

技術情報別冊

和歌山県工業技術センター報告

平成元年度

平成 2 年 10 月

和歌山県工業技術センター

目 次

総 括 編

I 総 説	1
1 沿 革	1
2 敷地と建物	2
3 組織と業務	2
4 職 員	3
5 予算の執行状況	4
II 事 業 内 容	5
1 業務の概要	5
(1) 国庫補助事業等の概要	5
(2) 技術アドバイザー指導事業	5
(3) 地域システム技術開発事業	5
(4) 技術・市場交流プラザ開催事業	6
(5) 皮革産業市場開拓指導事業	7
(6) 皮革産業研修事業	7
(7) 地域融合化促進室の利用状況	7
(8) 移動工業技術大学設置事業	7
(9) 技術開発グループ支援事業	7
(10) ニューフロンティア技術開発事業	8
(11) 技術情報業務	8
(12) 繊維担当	8
(13) 染色担当	8
(14) 木工担当	8
(15) 化学担当	8
(16) 食品担当	9
(17) 高分子担当	9
(18) 機械金属担当	10
(19) 電子担当	10
(20) 皮革分場	10
2 依頼試験、技術相談、技術指導	12
3 研究会、講習会、講演会、見学会	16
4 技術者の養成	20
III 試験研究備品購入一覧表	21

試験、研究、調査報告編

ATFK（メリヤス生地編立フレキシブルシステム）に関する研究（概要）	23
神前 寿 上川二三雄 岡本良作 角谷秀昭 平田重俊 山本芳也 松山 浩 柳 貴代	
染色加工フレキシブルシステムに関する研究（概要）	26
田村禎男 久保田静男 中岡元信 大萩成男 野村英作	

パソコンによるメリヤス編機のセントラルステッチカムリングの位置制御.....	27
岡本良作 上川二三雄 平田重俊 角谷秀昭 山本芳也	
アミノホスファゼン化合物によるセルロース繊維の耐久性難燃加工.....	31
染色担当 久保田静男 田村禎男	
アゾ基を有するカリックスアレーンのコンホメーションと金属イオン捕捉能 ¹⁾ (要旨).....	33
染色担当 野村英作 田村禎男	
情報企画部 谷口久次	
木綿染色に対する低温プラズマの影響.....	35
染色担当 田村禎男	
木質材料の難燃化付与に関する研究.....	37
木工担当 浦野健三 北口 功	
平田重俊 渡辺公彦	
4 B族元素を含む有機化合物の光化学反応(要旨).....	40
化学担当 小畑俊嗣 前田龍一	
酒造米調査.....	43
食品担当 山西妃早子 南 広己	
清酒分析調査.....	44
食品担当 山西妃早子 高辻 渉 南 広己	
固定化酵素による果汁中のペクチン分解に関する研究.....	45
食品担当 高辻 渉	
食品の膜分離技術に関する研究.....	47
食品担当 中内道世 池本重明	
高分子の改質に関する研究(要旨).....	51
高分子担当 前田育克 内田昌宏	
カリックスアレーンを含む樹脂の合成とその性質(要旨).....	52
高分子担当 伊藤 修 内田昌宏	
染色担当 久保田静男	
ニューセラミックス応用技術の研究.....	54
機械金属担当 田口義章 中村 嵩 岩鶴 昭	
メカトロニクス技術研修について.....	58
機械電子部 古田 茂 林 健太郎 他10名	
メリヤス編機の給糸量測定装置の開発(概要).....	64
電子担当 岡本良作 松山 浩 石野久美子	
機械金属担当 古田 茂	
アレー型センサからのデータの変換に関する一考察.....	65
電子担当 前田裕司 藪内 武	
ウェットホワイトに関する研究.....	67
皮革分場 由良好史	
ウェットホワイトの副産物利用に関する研究 I.....	72
皮革分場 元吉治雄 谷 正博	
皮革の染色技術改善に関する研究 I.....	76
皮革分場 谷 正博 元吉治雄	
クロムリサイクル試験 VI.....	78
皮革分場 石原矩武 下林則夫	
ウェットブルーの実用化試験 IX.....	79
皮革分場 元吉治雄 石原矩武	

總 括 編

I 総 説

1 沿 革

- 大正5年4月 綿織物並びにその他染色布の輸出奨励を目的とし、農商務大臣より和歌山市本町9丁目に工業試験場設立認可を得て開設、工務・図案・庶務の3部を置く。
- 大正10年3月 試験場を廃止する。
- 大正15年4月 和歌山市一番丁1番地に和歌山県醸造試験場を開設する。
- 昭和4年4月 和歌山県工業試験場と改称し、庶務・醸造・染色及び漆器(海南市)の4部を置く。
- 昭和7年4月 機械部を増設する。
- 昭和13年10月 化学部を設け染色部に併置する。
- 昭和14年11月 和歌山市宇須139番地に新築移転し、庶務部・染色部・醸造部・漆工部(在、海南市黒江)・機械部・応用化学部の6部で業務開始する。
- 昭和15年1月 漆工部が分離し、和歌山県漆器試験場として独立する。
- 昭和20年1月 和歌山県戦時工業指導所と改称し、総務部・繊維部・化学部・金属部・木工部及び機械工養成部を置き総力戦時体制をとる。
- 昭和20年10月 大東亜戦の敗戦にともない10月18日再び和歌山県工業指導所と改称し、庶務課・繊維部・木工部・醸造部・化学部・工作部・食糧加工部・機械工養成部の1課7部とする。
- 昭和21年11月 研究指導を強化するため、従来からの経済部長の当所所長兼務をやめ、専任所長制を採る庶務課・繊維部・木工部・食品部・化学部・機械部の1課5部制とする。
- 昭和24年7月 和歌山県工業試験場と再び改称する。
- 昭和27年4月 繊維部を繊維部と染色部に分つ。
- 昭和29年7月 業務愈々拡大されるに伴って設置規則を定め、場長の外に次長を設け、総務課・繊維部・染色部・木材工業部・食品部・化学部・機械金属部の1課6部制とする。
- 昭和33年3月 化学部に皮革研究部門を設け、専任技師を置く。
- 昭和36年5月 木材工業部を木材工芸部と木材加工部に分つ。(1課7部となる。)
- 昭和41年5月 和歌山市雄松町3丁目に皮革研究所を新築する。
- 昭和41年8月 皮革部を新設し皮革関係業務の発展を期す。(1課8部となる。)
- 昭和42年4月 和歌山市小倉60番地に工業試験場新庁舎が完成し業務を始める。
- 昭和42年8月 機構改革を行い、技監・副部長の職を新たに設ける。
- 昭和43年9月 機構改革を行い、総務課に庶務係と管理係を置く。
- 昭和45年8月 機構改革を行い、専門研究員の職を新たに置く。
- 昭和47年4月 機構改革を行い、木材工芸部と木材加工部を合併して木材工業部とし、新たに高分子部を設ける。(1課8部。)
- 昭和48年8月 技術情報業務を始める。
- 昭和49年7月 総務課を総務企画課に改める。技術情報主任を設ける。皮革部を皮革分場に改める。
- 昭和56年7月 マイコン利用技術業務を開始する。
- 昭和58年6月 技監を総括専門員に改める。
- 昭和63年4月 総括専門員を総括研究員に、専門技術員を主任研究員に、技術情報主任を主任研究員(技術情報担当)に、専門研究員を主査研究員に、技師を研究員にそれぞれ改める。
- 昭和63年11月 地域融合化促進室を開設。
- 平成元年4月 組織の再編成を行い、「工業試験場」を「工業技術センター」と名称を改め、総務課・情報企画部・繊維木工部・化学食品部・機械電子部・皮革分場の1課4部1分場とする。

