

流体二酸化炭素を利用した繊維製品の加工と洗浄について Textile Finishing and Cleaning by Fluid Carbon Dioxide

駒城 素子

Motoko KOMAKI

お茶の水女子大学・生活科学部

Ochanomizu University

1. はじめに

物質はある温度, 圧力条件にすることによって液体でも気体でもなく, しかもそれらの中間の物理的性質を有する流体となり, これを超臨界流体 (SCF) と呼ぶ. このような状態となる臨界点 (CP) は物質により異なっている. 次に典型的な物質の臨界点を示す.

	T_c	P_c
二酸化炭素	(31.3°C,	7.38MPa)
水	(374°C,	22.1MPa),
アルコール		
(MeOH ;	239°C,	8.09MPa,
EtOH ;	243°C,	6.38MPa)

二酸化炭素はその CP から, 扱い易く, しかも毒性が低く不燃性で, 安価に容易に入手でき, かつリサイクルも可能である,

超臨界二酸化炭素 (ScCO₂) の利用技術には次のようなものがある.

- 食品関係の分離抽出: コーヒーからの脱カフェイン, ホップエキスの抽出
- 香料, 色素, 香料, 医薬品の抽出
- 高付加価値材料の製造; 染色, メッキ, プラスチック成形
- 環境汚染物質の無害化
- 反応・合成の場合

一方, 温度は CP 以下で圧力のみ CP 以上の状態を亜臨界状態とよび, 超臨界より高密度, 高粘度の流体が得られる. 本稿では, 主として超臨界 CO₂ の利用について記すが, 亜臨界状態についてもふれる.

2. 超臨界二酸化炭素 (ScCO₂) の物性

1) 溶解度

- 圧力, 密度, 誘電率

超臨界流体の密度は圧力により変化し, 特に, 臨界点 (CP) 付近でその変化率が大きい¹⁾. CO₂ (気体, 液体, 超臨界流体) の誘電率²⁾ は CO₂ の密度に対してほぼ直線の関係となっている, 超臨界流体は加圧により非極性有機溶媒の誘電率 (プロパンの 1.6, ヘキサンの 1.8 付近) に近づくことが分かる. このため, scCO₂ は疎水性化合物を溶解し, 疎水性ポリマーを膨潤させることになる.

このように, 流体密度はその溶媒特性と密接に関係するため, 圧力を変化させることにより物質の溶解性やポリマーとの親和性をコントロールすることができる.

○溶解度パラメータ

正規溶液理論によると, 二成分の溶解度パラメータ δ (=凝集エネルギー密度の平方根) が似ているほど混和しやすい³⁾. ScCO₂ の溶解度パラメータは流体密度と次式の関係にある⁴⁾.

$$\delta = 1.25P_c^{1/2}(\rho_r/2.66) \quad (1)$$

ここで, P_c は臨界圧力, ρ_r は換算密度である.

超臨界流体 (エチレンおよび CO₂) への極性化合物の溶解度は, 換算溶解度パラメータ δ_r (溶質の溶解度パラメータに対する超臨界流体の溶解度パラメータの比) に依存する⁵⁾ ⁶⁾.

フラボンとその誘導体⁷⁾, 有機金属錯体⁸⁾ でも ScCO₂ への溶解度と溶解度パラメータとの相関が認められている.

○溶質分子の周りの CO₂ の溶媒和数

超臨界流体中での CO₂ の溶媒和数は, 溶質の溶解度の流体密度依存性に対する重要なパラメータとなる.

溶解度と流体密度、溶媒和との間に次の関係式(Chrastil)⁹⁾が認められている。

$$\ln c = k \ln \rho + a/T + b \quad (2)$$

ここで、 c は流体中での溶質の溶解度(g/L)、 ρ は流体密度(g/L)、 k は1個の溶質分子への流体分子の会合数(すなわち溶媒和数)、 a 、 b は定数である。

この関係から、有機酸やアントラキノンなどの ScCO_2 中での溶解度データを基に算出された k は、溶質の種類に依存して1.5~12⁹⁾、アントラキノン系およびアゾ系分散染料では3~7である(染料の周りに3~7個の CO_2 が溶媒和している)¹⁰⁾。

