。また、CNFを複合することで、樹脂内部においても分解が促進されることが確認できた。

生分解性樹脂はこれまでも普及活動が行われてきたが、生分解性樹脂のほとんどは柔らかく耐熱性が低いため、用途範囲に限られ、結果として十分な普及には至っていない。本研究を通し、京都プロセスによりPBSにCNFを複合することで、樹脂の機械的特性及び耐熱性を向上させ、さらに環境中に流出した際の生分解を促進できることが明らかとなった。京都プロセスはPBS以外にも適用可能な複合手法であることから、生分解性樹脂の用途範囲を拡大し、さらなる普及促進に貢献しうると考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、京都大学 生存圏研究所の矢野浩之教授を中心に組んだ独立行政法人環境再生保全機構 環境研究総合推進費「セルロースナノファイバー補強によるバイオマスプラスチック用途拡大の推進」で得られた成果の一部である。本紙面をお借りし、独立行政法人環境再生保全機構並びに御支援、御指導をいただいた方々に心から謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) R.J. Moon et al.: Chem. Soc. Rev., 40, 3941-3994 (2011)
- 2) C. Miao et al.: Cellulose, 20, 2221-2262 (2013)
- 3) 矢野博之: 森林科学, 81, 3-6 (2017)
- 4) H. Yano et al.: Cellulose, 25, 3351-3362 (2018)
- 5) A. Sato et al.: Cellulose, 26, 1-33 (2019)

# 入手可能な原料を用いた金天目釉の作製と技術構築

産業支援グループ 鈴木 芳直

## 要 旨

地方独立行政法人京都市産業技術研究所（産技研）で保管されている金天目釉のテストピースは、現在入手困難な平津長石を主成分として使用した基礎釉に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （弁柄）などの色材を添加することによって作製されており、その再現性に大きな課題が生じている。平津長石を使用せず、当面入手可能な長石を用いた調合を検討した結果、福島特選長石や洋広長石を使用することで、金天目釉を作製することができた。釉葉の発色は基礎釉や色材によって変化したが、釉や色材の組成による発色の変化に明確な傾向は見られず、温度条件や還元雰囲気などの焼成条件や釉葉の厚みなどが影響している可能性が示唆された。

## 1. 緒言

陶磁器表面のガラスコーティングである釉葉の中には、金属のような光沢感（ラスター）をもつものが存在する。その中で、安定して作製することのできる金色のラスター釉は、マンガン金ラスター釉<sup>1)</sup>や金天目釉<sup>2)</sup>などのわずかな種類に限られる。

中でも、金天目釉は、発色や結晶の析出の様子が、作品の形状や釉葉の厚み、窯の中での冷め方などによって自然に、かつ、大きく変化しやすいという特徴がある。そのため、釉掛けや窯の内部の環境などといった、作り手の個性が出やすい釉葉である。それぞれの作品が唯一無二と言える見た目に仕上がる、高付加価値の釉葉であり、京都陶磁器業界においても数多くの作品が作られている。

産技研の金天目釉のテストピースボードには、天然松灰（松灰）、天然藁灰（藁灰）、平津長石の三種類の原料を混合させる調合法（三角座標調合）によって作製された釉葉（基礎釉）に対して、酸化鉄などの色材を添加した実験により得られたテストピースが保管されている（図1）。しかしながら、昭和60年代に作製されたテストピースであることに加えて、平津長石は現在入手が困難となっている。そのため、テストピースの再現性に大きな課題が生じており、京都陶磁器業界に対する技術指導にも支障をきたす状況であった。

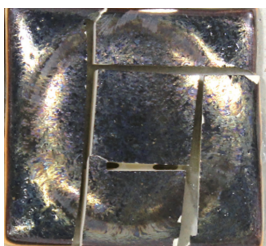


図1 産技研に保管されている金天目釉のテストピースの一例

本研究では、従来のテストピースを参考に、入手困難な平津長石の代替として、福島特選長石及び洋広長石という当面入手可能な長石原料を用い、三角座標調合によって金天目釉の作製を試みた。

基礎釉の検討を行うとともに、色材の添加量についても検討を行い、組成による金天目釉の発色の変化について調査し、将来的な原料変化に伴う釉葉の不安定化に対応するための技術構築を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 釉葉テストピースの作製方法について

テストピースの素地は、泉陶料製の白土素地を石膏型に押し付けることにより、約3 cmまたは6 cm角、厚み約1.5 cmの板状に成型し、乾燥後に800℃で素焼きした。水道水を添加して混合攪拌した釉葉を、素焼き素地表面に施釉した。施釉後の試料について、京都陶磁器業界の一般的な焼成である、最高温度1230℃の酸化焼成、最高温度1240℃還元焼成を行い、それらの結果を観察した。

### 2.2 基礎釉が発色に与える影響の観察

長石（福島特選長石または洋広長石）－松灰－藁灰の三原料を用いた三角座標調合において、それぞれの原料の比率を変化させることにより、基礎釉と発色の関係について観察を行った。

いずれの基礎釉についても、過去に作製されたテストピースを参考に、色材として $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （弁柄）、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ を外割でそれぞれ6%、9%、0.5%添加した。

### 2.3 色材が発色に与える影響の観察

実験2.2において、比較的強い金色発色が見られた調

合組成について、添加量が多く、発色に強い影響があると思われる $Fe_2O_3$  (弁柄)、 $MnO_2$ の添加量を変化させた実験を行い、発色を観察した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 基礎釉の変化による発色の変化

従来テストピースにおける三角座標調合を参考として、各原料の調合量を大きく変化させた実験を行った。実験した調合比率、及び実験結果をそれぞれ図2、3に示す。

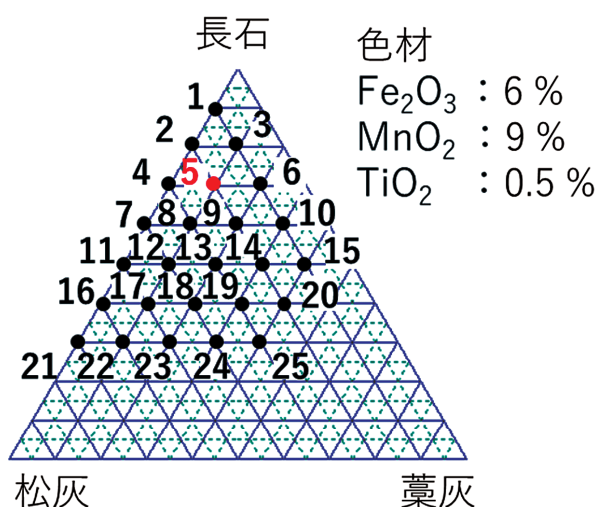


図2 実験を行った調合比率  
(図3で拡大しているポイントを赤く示した)



図3 図2の調合にて作製した釉薬テストピース  
(比較的金色発色の強いポイントを拡大した)

従来テストピースと同様の金色を示すピースは得られなかったが、福島特選長石・洋広長石のいずれを使用した場合においても、長石70%、松灰20%、藁灰10% (図2におけるポイント5) のテストピースについて、わずかに金属光沢感が見られた。

図3において、金属光沢感が得られたポイント5を中心

とし、より狭い範囲で調合比率を変化させる詳細な調合の検討を行った。長石・松灰・藁灰の調合比率を図4に、得られたテストピースを図5に示す。

図5より、福島特選長石については長石75%、松灰25% (図4におけるポイント4)、洋広長石については長石70%、松灰25%、藁灰5% (図4におけるポイント8) において、発色はやや弱いものの、金色を示す金天目釉が得られることが明らかとなった。

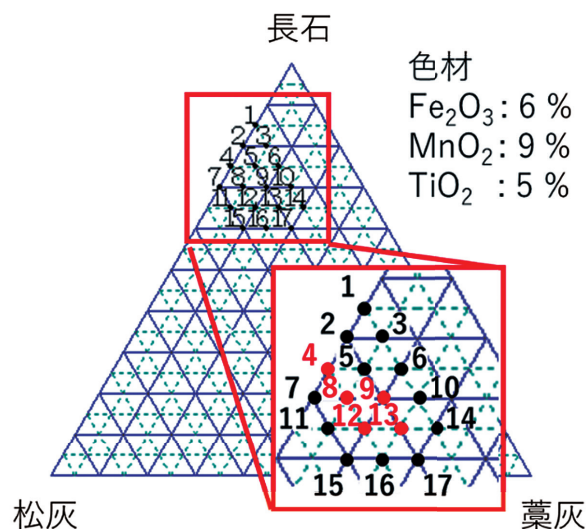


図4 詳細な調合の検討実験における調合比率  
(図5で拡大しているポイントを赤く示した)

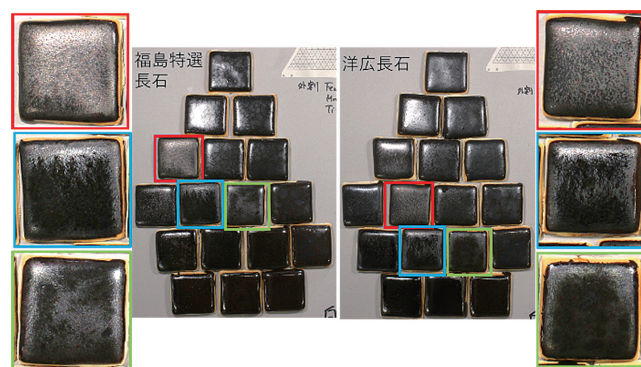


図5 図4の調合にて作製した釉薬テストピース  
(比較的金色発色の強いポイントを拡大した)

#### 3.2 色材の変化による発色の変化

図5において、比較的金色の発色が強い調合を、各長石について3ポイントずつ選択し、色材を変化させた際の金色の変化を検証した。基礎釉の調合を表1に示す。

比較的強い金色発色の見られたF1、Y3の結果をそれぞれ図6、7に示す。

酸化焼成をしたピースについて、調合F1では、 $Fe_2O_3$

表1 色材変化実験を行った釉薬の基礎釉調合

試料名	F1	F2	F3
福島特選長石	75 %	70 %	70 %
松灰	25 %	25 %	20 %
藁灰	0 %	5 %	10 %

試料名	Y1	Y2	Y3
洋広長石	70 %	65 %	65 %
松灰	25 %	25 %	20 %
藁灰	5 %	10 %	15 %

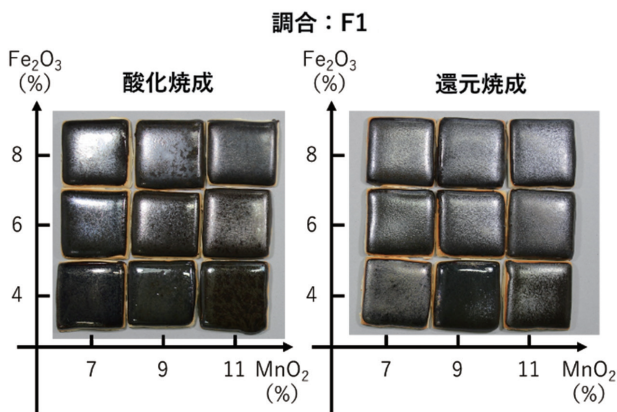


図6 調合F1において色材を変化させた実験結果 (TiO<sub>2</sub>はいずれも0.5%)

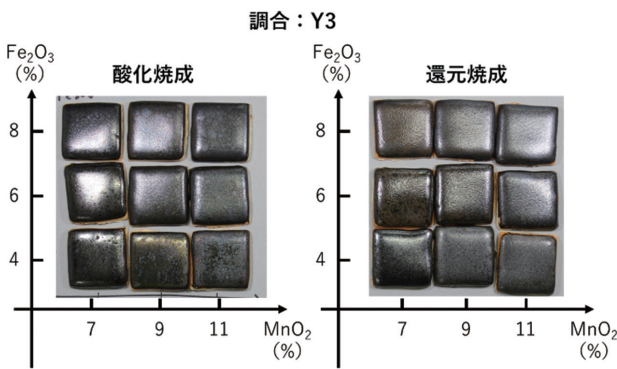


図7 調合Y3において色材を変化させた実験結果 (TiO<sub>2</sub>はいずれも0.5%)

6 %、MnO<sub>2</sub> 11 %の場合に黄色味が強く、光沢感のある金天目となり、調合Y3ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 %、MnO<sub>2</sub> 9 %の場合に光沢感のない金天目となることが分かった。その他の基礎釉においても光沢感や色味の異なる金天目が得られた。

平津長石を使用した金天目の場合は、釉薬中のマンガン成分の量が増加するに従って表面がマット化する傾向を示す。しかしながら本実験においては、いずれの長石を使用した釉薬においても、色材の添加量の違いによる

釉性状の変化に一定の傾向は見られなかった。

焼成雰囲気による違いについて比較すると、還元焼成時と比較して、酸化焼成時には表面に斑点状の模様が見られるピースが多かった。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1200℃～1250℃において、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>へと分解する際に発生する酸素によって著しく発泡し<sup>3)</sup>、発泡の跡に酸化鉄が結晶として析出していると言われることから<sup>4)</sup>、析出した結晶により斑点模様が見えているものと考えられる。

福島特選長石や洋広長石を使用した釉薬は、温度や釉薬の冷却速度といった焼成条件や釉薬の厚みなどの条件の影響が大きい可能性が示唆された。

#### 4. 結論

現在入手困難となっている平津長石の代替として、福島特選長石や洋広長石を使用した三角座標調合による金天目釉の作製を試みた。

基礎釉の調合比や色材の添加量を検討することにより、様々な光沢感や色味をもつ金天目釉を作製することができた。しかしながら、色材の添加量を変化させた際に、釉性状の変化の傾向を見ることはできなかった。

このことから、金天目における金色の発色には、基礎釉の組成や色材の添加量だけではなく、焼成の最高温度や、焼成後の釉薬融液の冷却速度といった焼成条件や釉薬の厚みなども大きく影響している可能性が示唆された。

金天目釉は安定して作製する事が難しい釉薬とされており、発色メカニズムの解明は、陶磁器の釉薬による表現の幅を広げるうえで非常に重要である。将来的な原料の不安定化に備えるためにも、焼成条件と発色との関係について引き続き検討を行っていく。

#### 参考文献

- 1) 水田 博之 ほか：窯業協会誌 92巻 7号 (1984)
- 2) 横山 直範 ほか：京都市工業試験場研究報告 No.19 (1991)
- 3) 堀川 弘善 ほか：北海道立工業試験場報告 No.301 (2002)
- 4) 素木 洋一：“陶芸のための科学”，p.162, 建設総合資料社 (1973)

# コミュニケーションロボット用きもの制作と着装効果

産業支援グループ 小田 明佳

京都光華女子大学 鰻目 菜々、知念 葉子

筑波大学 安久絵里子、岩根 榛花、笹野 未有、林 夏未、原田 悦子

## 要 旨

AIやロボットが我々の生活に急速に浸透する中、ロボットに対する利用者の愛着形成や私空間でのロボット受容性の向上が課題となっている。そこで、本研究では、愛玩具としての要素を付加するために小型ロボット用きものを試作し、着装効果を検証した。まず、きものデザインからロボットに適したパターン作成、縫製までを行い、ロボット用きものを試作した。次に、高齢者女性を対象に、試作きもの着装の有無での①ロボットによる人の感情状態の評価と②ロボットに対する印象評価を実施した。結果、ロボットの動きを阻害せず、着崩れることのないロボット用きものを試作できた。着装効果の評価①では着装有無のいずれも「とにかくかわいい」と高評価であった。②では着装によって、同じ発話や動きのロボットでも印象が異なることが示唆された。

## 1. はじめに

AIやロボットは科学技術の進化によって性能が向上しており、減少する労働人口を補い、コロナ禍を発端に普及した非接触型サービスにも対応が可能であり、またテレワークによる遠隔操作の重要性の増大など様々な社会情勢も相まって、我々の生活への浸透が急速に進んでいる。そんな中、産業・医療分野のみならず、消費者向けのAI、ロボット製品も次々と開発されており、近年の消費者向けロボット市場は約15%の成長率となっている<sup>1)</sup>。しかしながら、コミュニケーションができると思われる小型ロボットにおいて、利用者が愛着を持って長期間使用することをいかにして促すか、私空間でのロボット受容性をいかにして高めていくかについては、依然、課題として存在している。

本研究では、市販小型ロボットの一つであり、一般家庭や介護施設等でも導入されているロボホン（シャープ株式会社製 RoBoHoN）を用いて、特に高齢者における私空間でのロボット受容性を高める方法として、愛玩具としての要素を付加するために、ロボホンに日本の伝統的衣装であるきものを用いた着装的仕掛けを試みた。ロボット用着装物に関する先行例<sup>2) 3)</sup>の多くは、ロボットの破損や対人・対環境衝撃の緩和、接触検知などの機能向上を目的としており、人とのインタラクションを促すものではない。人物大のロボットに市販きものを着用させた先行例<sup>4)</sup>がわずかにあるが、研究の中心はロボットの動きに着目したものであり、着装物としての衣服に関する研究はみあたらない。衣服の中でも特にきもの

は小物や帯などでアレンジを楽しむことによって長期間の利用が期待できる。そこで、図案から縫製までを最適化して試作きものを制作するとともに高齢者を調査対象として、ロボットがきものを着装する効果について検証を行った。なお、本報は、HAI (Human - Agent Interaction) シンポジウム2023で発表した2テーマ<sup>5) 6)</sup>の内容を抜粋し、一部新たな解析を行ったものである。

## 2. ロボット用きもの試作

### 2.1 デザイン作成

日本の伝統衣装であるきものは、季節感や着る人の幸せを願う縁起の良いモチーフが表現されている。ロボホンは5歳くらいの幼児をイメージしたコンセプト設計となっているため、子供用玩具である手毬を中心としたモチーフを組み合わせた。それぞれのモチーフには、手毬：子供が丸々と育つように、七宝：家庭円満や繁栄、菊花：邪気を祓い長命の象徴、という意味がある。全体の配色は平安時代の色彩をまとめた「宮美のそめいろ」<sup>7)</sup>から選定した。作成した図案を図1に示す。この図案のサイズ、方向を変えてバランスよく展開したものをポリエステル生地にプリントし、きもの用生地とした。

### 2.2 パターンの作成と縫製

ロボホンは、人の骨格とは異なる形状であり、腕など各部位の可動域も限られている。一般的に、洋服は、人体各部位の寸法値を用いて、ダーツなどの縫製技法により、体型にフィットさせた立体構成となるため、可動域



図1 作成した図案

が限られたロボホンに着装させるのは難しい。一方、和服は、長方形の集合体を平面的に仕立てることで、体型に合わせて紐や帯で結び留めて着ることができるため、ロボホンの着装物として適すると考えた。

ロボホンの各部位の長さ、体幹部の厚み、さらにロボホンの特徴である手足を動かしながらのダンスなどでも

着装が乱れないことを意識したパターンの作成を目指した。特に工夫した点は次のとおりである。まず、通常の単衣長着のパターン<sup>8)</sup>を、ロボホンのサイズに縮小するだけでは着丈や身幅などが適合しなかったため、ロボホンの各部位の計測値を元に、縮尺比率を調整した。次に、前身頃と衿を繋げたオリジナルパターンとした。これによって、実際に着せつけてみて体幹部の厚みに適合するように、縫製の段階で、身頃と衿の間のゆとり量をつまんで調整できるようになった。ほかには、子供きものらしさを出すために、肩揚げや腰揚げを施した。袖は大きめの丸みとした。衿は、別布で共衿をつけると首回りがかさ高くなってしまうため、見せかけのものとし、共衿位置でつまんで縫製した。人用と同様に、力がかかる部分は2度縫いし、袖付けは縫い終わりが広がらないようにすくい留めをした。縫い目がみえないように「きせ」をかけた。帯は、可愛く目立つように、紫の補色である黄色の帯とした。作成したパターンを図2に、試作したきものを着たロボホンを図3に示す。