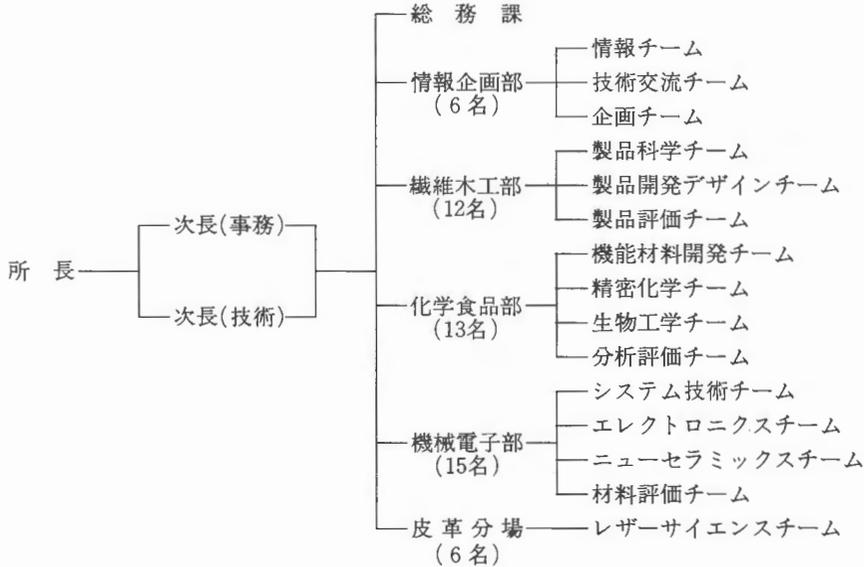
2 敷地と建物

所在地 本場 和歌山市小倉60番地 ☎649-62 電話 和歌山 (0734)77-1271(代)
 皮革分場 和歌山市雄松町3丁目45番地 ☎640 電話 和歌山 (0734)23-8520

	敷地 (㎡)	建物(延)(㎡)
本場	12,954.98	4,869.92
皮革分場	269.34	440.64
計	13,224.32	5,310.56

3 組織と業務

(1) 組織



(2) 業務内容

総務課	予算決算及び会計、人事管理、文書管理、その他
情報企画部	
情報	技術情報誌、年間報告、技術図書、オンライン検索、成果管理（特許等）
技術交流	技術架け橋、技術アドバイザー、研究生受け入れ、異業種交流プラザ、QC活動支援
企画	企画立案、予算(国補助金)、工業技術開発会議、プレス発表、再編整備
繊維木工部	
製品科学	地域システム開発事業、感覚計測、テキスタイルサイエンス
製品開発デザイン	製品（消費材、木材、プラスチック、皮革、メタル等）加工・開発、デザイン色彩研究、CG研究
製品評価	製品（テキスタイル、プラスチック等）評価試験と同手法の調査・機器利用技術の普及
化学食品部	
機能材料開発	広域共同研究事業、新材料の創製・応用開発研究
精密化学	新規有機材料の創製・応用開発研究
生物工学	バイオテクノロジー研究、発酵食品研究
分析評価	化学分析評価と同手法の調査研究、機器利用技術の普及
機械電子部	
システム技術	電子、コンピュータシステム研究の総括・指導普及、数理解析研究
エレクトロニクス	メカトロニクス技術、FA化研究、視覚処理技術を利用したマイクロエレクトロニクス

ニューセラミックス セラミックス製造と評価研究

材料評価 物理試験、表面分析、各種寸法測定、評価技術手法の調査研究、機器利用の技術普及

皮革分場

レザーサイエンス 皮革製造プロセス研究、皮革利用研究、物理試験

4 職 員

(1) 職員現況

(平成2年5月1日現在)

区 分	所 長	次長 (事務)	次長 (技術)	総 務 課	情 報 企 画 部	織 維 木 工 部	化 学 食 品 部	機 械 電 子 部	皮 革 分 場	合 計
事務職		1		4		1			1	7
技術職	1		1		6	10	13	13	5	49
現業職				1		1		2		4
	1	1	1	5	6	12	13	15	6	60