また ScCO_2 に共溶媒としてアセトンやエタノールなどの極性溶媒を少量添加することで溶解性が大きく改善される¹¹⁾。

2) 疎水性ポリマーとの親和性

scCO_2 は疎水性ポリマーとの親和性も大きい。分子内にカルボニル基などの塩基性基を持つポリマーでは、 CO_2 と塩基性基との間でルイス酸-塩基タイプの相互作用を生じる¹²⁾。このため、非晶ポリマーであるポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル(PEMA)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)などは CO_2 との親和性が高く、 ScCO_2 中で比較的多量の CO_2 を収着する¹²⁾。結晶性のポリエチレンテレフタレート(PET)では、30MPa、120°Cの条件下で CO_2 収着により体積が5%膨潤し、またこの圧力では、 T_g が20°C低下する¹³⁾¹⁴⁾。さらに、処理後の試料には収縮や結晶化度の増大などの構造変化が見られる。このように、結晶性ポリマーの ScCO_2 中での加工においては、その CO_2 の可塑作用により引き起こされる内部構造変化を充分考慮する必要がある(物性や収縮、風合いの変化をもたらす恐れもある)。

非晶フッ素化ポリマーやシリコンとの相互作用は一層強く、これらのポリマーは ScCO_2 中で溶解する¹⁵⁾。

3. 固体への機能物質の付与

1) 繊維の加工

ScCO_2 を繊維加工に利用する長所は、機能性物質を溶解した ScCO_2 中にポリマーを浸漬すると、ポリマー内への CO_2 の収着に伴う膨潤と T_g 低下が生じ、ポリマー内での物質拡散が著しく促進されることである。更に、助剤なしで分散染料を溶解することができるため、薬剤を含んだ廃液を生じない。しかも従来の水系での染色と比較して、染色速度が大きく、乾燥も含め後処理工程が不要である。

“ ScCO_2 染色についての過去、現在、未来”としてE. Bachらによる総説¹⁶⁾がでている(引用文献数143)。

(1) 分散染料による合成繊維の染色

ポリエステル繊維(PET)を25MPaで等圧の下10min染色した場合、染色温度を80°Cから120°Cへ上昇すると、染着量が著しく増大する。また、120°Cでの等温染色では、18MPa以上で圧力の増大に伴い染着量が著しく増加する。120°C、25MPaの染色条件では、ジアセテートやトリアセテートも濃色に染まるが、ポリアミドは淡色である¹⁷⁾。 T_g の高いKevlar®やNomex®は300°C以上で染色でき¹⁸⁾、PPはジアルキルアミンアントラキノン型の疎水性染料で染色可能である¹⁹⁾。また ScCO_2 に共溶媒としてアセトンを2mol%添加すると、平衡染着量が2倍から5倍増大する²⁰⁾。

2種のアントラキノン系分散染料のPET繊維と ScCO_2 間での平衡に基づく吸着等温線は分配型であり(Fig. 1)、C.I. Disperse Red 60の125°C、25MPaでのPETへの分配係数は、約900($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)である¹⁰⁾。また水系染色と比較して染色速度が大きい¹⁰⁾。

127°C、30.4MPaの ScCO_2 でPET繊維を染色する場合、循環なしに比べ有りでは分配係数は一桁大きく、染料吸尽率は約2倍となる。これを130°Cでの水系染色結果と比較すると、分配係数および吸尽率は同等であり、染色物の色調は水系染色より深かった²¹⁾。分配係数は ScCO_2 中への染料の溶解度に依存する^{22) 23)}。

(2) 天然繊維の染色

綿などはPETと混紡することも多く、一浴

で染色できることが望ましい。極性の天然繊維は水素結合が強いため、CO₂が近づき難く、ポリエーテル誘導体やポエチレンオキサイドなどによる前処理が必要となる¹⁶⁾。しかし前処理しても分散染料では綿に対する堅牢な染着は生じないので、分散型反応染料の適用が検討されている²⁴⁾。