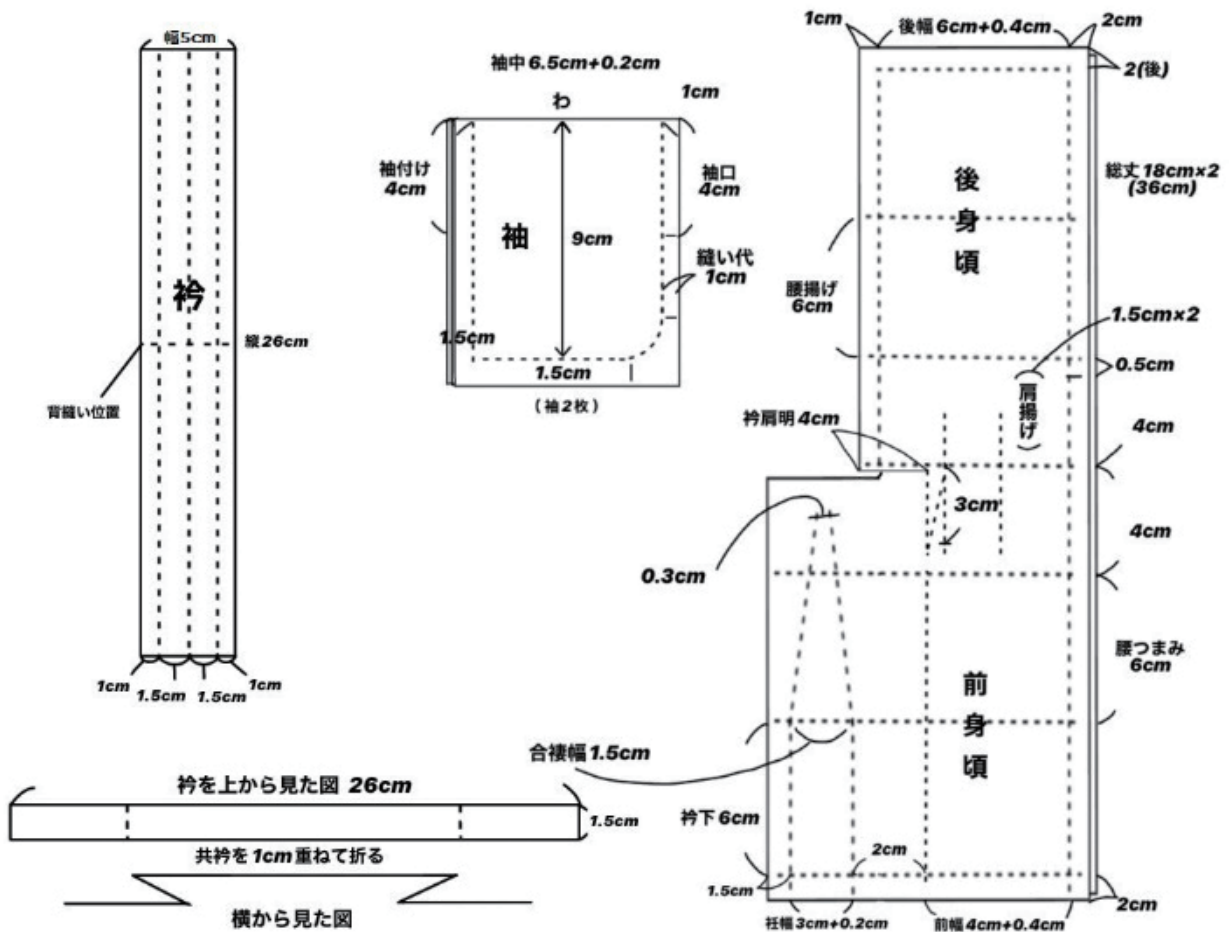


図2 試作きもののパターン



図3 試作きものを着たロボホン

### 3. 着装効果の検証実験

#### 3.1 参加者

きものの着装によって人にどのような効果があるのかを調査するための参加者の選出は、次の手順で行った。まず、筑波大学みんなの使いやすさラボの登録者全員を対象とした郵送調査を行った。きものへの親和性によって、効果に違いがあるのかを検証するために、調査内容は、きものの着用頻度や、きものの所持、着付け技能の有無などきものへの関心度とした。次に、回答があった125名のうち、女性を対象に、相対的に着物親和性の高い/低い回答者を抽出し、最終的に各8名（合計16名 74.69±2.53歳）に評価を依頼した<sup>※1</sup>。

#### 3.2 実験方法

ロボホンがきものを着装した時の効果について、2種類の評価を行った。一つは、人の感情状態への作用であり、VAS評価を用いた。もう一つは、ロボホンに対する印象調査であり、着装有無間の2者選択で検証した。

##### 3.2.1 VAS (Visual Analogue Scale) 評価

人の感情状態への作用を検証するために、ロボホンが試作きものを着装した条件（以下、着衣条件）と試作きものを着装していない条件（以下、非着衣条件）で、後述する4ステップに対してVAS評価を実施した。VAS評価とは、例えば覚醒度では、落ち着いた状態を0、元気な状態を100とした線を用意し、線上に自身の感情状態をマークするという方法である。マーク位置を数値に

置き換え、VAS評定値として扱う評価方法である。実験は個別で実施し、着衣条件／非着衣条件の実施の順番はカウンターバランスを取った。参加者の感情状態を各段階で評価するため、ステップ1～4を設定した。各ステップは、1) ロボホンの呈示、2) ロボホンによる自己紹介、3) ロボホンが「さくら」もしくは「歌舞伎」を踊る、4) ロボホンを着せ替える（着衣条件では帯の結び変え、非着衣条件では耳飾りの取り付け）、である。この4ステップを、着衣条件、非着衣条件の両条件で実施した。着衣条件のみステップの最後に、5) 試作きものモチーフの情報を提供した。各ステップ実施後に、参加者の感情状態について「覚醒度（落ち着いた／元気な）」、「感情価（不快／快）」、「愛着感情（かわいい）」、「愛着行動（そばに置きたい）」という4項目について、タブレットを用いてVAS評価を行うよう求めた。着衣、非着衣のロボホンと着せ替えに用いた市販耳飾りを図4に、実験の様子を図5に示す。

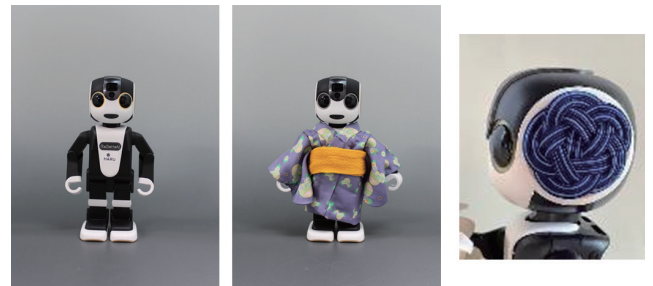


図4 着衣、非着衣のロボホンと耳飾り



図5 参加者による実験の様子(左)と着せ替えたロボホン(右)

##### 3.2.2 選択質問

全ステップ終了後、着衣／非着衣の2体のロボホンを提示し、「踊りが上手」「お話が上手」「お家にいてほしい」のはどちらのロボホンであるかの2者選択の評価を行った。

※1 第2実験として大学生を対象とした同一の調査も実施したが本報告では割愛する。

4. 結果と考察

4.1 試作きものの着装

ロボホンへの試作きものの着装は、身頃をフラットに開放できるため、比較的簡易にできると考えられる。試作きものを着装させて、踊りを踊らせたところ、大きく着崩れたりせずに着装できていた。踊っているロボホンの様子を図6に示す。

しかしながら現状では、着装時のロボホンは、背面のタッチパネルや側面のスイッチが操作できない、充電ができないなど構造上の制約があり、実利用のためにはロボットの設計変更が必要となることが明らかとなった。



図6 踊るロボホン

4.2 VAS評価結果と参加者特性

ロボホンの呈示（ステップ1）に対する、着衣条件と非着衣条件のVAS評価の関係を図7に示す。グラフ横軸は着衣条件でのVAS評価値、縦軸は非着衣条件でのVAS評価値である。図中の点線は、着衣・非着衣の評価が同一となるラインで、着衣・非着衣を比較した際に、着衣条件の評価の方が高い場合は右下に、非着衣条件の評価の方が高い場合は左上にプロットされる。評価値は0-100に変換され、「落ち着いた／元気な」では、評価値が高いほど覚醒度が高い状態であったことを表している。同様に、評価値が高いほど「快」、「かわいい」、「そばに置きたい」感情状態となっている。着物親和性が低い参加者（図7では「低」と表記し、白抜ききのマーク）、高い参加者（図7では「高」と表記し、塗りつぶしのマーク）ごとの平均値をプロットした図7から、着衣・非着衣での感情の偏りはみられず、着物親和性による比

較では親和性が高い参加者の方が、感情評価値が高くなった。この傾向はほかのステップでも同様であった。ステップ1に対して、自己紹介、踊り、着せ替えの各ステップは評価値が高くなった。以上から、着物親和性の高い参加者でも、低い参加者でも、試作きものの着装の効果は明らかではなかった。ただし、全体として参加者の評価値が高く、天井効果により効果が表れにくい可能性に留意が必要である。

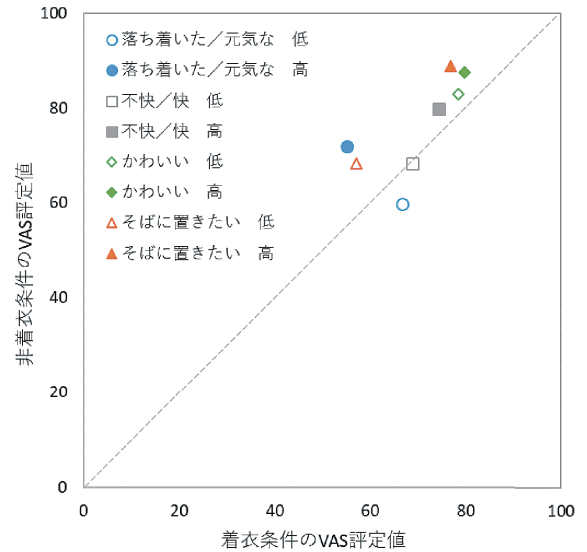


図7 ロボホン呈示（ステップ1）でのVAS評価値

ここで、VAS評価を元にした参加者の分類わけを試みた。各ステップ、着衣・非着衣での感情評価値とその変化の類似性により参加者を分けるためにクラスター分析を行った。クラスター分析はPythonのscipyライブラリを用いて、ウォード法による階層的クラスタリングとした。データ間の類似度はユークリッド距離で算出した。結果を図8に示す。図8から3群に分かれることがわ

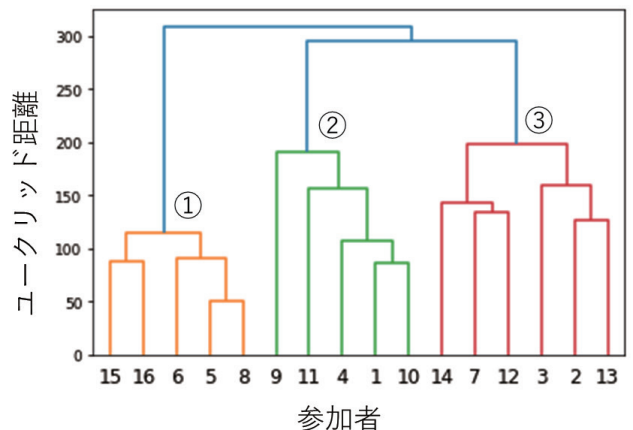


図8 クラスタ分析結果



かる。各群は、①着物親和性高群、②着物親和性低群、③着物親和性の高低が混在、であった。着物親和性・高低だけでは分類できない利用者の存在が示唆されたといえよう。

#### 4.3 2者選択による調査

2者選択の結果(表1)から、同じ踊り、同じお話しであっても、踊りが上手なのは着衣しているロボホンで、お話しが上手なのは非着衣のロボホンであるとの選択の偏りが見受けられた。これは、着装によって、ロボホンの関節が見えなくなることで、よりスムーズな動きをしていると知覚された可能性、また「さくら」や「歌舞伎」といったきものを連想する踊り内容が作用した可能性がある。一方、子供きものを着たロボホンはより幼く感じられ、お話しが上手とは感じられなくなった可能性が考えられる。このように、着装によってロボホンの印象が変化することが示唆された。

表1 着衣・非着衣のロボホンに対する2者選択結果

	踊りが上手		お話しが上手		お家にいてほしい	
	着衣	非着衣	着衣	非着衣	着衣	非着衣
親和性 高	6	2	4	4	5	3
親和性 低	6	2	2	6	5	3

#### 5. まとめ

本報では、ロボホンのような小型コミュニケーションロボットが生活者の手に渡った時に、愛着をもって長期にわたって利用してもらうために、着装的仕掛けとして日本の伝統衣装であるきものに着眼し、図案の考案からパターン作成、縫製まで行った。その結果、特殊な体型であるロボホンに適したきものが試作できた。試作したきものはロボホンに簡易に着装でき、着崩れることなく動きに追従することができた。試作きものの着装効果について、高齢女性を対象に検証した結果、きものの着衣・非着衣とも「とにかくかわいい」と極めて高評価であった。天井効果によって着装効果が表れにくくなった可能性があるため評価としては同程度の数値ではあるが、参加者の中には、自ら複数本の帯を用いてアレンジをしたり、帯結びを工夫したりと、きものを着装することでしか得られない積極的なロボホンへの関わりも見られた。またきものを着装することで、ロボホンの踊りが上手に見えるなど、ロボホンに対する印象の変化が示唆された。

きものは、帯などを用いたアレンジのバリエーションが多く、使用者の創作欲を掻き立てる効果が期待でき、ロボットへの愛着形成に有効に作用することが考えられる。またシーンに応じた着装をすることで、同じロボホンの動作であっても、使用者の信頼感や安心感を増幅しうることも考えられる。今後も人とロボホンの関りによって、人にどのような作用が生まれるか、そのために必要なロボホンの要素はなにかを検証していきたい。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、きもの制作の縫製指導にご尽力いただきました京都光華女子大学 野田喜美代先生に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 一般社団法人日本機械工業連合会：2021年度ロボット産業・技術振興に関する調査研究報告書(2022)。
- 2) 小林一也他：柔軟性多層分布外装と関節脱臼復帰機構を備えたロボットの転倒・転落時衝撃吸収自己保護行動の実現, 日本ロボット学会誌, vol.31, No.4, pp416-423 (2013).
- 3) 特許第6867653号
- 4) 中川志信：日本の伝統文化適応で先端ロボットが人との親和性を拡大する解の探求, 日本人間工学会関西支部大会2022, pp.1-2 (2022).
- 5) 小田明佳他：ロボットにきものを着せる(1):着物デザインの事例報告, HAIシンポジウム2023発表要旨(2023).
- 6) 原田悦子他：ロボットにきものを着せる(2):ユーザーにもたらす効果の検討, HAIシンポジウム2023発表要旨(2023).
- 7) 京都市染織試験場：宮美のそめいろ(1992).
- 8) 成田順, 石原アイ：和裁の研究, pp31-49, 同文書院(1971).

# 絹のデジタル捺染における色再現向上の検討 —反応染料染色における前処理が与える影響について—

伝統産業・地域活性化グループ 向井 俊博

## 要 旨

京都市内において絹織物のデジタル捺染は、分業によって小規模事業所を複数経由してくるために、各事業所の処理条件がわからないまま工程を進める場合があるが、これが原因で生産トラブル（染色不良など）につながる場合がある。

本研究では、絹織物羽二重16匁（JIS添付白布）に対して、アルカリ種とアルカリ濃度を変えて前処理を行い、アルカリ種とその濃度が発色に与える影響について検討した。その結果、アルカリ種の違いによる発色性の違いと最適なアルカリ濃度について知見を得たので報告する。

## 1. はじめに

京友禅では、型友禅、手描友禅、機械捺染、デジタル捺染の4つに生産方法が大別されている。昨今、デジタル捺染の生産割合が高くなっており、全生産量の24.7%、振袖の74.6%にまで拡大している<sup>1)</sup>。現状、市内における着物のデジタル捺染では、インクジェット捺染機とその機種に対応した反応染料インクが使用され染色されているが、青色の発色ブレを含めた色違いや同一反物内での色ムラなどの染色不良が発生することがあり、問題となっている。

デジタル捺染は従来の染色と同じく、生地を精練、染色、蒸・水元の工程から成るが、京都では、分業体制をとっており、すべての生産工程を厳密に管理するのは困難な状況にある。また、生産を担う企業は小規模事業所が中心であり、大手の染工場とは異なり、前後の工程の情報を得にくいために、色ブレなどの故障につながっていると考える。

本研究では、絹の平織物に対して、反応染料インクを精密に印捺し、実験を行うことで前処理中のアルカリ剤が与える影響について検討した。

本研究では、絹の平織物に対して、反応染料インクを用いたインクジェット捺染において前処理に使用されるアルカリ種とその濃度が発色に与える影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験材料

捺染インクは市販のモノクロロトリアジン（MCT）型反応染料のCyan、Magenta、Yellow、Blackの4種類、絹織物は羽二重16匁（色染社）を使用した。塩素酸ナト

リウムはサーモサイエンティフィック社製を使用し、それ以外の試薬はナカライテスク社製の特級グレードまたは1級グレードの試薬を使用した。

### 2.2 前処理方法

それぞれの絹織物を表1、表2に示す各前処理液中に浸漬後、パッダー（辻井染機 ニューマチックマングル VPM-1SUS-450N型）を使用し、ピックアップ率は約80%とした。その後、60℃で3分間乾燥後、さらに25℃で一日乾燥した。前処理1条件につき、3点調製した。

### 2.3 前処理条件

絹の反応染料の捺染では、添加するアルカリ剤として、炭酸水素ナトリウム、もしくは、酢酸ナトリウムが用いられている<sup>2) 3)</sup>。吉澤、寺尾らの文献を参考に測定範囲を決め、炭酸水素ナトリウムは0~2 wt%とした。なお、酢酸ナトリウムは4 wt%の濃度において溶液の透明度が低下していたことから、これ以上の添加についてはゲル化や粘度上昇の懸念があったため、0~4 wt%とした。

### 2.4 インクジェット捺染方法

インクジェット評価装置Inkjet Designer（クラスターテクノロジー）を使用し、ノズル径φ40 μmのヘッドより反応染料インクを吐出し、それぞれの前処理を行った生地に印捺後、25℃で一日乾燥した。なお、直径約57 μm、97 pℓの液滴を91 μm間隔で吐出し、縦横146 mmの正方形の画像を布帛上へ印捺した。また、インクの付与量は約12 mℓ/m<sup>2</sup>である。

表1 前処理液の組成 (炭酸水素ナトリウム使用)

	A	B	C	D	E
アルギン酸Na 300cps / wt %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素 / wt %	5	5	5	5	5
炭酸水素ナトリウム / wt %	0	0.5	1	1.5	2
塩素酸ナトリウム / wt %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表2 前処理液の組成 (酢酸ナトリウム使用)

	F	G	H	I	J
アルギン酸Na 300cps / wt %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素 / wt %	5	5	5	5	5
酢酸水素ナトリウム / wt %	0	1	2	3	4
塩素酸ナトリウム / wt %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

## 2.5 蒸熱処理およびソーピング

スチーマー (辻井染機 HT-3-550型) を使用し、元圧0.1 MPa、蒸気量200 ℓ/min、スチーム温度102℃で10分間の蒸熱処理を行った。その後、前処理剤と未染着の染料を水洗し除去した後、センカノールTCコンク 2 g/ℓを溶解させた80~90℃のソーピング浴中での10分間のソーピングを3回行った。その後、水洗し、乾燥した。