(2) 職員名簿

所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名	
所 次 次 (事務) (技術)	長 横山 勝雄	研究部長	内田 昌宏	機 械 電 子 部	部 長 岩 鶴 昭	
	長 坂部 功	主査研究員	山口 和三			
	長 松原 康雄	〃	北口 功			
総 務 課		研 究 員	平田 重俊	システム技術チーム		
課 主 主 〃 用 務 員	長 湯川 賢一	〃	大萩 成男	研 究 部 長	藪内 武	
	主 査 城浴 正己	製品評価チーム		主 査 研 究 員	前田 裕司	
	主 事 坂口 迪子	研 究 部 長	神前 寿	研 究 員	石野 久美子	
情 報 企 画 部	(次長兼) 長 松原 康雄	研 究 員	角谷 秀昭	エレクトロニクスチーム		
		研 究 補 助 業 務 員	柳 貴代	主 査 研 究 員	岡本 良作	
		部 長	田村 楨男	研 究 員	古田 茂	
情 報 チーム		化 学 食 品 部		〃	松山 浩	
主任 研究員 (技術情報担当)	高橋 弘一	部 長	久保田 静男	ニューセラミックスチーム		
研 究 員	新山 茂利	機 能 材 料 開 発 チーム	伊藤 修	主任 研究員	沢田 俊彦	
技 術 交 流 チーム		主任 研究員		研 究 員	田口 義章	
主 査 研 究 員	中内 道世	研 究 員	谷口 久次	〃	小畑 俊嗣	
		技 師 坂崎 實	研 究 員	野村 英作		
		企 画 チーム		精 密 化 学 チーム		材 料 評 価 チーム
主任 研究員	酒井 宏直	研 究 部 長	南 広 己	主任 研究員	中村 嵩	
		研 究 員 前田 育克	研 究 員	池本 重明	主 査 研 究 員	林 健太郎
		織 維 木 工 部		高辻 涉	研 究 員	永坂 博文
部 長	浦野 健三	〃		現 業 技 能 員	大久保 保彦	
製 品 科 学 チーム		分 析 評 価 チーム		研 究 補 助 業 務 員	渡辺 公彦	
主任 研究員	上川 二三雄	研 究 部 長	前田 龍一	皮 革 分 場		
		主 査 研 究 員	中岡 忠治	分 場 長	石原 矩武	
		〃	中岡 元信	副 分 場 長	谷 正博	
主 事	片山 治恵	研 究 員	三原 英子	主 査 研 究 員	元吉 治雄	
		製 品 開 発 デ ザ イン チーム		山 西 妃早子	〃	由 良 好 史
					研 究 員	下 林 則 夫
				主 事	秋 元 恵美子	

5 予算の執行状況

平成元年度

(収入の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	収 入 済 額
国庫支出金	77,631	77,631
使用料及び手数料	31,000	30,876
財産収入	1,442	1,516
一般財源	574,771	585,250
その他	38,166	38,627
計	723,010	733,900

(支出の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	支 出 済 額
人件費	443,661	443,661
物件費	115,958	130,384
設備費	155,931	152,586
その他	7,460	7,269
計	723,010	733,900

II 事業内容

1 業務の概要

(1) 国庫補助事業等の概要

平成元年度は、次の諸項目について国庫補助事業等を行った。

ア 巡回技術指導事業

(ア) 一般巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	1	木材工業	11
染色工業	5	機械金属工業	9
化学工業	15	高分子工業	13
食品工業	3	その他	4
		合計	61

(イ) 簡易巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	33	木材工業	10
染色工業	10	機械金属工業	30
化学工業	12	高分子工業	15
食品工業	63	その他	5
		合計	178

(ウ) 公害防止巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
染色工業	4	機械金属工業	3
化学工業	1	高分子工業	4
		合計	12

イ 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

- a 耐環境性向上技術（指定テーマ）
- b 高分子材料の改質技術（指定テーマ）
- c CAD技術システム（指定テーマ）
- d 技術情報
- e ニット技術
- f 機器分析
- g 梅加工技術
- h 新素材（セラミックス等）の製造技術

(イ) 全国技術指導研究会参加 1名

(ウ) 中小企業技術指導員養成研修

電子技術コース（1ヶ月） 1名

融合化施策と公設試の役割（1週間） 1名

ウ 技術情報事業

技術情報誌発行 10回（No.157～166）

和歌山県工業試験場報告発行 1回

エ 地域技術活性化事業費（地域システム技術開発）補助事業

メリヤス生地の編立・染色フレキシブル生産システム技術開発

オ 技術指導施設費補助金事業

新機能皮革の製造技術

(2) 技術アドバイザー指導事業

63企業、334日

(3) 地域システム技術開発事業

要素技術部会

神前 寿 田村 禎男 上川二三雄 久保田静男
岡本良作 前田裕司 角谷秀昭 中岡元信
大萩成男 北口 功 古田 茂 野村英作
山本芳也 松山 浩 柳 貴代

「メリヤス生地の編立・染色フレキシブル生産システム」のテーマで、本県メリヤス生地製造業、染色整理業界を対象に昭和62年度～平成3年度までの5年間で実施するものである。基礎研究を担当する要素技術開発研究、和歌山県生産技術開発協同組合への委託に係るシステム技術開発事業、業界代表、学識経験者、官界からの委員で構成する推進会議による推進会議運営事業により行っている。また、要素技術開発事業の基礎技術について、京都工芸繊維大学、宝塚造形大学の3教授に研究委託を実施している。それらの成果を基に委託開発を行っている。

本年度は、各テーマについて昨年度に引き続き、実験、試作、製作、プログラムの開発、改良、運転を実施した。

ア) ATRF（メリヤス生地編立フレキシブルシステム）に関する研究

メリヤス生地編立工程において、度目調整は時間と熟練のいる困難な作業である。コンピュータへ希望の生地規格を入力すると、給糸量、給糸張力、ステッチカム位置を自動的に調整し、規格通りの生地を編成するシステムの構築を目的としている。

本年度は、昨年度試作の1給糸台丸編機によるアイロテープ自動調整装置、ステッチカム駆動装置、給糸張力測定システムの制御プログラムの開発、各プログラムのリンキングを行って後、本システムを使用して、生地を編成し、その物性を検討した。

イ) 染色加工フレキシブルシステムに関する研究

染色加工の各工程を色彩数値などの加工情報の授受により、有機的ネットワーク化して管理するシステムの構築を目的としている。

昨年度まで、目的とする染色物の素材に要求される前処理の条件をある程度推測することができた。本年

度は、前処理条件と染色物の色彩の再現性について検討した。すなわち、実染色工程で必要と考えられる CCM 基礎データの作成、精度の確認を実施した。(和歌山地区で多用されている反応染料を調査し、ビニルスルホン型と 2 官能型のものについてデータを作成した。調整された前処理布による CCM、CCK を用いた染色実験を実施し、主要 3 原色を用いたトライアングルの作成、染料メーカー作成の標準染法による色見本との対比検討を実施した。

