

ソフトエレクトロンを用いた環境対応型木材表面加工技術の開発

Environmental surface treatment process of the high-functional woody materials using low energy electrons

安永真也*, 山田順治*, 住友将洋*, 仁木元宣*², 水口栄作*², 川西啓晴*³,
豊栖佳代子*³, 鷲尾方一*⁴, 三浦喬晴*⁴, 大島明博*⁴

Shinya Yasunaga, Nobuharu Yamada, Masahiro Sumitomo, Motonobu Niki, Eisaku Minakuchi,
Hiroharu Kawanishi, Kayoko Toyosu, Masakazu Washio, Takaharu Miura and Akihiro Oshima

抄 録

環境対策, 低コスト化, 製品の高機能化を同時に満たす新しい木質建材表面加工技術を確立するため, ソフトエレクトロン照射による木質建材の接着及び塗装を試みた. ラッピング建材の接着実験では, 化粧紙や樹脂シート等の表面材の上からのソフトエレクトロン (300kV 以下で加速された電子線) 照射により表面材と基材が接着し, 実用に耐えうる接着強度を持つサンプルが得られた. スギ床材表面コート実験では, 塗料にガラス粉入り TMPTA 樹脂を用い, VOC 発生が極めて少なく鉛筆硬度 3H の表面硬度を持つ塗膜が得られ, この方法は, 現行 UV 塗装ラインにソフトエレクトロン照射工程を組み込むことにより実用化が可能である.

1 はじめに

現在, 木工業をはじめとする接着剤, 塗料などのポリマー材料を使用する業界において, VOC 対策など, 環境に対応した生産システムの開発が急務となっている. また, 安価な輸入品に対応していくためには, 革新的な新技術を用いた製品の高付加価値化と製造プロセスの高効率化によるコストダウンが必要不可欠である.

これらの課題を一挙に解決する手段として, 住宅内装材加工プロセスにソフトエレクトロンを用いることを考えた. ソフトエレクトロン照射によるポリマーの硬化は, 製品や材料への熱的影響も少ないうえ, 従来技術では不可欠であった熱風乾燥や自然冷却など長時間のエイジングが不要である. ソフトエレクトロンは従来技術の UV (紫外線) に比べて桁違いに付与エネルギーが大きく, ポリマー材料に照射するとポリマー鎖間の架橋反応により網目構造が形成される. そのため未反応部分や未反応モノマーが減少し, 高強度で VOC 発生のないポリマーが得られる. また, 1 秒未満という短い照射時間で硬化可能であり, 製造のスピード化, コストダウンには非常に有効である. さらに, UV 光が届かない部分

の処理も可能である.

本研究開発では, これらのソフトエレクトロン固有の特性を利用することにより, 環境対策と低コスト化を同時に満たし, かつ製品を高機能化できる新しい木質建材表面加工技術の確立を目的とした. 図 1 に各種放射線の浸透イメージを, 図 2 にソフトエレクトロン照射装置の写真を示す.

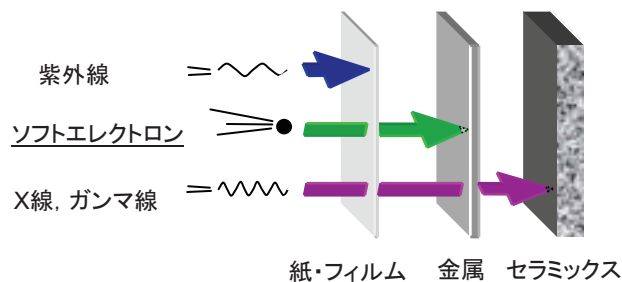


図 1 各種放射線の浸透イメージ



図 2 ソフトエレクトロン照射装置写真

*生活科学課, *² (株) アルボレックス,

*³ (株) 山本鉄工所, *⁴ 早稲田大学

2 方法

2・1 使用樹脂の基礎物性

2・1・1 鉛筆硬度測定

SUS板（一部PETフィルム）上に、#40（または#6, #16, #75）のバーコータで樹脂を塗布し、ソフトエレクトロン照射により硬化したものをサンプルとした。その後、それらのサンプルについて、JIS K 5600-5-4 引っかき硬度（鉛筆法）試験方法に準じて鉛筆硬度試験を行った。照射条件は次のとおりである。