## 2.6 測色

分光測色計 (コニカミノルタ社製CM2600-d) により、ソーピング処理が完了した布帛を乾燥後、ろ紙を下に敷いた状態で測色し、最大吸収波長 λ max における表面のK/S値をKubelka-Munkの式より計算し表面染着濃度を評価した。

$$\text{Kubelka-Munk の式} \quad K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

R = 分光反射率      K = 材料の吸収係数

S = 散乱係数

## 3. 結果及び考察

絹織物に各前処理を行い、インクジェット評価装置にて印捺後、K/S値を算出した。結果を図1、2に示す。

アルカリ剤濃度が増加するとともにpHは高くなり、反応染料の染着が起りやすくなるため、K/S値は高くなる傾向がある。本研究の測定範囲では、炭酸水素ナトリウムの場合、1.5~2 wt%、酢酸ナトリウムでは4 wt%のときに、最大値となるものが多かった。

炭酸水素ナトリウムと酢酸ナトリウムを添加した前処理を比較すると、酢酸ナトリウムはMagentaのK/S値が

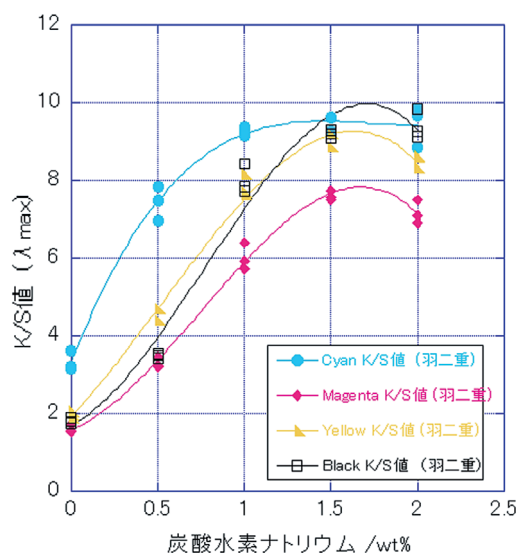


図1 炭酸水素ナトリウム濃度がK/S値に与える影響

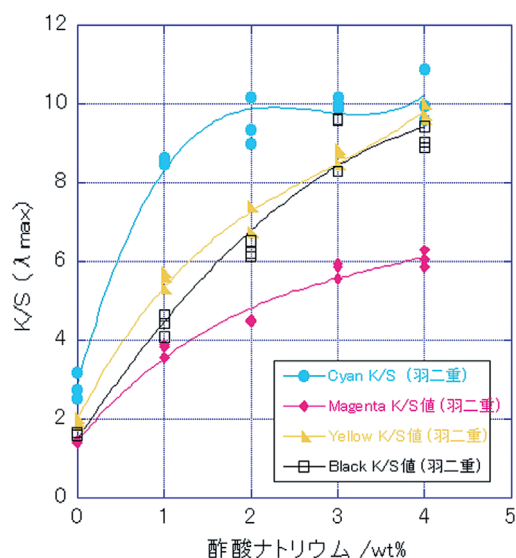


図2 酢酸ナトリウム濃度がK/S値に与える影響

低く、他の色はK/S値が高い。結果からアルカリ種が変わると混色で表現する色味がブレということがわかった。

絹の場合、系のpHをアルカリ性にすることで反応染料が繊維高分子内のアミノ基やヒドロキシル基との求核的置換反応により共有結合を形成する。

インクジェットにおける染着機構は、染料インク液滴を付与後、後処理（蒸気処理）により染料インク中の染料分子が前処理層を通過し、繊維内部へ拡散と繊維への反応が生じると考えられている。反応染料は色相により反応基以外の色素母体の化学構造は大きく異なっており、この化学構造の違いは染料分子の大きさ（分子量）、繊維に対する親和力、スルホン酸基やその他イオン性基の数の違いによる染料の水に対する溶解度の差につながっている。一般的に化学構造の違いは染料の拡散速度、染色速度の違いを生むとされている。無機塩の種類や濃度が染料の拡散などへの影響については次回以降、引き続き検討していきたい。

#### 4. まとめ

絹織物に対する反応染料のインクジェット捺染において、前処理液中のアルカリ剤が与える影響について検討した。反応染料による絹のスクリーン捺染では、酢酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムが使用されているが、インクジェット捺染では、アルカリ種によって発色性が異なるため、色ブレが起こる可能性があることがわかった。また、無機塩の種類や濃度が染料の拡散などに及ぼす影響については、次回以降の検討事項とし、引き続き研究を進めていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 令和4年度京友禅・京小紋生産量調査報告
- 2) 吉澤方博, 京染・精練染色佳, vol.27, No.3, p.112-117
- 3) 寺尾久繁, 染色研究, vol.35, No.3, p.103-109

# 小幅織機から広幅織機へ転換するための研究 —複数本取りの製織に向けた国産広幅レピア織機改造による生地耳形成について—

伝統産業・地域活性化グループ 仮屋 昭博

産業支援グループ 廣澤 覚、本田 元志、小田 明佳、岩崎 健太

## 要 旨

本研究は、洋装やインテリア用の広幅織物を製織できる広幅レピア織機を活用し、着尺など和装用の生地耳を有する小幅織物を複数本同時に製織できるようにすることで生産性の効率化と、和装、洋装を問わず様々な用途の織物を1台の織機で製織できるシステムの構築を目指すものである。西陣で以前から主に使用されている国産広幅レピア織機の改造を行った結果、生地耳形成ができるタックイン装置を西陣で初めて取り付け、耳を有する一重組織の織物を1本取り仕様で製織することが可能になった。今後は小幅多重組織織物の複数本取りができるように取組んでいく。

## 1. はじめに

西陣織業界を始めとした繊維工業分野では、和装品の需要の落ち込みが続き、売上が低迷し苦戦している。また、和装品を製織するために使用されている小幅シャトル織機は、現在製造されていない。さらに、織機を動かすために必要な部品や道具が不足するなど、枯渇部品・道具問題が発生している。このような状況の打開に向けて、洋装やインテリア用の広幅織物を製織できる広幅レピア織機の活用を検討した。

西陣織の先染め着尺などは反物の状態で流通し、消費者の体格に合わせて縫製される。製織から仕立て上がりまでの期間は時に長くなることがあり、反物の両耳は生地幅の基準になっていることと相まって、強固な状態で存在しなくてはならない。また、大量生産され使い捨てされる洋装品とは違い、和装品は再生させて次世代へ譲っていくことを基本としている。そのため、仕立てられたものを一旦反物の状態に戻しての洗い張りや染め替えなどを行う際には、生地端のたて糸が解けないような耳（よこ糸の折り返し等）が必要となる。しかし、広幅レピア織機では、従来製織していた生地耳を有する小幅の先染め着尺などを織ることができない（図1）。したがって、西陣で使用されている国産広幅レピア織機を用い、和装用の小幅織物を製織するためには、生地耳を形成できることが重要になる。

本研究では、広幅織機で和装用の生地耳を有する小幅織物を複数本同時に製織できるようにすることを最終目的とし、今回は西陣で以前から主に使用されている国産広幅レピア織機の改造を1本取り仕様で行った。京都市産業技術研究所には広幅レピア織機に関するノウハウの

蓄積があるため、本研究を行うことによって西陣織業界に広幅織機の導入などを推進する。

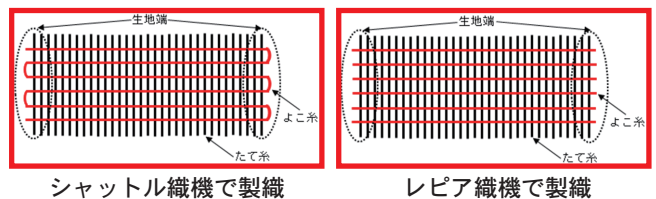


図1 生地端部分の違い

## 2. 織機の改造

### 2.1 使用織機

レピア織機の中でも西陣で比較的多く使用されている津田駒工業株式会社製のERレピア織機（箆幅154cm）を用いた。

### 2.2 タックイン装置

津田駒工業株式会社製のタックイン装置（ZT）を用い、今回は1本取り仕様で織物の両耳を形成することができるよう検討した（図2）。この装置を用いることにより、通常は耳が形成されず房耳として捨てられるよこ糸の糸端を、次に織り込まれるよこ糸と一緒に織物の中に折り込んでいくことが可能となり、生地耳を形成することができる<sup>1)</sup>（図3）。西陣織業界においては、これまでにタックイン装置をレピア織機に取り付けて織物が製織された事例はない。

### 2.3 改造内容

ERレピア織機とタックイン装置（ZT）は同じ会社の

製品であるが、前者は型式が古く、後者は後発の製品であるため、織機にオプションとしてタックイン装置を取り付けできる設計になっていない。したがって、装置を織機に装着することができるように織機の改造を行った(図4)。改造を行う際、製織中に装置のパーツが、織機のパーツに干渉しないように工夫した。さらに、装置本体の位置も微調整できるように考慮した。

なお、装置への動力伝達機構については、回転運動する織機のクランク軸と装置を、チェーン及びベルトで連結する方式とした(図5)。

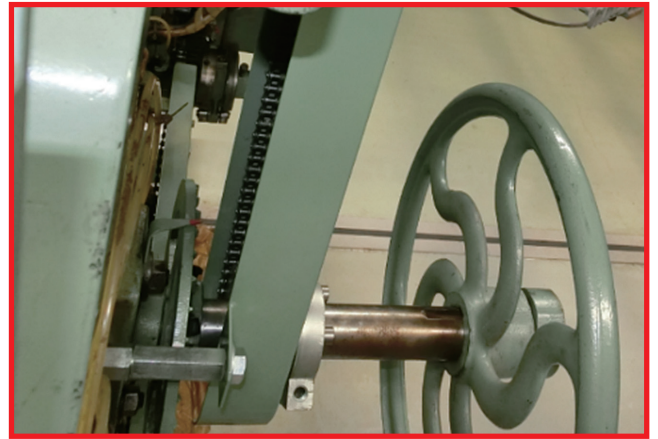


図5 タックイン装置への動力伝達機構

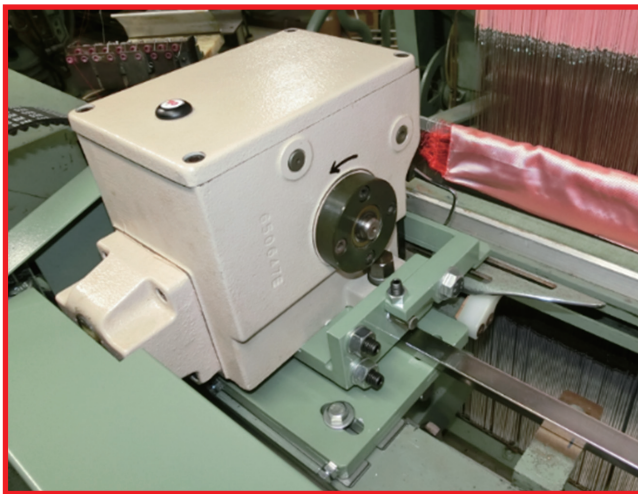


図2 タックイン装置(織機の左側用)

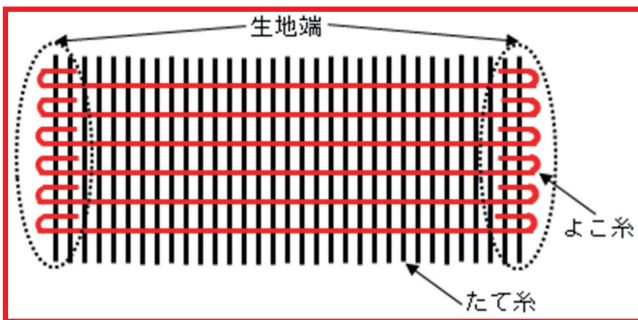


図3 生地耳の形成



図4 タックイン装置装着後の改造ER広幅レピア織機  
(○印内はタックイン装置)



図6 タックイン装置を用いない場合の生地端部分  
(○印内)

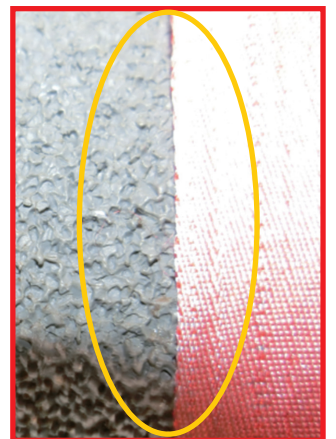


図7 タックイン装置を用いた場合の生地端部分  
(○印内)

### 3. 製織結果

#### 3.1 タックイン装置による生地耳形成

図6にタックイン装置を用いない場合、図7に用いた場合の生地端部分を示す。ただし、どちらも一重組織の織物である。図6より、装置を用いない場合は生地端部分において、たて糸間に織り込まれたよこ糸の糸端が、図1の右図のように全て飛び出していることが分かる。一方、図7より、装置を用いる場合は生地端部分によこ糸の飛び出しはなく、全て織物の中に糸端が折り込まれた状態になり、図3のような耳が形成されていることを確認することができた。

#### 3.2 タックイン装置を取扱うためのノウハウ構築

製織条件が変わると、タックイン装置の再調整をする必要がある。例えば、織物組織やよこ糸の色数が変わると生地幅が変化するため、装置の位置などの調整をすな

ければならない。また、織機の箴が最前進位置にくるタイミングにおいて、箴の手前に設置されているタックイン装置の可動パーツは箴側へ近づきながら生地耳を形成する機構になっている。綺麗な耳を形成するためには、箴と装置のパーツであるニードルなどが接触しない限界の位置にくるように調整しなければならない。万が一接触してしまうと、箴やニードルが損傷してしまうため注意する必要がある。これら以外にも装置を取扱うための多くのポイントや注意点があり、本研究においてノウハウの構築を行った。

#### 4. まとめ

本研究によって、広幅レピア織機に耳形成ができるタックイン装置を西陣で初めて取り付け、生地耳を有する一重組織の織物を1本取り仕様で製織することが可能になった。和装用の小幅織機は現在製造されていない状況にある。その課題解決の一つとして、現在西陣で主に使用されている国産広幅レピア織機を改造することで、洋装地だけでなく生地耳を有する多重組織の和装用小幅織物を複数本同時に織ることができるように、今後さらに研究を継続していきたい。本研究の技術が確立できれば、様々な用途の織物の製織をレピア織機1台でカバーできるようになるため、西陣の紋織物を国内外にPRすることができ、西陣の活性化につなげることが可能となる。

#### 参考文献

- 1) 日本繊維工業教育研究会；繊維工学Ⅱ 織物, p.304, 実教出版

## 漆及び植物油の光劣化による構造変化について

伝統産業・地域活性化グループ 池永 誠  
産業人材育成グループ 橘 洋一

## 要 旨

文化財の建造物に用いられる漆や植物油の劣化した塗膜の分析精度を向上させるために、促進耐候性試験機を用いて劣化による構造変化について検討を行った。はじめに、FT-IRを用いて測定を行ったところ、耐候性試験前後で、劣化による著しいスペクトルの変化が確認された。一方、Py-GC/MSを用いた測定では、ピーク比の変化は見られたが、クロマトグラムの形状に大きな変化は確認されなかった。それぞれの測定の結果より、劣化反応として、炭化水素鎖の酸化及び分解、ベンゼン環部位の分解が起こっていることが確認された。また劣化した塗膜の分析には、Py-GC/MSのような塗膜の表面から下層を含む塗膜全体を測定する手法が有効であることが見出された。

## 1. 緒言

文化財の建造物には、天然由来である漆や植物油が用いられている。これらの塗膜は、経年による劣化が避けられず、建造物を長く保護するためには劣化した塗膜の修復が必要である。修復材料の適切な選定には、当初用いられた材料の識別が不可欠である。科学機器を用いた塗膜の識別では、フーリエ変換赤外分光光度法 (FT-IR) や熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) が有効である<sup>1-3)</sup>。しかし、漆や植物油といった天然由来の塗膜の劣化による構造変化の知見は極めて少なく、構造変化によって、材料の識別が困難なケースも散見される。そこで本研究では、塗膜材料の分析精度を向上させるために、漆、植物油、それらを混合した朱合漆の劣化による構造変化について検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 材料

実験に用いた漆は、佐藤喜代松商店より購入した中国産の精製漆である赤呂色漆を使用した。植物油は、亜麻仁油、及び桐油を使用した。使用した材料のそれぞれの主成分の構造式を図1に示す。

## 2.2 塗膜の作成

赤呂色漆に任意の割合で植物油を混合した。その後、50 μmのフィルムアプリケーションャーを用いてガラス板に塗布し、20℃、相対湿度60%にて1週間静置することで塗膜を作成した。植物油のみの塗膜は、ガラス板に塗布後、180℃にて2時間、加熱によって作成した。

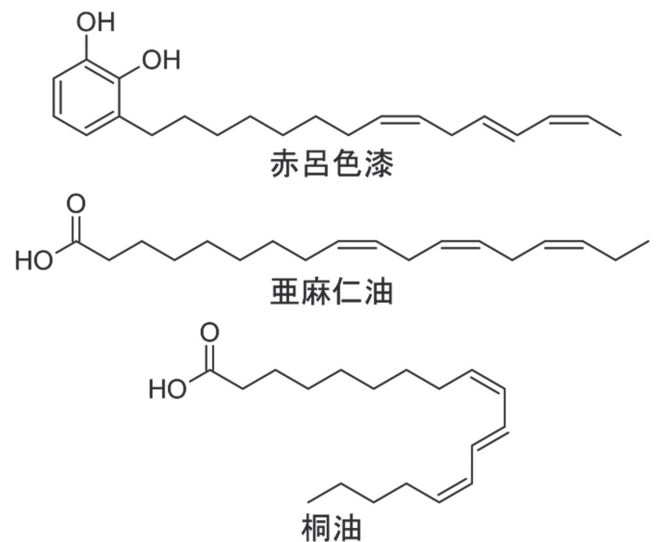


図1 使用した材料の主成分の構造式

## 2.3 耐候性試験

促進耐候性試験機 (スガ試験機社製 キセノンウェザーメーター SX-75) を用いて、塗膜の促進劣化を行った。暴露条件は、キセノンアークランプ (180 W/m<sup>2</sup> at 300-400 nm) の連続照射下で行った。ブラックパネル温度は63±3℃、槽内湿度は50%とした。試験時間は最大400時間とし、100時間単位でサンプルを抜き出し、それぞれの測定を行った。

## 2.4 塗膜の測定

## 2.4.1 測色

塗膜の色は分光光度 (日立ハイテック社製 U-4100) の透過法によるL\* / a\* / b\*の値により評価した。測定条件は、光源としてハロゲンランプを用い、受光角を0°、



波長380-780 nmの範囲を5 nm間隔で出力した値からL\* / a\* / b\*を算出した。

### 2.4.2 FT-IR

FT-IRスペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(PerkinElmer社製 Frontier FT-IR)のATR法によって測定を行った。

### 2.4.3 Py-GC/MS

Py-GC/MSのクロマトグラムは、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(Py部：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D、GC/MS部：島津製作所社製 GCMS-QP2010 SE)によって測定を行った。サンプル及び熱分解の条件は、約0.2 mgの試料を、500℃にて0.3分間、熱分解を行った。ガスクロマトグラフの条件は、キャリアガスとしてヘリウム、及び微極性カラム(フロンティア・ラボ社製 UA-5；長さ30 m、内径0.25 mm、固定相膜厚0.25 μm)を用い、スプリット比を1:10、気化室温度を320℃、入口圧を50 kPa、カラム流量を1 mL/分とした。カラムの温度条件は、40℃で2分間保持後に20℃/分で320℃まで昇温し9分間保持した。質量分析計の条件は、インターフェイス温度を320℃、イオン源温度を200℃、70 eVの電子衝撃法でイオン化を行い、熱分解開始の1分後から25分後まで質量電荷比(m/z) 33-600を取得した。