また、昨年度までの研究成果に基づき、実染色加工への応用可能な CGS 装置とするため、以下の改良を行った。

- (1) 染色色柄見本の加工、配色替えシステム (染色特有の色指定に対応可能なカラーチャートの組み込み)
- (2) 配色替え画像のマス刷り見本作成システム
- (3) 物体色と対応する色彩情報の数値化システム (本

体における色彩変換機能の改良)

- (4) 加工情報 (色彩数値、色分解画像) の外部機器端末への転送システム (既存の CCM 本体との接続、測色ファイルの作成、版下作成画像出力装置への接続、調糊計算データの出力)

(4) 技術・市場交流プラザ開催事業

近年、国民ニーズの多様化・高度化、NIES 等による輸入の増加など我が国の中小企業者を取り巻く環境は大きく変り、消費者の求める商品は大量生産されたものから、各消費者ごとの要望にきめ細かに応え得る多品種小量生産されたものへと移行している。

こうしたなかで、最近技術市場の「融合化」の動きが起り、中小企業者が知識等を出し合って新しい産業、新しい製品を作り出している。工業技術センターにおいて、本年度も次のとおり開催した。

平成元年度 和歌山県工業技術・市場交流プラザの開催数とその内容

回	開催日	開催場所	内 容	出席者数
1	平成元年 7月18日	紀の国会館	自己紹介、役員選出、事業計画 講演：技術交流の心構えと進め方 (交流の成功例、失敗例)	28名
2	8月10日	県民文化会館	年間計画 講演：新事業をデザインする	34名
3	9月21日	工業技術センター	講演：1) 私の米国・通産省見聞アラカルトそして和歌山 2) 日本テクノマートによる技術の斡旋について 工業技術センター見学	40名
4	10月20日		工場見学 (日本電気硝子株) 近畿ブロック技術・市場交流プラザ滋賀大会参加	21名
5	11月16日	プラザホープ	講演：1) ウイスキーの歴史とその作り方 2) 融合化事例 着想と問題点 (討論)	35名
6	12月21日	県民文化会館	着想と問題点 (討論) (財)全国中小企業融合化促進財団 (PR) 講演：健康と環境	35名
7	平成2年 1月18日	県民文化会館	融合化事例 (ビデオ) 講演：コンピュータの話及び成果事例 分科会 (A、B班)	21名
8	2月16日	東急イン	講演：1) 汎用プラスチックの性質と応用 2) コンピュータのわかりやすい話(その2) 分科会 (A、B班)	31名
9	3月20日	和歌浦 ビーチホテル	講演：異業種交流—融合化事業成功のポイント 今後の方針	34名
	2月27日 ↓ 28日		技術・市場交流プラザ全国大会参加	6名

(5) 皮革産業市場開拓指導事業

(零細皮革産業技術指導事業)

本年度は、作業工程の自動化、熱管理、二次加工の3テーマについて実施した。また、JALFICに委託した海外皮革情報の報告会を2回実施した。製品試作は、床革製品5点、ぬめ革製品2点行い、展示会を開催した。

(6) 皮革産業研修事業

- ① ウェットホワイトの製造技術
 - ② ウェットホワイトの製造技術(ウェットバック)
 - ③ 皮革産業の将来展望。技術指導相談会
 - ④ アメリカの皮革事情。技術指導相談会
- を4回行った。

(7) 地域融合化促進室の利用状況

来訪者	技術相談	技術指導
125名	36件	29件

(8) 移動工業技術大学設置事業

本事業は、工科系大学の存在しない本県に大学の代替として、移動工業技術大学を設置し、県内中小企業の技術力の向上、研究開発能力の強化を図ることを目的に実施した。

本年度は、県内各地域で技術セミナーを、下記のとおり実施した。

☆ 平成元年10月21日(土)
 新宮市(新宮職業訓練センター) 参加者 30名
 材料の溶接性と設計上の問題点

大阪大学 工学部 教授 向井喜彦氏

☆ 平成元年12月11日(月)
 和歌山市(紀の国会館) 参加者 55名

1) 液晶の応用
 京都工芸繊維大学 繊維学部
 教授 秋山隆一氏

2) 超電導の展望
 関西大学 工学部 教授 平根喜久氏
 公開講座

☆ 平成2年1月23日(火)
 和歌山市(工業技術センター) 参加者 33名
 1) 情報の収集と活用

日本科学技術情報センター
大阪支所長 栗田 信氏

2) 有機系新素材・新材料の動向
 近畿大学 薬学部 教授 棚田成紀氏

☆ 平成2年1月29日(日)
 和歌山市(工業技術センター) 参加者 27名
 1) レーザー計測とセンシング技術

京都工芸繊維大学 繊維学部
教授 秋山隆一氏

2) ファインセラミックスの接合技術とその応用
 大阪工業技術試験所

セラミックス・ガラス材料部

部長 木下 実氏

☆ 平成2年1月31日(水)
 南部川村(南部川村公民館) 参加者 61名

1) 食品開発と情報活動
 関西女学院短期大学 教授 藤本理平氏

2) 最近の食品添加物
 県衛生公害研究センター
 生活理化学部 部長 小坂和生氏

3) JOISによる情報検索
 日本科学技術情報センター
 大阪支所長 栗田 信氏

パソコンソフト展示・実演
(株)MCC 技術部長 上田勝義氏

☆ 平成2年2月20日(火)
 海南市(海南商工会議所) 参加者 40名
 有機新素材・新材料の基礎とその応用
 近畿大学 薬学部 教授 棚田成紀氏

(9) 技術開発グループ支援事業

本事業は、県内地域あるいは企業間の研究グループ、新製品開発を目的とする研究会等の活動を支援するため、次の事業を実施した。

1) 地域R&Dサポート
 2) レディーステクノサロン
 本年度は、県内各地域で下記のとおり実施した。

☆ 平成元年4月11日(火)~14日(金) 5日間
 グループ：美里にう木工研究会
 美里町(にう木工産業協同組合) 参加者 8名

小木工芸塗装・実技
和工技 繊維木工部 部長 浦野健三

☆ 平成元年6月20日(火)
 グループ：清酒研究会(管理部会)
 和歌山市(県酒造組合連合会) 参加者 24名

1) 火落菌検出について
 和工技 化学食品部 研究員 池本重明
 2) 酒類の品質管理(鑑定法)