パーフルオロエーテル系カルボキシルアンモニウム塩の逆ミセルを利用して ScCO₂ から通常の酸性染料で絹や毛を染色すると濃色が得られるが、温度と CO₂ 密度に著しく影響をうける²⁵⁾。綿では反応染料の吸尽率は高いが固着はしにくい²⁵⁾。

(3) 種々の物質の収着, 注入

ScCO₂ 中で PET および PP 織物にベンゾフェノン、クマリン、またはスチリル誘導体からなる疎水性紫外線安定化剤を注入すると、風化後の引っ張り強度が改善される²⁷⁾、ポリエチレン繊維に非イオン界面活性剤を注入して恒久的に湿潤性を付与する²⁸⁾、ポリマー内に芳香剤(リモネンやバニリン)を低温で注入し高機能化を計る²⁹⁾などが試みられている。

医療用の薬物投与を目的として、ポリ乳酸繊維に対しトラニラストを注入すると、トラニラストは繊維断面の直径方向でほぼ均一に分布しており、これをリン酸緩衝生理食塩水中に浸すと表面収着部分から放出される³⁰⁾。この場合エタノールを共溶媒として添加すると効果的である。

鹿革手袋にヒノキやローズウッドのエッセンシャルオイルを注入すると、持続性のある香りをつけることができる³¹⁾。

(4) ScCO₂ 染色の装置と条件

現在実用化されているプラント装置は、1995年にドイツUHDEから最初に出され¹⁶⁾、配管短縮によりクリアランスを減らし、PETボビンの内外に流す染料 ScCO₂ 溶液の方向を2回反転することで、色むらを防止するなど順次改良をしている²⁶⁾。C. I. Disperse Red 167のCO₂中への溶解度0.33mg dye/gを考慮すると、流体循環速度750kg/hでは、約2分

で仕込み染料の全量(繊維重量に対して1%)が繊維表面を通過するため、短時間での染色を可能とした。

2) 無電解メッキの前処理

ポリプロピレン、ポリアミド、ケブラー繊維、さらにテフロンプレートに ScCO₂ を媒体として白金錯体やニッケル錯体などを注入(363K, 25MPa, 3-4hr)、還元処理すると引き続き無電解メッキが可能である³²⁾。電磁波シールド衣服材料として麻を ScCO₂ により処理しリグニン除去と同時に有機金属錯体の注入を行うと、無電解メッキが可能である。この ScCO₂ 処理の際エタノール15%を添加すると錯体の還元率が高くなる³³⁾。

4. 固体から物質を引き出し, 引き離す

1) 抽出

天然香料から抽出される成分は SF 比(CO₂g/mat. g)に依存し(ジンジャーの辛味および香気成分, ローストコーヒーの香気成分), 柑橘類では LCO₂での回分抽出法が適している³⁴⁾。

天然物中に含まれる水溶性の極性物質;色素やビタミン, タンパク質を効果的に抽出するには, エタノールやプロパノールを共溶媒(co-solvent)として界面活性剤Aerazol OTの逆マイクロエマルジョンを利用できる。その場合でも高度に水溶性の高い物質は可溶化できない³⁵⁾。

トマトからリコペンを抽出するにはコンソルベント(植物油)の添加により, リコペンの分解が抑制されるとともに抽出量が増加する(最適条件;水分率6%の乾燥試料, 450bar, 65-70℃, CO₂循環速度18-20kg/hr)(Fig. 2)³⁶⁾。

ScCO₂を利用して天然物から油脂を抽出・回収する際, 水を加えると, エントレーナー(entrainer)効果が得られる。これは水とパルミチン酸のカルボキシル基が相互作用することによって溶解度が増加する結果である³⁷⁾。

2) 洗浄

ドライクリーニング溶媒としての CO₂ の長所, 短所

環境保護や産業の安全性の点から, 従来の塩素系炭化水素 (CHC) などの代替溶媒として有用であろうと考えられ始めた. 特に廃液処理, 被洗物の乾燥工程も不必要であるなど CHC などにくらべ多くの利点を持っている. 純 CO₂ を 2-3 段階で使用できる. [(LCO₂ 容器→) 臨界点 (31°C, 7.4MPa) 以上の任意の条件まで圧縮・加熱→流体が付着している汚れを溶解しながら衣料品に浸透→圧縮していた CO₂ 流体は膨張し蒸発, 汚れは沈澱→CO₂ は液化]. 純 CO₂ は非極性物質のみを溶解するので, 電子部品の洗浄では油脂だけは除去される. しかし, 極性・イオン性物質や粒子よごれは, 機械的, 化学的補助があつて初めて除去される. そのため繊維製品の洗浄では CHC 洗浄と同程度の洗浄性を達成するため洗剤を添加する³⁸⁾.