## 3. 実験結果と考察

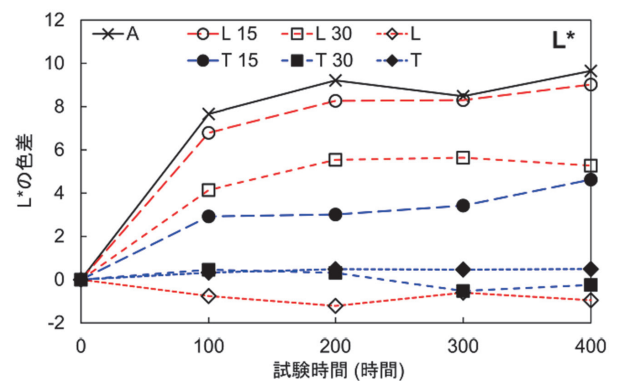
### 3.1 作成した塗膜及び測色

作成した塗膜の組成及び耐候性試験前のL\* / a\* / b\*の値を表1に示す。過去の報告と同様に、漆に対する植物油の増加に伴って、明度を表すL\*が増加し、彩度を表すa\*及びb\*が減少していた<sup>3)</sup>。また、亜麻仁油と比較して桐油の方が、明度が高く、彩度が低かった。

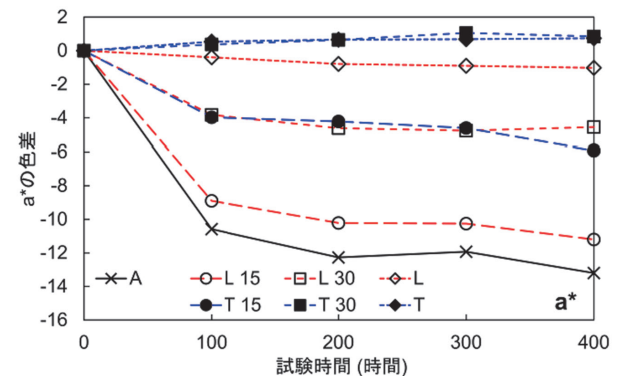
耐候性試験の試験時間に対する塗膜の色の変化(色差)を図2に示す。全てのサンプルにおいて、耐候性試験100時間での色差が最も大きく、その後の変化はわずかであった。また、彩度が高い赤呂色漆の割合が多いサンプルや亜麻仁油を添加したサンプルの方が、耐候性試験前後の色差が大きい傾向が確認された。これは、彩度が高い濃色のサンプルにおいて、光の吸収が多いためと推察される。

表1 作成した塗膜の組成及びL\* / a\* / b\*の値

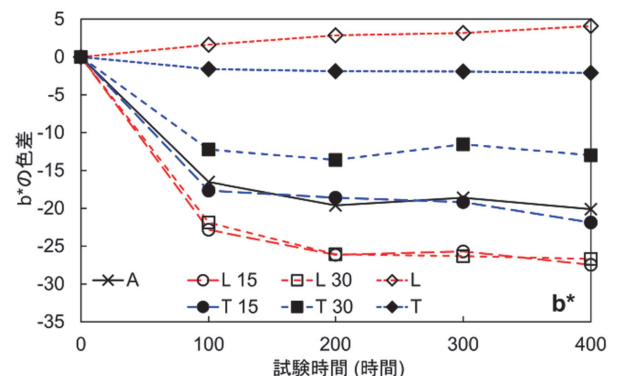
サンプル	組成(重量比)	L* / a* / b*
A	赤呂色漆 100%	60.4 / 22.5 / 81.7
L15	赤呂色漆 85%、亜麻仁油 15%	69.5 / 14.0 / 78.7
L30	赤呂色漆 70%、亜麻仁油 30%	78.5 / 4.2 / 67.0
L	亜麻仁油 100%	96.3 / -0.4 / 0.3
T15	赤呂色漆 85%、桐油 15%	74.3 / 8.3 / 72.3
T30	赤呂色漆 70%、桐油 30%	83.5 / -0.9 / 55.6
T	桐油 100%	95.9 / -1.3 / 2.8



(1) L\*の色差



(2) a\*の色差



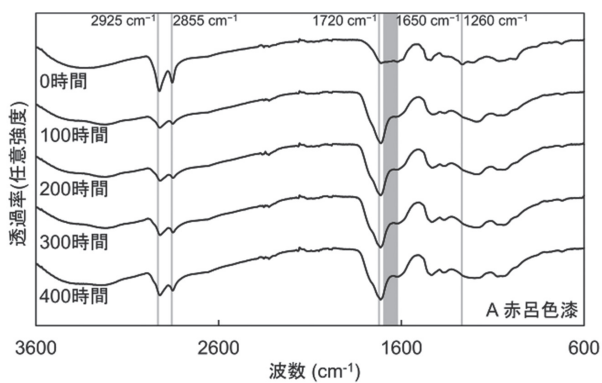
(3) b\*の色差

図2 耐候性試験前後による塗膜の色差

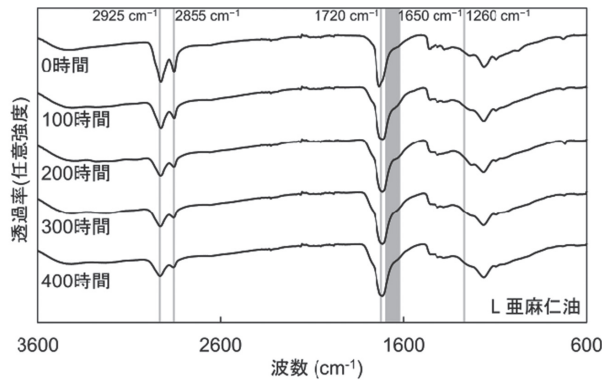
色差の値は、耐候性試験前のL\* / a\* / b\*から、それぞれの試験時間後のL\* / a\* / b\*の差より算出した。

### 3.2 FT-IR

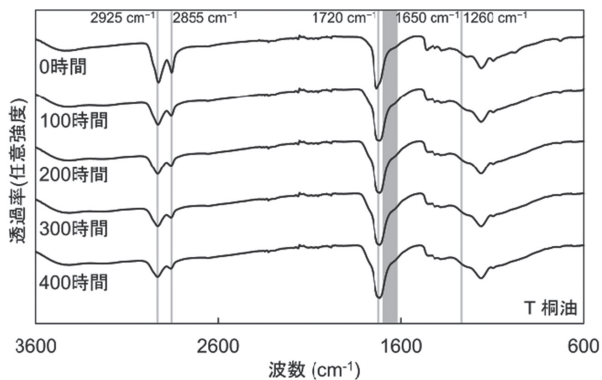
赤呂色漆、亜麻仁油、桐油の耐候性試験前後のFT-IRスペクトルを図3に示す。測色の試験と同様に耐候性試験100時間でのスペクトルの変化がもっとも顕著であった。全てのサンプルにおいて、C-H伸縮振動による2925及び2855  $\text{cm}^{-1}$ のピークが減少し、C=O結合の伸縮振動に由来する1720  $\text{cm}^{-1}$ のピークが増加していた。これは、主成分における長鎖の炭化水素鎖において酸化反応が起こり、新たにC=O結合を形成したことに由来すると考えられる。耐候性試験前の赤呂色漆において確認されたベンゼン環由来の1650  $\text{cm}^{-1}$ のブロードなピーク、及



(1) 赤呂色漆のFT-IRスペクトル



(2) 亜麻仁油のFT-IRスペクトル



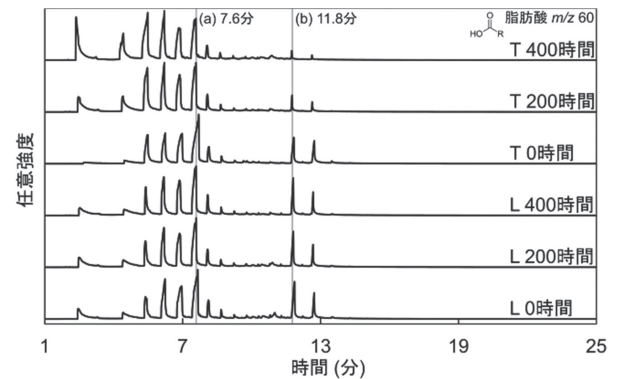
(3) 桐油のFT-IRスペクトル

図3 耐候性試験前後のFT-IRスペクトル

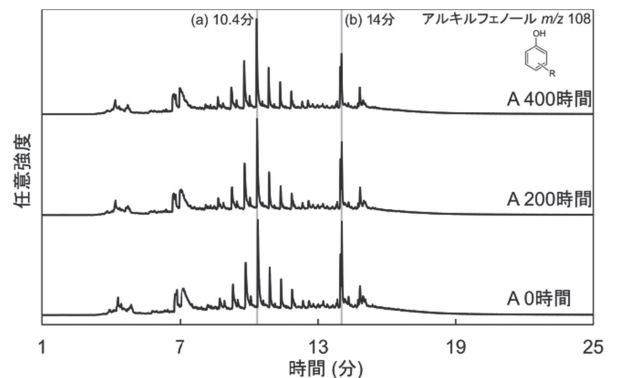
び1260  $\text{cm}^{-1}$ のピークは、耐候性試験後のスペクトルでは、明確なピークを確認できなくなり、赤呂色漆と植物油のスペクトルが類似の形状となった。これは、C=O結合による1720  $\text{cm}^{-1}$ のピークが大きくなったことに加え、光を吸収しやすいベンゼン環が分解したためと推測される。従って、より劣化が進行していくと、この傾向が顕著となり、最終的には、赤呂色漆と植物油のFT-IRによる識別は非常に困難となることが予想される。

### 3.3 Py-GC/MS

続いて、耐候性試験前後の塗膜のPy-GC/MSの測定を行った(図4)。植物油の主成分の分解物である脂肪酸のピークを示す $m/z$  60(図4(1))、及び赤呂色漆の主成分の分解物であるアルキルフェノールのピークを示す $m/z$  108(図4(2))のクロマトグラムを抽出した。得られるピークの検出時間は、分解物に結合した炭化水素鎖の長さ由来し、炭化水素鎖が長いほど検出時間が遅くなる。図4(1)において、(a) 7.6分と(b) 11.8分とし、図4(2)において、(a) 10.4分と(b) 14分とすることで、(a)と(b)のピーク面積比を算出した(図5)。この結果、全てのサンプルにおいて、耐候性試験時間が長くなるにしたがって、(a)の



(1) 植物油における $m/z$  60のクロマトグラム



(2) 赤呂色漆における $m/z$  108のクロマトグラム

図4 耐候性試験前後のPy-GC/MSにおけるクロマトグラム

ピークが増加し、(b) のピークが減少していた。従って、耐候性試験によって、脂肪酸及びアルキルフェノールの炭化水素鎖が、より短いものへ分解したことが分かった。また、桐油の  $m/z$  60 のピーク比のみ、特に変化が顕著であった。これは、桐油の炭化水素鎖の共役結合が長く、光の吸収による分解が起こりやすいためであると推察される。一方、赤呂色漆に桐油を添加したサンプルにおいては、ピーク比の変化は他のサンプルと同様であったことから、炭化水素鎖の共役結合より赤呂色漆のベンゼン環の方が光を吸収しやすく、桐油の分解が抑制されていることが示唆される。

### 3.4 塗膜劣化の考察

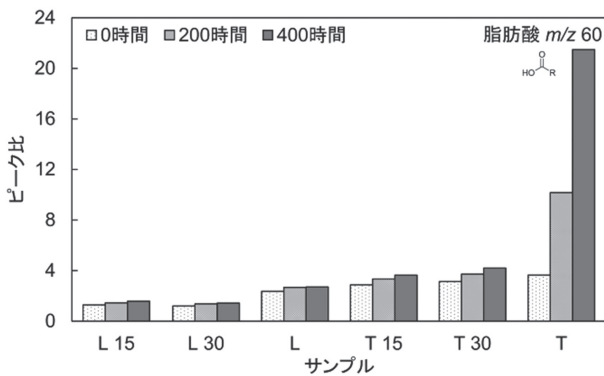
図6に今回、測定を行ったFT-IRとPy-GC/MSの塗膜の模式図を示す。塗膜表面の測定を行ったATR法によるFT-IRにおいては、耐候性試験前と耐候性試験100時間後において、著しい変化が確認された。一方、塗膜の表面から下層を含む塗膜全体を測定するPy-GC/MSにおいては、耐候性試験前後でピーク比の変化こそ見られ

たが、クロマトグラムの形状に大きな変化は確認されなかった。これらのことから、塗膜の劣化は表面で著しく進行することが分かった。FT-IR及びPy-GC/MSの結果より、劣化反応としては、炭化水素鎖の酸化及び分解、ベンゼン環部位の分解であると考えられる。以上の結果から、塗膜の材質の識別では、Py-GC/MSのような塗膜全体を測定する手法が有効であることが見出された。測色における結果もFT-IRに近い傾向であったことから、塗膜の色の変化も表面の状態に強い影響を受けることが示唆された。

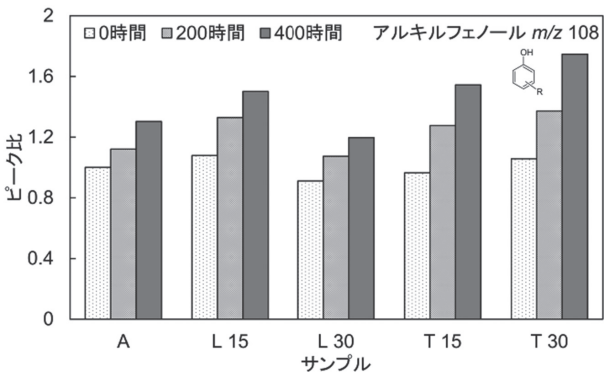
### 4. 結論

耐候性試験による漆、植物油、朱合漆の劣化による構造変化について評価を行った。FT-IRの結果より、炭化水素鎖において、酸化反応が起きていることが推察された。また、耐候性試験後のサンプルにおいては、赤呂色漆のベンゼン環に由来したピークが減少しており、FT-IRによる赤呂色漆と植物油のスペクトルの形状が類似となった。最終的には赤呂色漆と植物油のFT-IRによる識別が困難になることが予想される。Py-GC/MSの結果では、炭化水素鎖の分解が確認されたが、全体のクロマトグラムに大きな変化がなかったことから、塗膜の表面から下層を含む塗膜全体を測定する本手法が劣化サンプルの測定に適していることが分かった。

今回の試験は、ガラス板上での試験機内での劣化である。素地及び周辺環境によって、劣化パターンの変化が予想されることから、引き続き、実サンプル等の測定で知見を集め、より精度の高い分析の確立を目指す。



(1)  $m/z$  60のクロマトグラムにおけるピーク比



(2)  $m/z$  108のクロマトグラムにおけるピーク比

図5 耐候性試験によるPy-GC/MSのピーク比の変化

(1) は7.6分と11.8分のピーク、及び (2) は10.4分と14分のピークの面積比より算出した。

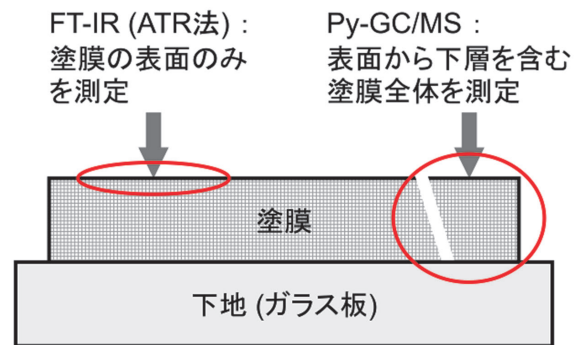


図6 測定を行った塗膜の模式図

### 謝辞

測定に使用した促進耐候性試験機(スガ試験機社製 キセノンウェザーメーター SX-75)は、2022年度の公益財

団法人JKAの補助事業により設置したものです。付記し、感謝申し上げます。

**参考文献**

- 1) 見城 敏子: 色材協会誌, 46.7, p.419(1973).
- 2) 新村 典康, 宮腰 哲雄: 塗装工学, 33.4, p.166(1998).
- 3) 池永 誠, 橘 洋一: 京都市産業技術研究所研究報告, 10, p.26 (2020).

## LC-MSを使用した飲料中のプリン体分析

伝統産業・地域活性化グループ 清野 珠美、田中 秀典、和田 潤

### 要 旨

近年、酒類業界では「プリン体ゼロ」のビールや日本酒、ノンアルコール飲料の開発が盛んになっており、低濃度領域でのプリン体分析が必要となっている。そこで、液体クロマトグラフ-質量分析装置 (LC-MS) を用いて、飲料中のプリン体濃度の高感度分析方法を検討したところ、4種類のプリン塩基について10-100 ppbの間で良好な検量線を作成することができた。その後、実際に市内クラフトビール製造者の製品開発にて本法を活用することで、プリン体濃度を100 mlあたり0.5 mg未未満まで低減したビールテイスト飲料の開発に寄与することができた。

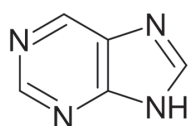
### 1. 緒言

プリン体とは、プリン骨格を含む化合物の総称である<sup>1)</sup>。プリン体には、核酸・プリンヌクレオチド・プリンヌクレオシド・プリン塩基が含まれ (図1)、生物の遺伝情報や生体内代謝のエネルギーなど、生命活動において重要な役割を担っている。生体内のプリン体は代謝により最終的に尿酸となり、ヒト体内では1日に約700 mgの尿酸が生成される。一方で、ヒトは尿酸を常に一定量蓄えるようになっており、健常男性では約1200 mgの尿酸が蓄積されている (尿酸プール)。前述のように尿酸が生成されると、余剰分の尿酸は主に尿と共に排出され、尿酸プールは一定量が保たれる。尿酸は難溶解性の物質で、生体内で過剰になると、尿酸ナトリウムの結晶として関節などに析出し、痛風など

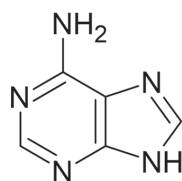
の関節炎を引き起こす。

プリン体は食品からも摂取される。食品に含まれるプリン体は、細胞に含まれる核酸が主であり、消化管でヌクレオシドや塩基まで加水分解されて体内に吸収される。食品からのプリン体摂取量の増加は、前述の尿酸プールの増大につながり、痛風などのリスクが高まるとされている。

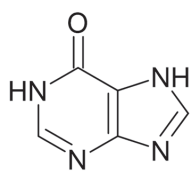
高尿酸血症・痛風の治療ガイドライン<sup>2)</sup>に掲載されている酒類中のプリン体含有量を表1に抜粋した。蒸留酒にはプリン体はほとんど含まれていないが、醸造酒には1-12 mg/100 ml程度のプリン体が含まれている。アルコールの摂取は尿酸排出を阻害すると言われていたため、プリン体濃度が低くても、飲用量への注意が必要とされている。醸造酒のなかでも、ビールは原料



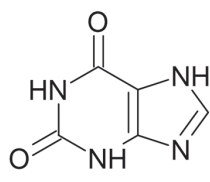
プリン (プリン骨格)