(株)世界一統 製造部長 枝長弘一氏

☆ 平成2年2月20日(火)
 グループ：和雑貨、漆器加工業
 海南市(海南商工会議所) 参加者 40名

最近のプラスチック加工技術の動向
県技術アドバイザー 綾井英二氏

☆ 平成2年3月15日(木) レディーステクノサロン
 和歌山市(紀の国会館) 参加者 25名
 遺伝子操作による植物育種

—米タンパク質の消化性、栄養価の改良—
京都府立大学 農学部
助教授 田中國介氏

(10) ニューフロンティア技術開発事業

62年度より3ヶ年計画で実施しているニューフロンティア技術開発事業は、過去3ヶ年間の「地域フロンティア技術開発事業」(国補)の研究成果を企業化することを目的としている。

最終年度にあたる本年度は、化学業界を対象に3テーマについて、産学官の共同研究体制で実施した。

概要は次のとおり

- 1) 新規ホスファゼン化合物の合成及び応用
- 2) 綿のアニオン化
- 3) イノシトール三リン酸とその誘導体の製造方法に関する研究

研究委託大学及び教授名

大阪大学工学部	園部 昇氏
大阪府立大学工学部	大辻吉男氏
大阪市立大学工学部	大津隆行氏
大阪市立大学生活科学部	弓削 治氏
京都府立大学農学部	田中國介氏

(11) 技術情報業務

県内中小企業における技術情報の必要性が重要視されているため、本年度も技術情報の収集・提供、オンライン検索等を行った。

下記に平成元年度技術情報事業の総括を示す。

事業名	内容	件数
資料収集	購入図書	雑誌 7 単行本 32
	交換図書、寄贈誌	1,160冊
情報提供	調査	50件
	閲覧	75件
	複写	25件
	オンライン検索	30件
指導相談	情報の検索及び提供等	45件
出版事業	技術情報	10回
	和歌山県工業試験場報告	1回
	事業推進計画	1回
巡回技術指導	一般巡回	10社
	簡易巡回	11社
ネットワーク業務	事業団との連絡	3回
	JICSTとの連絡	15回
	他工試等との連絡	10回
講習会	技術情報講習会	1回
会議、研究会	情報推進研究会	1回
	JICST研究会	5回
	情報検索研究会	6回

繊維木工部

(12) 繊維担当

繊維業界を対象として、次の事業を行った。

ア) 新商品開発研究

神前 寿 上川二三雄 角谷秀昭
山本芳也

再織技術の上織、下織の自動化。

(13) 染色担当

染色整理業を主対象として次の事業を行った。

ア) ホスファゼン化合物によるセルロース繊維の難燃加工

久保田静男

アミノホスファゼン及びその誘導体を用いて、セルロース繊維を難燃加工した。その結果、耐久難燃加工布が得られた。

イ) カリックスアレーンの機能化に関する研究

野村英作

アゾ基を有するカリックスアレーン新規誘導体を合成し、金属イオンとの相互作用及び色素としての性質等の物性についても検討を行った。

ウ) 木綿染色に対する低温プラズマの影響

田村禎男

綿白布及び染色布にプラズマを照射して色彩動向を検討した。

(14) 木工担当

木製品製造業(建具・家具・小木工品)における、商品開発とバランスのとれた生産システムの確立及び品質向上を目的として、次の事業を行った。

ア) 木質材料の難燃化付与に関する研究

浦野健三 北口 功 平田重俊 渡辺公彦

木材の弱点を補うため、各種薬剤を選定しながら、その化学処理による新素材の開発中である。

イ) 木質複合材料の開発

浦野健三 渡辺公彦

木質素材の機械的性能向上のため木材単板と新素材を付加して、複合材の試作と強度実験を行った。

ウ) 木材乾燥におけるマイコンの応用

平田重俊

木材乾燥自動制御開発研究の一環として、遠隔測定を実用的に実施しながら、画面情報表示の確立を検討中である。

エ) インテリアデザインにおけるコンピュータグラフィックスの活用

北口 功

画像処理装置によるデザインシミュレーション及びプレゼンテーションの技術的向上について検討した。

化学食品部

(15) 化学担当

化学担当の研究指導は、ニューフロンティア技術開発事業を中心に、次の事業を実施した。

ア) 4 B 族元素を含む有機化合物の光化学反応

一側鎖にトリメチルシリル基をもつポリスチレンとジシアノベンゼン類との光電子移動反応—

小畑俊嗣 前田龍一 水野一彦* 大辻吉男*

※大阪府立大学工学部応用化学科

ポリ(4-トリメチルシリルメチルスチレン)と芳香族シアノ化合物との光電子移動反応について、詳細に検討し不溶化の機構を明らかにした。

イ) 危険性評価試験

松原康雄 前田龍一 中岡忠治

消防法の危険物の規制に関する規則の一部改正に伴い、第5類の自己反応性物質について全品目の評価試験が義務付けられた。このための試験方法の確立と条件設定を行った。

(16) 食品担当

食品製造業者にとって最も身近な法律である食品衛生法施行規則の一部改正(平成元年11月28日)により天然添加物も化学的合成品と同様に表示することに決定された。

新表示の実施は平成3年6月30日まで猶予されることになっているが、全加工食品に及ぶ改正であり今のうちから適切な対応が必要である。

また清酒業界においても、清酒の製法品質表示基準が(平成2年4月1日より)実施されることになり、2年後の級別廃止を控えて消費者の選択基準となる適正な表示と吟醸酒、純米酒、本醸造酒等、特定名称清酒のグレードアップが期待される。

本県においては、昨年よりオレンジ自由化対策の1つとしてみかん農家の梅への転作が進められており、生梅収穫量の増加が見込まれるため梅干以外の新製品の開発や新技術導入による製造方法の省力化が望まれている。