ドライクリーニングで天然繊維布が縮みにくいのは, 繊維が水の凝縮条件外で無極性溶剤に浸されると (可溶化条件で) 水の収着が減少する, という事実に基づいている. 凝縮条件内で水が存在すると (乳化条件下), 水系洗濯以上にドライクリーニングでは収縮が起こる. LCO₂ クリーニング過程は完全に水の凝縮条件内で作用するので, 特に極性汚れを除去するために水を加えた時に, 縮みが起こる危険性が高い³⁹⁾.

一般のドライクリーニングでは, 極性の界面活性剤でも, 無極性の界面活性剤と混ぜることで溶解させることができるが, LCO₂ ではその挙動が見られない (分離してしまう).

汚れの種類と洗浄性

ヨーロッパ諸国でのドライクリーニングに持ち込まれる外衣は平均 15g/kg の汚れを含んでいる. その成分は次のようなものである³⁹⁾.

- 50% 顔料…エアロゾル, カーボンブラック, 酸化鉄, ほこり
- 30% 水溶性汚れ…汗, 塩, 体液

10% ポリマー…アルブミン (血液, 牛乳) でんぷん (食物)

10% 溶剤に溶けるもの…油脂, ロウ, グリース

砂などの大きな粒子よごれの除去には, ドラム回転速度は 75rpm が最適であるが, カーボンブラックや粘土など小さな粒子には効果的でない⁴⁰⁾.

ドライクリーニング (パークロルエチレン, 炭化水素, 液体 CO₂ のいずれも) での主な問題は, 顔料と水溶性物質, ポリマー汚れが除去できないことである.

皮脂・カーボンブラック (S), 粘土粒子 (C), バター脂 (B), 卵黄 (E), 植物油・クロロフィル (O) の 5 種の汚れのなかで, 粘土は最も除去しにくく (特にポリエステル), バター脂は非常に良く除去される⁴¹⁾.

界面活性剤

液体二酸化炭素 (LCO₂) への界面活性剤の溶解度を上げるには, 界面活性剤の極性が低いこと, 塩や無機化合物などの不純物を含まないことが必要である. したがって疎水性の強い (エチレンオキサイド (EO) 付加モル数の小さい脂肪アルコール系非イオン) 界面活性剤が適当である³⁹⁾.

しかし一般的な非イオン界面活性剤 (Triton X-100, Triton X-114) は却って逆効果をもたらす.

アミンは比較的小さい粒子汚れや非粒子性の汚れの除去に効果があるが, 皮膚刺激性がある⁴²⁾.

アミノ酸系両性界面活性剤 (Amihope LL, N-lauroyl-L-Lysine) は有望である. この場合水を添加すると粒子よごれ除去に負の効果をもたらす. しかし非粒子性よごれには水の添加は有効である (Fig. 3). したがって二浴方式が良い⁴²⁾. その結果パークレンと比較して粒子汚れの除去率は 84%, 非粒子汚れの除去率は 98%, 全汚れの除去率は 92% であり, 従来の溶剤 (PERC) と比較できる程度の洗浄効率が得られる⁴²⁾.

水と気体・液体・超臨界 CO₂ の二成分系の

界面張力(液滴法で測定, 30–60°C, ~20MPa)に, 臨界点付近で特に圧力が著しい効果を与える(72→30mN/M). ここに界面活性剤を添加する(三成分系)とさらに界面張力が低下する. 例えばノナエチレングリコールドデシルエーテルを少量添加するだけで6–4mN/mに低下することから(Fig. 4), 市販の両親媒性物質は水/CO₂界面で界面活性剤として働く³⁸⁾.