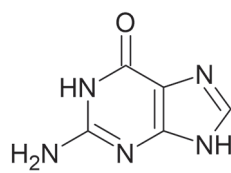
アデニン



ヒポキサンチン



キサンチン



グアニン

図1 プリン骨格とプリン塩基

表1 アルコール飲料のプリン体濃度<sup>2)</sup> (mg/100 ml)

蒸留酒	
ウイスキー	0.1~0.3
ブランデー	0.4
焼酎	0.0
泡盛	0.0
梅酒	0.2
醸造酒	
ビール	3.3~8.4
地ビール (クラフトビール)	4.6~16.7
発泡酒 (プリン体カット)	0.1
ビールテイスト飲料	1.3
日本酒	1.2~1.5
ワイン	0.4~1.6

の麦芽に含まれる核酸に由来するプリン体が多く、その中でも近年流行している地ビール（クラフトビール）は、使用する麦芽量が多いものや、ろ過時に敢えて酵母を残存させて、うま味を付与している製品が多いため、プリン体がさらに高くなる傾向がある。

昨今の消費者の健康志向を受け、酒類業界ではプリン体濃度の低い酒類等の開発が盛んになっており、「プリン体ゼロ」のビールや日本酒が多く販売されている。製品開発にあたり、酒類メーカーの多くは100 mlあたり0.5 mg未満を「プリン体ゼロ」と定義している。このような背景から、プリン体の分析は低濃度領域での測定が求められている。

そこで、本稿では市内企業の協力の下、液体クロマトグラフ-質量分析装置（LC-MS）を用いて、飲料中のプリン体濃度の高感度分析方法を確立し、実際に「プリン体ゼロ」の製品開発に活用したので報告する。

## 2. 実験方法

試料中のプリン体の分析は、過塩素酸で加水分解処理を行い、プリン体をすべてプリン塩基に分解した後、LC-MSにて4種類のプリン塩基（キサンチン、ヒポキサンチン、アデニン、グアニン）を分析した。

加水分解処理は、ねじ口試験管に試料1 mlを入れ、過塩素酸（60%）122  $\mu$ lを加えて100°C、1時間加熱して行った。放冷後、蒸留水を適宜加えて希釈し、0.45  $\mu$ mのフィルターでろ過後、分析試料とした。

LC-MS装置はACQUITY TQD (Waters) 又はLCMS-8050（島津製作所）を使用した。MS部の検出条件はポジティブモードで行い、各装置の自動最適化機能によって、装置パラメータ及びMRMトランジションを決定した（表2）。LC部については、カラムはDiscovery HS-F5 (2.1  $\times$  150 mm, 3  $\mu$ m, Supelco) を用い、カラム温度は40°Cとした。流速は0.2 ml/minとし、溶出は移動相A：0.1%ギ酸、B：100%アセトニトリルの2液を

表2 プリン塩基のMRMトランジション (m/z)

	ACQUITY TQD	LCMS-8050
キサンチン	153.07 > 54.96	153.10 > 110.00
ヒポキサンチン	137.07 > 109.97	137.00 > 118.95
アデニン	136.13 > 91.51	136.15 > 119.00
グアニン	152.10 > 109.98	152.15 > 135.00

用いたグラジエントによって行った。グラジエント条件は次のとおりとした：0-10分 B濃度 0-67%、10-15分 B濃度 100%、15-25分 B濃度 0%。

別途、4種類のプリン塩基の標準試薬を用いて検量線を作成し、検量線と試料のピーク面積から各プリン塩基の濃度を算出した。プリン体濃度は、各プリン体塩基の濃度の和として算出した。

## 3. 実験結果と考察

前項のLC-MS分析条件に従って、4種類のプリン塩基の標準試薬を分析したところ、10-100 ppbの間で良好な検量線を作成することができ、本分析条件がプリン塩基の高感度分析に適用できることが示された（図2）。続いて、一般に店頭で販売されている日本酒製品及び「プリン体ゼロ」と表記している日本酒製品について、前項の方法に従ってプリン体濃度を分析したところ（表3）、日本酒は1.4 mg/100 mlであり、表1の文献値と同程度の数値となった。これに対し、「プリン体ゼロ」日本酒製品2点は、どちらも0.1 mg/100 mlとなり、前述した「プリン体ゼロ」の定義内の数値を示した。これらの結果から、本分析方法が「プリン体ゼロ」飲料の製品開発に活用できることが示された。

そこで、市内クラフトビール製造企業の協力により、新規ビールテイスト飲料の試作に本分析方法を活用することとした。協力企業の既存ビール製品、試作品（ビールテイスト飲料とそのプリン体低減処理をしたもの）のプリン体濃度を分析したところ（表3）、ビール製品は19.2 mg/100 mlとなった。今回使用したビール製品は、アルコール度数が7%と高く、麦芽の使用量が多い製品であったため、プリン体濃度が高いと考えられた。ノンアルコールであるビールテイスト飲料は、麦芽を原料に使用している製品もあり、プリン体は存在しているが、一般的にビールよりもプリン体濃度が低い（表1）。表3のとおり、今回分析した試作ビールテイスト飲料は1.3 mg/100 mlとなり、表1の文献値と同程度であった。さらにプリン体低減処理を行うことで0.2 mg/100 mlとなり、「プリン体ゼロ」の定義内の数値までプリン体を低減することができた。

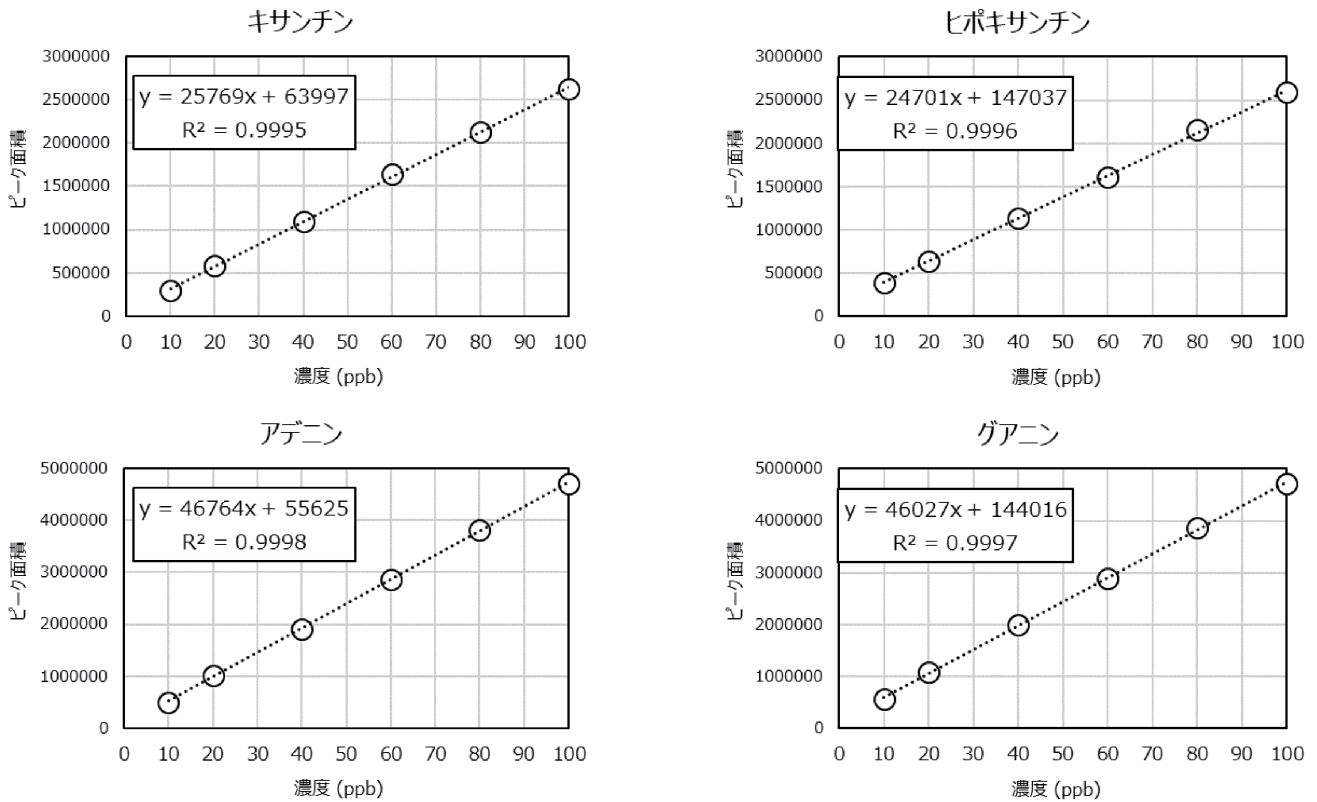


図2 プリン塩基の検量線 (分析はLCMS-8050で実施)

表3 LC-MSを用いたプリン体分析 実試料による分析値\*

試料**	(mg/100 ml)				総プリン体
	キサンチン	ヒポキサンチン	アデニン	グアニン	
日本酒	0.3	0.4	0.2	0.4	1.4
日本酒(糖質ゼロ・プリン体ゼロ) A社	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1
日本酒(糖質ゼロ・プリン体ゼロ) B社	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
地ビール(クラフトビール)	0.9	1.1	4.4	12.8	19.2
ビールテイスト飲料	0.1	0.0	0.3	1.0	1.3
ビールテイスト飲料(プリン体低減処理)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2

\*分析値は計算後、小数点以下第2位を四捨五入し、小数点以下1位まで表記した。

\*\*ビール試料の分析はACQUITY TQD、清酒試料の分析はLCMS-8050にて実施した。

#### 4. 結論

LC-MSを用いた本分析法は、プリン塩基4種類について10 ppbまでの高感度分析が可能であることが示された。また、本分析法を活用して「プリン体ゼロ」飲料の製品開発に寄与することができた。

#### 5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、黄桜株式会社様に多大なるご協力をいただきましたことを、この場を借りて御礼申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 金子希代子: Gout and Nucleic Acid Metabolism, 31, 119-131 (2007).
- 日本痛風・核酸代謝学会ガイドライン改訂委員会: 高尿酸血症・痛風の治療ガイドライン 第2版 (2010).

# ボールミル及びビーズミルを用いた低融点ガラス粉末（フリット）の微粉碎

知恵産業推進グループ 稲田 博文

産業支援グループ 荒川 裕也、高石 大吾

## 要 旨

（地独）京都市産業技術研究所では、長年、無鉛フリットに関する研究開発に取り組んでおり、さらなる社会実装の推進のため、フリットの粉碎及び複合化に関する研究を行っている。今回は、ナノ粉碎技術として一般的に知られている、ビーズミルを用いた低融点ガラス粉末（フリット）の微粉碎事例を報告する。また、粉体の評価に関する技術については、フリットだけでなく、無機粉末に関連した研究開発の下支えに貢献することから、新たな評価技術の確立及び習得も目指している。粉碎事例に関連して、フリット中に含まれるサブマイクロメートルサイズの異物分析を、透過電子顕微鏡で評価した結果を報告する。

## 1. 緒言

一般にフリットとは、原料調合物を溶融した後、水急冷やロール急冷により適当な粒子径に破碎したガラス粉末のことを指す。フリットの用途は幅広く、伝統的分野においては、陶磁器用うわぐすり、上絵、珫瑯、七宝などに使用され、先進分野においては、導電性金属ペーストへの添加や電子部品の封着などに使用される。低温での熱処理により目的の機能を発現させるために、従来は鉛を含むフリットが多用されていたが、現在、鉛を含まないフリット（無鉛フリット）への転換が望まれている。無鉛フリットの開発及び製品化には、組成制御に加えて、用途に応じた粒子物性（粒子径分布、粒子形状、粒子の表面特性など）の制御が重要となる。また、フリットは他の無機粉末と混合して使用される、またはペースト化されるため、粒子の複合化や、助剤としての有機物の添加も製品化において重要な技術となる。さらに、熱処理中のガラスマトリックスと無機粒子との反応を理解し制御する必要があるが、ガラス・無機粒子複合体の熱処理時の化学反応については十分な理解がなされていない。

京都市産業技術研究所では、伝統分野である陶磁器業界と先進分野である先進セラミックス（ファインセラミックス）業界への技術支援を行っており、近年、伝統<sup>1~3)</sup>。フリットは、分野によって組成が大きく異なるが、粒子径制御や他種粒子との複合化においては、伝統分野と先進分野に大きな相違点がなく、むしろ類似点が多い。歴史的背景から言えば、伝統技術に着想を得て先進技術が構築されたとも言える。すなわち、粒子複合化技術及び分析技術の発展は、両分野で共通して望まれている。粒子複合化においては、それぞれの粉末の粒子径制御が重

要となる。そのため、我々は、技術支援業務の高度化のため、業界のニーズに基づいた粒子ハンドリング技術及び粒子評価技術の研究開発を産学公との連携体制により実施している。近年、フリットをサブマイクロメートル領域まで微粉碎するニーズが産業界で高まっている。以下、これまでの検討事例の中から、フリットの微粉碎事例について紹介する。

## 2. 実験方法

### 2.1 フリット原料について

無鉛フリットとして、最近、京都市産業技術研究所で開発したフリットを用いた<sup>1, 2)</sup>。新開発フリットは、それ以前に産技研で開発したフリット（製品名：楽フリット）と比較して、無機粉末である顔料と焼成時の反応性が低いことが、特徴の一つとして挙げられる。微粉の無機顔料と複合化するためには、サブミクロンサイズのフリットを得る必要がある。そこで今回、新開発フリットの微粉碎技術の確立のために粉碎実験を行った。

### 2.2 粉碎手法及び粉碎条件について

ボールミル及びビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉碎後の粒子の大きさは、粉碎媒体（ボールもしくはビーズ）の大きさに強く影響を受ける。今回用いたボール及びビーズの直径は、それぞれ5 mm及び0.5 mmである。経験的に、粉碎媒体の1/1000が到達可能な粒子径の目安となるため、ビーズミル粉碎によりサブマイクロメートルサイズに微細化されることが期待される。

ボールミル粉碎条件は下記の通り。ボールに、5 mmのジルコニアボールを用いて、90 rpmにて、40時間ボール



ミル粉碎を行った。スラリー濃度は20mass%であり、溶媒には、アルコール系溶媒(ソルミックスA-7)を用いた。ビールミル粉碎条件は下記の通り。ビーズミル装置に、ラボスターミニ LMZ015(アシザワ・ファインテック(株))を用いた。ビーズに、0.5 mmのジルコニアビーズを用いて、2時間循環系でビーズミル粉碎処理を行った。スラリー濃度は10mass%である。レーザ回折・散乱法及び透過電子顕微鏡を用いてフリットの評価を行った。

### 3. 実験結果及び考察

図1にフリットの粒子径分布結果を示す。粉碎前の粒子径分布がひとつ山に対して、粉碎後の粒子においては、ふたつ山の粒子径分布を示した。粉碎前、ボールミル粉碎後及びビーズミル粉碎後のフリット粒子径分布は、それぞれ1  $\mu\text{m}$ ~70  $\mu\text{m}$ 、40 nm~6  $\mu\text{m}$ 及び40 nm~8  $\mu\text{m}$ を示した。

図1の結果から、「粉碎後には大部分の粒子がサブマイクロメートル領域まで粉碎されているが、マイクロメートルサイズの粒子も残っている」と解釈することができる。しかし、工業的に使用される粒子には、球のような等方的な粒子だけでなく異方性を持った粒子も多く存在する。例えば、細長い粒子を仮定した場合、レーザ回折・散乱法による測定結果は、粒子の短径が分布下限に、長径が分布上限に相当することが知られている。また、レーザ回折・散乱法の結果には一次粒子の分布だけでなく、凝集した二次粒子の分布も反映される。このことから、粒子径分布の結果を正しく解釈するために、電子顕微鏡法を併用して粒子の形状及び凝集状態を把握することとした。

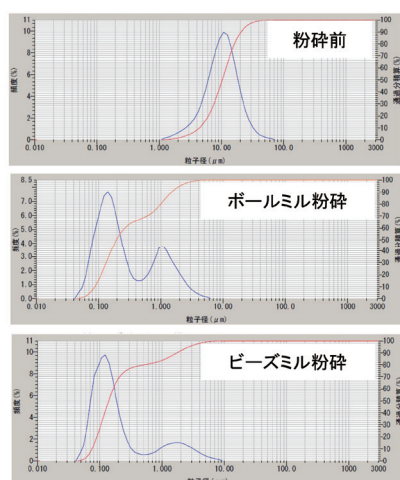


図1 ボールミル及びビーズミルを用いて粉碎したフリットの粒子径分布

図2に粉碎後の試料を透過電子顕微鏡(TEM)で観察した結果を示す。粉碎後の粒子の形状は等方的な形状ではなく薄片のような異方性を持った形状であることが明らかになった。薄片の長軸方向サイズは、おおよそ500 nmであり、粒子径分布の谷にあたる部分のサイズに相当していた。つまり、粒子径分布の一つ目の分布は一次粒子のサイズを示していると考えられる。電子顕微鏡で薄片の厚さを測定することは困難であったが、粒子径分布の一つ目の山の下限値から、厚さは約50 nmであると推察される。TEM像から、粉碎方法に依存せず、薄片状粒子は凝集してマイクロメートルサイズの二次粒子を形成していることがわかる。この結果は、粒子径分布の二つ目の山に反映されていると考えられ、二次粒子の厚さは二つ目の山の下限部分(谷部分:約500 nm)に相当し、長軸方向のサイズは二つ目の山の上限部分(約10  $\mu\text{m}$ )に相当すると考えられる。更に、ビーズミル粉碎ではボールミル粉碎よりも粒子径分布の二つ目の山の頻度が低くなっていることから、ビーズミル粉碎の方が、凝集二次粒子の形成は少ないと推察される。更に、粒子径分布からは一つ目の山(一次粒子のサイズに相当する)の違いを

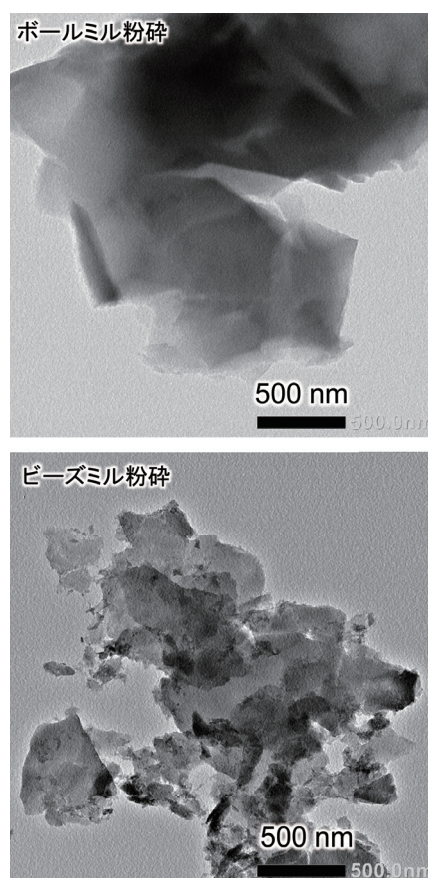


図2 ボールミル及びビーズミルを用いて粉碎したフリットのTEM画像

両方で識別することはできないが、TEM観察からは明らかにビーズミルで粉碎した試料の方が薄く小さくなっていることがわかる。このように、レーザ回折・散乱法と電子顕微鏡法を組み合わせることで、粒子の形状とサイズ分布を正確に導くことが可能になる。経験的に、ガラスのような非晶質は、結晶とは粉碎挙動が異なることが知られている。例えば、粒子径がサブマイクロメートルになると、ガラスが延性を示すようになると言われていたが、詳細は不明である。今回用いたフリットでは、粉碎により形態が薄片状になった。今後、ガラスの組成や粉碎条件を変化させて実験を行うことで、ガラスが延性を示すメカニズムについても検討を進めていきたいと考えている。

今回、粉碎用のボール及びビーズに、ジルコニアを用いた。ジルコニアは、一般的に耐摩耗性の高い材質とされるが、コンタミネーションを完全に防ぐことが出来ない。どのような形態でコンタミネーションが生じているか調べる目的で、顕微鏡観察を行った。図3にビーズミル粉碎後のフリットをSTEM-EDSにて分析した結果を示す。ADF-STEM像では、原子番号が高いほどコントラストが高くなる。EDS分析の結果、STEM像に見られるコントラストが高く白く見える部分には、原子番号の高いジルコニウムが強く検出された。今回、粉碎に用いたビーズがジルコニア（酸化ジルコニウム）製であることから、検出されたジルコニウムは、ビーズからのコン

タミネーションであることを確認した。先進セラミックス製品を製造する場合、製造プロセス上のコンタミネーションが、セラミックスの物性に影響を与える。特に、混合・分散工程のコンタミネーションを防止することは困難なため、コンタミネーションの程度を制御することが製造技術上重要となる。今回の観察は、先進セラミックスの製造工程の最適化にも貢献すると考えられる。

#### 4. まとめ

ボールミル及びビーズミルを用いて、京都市産業技術研究所にて開発した新規フリットの粉碎実験を行った。その結果を、以下の通りまとめる。

(1) 粉碎条件を適切に制御することで、ボールミル及びビーズミルにおいても、フリットのサブミクロンサイズへの粉碎は可能であった。一方で、一次粒子の凝集によりシングルミクロンメートルサイズの粒子の存在が、粒子径分布の結果から確認された。サブミクロンサイズへの粉碎において、フリットは薄片状になった。ガラスのような非晶質は、結晶とは粉碎挙動が異なることがあり、粒子径がサブマイクロメートルになると、延性を示すようになると言われていた。今回用いたフリットにおいても、同様の結果が示された。今後、組成の異なるフリットにおいても同様に検討していきたいと考えている。

(2) ビーズミル粉碎後のフリットを透過電子顕微鏡で観察した結果、ジルコニアビーズからのコンタミネーションを明確に確認することができた。

#### 5. 謝辞

本実験に用いた透過電子顕微鏡は、(公財)JKA機械設備拡充補助事業(競輪)による設置機器であり、付記して謝意を表します。

#### 引用文献

- 1) 稲田博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p.105-108 (2017).
- 2) 稲田博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.113-115 (2018).
- 3) 稲田博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.41-43 (2020).