加速電圧：200kV（バーコータ#6, #16, #40の時）、
250kV（バーコータ#75の時）

吸収線量：50kGy（バーコータ#6, #40の時）、
90kGy（バーコータ#16の時）、
100kGy（バーコータ#75の時）

酸素濃度：300ppm未満

2・1・2 熱分析

PETフィルムに、#16のバーコータで各種樹脂を塗布し、ソフトエレクトロン照射により硬化させた。PETフィルムより硬化樹脂をはく離し、熱分析用の試料に供した。熱分析は、熱重量分析計TGA（株式会社島津製作所製：TU-50H）を用いて行い、約3mg～6mgの試料をアルミナセル上で窒素ガス気流中25℃から1,000℃の範囲で昇温測定を行い、各種試料の硬化度及び熱分解挙動を調べた。TGAの昇温速度は、10℃/minとした。使用樹脂と照射条件は次のとおりである。

樹脂：玄々化学工業株式会社製 VC-1, VC-2, VS-35-P,
VS-22-40P,

荒川化学工業株式会社製 BS505A, BS577,

大谷塗料株式会社製 UVチタン FX335

加速電圧：200kV, 1mA, 線量率：15kGy/pass,
吸収線量：30kGy, 50kGy

2・1・3 FT-IR, NMR 測定

TMPTA（トリメチロールプロパントリアクリレート）系樹脂の硬化条件についてFT-IR及びNMRにより、その化学構造の観点から評価した。PO変性及びEO変性のTMPTA（東亜合成株式会社製）について、真空中及び窒素気流中（酸素濃度100ppm）の環境でソフトエレクトロン照射を行い、反応前後の化学構造をFT-IR（日本電子株式会社製）及び¹³C固体NMR（日本電子株式会社製CMX-400）により測定した。

2・1・4 VOC 測定

(1) 20L 小型チャンバー法によるVOC放散量測定

EB（電子線）硬化樹脂7種（東亜合成株式会社製M320, M360, 荒川化学工業株式会社製BS505A, 斎藤株式会社製EBつや消クリアーウレタンビーズ入り, EBつや消クリアーアクリルビーズ入り, 水性EBシーラーNo.1, 水性EBシーラーNo.2）をSUS板（165mm角, 厚さ0.5mm）上に#16のバーコータで塗布し, 90kGy（加速電圧200kV, フィラメント電流1mA, 搬送速度2m/min）のソフトエレクトロンを照射し硬化させサンプルとした。また、株式会社アルボレックスでスギ床材塗装に使用しているUV硬化塗料をSUS板にスギ材と同様の工程で塗布し硬化させたものと、天然乾燥の市場流通スギ床材（厚さ15mm, さね付き）の無節部分を表面をプレーナーで深さ2～3mm切削し、繊維方向165mm, 幅165mm（中央部で無接着のさね接ぎ）とした無塗装スギ材を比較サンプルとした。

20L小型チャンバーは、ADPAC-SYSTEM（株式会社アドテック製）を用い、試料を試料ホルダー（有効試料部分14.8mm角）にセットし、2枚1組として、チャンバーに入れ、28℃, 50%RHの清浄空気（圧縮ポンプG2グレード）で167ml/min（換気回数0.5回/時）で換気し続け、24時間経過後、TENAX TA吸着管（内径4mm, 60/80mesh, 100mg）に流速167ml/minで容量3.2Lのチャンバー内空気を通して吸着管にVOCを吸着させた。ブランクは試料を付けない試料ホルダーをチャンバーに入れ同様にサンプリングした。