卵黄, 顔料, デンプンを汚れ成分とし(wfk汚染布: /綿, PET)⁴³⁾, 界面活性剤, さらに水を添加し, 20または30°C, 4Lの高圧反応容器で60分洗浄, 60分すぎの結果では, コハク酸系あるいはベタイン系界面活性剤が有効である. そこにプロテアーゼまたはアミラーゼを加えると, 著しく洗浄力が増加する⁴³⁾.

エントレーナー, モディファイア, コソルベント

親水性の高い界面活性剤も併用するにはアルコールなどのモディファイア(modifier)を添加する必要がある³⁹⁾.

界面活性剤無添加の系でも, C1からC6までの鎖長のアルコール, アセトンのうち経済性・安全性なども考慮すると2-プロパノールが洗浄性を高める上で最適である(77wt%propanol, 15wt%TBP, 8wt%water, あらかじめ浸漬する)⁴¹⁾. アルコールの種類によって洗浄結果に差がある原因として以下が考えられる.

- ①アルコール添加による二酸化炭素の密度増加から、溶解力が増加
- ②極性の添加物と汚れとの間の水素結合による溶解力の増加
- ③溶剤の粘度増加により抗力(drag force)が増加し、機械力が高くなる
- ④二酸化炭素と布、二酸化炭素と汚れ間の界面張力が減少する

また、二酸化炭素/コソルベント/水混合溶媒の比誘電率 ϵ [-]が2.6辺りで、洗浄効率が最も高くなる. これはPERCの比誘電率(21°Cで2.5)とほぼ等しい⁴¹⁾.

炭素数3までのアルコールでは、その比誘電率(常温常圧条件)に比例して洗浄効率は高くなり、特にエチレングリコールが効果的である⁴⁴⁾.

酵素

元来洗浄で使用する酵素は30°C以上, アルカリ条件での水洗浄に対して発展したものであるが, 液体二酸化炭素中でも有効である. タンパク質よごれ(卵黄), デンプン汚れに対しそれぞれプロテアーゼまたはアミラーゼが著しく洗浄力を増加させる(水, コハク酸系あるいはベタイン系界面活性剤併用)⁴³⁾.

超臨界か亜臨界(液体)か

繊維製品に付着する汚れが油脂のみでないことから, その洗浄には, ScCO₂以外に, 液体二酸化炭素(LCD)による洗浄が行われている. これはLCDの方が密度が高いことから機械力が多くかかるなどの理由で, 洗浄効率はLCDのほうが高い⁴⁰⁾ことが報告され, むしろ実用的にはScCO₂での洗浄よりも, LCDを用いる系が主流となってきている.

筆者らの研究結果でも25°C, 15–25MPaの亜臨界状態が適当であることが明らかになっている. また, 臨界温度T_cに近い比較的低温(35°C)であれば20–25MPaの高圧条件下で, LCDに匹敵した洗浄効率がScCO₂でも得られる⁴⁴⁾.

装置技術と機械力

ドライクリーニング洗剤(DD)は, 非極性溶媒中の極性物質の除去に際し分散能や乳化能を発揮する必要がある, マイクロエマルジョンに水を添加できるように機能することである. これを最適化するにはいくつもの洗浴槽を利用する方法がとられている. 一般的には溶媒は濾過し, 蒸留して再生する. フィルターを途中につける(drum-pump-filter-drum). 十分に作動したクリーニング装置の規模は, 1日, 洗濯物10kgあたり, 750g顔料(固形粒子), 600gの塩とポリマー, 100g

の油脂, 1000g の DD, 10L の水を処理する。コスト削減のため, 洗浴はできるだけ小さくし (3L/kg), たいていの装置ではタンク 3, フィルター 1, 蒸留器 1 を備えている。このような従来システムに対し同じルールを LCO₂ に当てはめるとタンクも蒸留器も不要である³⁹⁾。

CO₂ による洗浄装置には回転ドラム式とジェット噴流式の 2 種が発展してきた⁴⁵⁾。前者は伝統的な回転バスケットで, 従来の溶媒に適用した前扉型に類似している。後者は固定したドラムに穴のあいた心棒があり, CO₂ が吹き出す。高速で噴出した部位の衣類は伸びてしまう。