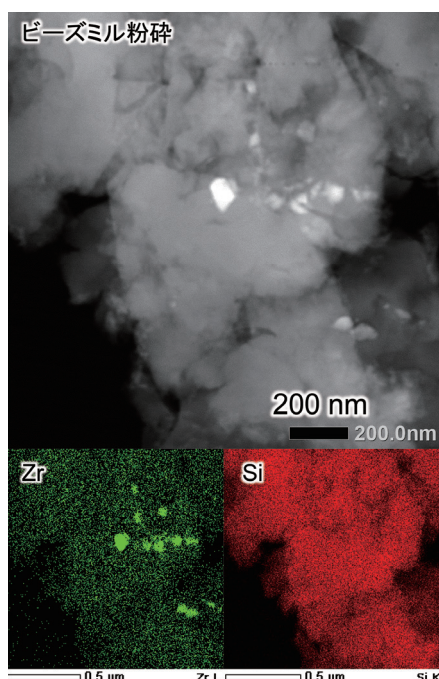


図3 ビーズミルを用いて粉碎したフリットのSTEM-EDS分析

調

査

## 市域内染色関連企業を対象とする調査研究

産業支援グループ 井内 俊文、緒方規矩也、藪内 快  
伝統産業・地域活性化グループ 向井 俊博、津村 幸夫

### 要 旨

絹の染色に使用される染料は酸性染料、直接染料、反応染料などが一般的に用いられるが、同じ染料種でも色ごとに特性が異なり、しかも染色技法によって使用に適した染料が異なる。加えて染料は単色ではなく、複数の染料が組み合わせられた配合品も存在し、市域染工場では長年の経験と勘によりこれらの染料を調整し、色合わせすることで顧客の要望に沿った色目を実現している。そのような状況下、染料の廃版が増えており染工場では代替染料の使用に苦慮している。代替染料は色味が異なるだけでなく、染め足や馬力と表現される染色時の色の載り方の違いにも影響しており、場合によってはこれまで表現できていた色目が難しい、または再現できないケースもあるという。本調査では、市域染工場での染料に関する課題を抽出し、得られた技術的課題に対するアプローチを行った。

### 1. はじめに

京都は古代から染織の盛んな土地であり、現在でも和装、洋装を問わず様々な染色加工が行われている。近年では、国内繊維産業の衰退もあり徐々に市域の関連事業所が減少しており、産業衰退による技術の途絶が大きな課題となっている。他方、近年では酸性染料をはじめとした化学染料の価格高騰や代替染料による色ブレなどが問題となっている。酸性染料による絹の染色は、和装の鮮やかな色彩を表現するのに必要不可欠であり、染料の安定供給ができない場合、多様な染色技術を基盤とした文化・芸術への影響も危惧されている。これらの状況下、京都市産業技術研究所では平素から伝統産業後継者育成事業や研究会による技術の普及など、業界の下支えを意識して活動を行っているが、新たに染料の具体的な技術課題を抽出し、得られた結果を市域染工場に還元すべく、調査研究を行った。

### 2. 調査研究

調査は絹用の化学染料に絞り、特に浸染、糸染、引染を中心に課題を聴取した。染料の値上がりや現在の代替染料の状況をはじめ、市域における染料の状況については京都府染料工業薬品商協同組合に伺った。染工場での染料の課題については、京染・精練染色研究会委員長(京都友禅協同組合理事長)をはじめ各組合の理事長、研究会会員企業の皆様に、様々な機会を通じて情報提供いただいた。

### 3. 調査結果と課題

#### 3.1 染料に関する課題

ここ数年、酸性染料の値上がりが著しく、1kg数万円まで高騰しているものもあるが、根本的な原因は絹の市場規模が激減したためである。現在、繊維製品の市場はポリエステルと綿だけで8割を占め、これらの繊維を染色する分散染料、反応染料が染料製造のターゲットとなっている。また、国内染料メーカーの相次ぐ撤退により、品質の安定した染料が入手できないことも大きな課題となっている。日本の染料製造が盛んであった時代は、見本帳や技術情報も多数発刊されており、正しい染色処方や個別の色味、染色堅ろう度一覧が容易に入手できたが、現在、酸性染料の見本帳はナイロンが使用されており、絹を染色した染色堅ろう度一覧すら入手できない状況となっている。近年では染料製造元が韓国、中国からインドにシフトすることで、色ブレなどの課題も起きている。特に、CCM (Computer Color Matching)を使用した規模の大きな染工場では染料ロット間の色ブレが致命的な損害を与えるようである。

代替染料については、色ブレは勿論のこと、染め足や馬力が課題になっている。染め足は染料の絹上での移動を意味しており、馬力は濃色化ができるか否かを意味する。以前利用されていたベンジジンを含む染料はこれらの性質に優れていたが、労働安全衛生法による製造禁止に伴い、現在では色味の近い代替品が使用されている。環境問題やコストにより既存染料が廃番となることで、染料が入手できなくなるケースだけでなく、異なる製造元から入手した同じC.I.ナンバーの染料が同じ性能ではな

かったという事象も起きている。原因については様々であるが、国内製造されていた時代はメーカーで染料の純度や色味の確認が厳密に行われていたため、このような問題は起こらなかった。

### 3.2 染料以外の技術課題

染料に限らず、技術課題がないか確認したところ、枯濁部品の問題が上がった。伸子や刷毛といった染色の際に使用する道具が業界の縮小によりどんどん手に入りにくくなっているようである。また、絹生地も定番品はあるものの、その他は入手困難となっている。他に染色助剤の入れ替わりもあり、長年使用していた助剤が突然変わるとトラブルにもなりやすい。

### 3.3 技術課題に対する検討

現在、市域内で流通している酸性染料に加え、一部直接染料、反応染料により絹の染色試験を行い、得られた染色堅ろう度の試験結果を持参して情報聴取を行ったところ、染色堅ろう度だけでなく染め足や脱色性についても評価してほしいという声があった。また、最近では絹の染色堅ろう度一覧がなく、以前使用していたものも京都市染織試験所時代に公開されていたものであり、新しいものに更新してもらえると助かるという声もあった。染料については所内所蔵品や試供品に加え、現在京都で流通している染料を紹介していただき、購入して検討を進めている。

酸性染料による値上がりに対し、綿向けの需要がある反応染料では価格高騰が抑制されている。各種染色堅ろう度の向上といった観点からも、絹の染色に反応染料の利用を推奨しているが、現場からは色味だけでなく脱色の可否が大きな課題であるという声が多かった。反応染料は絹の末端アミノ基に対して反応し、共有結合することで染着する。この場合、還元脱色しても色素の一部が絹に結合して残ってしまい、染色前の状態に戻すことができない場合がほとんどである。また、色合わせも酸性染料に比べて難易度が高く、現場の職人からは忌避する声が多かった。併せて和装ならではの問題として、反応染料では黒染めを除き、染め替えに対応できないといった課題もある。染め替えは、着物を長く使用するにあたり、一度色を抜いて別の色や模様染め直すものであり、酸性染料の様な脱色可能な染料でないと対応が困難という事であった。

### 3.4 課題対応の一例

各種染料の染色堅ろう度試験結果と共に、業界から聴取した技術課題について所内で検討し、既に一部は研究会誌にて報告している（染色後の洗浄処理等が染色堅ろう度に与える影響、反応染料による絹の捺染におけるアルカリ剤の影響、マグネシウムを助剤とした直接染料による絹の染色など）。一例として、染色後の洗浄処理による汗堅ろう度試験への影響<sup>1)</sup>を紹介すると、Kayanol Milling Red BWで染色した絹布帛は、水洗のみの場合1-2級にとどまるが、湯洗(80℃、15分)することで2-3級まで改善した。更に、シルクフィックス3A(センカ株式会社製フィックス剤)を用い、1% o.w.f.で60℃、15分処理を行った場合、汗堅ろう度は5級まで向上した。このような湯洗やフィックス処理による効果は周知の事実ではあるが、具体的にどの程度染色堅ろう度が向上するかを数値的に示したデータは少なく、技術指導の際に有用なデータとなる。他にも染料溶解度や染め足などは過去にも検討しているものの、定量的な評価ができていないものが多い。本調査研究の試験結果については、データを数値化し市域染工場へ情報共有することで、染色業界の下支えとなるよう活用する。

## 4. 結論

本調査研究では、絹用の染料にフォーカスして技術課題を調査し、その解決と数値データの蓄積を進めている。現状得られている課題は、技法や被染物、継続浴の有無など事業所によって多岐にわたるが、業界ニーズが多いものから課題改善に取り組んでいきたい。各種染料の染色堅ろう度についても、データの蓄積があれば代替染料の検討に限らず、トラブル発生時の一助になると考えている。今後も技術データの蓄積を進め、業界支援の基盤となるよう活用していきたい。

### 参考文献

- 1) 上坂貴宏：“染色後の洗浄処理等が染色堅ろう度与える影響について”京染と精練染色, Vol.73, No.2 (2023).

# 「京都酵母」ブランド構築事業 ～地域酵母による日本酒のブランド力向上に向けた取組と 海外展開を見据えた日本酒製品の評価に関する調査～

知恵産業推進グループ 沖田実嘉子、比嘉 明子  
伝統産業・地域活性化グループ 清野 珠美、田中 秀典、和田 潤  
知恵産業融合センター 廣岡 青央

## 要 旨

地方独立行政法人京都市産業技術研究所（以下、京都市産技研という）では、日本酒造りに使う5種類の「京都酵母」を開発し、「京都酵母」から製造される多様な日本酒をプロモーションすることにより京都地域の日本酒のブランド力強化を目指す取組を実施している。本取組では、従来の精米歩合（ランク）を重視する価値観から脱却し、日本酒を香味の多様性（スタイル）で選ぶという価値観を普及し、新たな日本酒の価値を提案している。令和2～4年度は、ブランドコンセプト開発、ロゴマークの作成、海外展開を見据えた日本酒とそのパッケージの試作とアンケート調査を行い、さらに京都酵母飲み比べセットの商品開発とプロモーション活動を実施した。本ブランド構築事業で実施した一連の取組の結果、セット商品を購入した消費者へのアンケートではその90%以上が京都酵母のブランドコンセプトに共感すると回答した。またSNS上で消費者自らが京都酵母について言及した件数はブランド構築前の令和元年度は20件だったのに対し、令和4年度は734件となり、京都酵母のブランド構築に寄与したことが確認できた。

## 1. 緒論

### 1.1 日本（京都）における日本酒の状況

京都市産技研では、日本酒製造に利用する酵母を昭和30年代から京都市内を中心とした日本酒製造業者に分譲している。

昭和48年をピークに国内の日本酒製造量が減少へ転じるとともに、級別制度の廃止、地酒・吟醸酒ブームの到来により日本酒を取り巻く環境は大きく変化している。

現在、原料米の精米歩合に主眼をおいた、「製法品質表示基準<sup>1)</sup>」に基づき、日本酒の品質（ランク）に関する情報が消費者に提供されている。「純米」や「吟醸」等の表示にあたっては、精米歩合の表示が義務付けられ、消費者はそれらの情報を基に日本酒のランクを評価する傾向にあり、それを受けて日本酒製造業者からは精米歩合1桁台の日本酒が登場するなど<sup>2)</sup>、スペック重視の過大な「精米歩合競争」とも言える状況に至っている。そのため、日本酒そのものの品質以上に精米歩合というスペックが重視され、ブランド力を強化して付加価値を高めるための過剰な原料費の高騰を招いている現状がある。

このスペック競争とは異なる観点から、ランクではなくスタイルを提案するような新しい日本酒の価値を模索する動きも始まっている<sup>3)</sup>。

このような状況の中、京都市内の中小酒造会社から

個々の酒造会社がより独自性を出し、他社・他地域との製品の差別化を図るために、京都独自の地域酵母の開発が求められ、1990年頃から京都市産技研での独自の酵母開発が始まった。現在までに日本酒の香り・味わい（香味）に多様性を持たせることができる酵母5種類を実用化し、京都地域の多くの酒造会社に活用されており、地域の酒造業の振興に寄与している。しかし、その取組についての認知度は低い状況である。

一方、全国の公設研究機関でも、それぞれの地域性のある酵母を開発し、それらの酵母を活用した地域特性のある日本酒開発は既に実施されているが、地域酵母による日本酒のブランド化は未だ十分には確立されていない状況である。

### 1.2 海外（フランス）における日本酒の状況

日本酒造組合中央会の発表によると、令和2年（1月～12月）の日本酒輸出総額が474.92億円に達し、13年連続で前年を上回る金額に、また数量も35,895キロリットルと過去最高を記録している<sup>4)</sup>。国別輸出額上位15カ国のうち、中国・アメリカ・香港が約70%を占める中、多くの有名シェフを輩出し世界最大級の外食産業向け展示会を開催するなど、「食」の情報発信力の高いフランスは、輸出額523百万円で1%程度に留まっている<sup>5)</sup>。一方で、

ヨーロッパ最大規模の日本酒を中心とした酒類見本市を開催している「Salon du saké (サロン・デュ・サケ)」の発表によると、平成24年からの10年間の間に、日本からフランスに向けた日本酒の輸出数量が3.91倍、輸出金額(円換算)も5.45倍増加しており、フランス国内の一部で日本酒がブームとなっていると考えられる<sup>5)</sup>。

しかし、フランス国内での日本酒の広がりはまだ限定的である。令和2年度国税庁「日本産酒類のブランド化推進事業」内で実施した、欧州(フランス)での嗜好調査で1000名を対象としたアンケートを実施したところ、フランスの消費者は「日本酒は知っているが飲んだことがない人」が多数であった。また、日本酒に対して「スピリッツのようにアルコール分の高い飲料」「食後に飲むもの(食事とのマッチングがない)」とするなど、未だに誤った認識を持っていることが明らかになった。このように、フランスの消費者の多くは日本酒への知識が不足しており、日本酒消費における障壁となっていると考えられる。

### 1.3 事業目的

以上のような日本酒を取り巻く状況に対し、新しい価値の提案としてのブランディングの試みとして、京都市産技研が開発した5種類の酵母をまとめて「京都酵母」というブランドとして確立する「京都酵母ブランド構築事業」を実施することとした。この事業は、「京都酵母」から製造される多様な日本酒をプロモーションすることにより、従来の精米歩合(ランク)を重視する価値観から脱却し、日本酒を香味の多様性(スタイル)で選ぶという価値観を普及し、新たな日本酒の価値を創出することで、京都地域の日本酒のブランド力を強化することを目的としている。

なお、本事業は国税庁の日本産酒類のブランド化推進事業(令和2年度)及びブランド化・酒蔵ツーリズム補助金(令和3・4年度)を活用し、実施した。

## 2. 京都酵母ブランド構築について

### 2.1 ブランドコンセプト開発

初めに、京都酵母が消費者にどのような価値を提供するブランドなのかを定義する「ブランドコンセプト」の検討を行った。

京都酵母を開発した京都市産技研の研究員に対し酵母の働きや日本酒へ及ぼす影響をヒアリングした結果、日本酒らしい華やかな香りとコクやキレのある味わいの約6割が「酵母」という微生物によって作られており、5種類ある京都酵母はそれぞれ異なる香味をつくるため、

京都酵母だけで多様な日本酒製造が可能となることがわかった。そこで、「吟醸や大吟醸という米の精米歩合による“ランク”ではなく、京都酵母がつくる日本酒の多様な香味の“スタイル”を楽しむことができ、京都酵母をきっかけに自分の好きな味わいの日本酒を探ることができる」ことが消費者に提供できる価値と仮定し、海外展開を見据えたブランドコンセプト案を作成した。

続いて、ブランドコンセプト案への評価を確認するため、消費者2名(フランス人)へのデプスインタビューを行った。その結果、酵母が日本酒の香味に与える影響度や、酵母の種類によって日本酒の香味の個性を生み出す事実に対し消費者は興味をもつことがわかり、「お気に入りの味そのものが見つかる」ことが消費者に提供できる価値であることが示唆された。

以上のことから、京都酵母のブランドコンセプトを「京都酵母で探すお気に入りの日本酒/ランクからスタイルへの転換」と定めた。

また、1.2で述べた嗜好調査の結果からフランスの消費者は日本酒の知識が少ないことが指摘できるが、しかしデプスインタビューから日本酒について詳しい説明を受け、コンセプトを知り、実際に飲むという機会を消費者が持つことで、日本酒への誤った認識を正し、日本酒に対するイメージをポジティブに変える可能性があることが示唆された。

このように、フランスの消費者における日本酒の誤った認識を解消し、「食」の情報発信力の高いフランスから日本酒の魅力を発信することができれば、既に日本酒の輸出が盛んなアジアやアメリカにおけるプロモーションの強化に繋がり、全世界での日本酒のブランド力向上が期待できる。

### 2.2 ロゴマークのデザイン

ブランドコンセプトを体現し、京都酵母を広くプロモーションするため、ロゴマークも作成した(図1)。このロゴマークは、新しい可能性が生まれるイメージを想起させる酵母の出芽の様子と、利き猪口の「蛇の目」模様から着想されており、京都酵母全体で多様な香味の提案ができるイメージを虹色のグラデーションで表現した。



図1 京都酵母ロゴマーク

### 3. 海外展開を見据えた日本酒及びパッケージの試作について

#### 3.1 調査方法

令和2年度と令和3年度に試作品を製作し、日本人とフランス人を中心にアンケート調査を実施した。(表1、表2)