平成元年度における県内醸造製品の動向を示す。

清酒

項目	年度	昭和63 BY	平成元 BY	増減	前年対比
製成(ア20%) 数量(kℓ)		9,148.0	8,148.0	-192.0	97.9%

しょうゆ

項目	年度	昭和63 BY	平成元 BY	増減	前年対比
製成数量(kℓ)		3,410.0	3,537.0	+127.0	103.7%

主な業務内容は次のとおり。

ア) 地下水調査

山西妃早子 池本重明 南 広己

醸造用水として重要な仕込水の確保と地下水の変動予知のため、今年は和歌山市内2ヶ所(雑賀屋町、中

之島)の井戸水を定期的に分析調査を行った。

昨年(昭和63年11月)中之島地区の調査対象井戸より、わずかに数10mの位置で下水道工事が開始されたが水質変動が懸念されるため、酒造期の12月~3月の間は工事を一時中断した。4月から工事が再開されたが工事終了の際、一般には土砂防壁に使用された矢板(鋼材)は埋め込まれるが、今後の水質保持のためコンクリート壁に入れ替え撤去する処置がとられた。平成元年4月以後2年3月までの水質は醸造用水として良水で安定していた。

イ) 酒造米調査

山西妃早子 南 広己

平成元BYに県内酒造場に入荷した原料米のうち、主なものの試料を採取し、粒形、千粒重、ふるい別、水分、硬度、青米含有率を調査し、技術指導の資料とした。

ウ) 清酒分析調査

山西妃早子 高辻 渉 南 広己

平成元BY清酒研究会、鑑評会の出品酒について一般分析を行い酒造技術指導の資料とした。

エ) 固定化酵素による果汁中のペクチン分解に関する研究

—固定化ペクチナーゼによるペクチン酸の分解—

高辻 渉 吉田弘之*

※大阪府立大学工学部化学工学科

酵素を効率よく利用するために固定化して使用する方法を試みた。担体としては食品製造工程に用いる場合を考慮して、天然高分子であるキトサン、セルロースを用いて実験した。

オ) 食品の膜分離技術に関する研究(第2報)

—ルーズRO膜による食酢の脱色と味覚成分について—

中内道世 池本重明

メンブレンろ過による原酢の脱色の実用性をさぐるため、脱色に効果的と思われるルーズRO膜とUF膜を用いてろ過し、アミノ酸、有機酸、色度等について測定し、従来のセライトろ過法との比較検討を行った。

(17) 高分子担当

本県のプラスチック製品製造業(漆器、和雑貨、ボタン、釣竿、その他成形加工業)を対象として、次の事業を行った。

ア) 高分子材料試験技術共同研究

山口和三

平成元年度の共同研究は、(1)曲げ試験、(2)転移温度・転移熱測定であった。曲げ試験は、大工試で用意していただいた大支点間距離での曲げジグ(ロードセル付、ロードセル用アンプ付、引張試験型、引張試験用チャックに取り付けて使用)を用いて持ち回り試験を中心に

実施した。試料は、ガラス布基材エポキシ樹脂積層板、ポリ塩化ビニル板 (PVC)、ABS板、ポリプロピレン板 (PP) であった。結果は、PVC、ABSはほぼ合格しており、PPは低い合格率であった。PPについては本試験方法の適用に困難性があると思われる。

イ) 高分子材料の改質に関する研究

—カリックスアレーン類を配合したエポキシ樹脂の調製と物性—

前田育克 内田昌宏

カリックスアレーンをアミン存在下で配合し、硬化させて得られた硬化物の特性は耐熱性の向上が認められたが、相分離しているために、曲げ強度は低下した。

ウ) カリックスアレーンを含む樹脂の合成とその性質

伊藤 修 内田昌宏 久保田静男

カリックス [n] アレーン (A) に二重結合のある化合物 (B)、(C)、(D) を合成した。これらをメタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St) で硬化させ、その動的粘弾性及び熱分析を測定し、硬化物の物性を検討した。

機械電子部

(10) 機械金属担当

本県機械金属業界は、鉄鋼業界の昨年に比してやや低減であった外は、鋳造関係機械業界は高水準で推移いたしましたが、原材料の上昇、人件費の上昇分を生産出荷価格に反映させることができなかつたため採算面ではかなり厳しい状況にあり、より技術力の向上が望まれており、より新しい技術の導入を図り新製品の開発高品質化を目的に以下の業務を行った。

ア) 金属疲労破壊の研究

中村 嵩 岩鶴 昭 大久保 保

金属、特にステンレスの溶接部に生じる内部応力、溶接金属と母材との融合状況、熱影響部、組織変化等より溶接条件の究明を行った。

イ) 溶射技術に関する研究

中村 嵩 永坂博文 大久保 保

金属溶射、特にクロム・ニッケル溶射による金属表面改質技術に関する研究を行った。

ウ) ニューセラミックスに関する研究

岩鶴 昭 中村 嵩 林 健太郎 他5名

高付加価値製品の開発を行うため高精度成形による焼結方法について調査を行った。

エ) 素材加工における高度表面処理技術の研究

(近畿重要地域プロジェクト事業参加)

田口義章 岩鶴 昭 中村 嵩

プラズマ溶射装置を用いて、金属表面にセラミックスクーティングをして金属と被覆層との接合方法について調査研究を行った。

オ) 加工精度及び形状精度向上のための技術普及事業

林 健太郎 永坂博文 古田 茂

NC工作機械等の空間位置決め精度についての測定法の調査研究を行った。

カ) 工業用X線CTスキャンシステムによる検査法の確立

林 健太郎 中村 嵩 大久保 保

CTスキャンによる測定は材料構成、設置等種々の条件により変わるが、これの補正法を確立するための調査を行った。

キ) 振動解析技術に関する研究

古田 茂 前田裕司 松山 浩

加振器を使ったモーダルアナリシス実験方法を確立するための研究を行った。

ク) メカトロニクス技術者研修並びに開発研究

林 健太郎 古田 茂 他10名

メカトロニクス技術者研修(中期)を通じて、現場に即した技術開発研究を行った。

(19) 電子担当

本県中小企業に対する電子、マイクロコンピュータ利用技術の指導、ME応用機器の開発を主として次の事業を実施した。

ア) パソコンのFA応用研究

—メリヤス編機の給糸量測定装置の開発—

岡本良作 古田 茂 松山 浩

石野久美子

16ビットパソコンを開発機、実用制御機に併用するため、データバス、ドライバー回路等を開発し、外部に拡張用スロットの増設及びI/Oポートの拡張を行った。その拡張ポートを用いて、メリヤス編機の給糸量測定を行うコントロール回路の開発も行った。開発に用いた言語は、MS-C、86アセンブラーである。