レオナルドダヴィンチプロジェクト⁴⁵⁾では, この新しい CO₂ による洗濯方式をクリーニング店に導入するため 9 段階の訓練を行う。

ドラムの回転を変えて機械力の大きさの影響を見た結果, 砂など大きな粒子の除去には機械力の増加は有効であるが, カーボンブラックや粘土のような微粒子汚れの除去には影響を与えない⁴⁰⁾。これらを改善するには適当な界面活性剤の使用が有効である。

CO₂ を循環させる方式により洗浄した場合と, (CO₂ を導入した後) 所定時間静置した場合とを比較すると, 前者が有効である⁴⁴⁾。またその場合汚染布のカラム内での設置方式, 位置も洗浄性に影響を与える⁴⁴⁾。循環方式の場合, 繊維から脱離した汚れが再付着することを防ぐには, 吸着剤を充填した回収カラムの設置が効果的である。吸着剤には活性炭と並んで粘土鉱物が有効である⁴⁷⁾。

最適洗浄条件

25L ドラムの例では, ①6kgCO₂, 250gIPA, 5gAmihopeLL, 4.8MPa, 286K ②6kgCO₂, 250gIPA, 25gwater, 6.4MPa, 298K の二浴方式が適当である。この場合機械力(75rpm)は微小粒子よごれには効果がない⁴²⁾。

4L の高圧容器(羽根による反転攪拌)使用では, 水, 界面活性剤(ベタイン系またはコハク酸系)プロテアーゼ, アミラーゼを添

加し, 20~30°C, 60 分洗浄する。次いで CO₂ あるいは CO₂ + モディファイア(水か IPA) で 60 分すすぐ。均質で十分な酵素の作用を得るために十分な機械力を加える事で洗浄効果を著しく上昇させるが, 機械作用の増加は, 布のダメージをも増加させる⁴³⁾。

5. 超臨界流体の技術と装置⁴⁶⁾

○送液ポンプ(分離分析用高速液体クロマトグラフ): CO₂ のような低沸点溶媒ではポンプヘッドを冷却する(-5°C前後)

○圧力制御装置,

○温度制御装置

○超臨界条件に耐える高圧容器・セル(数 mL~1L), 配管(SUS316 など)

○分析装置(分光器)

6. おわりに

CO₂ 流体は数十 MPa という高圧条件とするため, 耐圧性のある設備が必要であり, また処理ラインの途中でコンソルベントなどを添加することが難しいという欠点がある。洗浄に関しては, CO₂ に溶解または分散した汚れをいかに回収して再付着を防ぐかなど検討すべき課題は多い。しかしながら, ScCO₂ は処理の最終段階で CO₂ 気体と汚れ固体に分離する系ができれば廃水など環境問題をクリアできる溶媒として十分期待できる。一般的には, 通常の液体では得られない大きな膨張係数や物質輸送能力などの優れた性質がある。したがって, CO₂ の性質や能力を充分把握した上で, 新たな利用法の開発が望まれる。

引用文献

- 1) R. Marr, T. Gamse, *Chem. Eng. Process.* **39**, 19(2000)
- 2) F. G. Keyes, J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **36**, 754(1930)
- 3) J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1067 (1917)
- 4) J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, *Science*, **162**, 67(1968)
- 5) J. W. King, J. P. Friedrich,