すべての日本酒試作品について、アルコール度数や酸度、アミノ酸度などの一般分析及びGCやLC-MSなどの精密分析機器を用いた香氣成分、有機酸、アミノ酸の詳細分析を実施した。

パッケージデザインについては、令和2年度は各蔵元にて自由にパッケージを製作し、令和3年度は下記の令和3年度実施内容②に示す仕様で統一したデザインでパッケージを製作した。

#### 【令和2年度 実施内容】

##### ①味わい評価

香り、甘味、酸味、アルコール感、ボディ感、後味、総合評価を、5段階で強度評価。

##### ②酒質の設定

アンケートに使用した日本酒は、低アルコール日本酒、発泡性日本酒、酸味に特徴のある日本酒、アッサンブラージュ（ブレンド）を活用した日本酒の4種類の酒質を設定した。

##### ③パッケージデザイン（図2）

各蔵元にて自由にデザインし製作した。

##### ④パッケージデザインの評価

- ・好感度の3段階評価

- ・好感度を評価した要因

回答方法：次の項目「ラベルの色合い」、「ラベルのグラフィック」、「ラベルのロゴ・テキスト」、「ラベルの材質」、「ビンの色」、「キャップの形状」から、当てはまるものを複数選択

- ・パッケージを見て受けた印象

回答方法：次の項目「和のイメージ」、「高級感」、「カジュアル」、「華やか」、「おしゃれ」、「品質が良さそう」、「香りが良さそう」、「味が良さそう」、「自宅で飲みたい」、「ギフトにしたい」から、当てはまるものを複数選択。

- ・自由記述

##### ⑤延べ回答数

全体	4581人
日本	2008人
フランス	752人

#### 【令和3年度 実施内容】

##### ①味わい評価

香り、甘味、酸味、アルコール感、ボディ感、後味、総合評価を、5段階で強度評価。

##### ②パッケージデザイン（図3）

ブランドの世界観を表現するために、パッケージデザインコンセプトを「京都産、味わいが見える日本酒」と定め、以下の仕様で統一デザインのパッケージを作成した。

共通の封緘シールを貼付。表ラベルは、日本らしい漢字を使ったデザインとし、特定名称（純米吟醸）や精米歩合は記載しない。裏ラベルは香り・味わい・余韻の3項目で具体的な味わいを表記した（記載例／香り：芳醇で熟した白ブドウ／味わい：やさしい甘み、広がるリングのような酸味と旨味／余韻：すっきりとした酸味、程よく続く渋み）。キャップは王冠口タイプ、瓶は深緑色、形状も図3のように近い形状で統一した。

##### ③パッケージデザインの評価

- ・好感度の5段階評価

- ・評価した要因

回答方法：「表ラベルの色合い」、「表ラベルのデザイン」、「表ラベルの材質」、「裏ラベルの内容」、「封緘シール」、「ビンの色」、「瓶の形状」、「キャップの形状」から、当てはまるものを複数選択。

- ・味わいと裏ラベルの味わい表記の一致度を5段階で強度評価

- ・自由記述

##### ④延べ回答数

全体	494人
日本	367人
フランス	127人



表1 令和2年度日本酒試作品 詳細

試作酒	使用酵母	アルコール 度数(%)	酒質
酒R2_A	京の恋	12.6	低アルコール日本酒
酒R2_B	京の恋	13.0	低アルコール日本酒
酒R2_C	京の恋	13.0	低アルコール日本酒
酒R2_D	京の恋	13.9	発泡性日本酒
酒R2_E	京の恋	13.2	発泡性日本酒
酒R2_F	京の恋	15.2	酸味に特徴のある日本酒
酒R2_G	京の恋	16.7	酸味に特徴のある日本酒
酒R2_H	京の恋	15.5	酸味に特徴のある日本酒
酒R2_I	京の恋	15.5	アッサンプラージュを活用した日本酒
酒R2_J	京の琴	17.9	アッサンプラージュを活用した日本酒



図2 令和2年度試作品 パッケージデザイン

表2 令和3年度日本酒試作品 詳細

試作酒	使用酵母	アルコール 度数(%)
酒R3_A		15.5
酒R3_B	京の琴	15.7
酒R3_C		15.4
酒R3_D		16.1
酒R3_E		13.0
酒R3_F	京の恋	17.0
酒R3_G		9.7



図3 令和3年度試作品 パッケージデザイン

### 3.2 味わいに関するアンケート調査の結果と考察

#### 3.2.1 国別による日本酒の官能評価傾向

令和2、3年度それぞれの試作品における官能評価データについて、日本とフランスで比較した。本報では、図4から図6に示した総合評価と「甘味」「香りの大きさ」「酸味」の各評価における回答数の散布図から考察した。

総合評価と「甘味」については、両年度・両国とも回答者の多くは総合評価が高いとき、「甘味」の評価も高くなる傾向が見られた(図4)。総合評価と「香りの大きさ」については、日本は両年度とも、回答者の多くは総合評価が高いとき、「香りの大きさ」の評価も高くなる傾向が見られた。一方フランスでは、令和2年度は日本と同様の傾向が見られたが、令和3年度は傾向を得ることが難しかった(図5)。総合評価と「酸味」については、日本は評価がまとまる傾向が見られた。一方フランスでは、総合評価が高いとき、「酸味」の評価は低くなる傾

向が見られた(図6)。また図4から6に共通して、フランスは日本に比べて分散が大きい傾向が見られた。

ここで、試作品毎における実際の評価結果について、日本とフランスの平均値をレーダーチャートにし、日本とフランスの評価の一致度を調べたところ、令和2、3年度ともに「酸味」が最も一致度が低かった(データ未掲載)。図7に、この「酸味」のレーダーチャートと、対照として最も一致度が高かった「香りの大きさ(令和2年度)」「甘味(令和3年度)」のレーダーチャートを示した。試作品にもよるが、「酸味」のチャートは日本よりもフランスの方が小さい傾向が見られた。これらの結果から、日本とフランスで同じ日本酒を評価する場合、フランスの方が「酸味」の評価が低くなる傾向があると考えられ、日本とフランスの「酸味」に対する評価基準が異なることが示唆された。

甘味

酸味

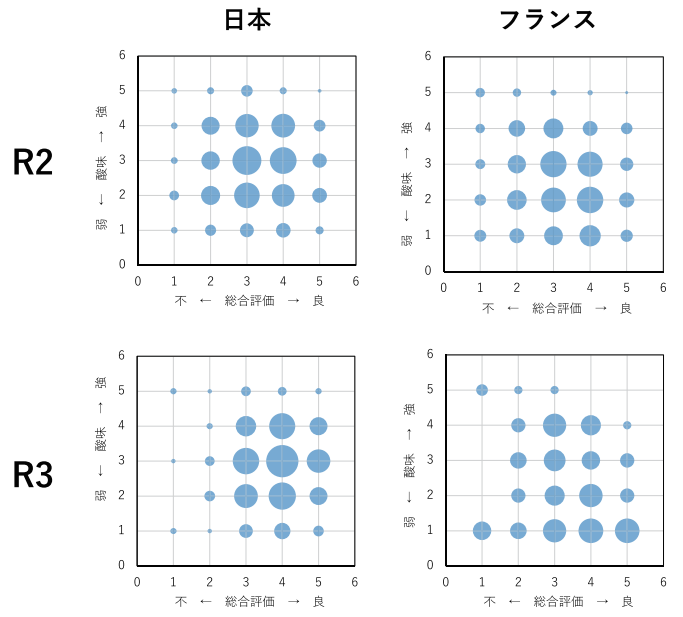
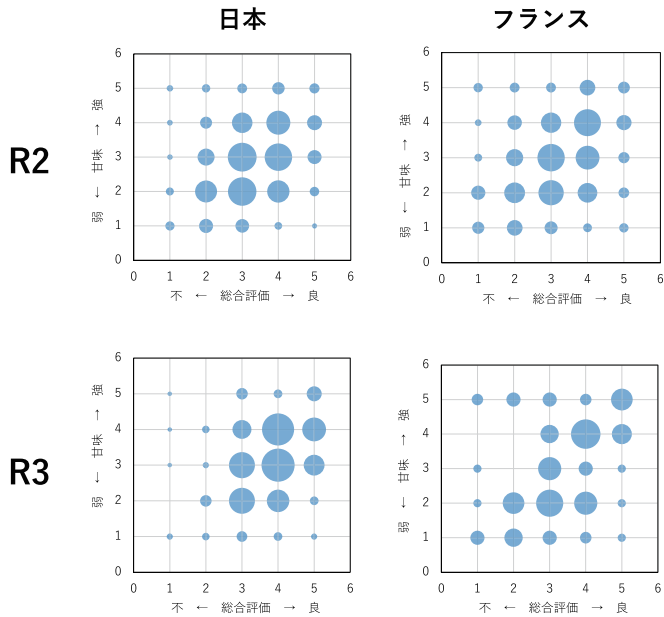


図4 試作品における総合評価と「甘味」の評価傾向  
(点の大きさは全体の回答数に対する各回答の割合を示す)

図6 試作品における総合評価と「酸味」の評価傾向  
(点の大きさは全体の回答数に対する各回答の割合を示す)

香りの大きさ

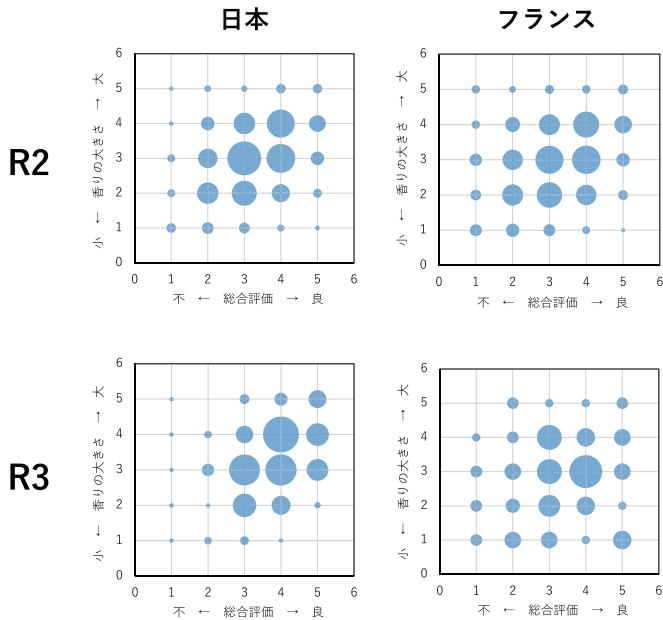


図5 試作品における総合評価と「香りの大きさ」の評価傾向  
(点の大きさは全体の回答数に対する各回答の割合を示す)

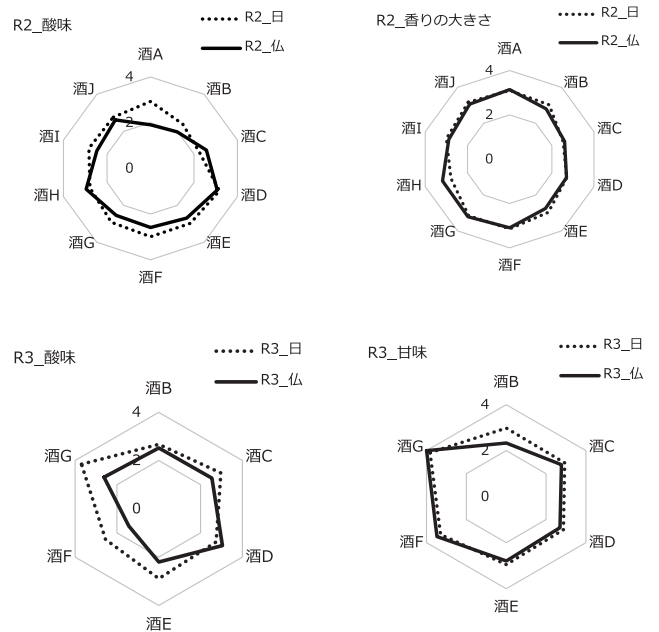


図7 試作品の官能評価結果レーダーチャート  
(左から令和2年度「酸味」、「香りの大きさ」、令和3年度「酸味」、「甘味」)

\*令和3年度 酒Aについては、フランスでの嗜好調査を実施できなかったため除外。

### 3.2.2 日本酒の官能評価と成分値の関連

日本酒の官能評価と成分値の関連を考察するため、表3に各試作品における評価項目「甘味」「香りの大きさ」の平均値と成分値（グルコース、カプロン酸エチル濃度）についての相関係数を示した。グルコースは日本酒に含まれる糖の主要成分、カプロン酸エチルは青リンゴ様の香りを呈するエステルで、日本酒の華やかな果実の香りの主要成分である。それぞれの分析値の詳細は割愛するが、グルコース濃度は令和2年度試作品で平均1.6%（0.3～5.7%）、令和3年度試作品で平均2.5%（1.0～7.9%）であった。カプロン酸エチル濃度は令和2年度試作品で平均1.4 ppm（0.6～1.9 ppm）、令和3年度試作品で平均1.7 ppm（0.3～3.0 ppm）であった。

まず官能と関連する成分との関係を見ると、「甘味」とグルコースについては、令和2、3年ともに、国に関係なく高い正の相関が見られた。「香りの大きさ」とカプロン酸エチル濃度については、令和3年度のフランスにおいて正の相関が見られたが、それ以外は相関関係が見られなかった。これに対して、官能と関連しない成分の組み合わせとして、「香りの大きさ」とグルコースの相関関係をみると、日本は令和2、3年度とも正の相関が見られ、フランスでは令和2年度は正、3年度は負の相関が見られ、逆の結果となった。「甘味」とカプロン酸エチ

ルについてみると、令和3年度の日本において負の相関が見られたが、それ以外は相関関係が見られなかった。

これらの結果から考察すると、日本・フランスともに日本酒に含まれるグルコースに起因して「甘味」の評価が高くなる傾向が見られた。さらに、日本はグルコース濃度が高い＝「甘味」の評価が高いとき、「香りの大きさ」の評価も高くなる傾向があると考えられた。この時、香りの評価とカプロン酸エチルの濃度は必ずしも連動していないという点は、日本の官能評価の特性を表している可能性が示唆された。フランスは、日本のような傾向が見られない場合もあったため、より多種類の日本酒による嗜好調査による考察が必要であると考えられた。

今回、試作品の日本酒製造に当たり、“京都酵母の使用”や“酒質の指定（令和2年度のみ）”という、製造に関する一定の条件を設定したが、官能評価に関する調査結果では、これらの条件に沿った評価傾向は見られなかった。一方で、多様な酒質であっても、出身国の違いで日本酒の官能評価の傾向に一定の違いがある可能性が見出された。今後、同様の嗜好調査や成分分析をさらに実施し、両国の違いを明確に示すことができれば、日本とフランス、それぞれの消費者に最適な日本酒製品の酒質設計が可能になると考えられた。

表3 試作品における官能評価項目と成分値との相関関係（「香りの大きさ」「甘味」）

評価項目		令和2年度		令和3年度	
		グルコース	カプロン酸エチル	グルコース	カプロン酸エチル
甘味	日本	0.916	-0.132	0.910	-0.525
	フランス	0.916	-0.094	0.795	-0.277
香り	日本	0.360	0.212	0.807	-0.166
	フランス	0.319	0.072	-0.854	0.625

### 3.3 パッケージ・ラベルに関する調査の結果と考察

#### 3.3.1 令和2年度試作品（図8、9）

図2の酒R2\_B、F、G、H、Iのように日本酒らしい典型的なラベル（銘柄が漢字表記など）は、フランスで評価が高い傾向が見られた。

日本酒の典型的ではないラベル（銘柄がアルファベット、デザインがカジュアル、特殊な加工のラベルなど）は、日本ではそこまで低評価ではない一方で、フランスでは評価が明らかに低くなる傾向が見られた。この時、ラベルにもつ印象として「カジュアル」が高いラベルは評価が低くなる傾向が見られた。またこのようなラベルには自由記述による指摘も多く、敢えて日本酒らしくないラベルにした理由を問う記述が多く見られた。実際に試飲したうえで、酒質とデザインの整合性が取れていないと感じるものに対してネガティブな意見も見られた。

このことから、フランス人に対する日本酒のラベルは、日本酒らしい典型的なラベルデザインを基本とし、補足として銘柄の英語表記などを入れることが、高評価につながる可能性が示唆された。

一方で日本人は、典型的ではないラベルやカジュアルさが高いラベルも比較的高評価に捉えているため、酒質や商品コンセプトから大きく外れないようなデザインにすることを意識することが重要であると考えられる。

その他、フランス人から図2の酒R2\_C、G、Hのような緑色の瓶色にスクリュタイプのカップを使用したパッケージは、ミネラルウォーターなど他の飲料と誤認するという指摘も自由記述で多く確認され、海外展開時に留意する必要があることがわかった。ラベルを表と裏の2枚に分けることに対してポジティブな意見が見られ

たことから、表ラベルは自社や製品のコンセプトをしつかりと表現するデザインとし、裏ラベルに製品の情報をまとめることで訴求性が上がると思われる。また、日本酒らしい「和のイメージ」を強調させるためにラベルの材質などにこだわることで、パッケージを見ただけで酒そのものの印象を良くすることができると思われる。

#### 3.3.2 令和3年度試作品（図10～15）

令和3年度は、令和2年度の調査結果で課題となっていた瓶の色、キャップの改善、ラベルのデザイン、表記の改善に取り組んだ。

その結果、パッケージデザインの好感度（図10、11）で、高評価だったパッケージの要因のほとんどが表ラベルの要素（デザイン・色使い・材質）であり、これらを合計すると日本人では66%、フランス人では57%となった（図12、13）。また、ビンの色と形状及びキャップの形状に関してこれらを合計すると、日本人が20%に対し、フランス人は26%となっており、日本人に比べて、フランス人はビンの色や形状も評価する要因となっていることが示唆された。特にビンの形状は日本人とフランス人で大きく差があるのは注目できる。

裏ラベルの味わい表記（3.1 令和3年度実施内容参照）との官能評価の一致度は、日本人よりもフランス人の方が高い傾向があった（図14、15）。日本酒飲用経験の少ない人に対しては、具体的な味わい表現はよりポジティブに捉えられる傾向があると考えられ、このようなユーザーに対しては、裏ラベルを手掛かりにした商品紹介も有効であることが示唆された。