VOCを吸着した吸着管を加熱脱着装置CP4010（CROMPACK社製）で230℃, 10分脱着、ガスクロームFID検出器（5890series II, ヒューレットパッカード社製）に導入し分析した。分析条件は、キャピラリーカラムInert Cap 1MS（φ0.25mm×60m, df0.25μm）、オープン温度は初期温度50℃（5min）～昇温（10℃/min）～最終温度260℃（30min）で行った。検出器が質量分析でないため、物質の特定は行わず有機成分の量によって結果を表示した。

(2) 50 kV の電子線発生器を用いたポリマー原料照射前後におけるVOC

50mg～70mgのポリマー原料4種類（斎藤株式会社製EBつや消クリアーアクリルビーズ入り, EBウッドシーラー, 東亜合成株式会社製M320, M360）をアルミ板（直径約55mm, 厚さ0.3mm）の上に滴下し、滴下した

ポリマー原料を直径約 20 mm の円状になるように広げた。ポリマー原料を塗布したアルミ板を照射容器内（ガスの流通が可能）に水平に設置し、このアルミ板が照射窓箱から約 9mm 離れた位置となるように反応容器を固定した。この照射容器に 5 分間、1 l/min の窒素（純度：>99.999%）を流通させ、その後、加速電圧 51 kV、加速電流 0.09~0.10 mA の照射条件で 3 分間照射を行った。この間の照射容器下流の窒素ガスをガスセル付 FT-IR により分析した。この一連の操作を、ポリマー原料がない場合（アルミ板のみ）と 4 種類のポリマーを置いた場合とで各 1 回ずつの計 6 回行った。ガス成分の測定は、ガスセル付 FT-IR（MCT 検出器）で行った。測定条件は、次の通りである。

ガスセル温度：60℃，分解能：0.5 cm⁻¹，
繰返し数：7 scan（0.85min/7scan）

2・2 ラッピング建材の接着

2・2・1 1面接着

基材表面に EB 硬化樹脂を #12 または #75 のバーコータで塗布し、塗布面上に表面材を置いた後、プラスチックスキージを用いて表面材を基材に強く押し付けたものに図 3 に示すように表面材の上から接着面に垂直にソフトエレクトロンを照射した。表面材 3 種、樹脂 2 種の組み合わせにより実験を行い、ソフトエレクトロン照射後、それぞれのサンプルについて外観を観察した。使用材料及び照射条件は次のとおりである。

樹脂：玄々化学工業(株)製 VS-35-P，
荒川化学工業(株)製 BS505A

表面材：

化粧紙：Y-4GR（75μm），

樹脂シート：LW013（135μm），三京 PN（150μm）

基材：MDF，集成材，スギ板，マカンバ材

加速電圧：200kV または 250kV，

吸収線量：60kGy または 100kGy

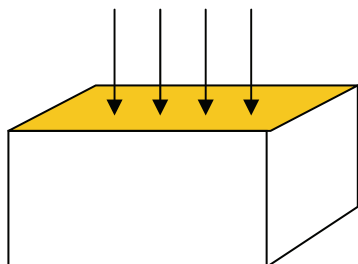


図 3 1面接着概念図

2・2・2 2面同時接着

#22 のバーコータを用いて、まず片面に樹脂を塗布し、その基材を 90°回転して他の 1 面にも塗布した後、塗布した樹脂面を樹脂シート、化粧紙で覆い、片面にプラスチックスキージで強く貼り付け、表面材をコーナーに沿って折り曲げ、他の 1 面にも同様にプラスチックスキージで貼り付けた。サンプルを粘土で固定し、2 面同時に硬化できるような図 4 のように約 45°傾けてソフトエレクトロンを照射した。使用材料及び照射条件は次のとおりである。