- J. Chromatography*, **517**, 449(1990)
- 6) S. N. Joung, K. -P. Yoo, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 9 (1998)
- 7) H. Uchiyama, K. Mishima, S. Oka, M. Ezawa, M. Ide, T. Takai, P. W. Park, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 570(1997)
- 8) C. M. Wai, S. Wang, J. -J. Yu, *Anal. Chem.*, **68**; 3516 (1996)
- 9) J. Chrastil, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3016 (1982)
- 10) I. Tabata, J. Lyu, S. Cho, T. Tominaga, T. Hori, *Coloration Technology*, **117**, 346-351 (2001)
- 11) J. -J. Shim, H. -D. Sung, *Proc. 4th Meeting on Supercrit. Fluids*, **1997**, 467
- 12) S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Kiotta, C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1729(1996)
- 13) J. v. Schnitzler, R. Eggers, *High Pressure Chem. Eng.*, **1999**, 59
- 14) J. Schnitzler, R. Eggers, *J. Supercrit. Fluids*, **16**, 81(1999)
- 15) I. C. Andrew, *J. Mate. Chem.* **10**, 207-234(2000)
- 16) Elke Bach, Ernst Cleve, Eckhard Schollmeyer, *Rev. Prog. Color.*, **32**, 88(2002)
- 17) W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer, *Text. Res. J.*, **63**, 135(1993)
- 18) D. Knittel, E. Schollmeyer, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **1997**, 70
- 19) D. Knittel, E. Schollmeyer, *Fibres and Textiles in eastern Europe*, **70**(1997)
- 20) K. -H. Chang, H. -K. Bae, J. -J. Shim, *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 310(1996)
- 21) M. J. Drew, J. Eggleston, *Book Pap. -Int. Conf. Exhib., AATCC*, **1996**, 360
- 22) J. Schnitzler, R. Eggers, *J. Supercrit. Fluids*, **16**, 81(1999)
- 23) B. L. West, S. G. Kazarian, M. F. Vincent, N. H. Brantly, C. A. Eckert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 911(1998)
- 24) A. S. Özcan, A. A. Clifford, K. D. Bartle, P. J. Broadbent, D. M. Lewis, *J. S. D. C.*, **114**, 169(1998)
- 25) K. Sawada, J. H. Jun, M. Ueda, *Coloration Technology*, **119**, 336(2003)
- 26) E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, *Proc. 5th Meeting on Supercrit. Fluids*, **2000**, 1(in Electronic Media)
- 27) D. Knittel, S. Dugal, E. Schollmeyer, *Chem. Fibers Int.*, **47**, 46 (1997)
- 28) Ma, Xun; Tomasko, David L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1586(1997)
- 29) E. Selli, N. Pome, P. L. Beltrame, A. Mossa, G. Testa, A. Seves, *Angew. Makromol. Chem.*, **270**, 76(1999)
- 30) 杉浦, 小川, 田畑, 堀, 第43回染色化学討論会講演要旨集, p26 (2003)
- 31) ベルデアー, 日経産業新聞, 12月10日
- 32) 趙, 田畑, 久田, 堀, 繊維学会予稿集, **58** (1), 152 (2003)
- 33) 趙, 鄭, 田畑, 久田, 堀, 繊維学会予稿集, **59** (1), 210 (2004)
- 34) 吉田隆一 (荒井康彦監修) 超臨界流体のすべて p. 370-373, 2002, (株) テクノシステム
- 35) B. H. Hutton, J. M. Perera, F. Grieser, G. W. Stevens, *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, **146**, 227-241(1999)
- 36) G. Vasapollo, L. Longo, L. Rescio, L. Cirilia, *J. Supercrit. Fluids*, **29**, 87-96(2004)
- 37) Y. Iwai, M. Uno, H. Nagano, Y. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 193-200(2004)
- 38) N. D38hmen, A. Hebach, A. Oberhof, A. Wesch, E. Dinjus, 40th International Detergency Conference, 204-210 (2001)
- 39) K. D. Hasenclever, 39th International Detergency Conference, 202-205(1999)
- 40) M. J. E. van Roosmalen, M. van Diggelen, G. F. Woerlee and G. J. Witkamp, *J. Supercrit. Fluids*, **27**(1), 97-108 (2003)

- 41) M. J. E. van Roosmalen, G. F. Woerlee and G. J. Witkamp, *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 337-344 (2003)
- 42) M. J. E. van Roosmalen, G. F. Woerlee, G. J. Witkamp, 41st International Detergency Conference, 258-266 (2003)
- 43) B. Foellner, G. Rohm, J. Bohnen, 41st International Detergency Conference, 281-289 (2003)
- 44) 駒城, 金重, 山口, 堀, 繊維学会年次大会予稿集, **59** (1), 148 (2004)
- 45) J. Bohnen, K. Wilke, B. Foellner, H. Kruessmann, H.-G. Hiloch, W. den Otter, S. H. Almstrom, 40th International Detergency Conference, 211-216 (2001)
- 46) 坊之下, *Jasco Report*, **45**, 44 (2003)
- 47) 金重麻美, お茶の水女子大学人間文化研究科・修士論文, 2006