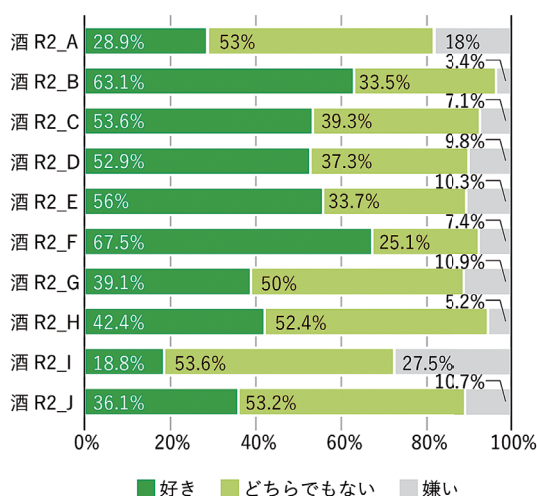


図8 令和2年度試作品  
パッケージデザインの好感度（日本）

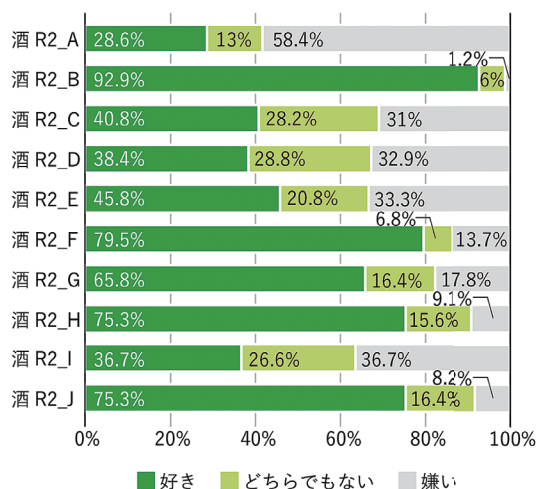


図9 令和2年度試作品  
パッケージデザインの好感度（フランス）

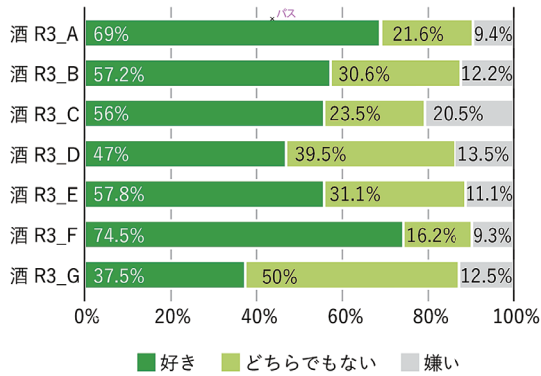


図10 令和3年度試作品  
パッケージデザインの好感度 (日本) <sup>6)</sup>

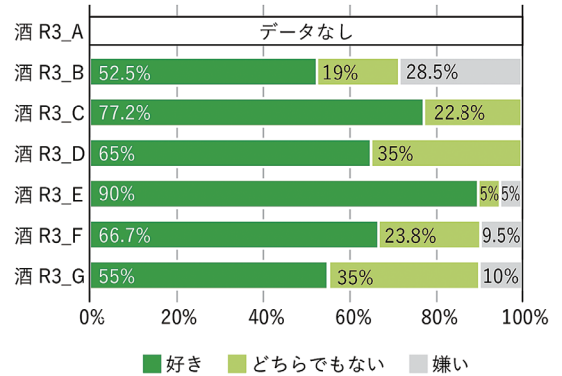


図11 令和3年度試作品  
パッケージデザインの好感度 (フランス)

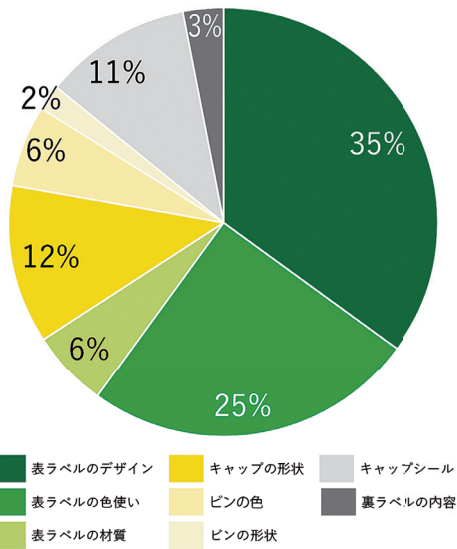


図12 令和3年度試作品  
高評価だったパッケージの要因 (日本)

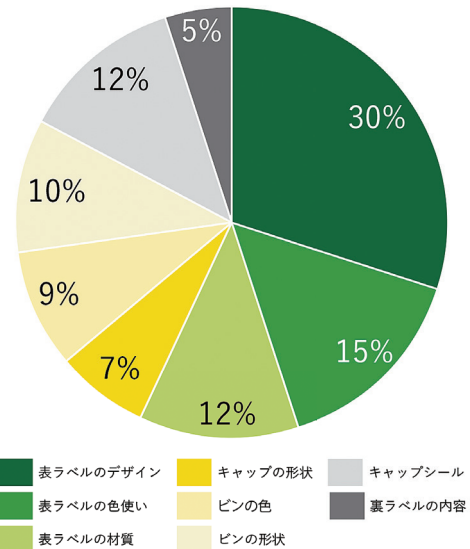


図13 令和3年度試作品  
高評価だったパッケージの要因 (フランス)

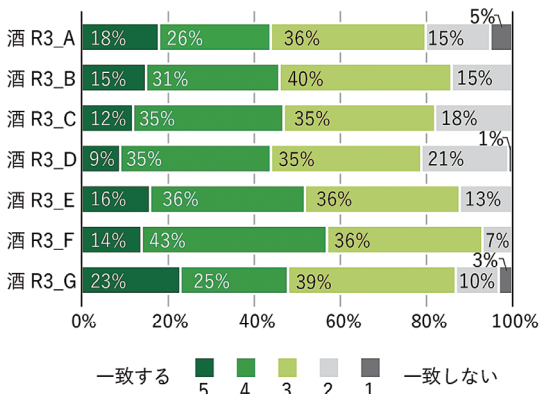


図14 令和3年度試作品  
裏ラベルの味わい表記  
と実際の官能評価の一致度 (日本)

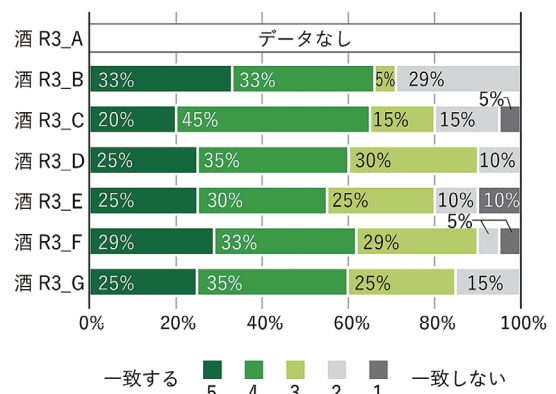


図15 令和3年度試作品  
裏ラベルの味わい表記  
と実際の官能評価の一致度 (フランス)

#### 4. 京都酵母のブランドコンセプトを活かした商品開発 ～京都酵母飲み比べセットについて～

京都酵母のブランドコンセプト及び、令和2年度・令和3年度に実施した調査結果を基に、京都地域の酒造会社5社と酒販事業者である株式会社リカーマウンテンの協力の下、京都酵母5種類の日本酒を一度に飲み比べることができる小容量（300 ml×5本）のセット商品「京都酵母SAKEセレクション」を開発した。国内向けに販売され、京都市のふるさと納税の返礼品としても採用された。商品の開発に当たっては、セット商品用のオリジナルラベルを作成し、「京都酵母」をブランドとして印象付けるためロゴマークや酵母名を目立つ位置にレイアウトした。またマークと酵母名は各々の酵母の味わいをイメージするカラーで構成した。さらにコンセプトのとおり「精米歩合」や「原料米品種」、「特定名称」などはできる限り非公開とした（図16）。

商品にアンケートを同封し、購入者に対する商品の印象などについてアンケートを行った（回答期間：令和4年11月～令和5年1月、回答数：52件）。回答した購入者のうち約60%は「京都酵母」を知らなかったが、実際に商品を体感することで、90%以上が京都酵母のブランドコンセプトに共感すると回答した。また「自分の好みかわかり、その好みに似たお酒を探す楽しみができた」というコメントもあった。ブランドコンセプトの明確化とそれを体現する製品開発・プロモーションを行うことで、京都酵母のブランド価値を伝えるとともに、日本酒



図16 京都酵母SAKEセレクション

全体に対する訴求力の向上も期待できることが示唆された。

#### 5. プロモーション活動について

ブランディングを推進する上で、消費者に対しての認知度を上げるために、京都酵母を使用する蔵元・商品を扱う販売店・飲食店へのブランドロゴマーク活用の推進、ブランドコンセプトや開発ストーリーを伝えるWEBサイトや動画の作成（図17）、日本酒イベントへの出展（令和2年4月～令和5年1月までに11回）、及びX（旧Twitter）とFacebook<sup>7)</sup>を活用したファンコミュニケーションと情報発信を実施した。その結果、ブランド構築前の令和元年度にSNS上で消費者自らが京都酵母について言及した件数が20件であったのに対し、令和4年度は734件となり、ブランドの認知度向上が確認できた。またそれ以外にも新聞・雑誌・WEBメディアにも取り上げられる機会が増え、これをきっかけに京都酵母を活用する京都地域の清酒・どぶろく醸造事業者が、新たに5社ほど増加した。令和5年6月現在、京都酵母は毎年・季節商品含め50製品以上の製造に使用され、ロゴマーク等の製品パッケージへの活用もなされている。またSNS上の酒販売店による商品紹介でも京都酵母について言及するケースが増加してきた。これは消費者だけでなく酒造業界にもブランドが浸透してきたことがその結果に繋がったものと考えられる。



図17 京都酵母特設サイト

## 6. 本事業のまとめ

### (1) 京都酵母ブランド構築

- ・京都酵母のブランドコンセプトを「京都酵母で探すお気に入りの日本酒／ランクからスタイルへの転換」と定めた。
- ・ロゴマークを作成した

### (2) 海外展開を見据えた日本酒とそのパッケージデザインの試作と評価

令和2年、3年度で作成した試作品に対し、日本人とフランス人を対象に成分分析とアンケート調査を行い、成分と味わい評価の関連性を考察した。

### (3) 京都酵母飲み比べセットの商品開発及びプロモーション活動

ブランドコンセプトに沿った商品を開発した。その商品を購入しアンケートに回答した消費者の90%以上が京都酵母のブランドコンセプトに共感したことがわかった。またブランドの認知度向上のために取り組んだ一連のプロモーション活動により、SNS上で消費者自らが京都酵母について言及した件数が20件（令和元年度）から734件（令和4年度）に増加したことから、京都酵母のブランド構築に寄与したことが確認できた。

## 7. さいごに

今後は、国内外問わずより多くの消費者が京都酵母の日本酒、ひいては京都の日本酒に触れていただける機会を増やすような多角的なプロモーションの企画を予定している。また、計測技術に基づいた日本酒の特性評価と官能評価を継続して行い、京都産日本酒のさらなる酒質の向上を目指していく予定である。

この京都酵母が「地域酵母」のブランド化のモデルケースとなることで、日本各地で地域酵母を活用した日本酒の開発が進められ、“酵母”を切り口とした地域特性のある日本酒のブランド力の向上につながることを期待している。

## 注および参考文献

- 1) 「清酒の製法品質表示基準」の概要, 国税庁  
<https://www.nta.go.jp/taxes/sake/hyoji/seishu/gaiyo/02.htm> (2023年7月31日閲覧)
- 2) ニュースQ3 高級日本酒, 極限まで米を削ってみた, 朝日新聞, 2017年5月26日朝刊
- 3) 精米歩合だけではない, 日本酒の新しい価値とは？

— 業界を牽引する有識者が徹底討論！, SAKE TIMES, 2018年6月26日, [https://jp.sake-times.com/special/interview/sake\\_value-of-japanesesake](https://jp.sake-times.com/special/interview/sake_value-of-japanesesake) (2023年3月22日閲覧)

- 4) 2022年度日本酒輸出実績 金額・数量ともに過去最高を記録！輸出額は475億円（昨対比：118.2%）で13年連続前年を上回る！, 日本酒造組合中央会, 2023年2月3日, <https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000026.000083559.html> (2023年6月7日閲覧)
- 5) 2022年, フランスと欧州で 日本酒・日本飲料の新記録が生まれる？, Salon du saké プレス発表, 2022年7月26日, <http://salon-du-sake.fr/ja/> 2022年, フランスと欧州で-日本酒・日本飲料の新記/ (2023年6月7日閲覧)
- 6) 日本におけるパッケージの好感度のアンケートでは、好き／嫌いを5段階評価で調査を行った。本稿では令和2年度及び令和3年度フランスで実施した3段階評価（好き・どちらでもない・嫌い）の調査結果と比較するため、便宜上3段階評価の「嫌い」に1・2, 「どちらでもない」に3, 「好き」に4・5の回答を当て嵌めてグラフを作成した。
- 7) ブランド構築事業で使用したSNSアカウント：X（旧Twitter）・Facebook  
アカウント名：京都酵母ブランド化計画  
(@KyotoYeast)

# 研究抄録



## レオロジー特性、結晶性及び発泡性能が向上した セルロースナノファイバー強化ポリ乳酸

(原題 : Cellulose nanofiber reinforced poly (lactic acid) with enhanced rheology, crystallization and foaming ability)

産業支援グループ 仙波 健  
中国科学院 Qian Ren、Minghui Wu、Long Wang、Wenge Zheng  
京都大学 引間 悠太、大嶋 正裕

### 要 旨

ポリ乳酸 (PLA) は植物由来、さらに生分解性を有するポリマーであり、その発泡体は緩衝材などへの展開が期待されてきた。しかしながら PLA は溶融張力が低く、さらに結晶化速度が遅いため、高倍率の発泡体の成形が困難であった。その改善のため、マイクロ、またはナノサイズの無機粒子や無機繊維が複合化されることがある。しかしながら PLA/無機物複合材料は、分解に伴い無機物が流出することとなり、完全生分解性が損なわれてしまう。そこで本研究では、生分解性を有するセルロースナノファイバー (CNF) と PLA を複合化し発泡成形を実施した。PLA との相容性向上のため、アセチル化により CNF に疎水性を付与した。アセチル化 CNF と PLA の複合化は溶融混練により行い、マトリックス PLA 中にアセチル化 CNF が良好に分散した複合材料を得た。PLA にアセチル化 CNF 2wt% を複合した PLA/CNF のレオロジー特性を評価したところ、低周波数領域における弾性率の向上、つまり溶融張力の向上が確認された。さらに偏光顕微鏡観察及び高速示差走査熱量分析により、結晶化速度の向上が確認された。オートクレーブに PLA/CNF 2wt% 複合材料を入れ、1.5MPa の低圧条件下において二酸化炭素を 12 時間含浸させた後、圧力を開放して発泡体を作製したところ、溶融張力及び結晶化速度の向上により 20.4 倍の超高発泡倍率を達成することができた。

(Carbohydrate Polymers (ELSEVIER, Volume 286, June, 2022, 119320) に掲載された。)

## レオロジー特性と結晶化特性を向上させた軽量且つ高強度な ポリ乳酸/セルロースナノファイバーナノコンポジット発泡体

(原題: Light and strong poly (lactic acid)/ cellulose nanofiber nanocomposite foams with enhanced rheological and crystallization property)

産業支援グループ 仙波 健  
中国科学院 Qian Ren, Minghui Wu, Long Wang, Wenge Zheng  
京都大学 引間 悠太、大嶋 正裕

### 要 旨

射出発泡成形は、オートクレーブによるバッチ発泡成形に対して、サイクルタイムが短いことから自動車部品の生産等において活用されている。しかしながらスクリーにより短時間でガスを樹脂に溶解させるため、ボイドの発生、発泡倍率不足などの問題が発生しやすい。そこで本研究では、射出発泡成形において、PLAにセルロースナノファイバー(CNF)を添加することにより、レオロジー特性と結晶化速度を向上させ、射出発泡成形性能を大幅に向上させることを目指した。アセチル化することにより疎水性を付与したCNFにより補強された微小セルから形成されるPLA/CNF複合射出発泡体は、最小セルサイズ $5.4\mu\text{m}$ 、空隙率50%に到達した。非強化PLAとPLA/CNFの射出発泡体を比較すると、引張降伏応力(+83%)と引張弾性率(+49%)が向上した。これは添加されたアセチル化CNFがセルを強化し、更にセルを微細化、均一化したためである。本技術は量産に適した射出発泡成形を、完全生分解性のPLA系複合材料に適用することを可能にするものである。

(The Journal of Supercritical Fluids (ELSEVIER, Volume 190, November, 2022, 105758に掲載された。)

## バイモーダルなセル構造を有するポリ乳酸/セルロースナノファイバー強化発泡体の断熱性と圧縮特性の向上

(原題: Improved thermal insulation and compressive property of bimodal poly (lactic acid)/cellulose nanocomposite foams)

産業支援グループ 仙波 健

中国科学院 Qian Ren, Wanwan Li, Shijie Cui, Wenyu Ma, Xiuyu Zhu  
Minghui Wu, Long Wang, Wenge Zheng

京都大学 大嶋 正裕

### 要 旨

セルのモルフォロジー(形状、数密度、独立泡、連続泡など)は、発泡体の性質を決定づける重要な因子である。例えば独立泡は断熱性、連続泡は吸音性、高数密度は軽量や耐久性を発現する。これらの2種類以上のセルモルフォロジーや異なるセルサイズを同一発泡体に形成することができれば、複数の機能や性能を発泡成形体に付与することが可能となる。本研究では、セルロースナノファイバー(CNF)をPLA(ポリ乳酸)に添加することにより、セル径分布がバイモーダルなPLA/CNF強化発泡体を作製することに成功した。通常、バイモーダルなセル径分布を得るには、2種類の発泡剤を用いる、またはガスの拡散性が異なる2種類のポリマーをブレンドするなどの手法がある。それらに対して本研究では、CNFを利用することにより、発泡剤として超臨界二酸化炭素のみを使用し、ワンステップの減圧発泡プロセスによりバイモーダルセルを形成させた。CNFの気泡成長抑制による微細気泡の形成、及びPLA/CNFの界面を核として生成する気泡が発泡時に合一して成長することによる粗大気泡の形成が同時に起こることによるものである。作製したバイモーダルセル構造のPLA/CNF複合発泡体は20倍の高発泡倍率(PLAのみでは5倍程度)、熱伝導率 $0.041 \text{ w/m} \cdot \text{K}$ の断熱性(PLAのみでは $0.063 \text{ w/m} \cdot \text{K}$ )、且つ $87.7 \text{ MPa/g} \cdot \text{cm}^3$ の高圧縮性能(PLAのみは $22.2 \text{ MPa/g} \cdot \text{cm}^3$ )を示した。

(Carbohydrate Polymers (ELSEVIER, Volume 302, February, 2023, 120419)に掲載された。)

## 紋織物向け欠陥領域検出自動学習システムの実現可能性の検討

(原題：Feasibility Study of Automatic Learning Defect Segmentation System for Patterned Textiles)

産業支援グループ 本田 元志、 廣澤 覚  
京都工芸繊維大学 北口 紗織、 佐藤 哲也

### 要 旨

織物の目視検査をコンピュータで代替することを大きな目的として、画像データの取得方法、機械学習モデルの訓練方法を提案し、手法の精度を検証した。画像データは伝統的な織機にカメラを取り付け、5種類の図案について、正常な生地と4種類の欠陥を有する生地を製織し、製織中に取得した。欠陥を有する生地は意図的に欠陥を加えたものである。機械学習モデルは畳み込みオートエンコーダをベースに改良したもので、これらの生地の正常画像で図案ごとに個別に訓練した。これら訓練後のモデルを使って欠陥のある入力画像とその出力画像の差分を取ることで、欠陥領域を抽出した。欠陥検出モデルの精度は、抽出された残差マップと目視で作成されたグラウンドトゥルースを比較してAUC値を計算することにより検証した。また、モデルが十分な精度を達成するまでの時間も調査した。結果としてモデルは図案に関わらず特定の欠陥で非常に高い精度を達成した。さらに、図案の繰り返し長さが長くなるほど訓練に時間を要したが、訓練時間は製織中に訓練するのに十分短時間であることがわかった。これらにより、図案毎に個別に訓練する欠陥領域検出自動学習システムの可能性を示した。

(本研究は、Journal of Textile Engineering, 68巻, 5号, p.87-97 (2022) に掲載された。)

令和5年12月 発行

京都市産業技術研究所研究報告

Bulletin of Kyoto Municipal Institute of  
Industrial Technology and Culture

地方独立行政法人

京都市産業技術研究所

〒600-8815 京都市下京区中堂寺粟田町91番地

電話 (075) 326-6100 (代表)

FAX (075) 326-6200