基材：集成材，MDF

表面材：

化粧紙：Y-4GR（75μm），

樹脂シート：LW013（135μm），三京 PN（150μm）

樹脂：荒川化学工業(株)製 BS505A

加速電圧：200kV，吸収線量：50kGy

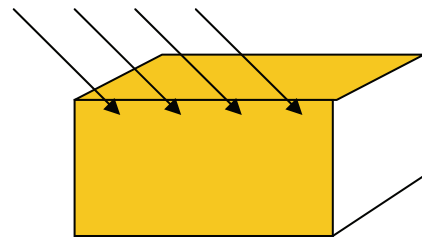


図 4 2面同時接着概念図

2・2・3 接着強度

2・2・1 で作成したサンプルについて、合板の日本農林規格に準拠した平面引張試験を行い、試験片の表面材と基材との接着強度を測定した。

2・3 スギ床材表面コート

塗料にガラス粉入り TMPTA 樹脂を用いて、まず、#40、#75 のバーコータで 1 層塗りしたものをソフトエレクトロン照射により硬化した。その後、1 層塗りの厚塗りでは樹脂に割れが生じたので、塗膜の割れを防ぐため、1 回目の塗工をハーフキュア（不完全硬化）にしておいて、2 回目の塗工を行った後、完全硬化させた。また、2 回目の塗工塗膜表面を研磨しさらに 2 種類の樹脂でトップコートをしたサンプルも作成した。その後、鉛筆硬度試験により表面硬度を評価した。使用材料及び照射条件は次のとおりである。

基材：スギ床材(100m×100mm×15mm 厚)

樹脂：斎藤(株)製 EB シーラー No.2 (ガラス粉 TMPTA)

樹脂) (塗工 1~3 回目))

斎藤(株)製 EB つや消しクリヤーシアクリル
ビーズ入り (塗工 2, 3 回目)

照射条件:

- 1 回目 250kV, 50kGy (一部 100kGy),
酸素濃度 1~10% (ハーフキュア)
- 2 回目 250kV, 100kGy,
酸素濃度 300ppm 未満 (完全キュア)
- 3 回目 (トップコート)
200kV (一部 250kV),
50kGy (一部 100kGy),
酸素濃度 300ppm 未満 (完全キュア)

3 結果と考察

3・1 使用樹脂の基礎物性

3・1・1 鉛筆硬度測定

各樹脂の基礎物性 (メーカーから入手した樹脂情報に鉛筆硬度測定結果を加えたもの) を表 1 に示す. この結果から以降の実験において用途や求められる性能に応じた樹脂を選定することが可能になった.

3・1・2 熱分析

硬化後の各種試料の熱重量分析結果の中から典型的な例を図 5 に示す. この図から EB 硬化樹脂である荒川化学工業(株)製下塗り用の BS505A では, 30kGy の吸収線量でほぼ完全に硬化していることがわかった. 一方, 上塗り用の BS577 では, 吸収線量が 60kGy の方が, 熱分解温度が高温側に移動していたことから, 硬化には, 60kGy 程度の線量を必要とすることが明らかになった. また, 玄々化学工業(株)製 VS-35-P 及び VS-22-40P のウレタン系 UV 開始剤入り試料の分析の結果, 吸収線量が大きい方が熱分解開始温度が高温側に移動したが, 室温以上の温度で分解物が発生していることから, 硬化が不十分であることがわかった. 一方, VC-1 及び VC-2 について調べた結果, 吸収線量が 60kGy で熱分解温度が高温側に移動していることから, 30kGy の吸収線量では, 硬化が充分でないことがわかった. さらに, 大谷塗料製の光重合開始剤入りの UV 塗料について, ソフトエレクトロンにより硬化実験を行った結果, 硬化反応は起こるが, 60kGy では, 線量が不十分であることがわかった. なお, つや消し剤等を添加してある塗料においては, 最終的に分解物が残ったことから, 無

機系の添加剤であることが推察できる.