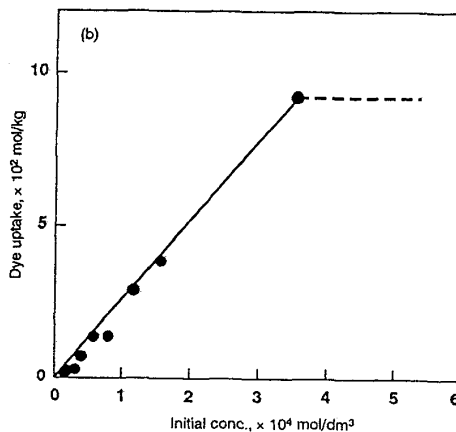


Figure 1 Adsorption isotherm of dye 1 on PET at 125 °C and 25 MPa: (a) equilibrium dye uptake and dyebath concentration; (b) equilibrium dye uptake and initial dyebath concentration

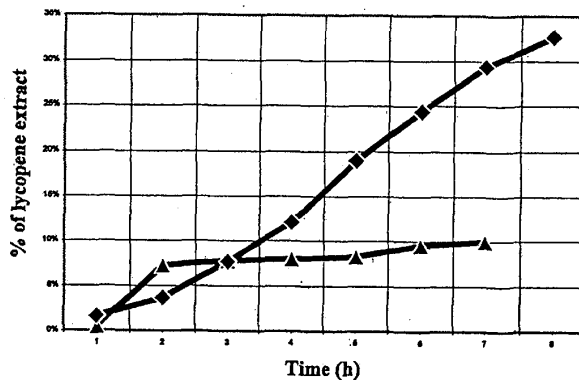


Figure 2 Percentage of lycopene in the SC-CO₂ conducted at 66 °C and 450 bar in presence (◆) and absence (▲) of vegetable oil as co-solvent. The flow rate utilized was 10.1 kg CO₂/h.

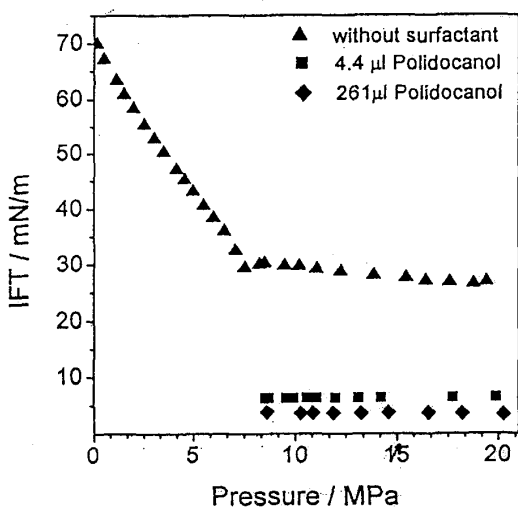


Figure 4 IFT with and without addition of nonaethylen-glycoldodecyl-ether at 30 °C

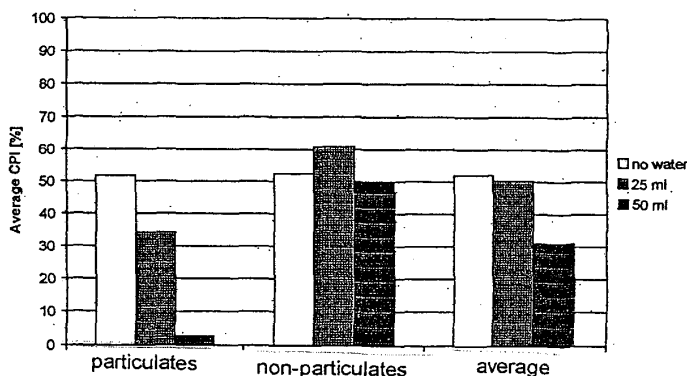


Figure 3 Influence of water concentration on cleaning-results using Amihope LL