イ) メリヤス針修正機の開発研究

—アレ型センサーからのデータの変換に関する

—考察—

前田裕司 藪内 武 林 健太郎

石野久美子

部分的にセンシングしたメリヤス針のひずみデータを、フーリエ変換の手法によって全域のひずみ量に近似する論理の確立と、修正機構が作動中に生じるひずみ値の補正を合わせたコンピュータアルゴリズムの開発及び、修正機構用ステッピングモーターの高速駆動用コントロール装置の開発を行った。

(20) 皮革分場

皮革産業は、NIES及び原皮を産出する発展途上国が鞣技術を向上し、その革を使って二次製品の加工にまで進出してきた。これらの製品が安い価格で大量に輸入されるようになってきた。一方では、原皮価格の高値安定とそのコストを製品革に上乗せできない状況、

多品種少量生産への対応と納期の短縮傾向など困難な状況下にある。これらに対応するために、今までにない新しい機能を有する皮革、他産地で生産されていない革の製造技術の開発が急がれる。

ア) ウェットホワイトに関する研究

—ウェットホワイト並びにドライホワイトの保存に関する検討—

由良好史

厚鞣したウェットホワイトを水絞り、セッティングしてからドライホワイトを試作した。1か月保存後ウェットバックし、常法によりクロム鞣して、ソフトレザーを製造した。その結果、ドライホワイトは硬く、波打っていて積み重ねて保存しにくい状態となった。できあがった革は、ウェットで保存したものと差がなかった。

イ) ウェットホワイトの副産物利用に関する研究 I

—ウェットホワイトからのシェービング屑の

脱アルミニウムに関する予備的検討—

元吉治雄 谷 正博

ウェットホワイトのシェービング屑を脱アルミニウムするための要因として、①アルカリ浸漬、②酸の種

類、③酸の添加量、④塩の添加量そして⑤酸処理温度を取り上げて検討した。併せて、脱アルミニウムしたシェービング屑からのゼラチンの抽出条件についても温度を変化させて検討した。

ウ) 皮革の染色技術改善に関する研究 I

—皮革用染料固着剤の検討—

谷 正博 元吉治雄

現在市販されている染料の固着剤が各種染料による染色革の堅ろう性にどのように影響するかを検討した。

エ) ウェットブルーの実用化試験 IX

元吉治雄 石原矩武

今年度は、北米産ウェットブルーについて試験が行われた。和歌山地区ではA社が参加して甲革とヌバックを試作した。これらの製品革について化学分析と機械的性質の測定を行った。

オ) クロムリサイクル試験 VI

石原矩武 下林則夫

今年度は、A社が豚のウェットブルーの鞣においてクロムリサイクル試験を行った。その試験の管理方法の指導とデータの収集を行った。

2 依頼試験、技術相談、技術指導

(1) 総 表

担 当 名	依 頼 試 験	技 術 相 談	技 術 指 導
織 維 担 当	807 件	861 件	752 件
染 色 担 当	1,944	744	536
木 工 担 当	680	274	449
化 学 担 当	1,450	580	335
食 品 担 当	1,237	67	651
高 分 子 担 当	324	644	1,921
機 械 金 属 担 当	55,543	560	497
電 子 担 当		64	275
皮 革 分 場	681	800	3,430
合 計	62,666	4,594	8,846

(2) 各担当内訳

繊維担当（繊維木工部）

依 頼 試 験 項 目	件 数	技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
摩 耗 試 験	11	メリヤス、織物組織	151	メリヤス、織物組織	98
寸法、質量、密度測定	60	新 商 品 開 発	50	新 商 品 開 発	60
光学顕微鏡写真撮影	13	製 編 織 技 術	320	製 編 織 技 術	278
電子顕微鏡写真撮影	4	生 産 設 備 機	62	生 産 設 備 機	162
顕微鏡による鑑定	11	品 質 管 理	181	品 質 管 理	47
薬品による鑑定	2	原 糸 ・ 素 材	62	特 許 出 願	41
感覚による鑑定	1	そ の 他	35	そ の 他	66
物理物性試験	395				
糸より数及び縮率	4				
糸 長	9				
編 目 長	5				
ローソンFAXによる試験	37				
試験前処理	2				
成績書等	253				
合 計	807	合 計	861	合 計	752

染色担当（繊維木工部）

依 頼 試 験 項 目	件 数	技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
化 学 分 析	41	染 料 ・ 顔 料	14	染 料 ・ 顔 料	3
化学物性試験(C)	2	糊 料 ・ 仕 上 加 工 剤	69	糊 料 ・ 仕 上 加 工 剤	59
機 器 分 析 (A)	8	染 色 助 剤	19	染 色 助 剤	8
薬品による鑑定	11	糊 抜 ・ 精 練 ・ 漂 白	48	糊 抜 ・ 精 練 ・ 漂 白	33
物理物性試験	57	浸 染 ・ 捺 染	39	浸 染 ・ 捺 染	34
試験前処理	80	仕 上 加 工	88	仕 上 加 工	69
染色堅ろう度試験	1,379	染 色 堅 ろ う 度	87	染 色 堅 ろ う 度	53
染色整理試験	15	染 色 用 水	16	染 色 用 水	8
加工布の性能試験	62	排 水 処 理	80	排 水 処 理	146

測 色	5	染 色 機 械	33	染 色 機 械	12
成 績 書 等	284	不 上 が り 原 因	244	不 上 が り 原 因	106
		そ の 他	7	そ の 他	5
合 計	1,944	合 計	744	合 計	536

木工担当 (繊維木工部)

依 頼 試 験 項 目	件 数	技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
摩 耗 試 験	5	デ ザ イ ン	19	デ ザ イ ン	33
機 ・ いす繰返し衝撃	4	加 工 技 術	69	加 工 技 術	108
材 料	10	塗 装 技 術	92	塗 装 技 術	137
紙管・ダンボール耐圧	25	接 着 技 術	24	接 着 技 術	51
環 境 試 験	179	試 験 方 法	61	試 験 方 法	103
キャスト荷重走行	7	そ の 他	9	そ の 他	17
キャスト耐荷重	6				
塗膜・物性試験	322				
耐 候 試 験	60				
成 績 書 等	62				
合 計	680	合 計	274	合 計	449