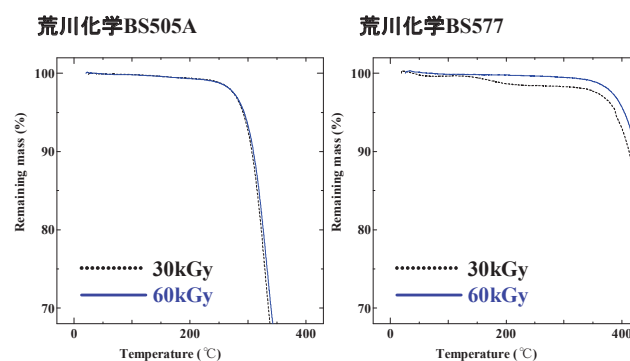


図 5 熱重量曲線

3・1・3 FT-IR, NMR 測定

真空中照射した TMPTA の硬化後の NMR 測定結果を図 6 に示す. 図より, 硬化反応は, TMPTA の二重結合の部位のみ反応が進行していることがわかる. 27kGy のソフトエレクトロン照射によりほぼ硬化反応が終了していることがわかる. また, 図 7 は, FT-IR 測定後スペクトル解析を行い, 二重結合の残量を規格化し, 線量でプロットしたものである. 重合速度は真空中で照射の場合, 数 kGy で硬化するのに対して, 窒素気流中(酸素濃度 100ppm)の場合, 20kGy 以上の線量を要することがわかる.

したがって, 実用的な利用を考えた場合, 窒素気流中が最適であると考えられるので, 硬化には, 30kGy 以上の線量を照射する必要があると考えられる.

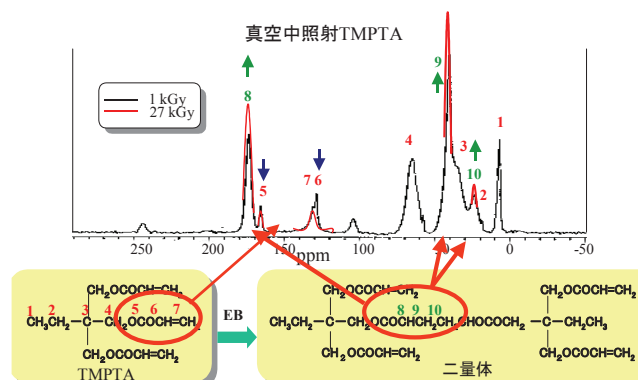


図 6 TMPTA に対して真空中ソフトエレクトロン照射した時の NMR スペクトル

表1 樹脂の基礎物性

樹脂	硬化	用途	成分	粘度 mPa・s	鉛筆硬度 (SUS上)	その他
玄々化学工業(株)製VC-1	EB	上塗り 標準	オリゴマー:ポリエステル系 モノマー:アクリル系	—	3B~5H	硬度測定サンプルの 膜厚不均一
玄々化学工業(株)製 VC-2	EB	上塗り ハード	アクリル系	—	5H	
玄々化学工業(株)製 VS-35-P	EB UV	下塗り	ウレタン系(※)	—	2B	
玄々化学工業(株)製 VS-22-40P	EB UV	上塗り	ウレタン系(※)	—	H	VS-35-Pの上塗り 半つや
荒川化学工業(株)製 BS505A	EB	下塗り 軟	エステル系2官能ウレタン アクリレート/1官能モノマー	7,000 (25°C)	5B	分子量2,500,Tg 20°C 硬化膜伸度160% 弾性率14kgf/cm2
荒川化学工業(株)製 BS577	EB	上塗り 硬	6官能ウレタンアクリレート /4官能モノマー	1,530 (25°C)	8H 6H(ガラス上)	分子量1,000
大谷塗料(株)製 UVチタンFX121	EB UV	下塗り	ウレタン系(※)	—	5B	
大谷塗料(株)製 UVチタンFX223	EB UV	中塗り	ウレタン系(※)	—	H	
大谷塗料(株)製 UVチタンFX335	EB UV	上塗り	ウレタン系(※)	—	2H	
日本化成(株)製	EB	硬	不明	1,500 (25°C)	5H (PET上)	非常に高硬度の 可能性あり
日立化成ポリマー(株)製 A	EB	硬	不明	80,000 (25°C)	4H (ガラス上)	加温必要,収縮大 非常に高粘度
日立化成ポリマー(株)製 B	EB	軟	不明(酢酸ブチル20%入り)	—	—	柔軟性、密着性良い 高粘度
斎藤(株)製EBつや消クリヤー ウレタンビーズ入り	EB	上塗り	ポリエーテルアクリレート	—	2H(#16) H(#6)	
斎藤(株)製EBつや消クリヤー アクリルビーズ入り	EB	上塗り	ポリエーテルアクリレート	—	3H(#16)	
斎藤(株)製 EBウッドシーラー	EB	下塗り	ポリエーテルアクリレート	—	B(#6)	つや消の下塗り用
斎藤(株)製 水性EBシーラーNo.1	EB	下塗り	ポリエステルアクリレート	—	2H(#16)	低粘度
斎藤(株)製 水性EBシーラーNo.2	EB	下塗り	芳香族ウレタンアクリレート	—	2H(#16)	低粘度
斎藤(株)製 水性EBシーラーNo.3	EB	下塗り	脂肪族ウレタンアクリレート	—	3B(#6)	低粘度
斎藤(株)製 EBシーラーNo.2	EB	下塗り 上塗り	TMPTA(EO変性) トリメチロールポロハントリアクリレート	—	F(#6) 5H(#75)	ガラスビーズ入り 低粘度
東亜合成(株)製 M309	EB	下塗り	TMPTA トリメチロールポロハントリアクリレート	60-110 (25°C)	—	相溶性に優れる Tg250°C以上
東亜合成(株)製 M310	EB	下塗り	TMPTA(PO変性) トリメチロールポロハントリアクリレート	60-110 (25°C)	—	低皮膚刺激性 Tg120°C
東亜合成(株)製 M320	EB	下塗り	TMPTA(PO変性) トリメチロールポロハントリアクリレート	70-170 (25°C)	2H(#16)	Tg50°C
東亜合成(株)製 M350	EB	下塗り	TMPTA(EO変性) トリメチロールポロハントリアクリレート	50-70 (25°C)	—	速硬化性
東亜合成(株)製 M360	EB	下塗り	TMPTA(EO変性) トリメチロールポロハントリアクリレート	65-90 (25°C)	3H(#16)	Tg53°C

※:光重合開始剤入

—:データなし

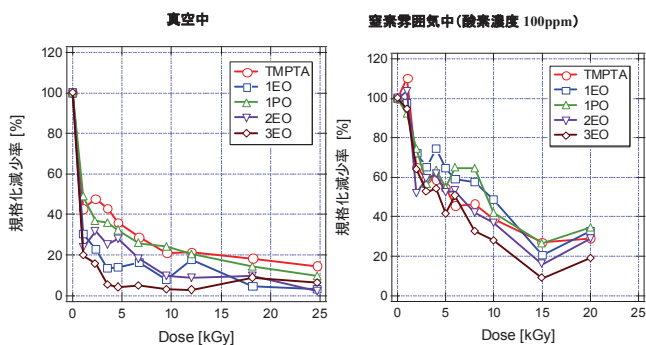


図7 TMPTAに対して真空及び窒素気流中照射した時の二重結合の残存率

3・1・4 VOC測定

(1) 20L 小型チャンバー法による VOC 放散量測定

測定結果を表2に示す。スギ材からの放散量が最も多かったが、これはスギの精油成分由来であると考えられる。次に、UV 塗料からの放散量が多かった。高粘度 EB 硬化樹脂 (BS505A) で比較的放散量が多かったが、それ例外の低粘度 EB 硬化樹脂では VOC 放散がほとんどないことが分かった。

表2 各樹脂の VOC 放散量測定結果

試験体	全ピーク面積 (×1,000)
ブランク1	252
ブランク2	205
無塗装スギ材	5,990
M320	613
M360	330
BS505A	2,167
つや消ウレタンビーズ入り	678
つや消アクリルビーズ入り	207
水性 EB シーラーNo.1	448
水性 EB シーラーNo.2	157
UV 塗料	3,304

(2) 50 kV の電子線発生器を用いたポリマー原料照射前後における VOC

代表的なサンプル (EB アクリル) の測定結果を図8に示す。ポリマー原料がない場合、照射中に 3 ppm 程度の CO₂ の生成が見られた。この CO₂ は、照射容器内等に存在する微量の有機物が分解して生成した

ものと考えられる。この CO₂ は、各サンプル測定においてバックグラウンドに相当する。一方、4種類のポリマーが存在する場合には、24 ppm 以上の CO₂ 生成が認められた。また、これと合わせて、全てのポリマーから 5 ppm 以上の CO の生成も認められた。この原因の一つとして、ポリマー内に存在する溶存酸素が関与し、電子線照射によりポリマーが分解したことが考えられる。EB アクリル及び EB ウッドシーラーは、照射前の窒素ガス流通時から成分未特定の VOC が検出された。しかしながら、照射中及び後では、この成分は全く検出されなくなった。M360 及び M320 の場合では、照射前後の測定を通じて VOC の発生は認められなかった。なお、1,300 cm⁻¹ - 2,000 cm⁻¹ 及び 3,600 cm⁻¹ - 4,000 cm⁻¹ に観察されるピーク群は、水分由来のものである。

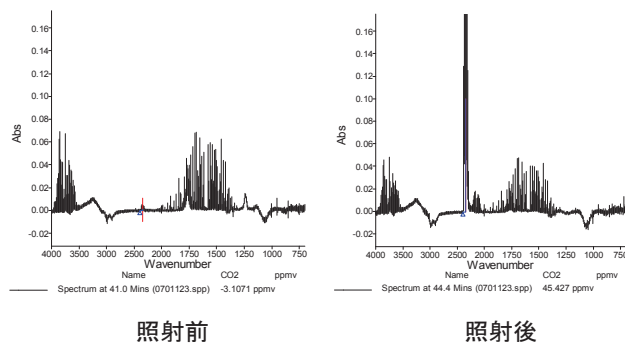


図8 EB アクリルにおける VOC 測定結果

3・2 ラッピング建材の接着

3・2・1 1面接着

全てのサンプルにおいて接着し、表面材の上からソフトエレクトロンを照射することにより、表面材の下にある樹脂が確実に硬化し、接着可能であることを確認した。

3・2・2 2面同時接着

化粧紙にはうまく折れ曲がって接着できたが、樹脂シートは折れ曲がりがかうまくいかず十分な接着面が得られなかった。しかし、樹脂シートにおいても照射時に基材に密着している部分については接着しており、斜め 45°方向からの照射でも樹脂は十分に硬化し、2面同時処理が可能であることが分かった。

3・2・3 接着強度

基材に MDF, 集成材及びマカンバ材を用いた試験片の接着力を表3に示す。VS-35-P, BS505A で接着力の明確な差は見られなかった。基材が MDF の場

合は、試験片は全て材破 100%となっており、表面材による接着力の差はなかった。別に試験を行った現行品表面材の接着強度、1.52 N/mm²に比べてもほぼ同様の値であり、MDFについて十分な接着力が得られた。また、集成材及びマカンバ材ではさらに大きな値を示しており、ソフトエレクトロン照射により各種の表面材を木材に接着した場合、十分な接着力が得られることが分かった。

表 3 平面引張試験結果 (単位:N/mm²)

基 材	樹 脂	表 面 材		
		Y-4GR	LW013	三京 PN
MDF	VS-35-P	1.59 (100)	1.67 (100)	1.74 (100)
	BS505A	1.72 (100)	1.76 (100)	1.47 (100)
集成材	VS-35-P	2.08 (3)	2.33 (95)	3.38 (60)
	BS505A	2.82 (35)	1.79 (40)	3.36 (45)
マカンバ材	BS505A	3.06 (0)	4.04 (5)	6.74 (0)

n=2, カッコ内は基材の材破率:%

3・3 スギ床材表面コート

ガラス粉入り樹脂のみを#75 のバーコータで 2 回塗布硬化したサンプルについては、ばらつきがあるものの最低でも鉛筆硬度 HB, 最高で目標である 2H のサンプルが得られた。さらにトップコートを施したサンプルについては、アクリルビーズ入りの樹脂をトップコートしたもので H, 同じガラス粉入り TMPTA 樹脂をトップコートしたもので 3H の表面硬度が得られた。

スギ床材表面鉛筆硬度とトップコートに使用した樹脂の VOC 放散量の関係を図 9 に示す。ソフトエレクトロン塗装 (TMPTA 樹脂) は現行 UV 塗装の表面硬度を越えており、さらに、無塗装スギや UV 塗装に比べて VOC 発生が圧倒的に少ないことが分かる。

今回の方法は、工程が塗装のみで済むので、現行の UV 塗装装置を用いた製造ラインの UV 照射工程をソフトエレクトロン照射工程で代替することにより実用化が可能である。今後、使用樹脂や塗膜構造などをさらに最適化し、実証プラントによる研究を行うことで、ソフトエレクトロン照射によるスギ床材表面コート技術が確立される。

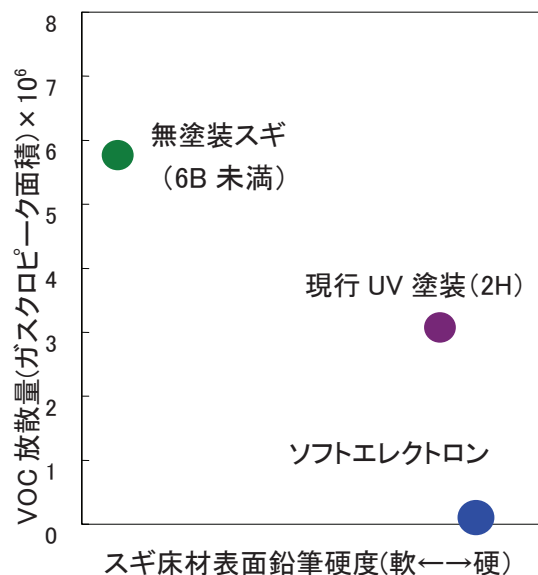


図 9 スギ床材表面硬度と VOC 放散量の関係

4 まとめ

各種ソフトエレクトロン硬化型樹脂の特性を把握することにより、実際の塗料、接着剤として使用する際に VOC 発生がなく、より性能の良い樹脂を選定することが可能になった。

ラッピング建材の接着実験では、表面材の上からのソフトエレクトロン照射によりラッピング表面材と基材が確実に接着することが分かった。また、接着強度試験の結果、実用に耐えうる十分な接着強度を持つことを確認した。

スギ床材表面コート実験では、ガラス粉入り TMPTA 樹脂を用いた実験において、VOC 発生が極めて少なく、市場が要求する鉛筆硬度 2H を越える 3H の表面硬度を達成した。さらにこの方法は、工程が塗装のみで済むので、現行の UV 塗装装置を用いた製造ラインの UV 照射工程をソフトエレクトロン照射工程で代替することにより実用化が可能である。

謝辞

本研究は四国経済産業局の平成 17 年度、18 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業において実施しました。