化学担当 (化学食品部)

依 頼 試 験 項 目	件 数	技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
物 理 試 験	2	用 水 ・ 廃 水	13	製 造 分 析	85
化 学 分 析	725	無 機 化 合 物	75	公 害 防 止	30
化学物性試験(A)	17	有 機 化 合 物	67	試 験 分 析	165
化学物性試験(C)	20	品 質 管 理	15	そ の 他	55
分析前処理(A)	5	試 験 分 析	366		
分析前処理(B)	71	そ の 他	44		
機 器 分 析 (A)	240				
機 器 分 析 (B)	56				
成 績 書 等	314				
合 計	1,450	合 計	580	合 計	335

食品担当 (化学食品部)

依 頼 試 験 項 目	件 数	技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
化 学 分 析	6	酒 類	3	酒 類	361
化学物性試験	20	しょうゆ、みそ、食酢	10	しょうゆ、みそ、食酢	36
機 器 分 析 (A)	46	水 ・ 排 水	8	水 ・ 排 水	119
シエロナ油の分析及び酸液の分析	237	その他、食品及び薬品	46	その他、食品及び薬品	135
食 酢 類 分 析	6				
酒 類 分 析	75				
み そ 分 析	5				
醸造用水試験(定性)	164				
醸造用水試験(定量)	263				
食品添加物試験(定性)	61				
一 般 食 品 試 験	153				

成績書等	201				
合計	1,237	合計	67	合計	651

高分子担当 (化学食品部)

依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
物理試験	95	高分子合成	58	高分子合成・反応	64
摩耗試験	16	高分子分析	51	高分子構造	78
寸法、質量、密度測定	13	成形材料	101	高分子物性	925
化学分析	14	成形加工	78	成形加工	152
化学物性試験(A)	2	二次加工	57	二次加工	85
機器分析(A)	5	高分子物性	138	ゴム一般試験	102
光学顕微鏡写真撮影	1	高分子新素材	79	接着剤一般試験	87
塗膜・化学性状試験	30	品質管理	27	自動化技術	53
衝撃強度	8	廃棄物の有効利用	48	商品開発	48
耐熱試験	2	その他	7	技術員養成	37
温度指定(+)	1			設備利用	188
温度指定(-)	1			実地巡回指導	84
動的粘弾性(分散)	6			その他	18
溶出試験	35				
材質試験(Pb・Cd)	14				
成績書等	81				
合計	324	合計	644	合計	1,921

機械金属担当 (機械電子部)

依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
物理試験	1	金属材料	90	鋳物技術	23
機器分析(B)	1	非金属材料	70	機械工作	62
光学顕微鏡写真撮影	1	鋳物技術	24	溶接技術	133
金属・引張試験	8,054	溶接技術	116	染色整理機械	15
金属・曲げ試験	416	機械工作	42	産業機械	30
金属・硬さ試験	3	産業機械	20	熱処理技術	51
金属・衝撃試験	8	機械設計	7	自動化、省力化	118
金属・圧縮試験	6	自動化、省力化	66	精密測定技術	47
金属・メッキ厚	1	メカトロ技術	100	その他	18
金属・蛍光X線分析	1	その他	25		
金属・鉄鋼炭素分析	4				
動釣合(100kg以下一面修正)	1				
動釣合(100kg以下二面修正)	2				
動釣合(100kg以上二面修正)	16				
コンクリート試験	34,508				
骨材試験	281				
成績書等	12,239				
合計	55,543	合計	560	合計	497

電子担当（機械電子部）

技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
マイコンシステム	40	マイコンシステム	180
マイコンソフト	10	マイコンソフト	50
電子回路	5	電子回路	15
電子計測	5	電子計測	20
センサ	2	センサ	10
その他	2		
合計	64	合計	275

皮革分場

依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
顕微鏡による鑑定	2	準備作業	4	鞣	81
染色堅ろう度試験	46	鞣	33	染色	145
物性測定	144	染色	80	仕上げ	63
吸湿度	5	仕上げ	55	皮革製品	20
透湿度	8	革製品	36	化学分析	1,232
耐水度	35	副廃物利用	2	物理試験	1,858
吸水度	2	化学分析	208	その他	31
液中熱収縮温度	43	物理試験	382		
染色摩擦堅ろう度	54				
厚さ	20				
化学分析	247				
水分	1				
脂肪分	13				
皮質分	1				
ユープコン	1				
成績書等	59				
合計	681	合計	800	合計	3,430

3 研究会、講習会、講演会、見学会

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 11. 8	省エネルギーに関する見学会	大阪ガス営業技術センター	'89工業フェア テクノ大阪'89	80名
2. 1. 26	技術情報講習会	プラザホープ	1 技術移転とテクノマートの活用 (財)日本テクノマート 副本部 事務局長 浅井満来雄氏 2 サントリー(株)における製品開発と情報戦略 サントリー(株) 特許情報部 理学博士 阪上晃庸氏	59名

織 維 担 当

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 10. 4 ~5	全国巡回デザイン展	高野口町 紀州繊維センター	全国公設試作品 140点	
元. 10. 7	見学会	大 阪 市	第7回OTEMAS繊維機械展	19名
2. 3. 12	育成事業講習会	工業技術センター	これからのファッションはハイテクニットで ニットエンジニアリング(株) 代表取締役 伊藤 暁氏	46名

染 色 担 当

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 11. 9	見学会	京 都 美 術 館	国際テキスタイルコンペティション	10名
元. 11. 17	技術研修会	大 阪 市 工 研	高分子機能加工 第120委員会講演会	19名

木 工 担 当

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
2. 2. 22 ~23	作業主任者講習会	和歌山港湾労働者福祉センター	木材加工用機械について 和工技 平田重俊	12名
2. 3. 23	育成事業講習会	和歌山県建具組合	耐環境性能向上技術(その2) 和歌山大学 助教授 地際博行氏	23名

化 学 担 当

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 4. 20	ニューフロンティア技術会議	県民文化会館	抗菌、防臭について 大阪市立大学 生活科学部 教授 弓削 治氏	15名

元. 7. 19	ニューフロンティア 技術会議	紀の国会館	生理性物質について 京都府立大学 農学部 助教授 田中國介氏	15名
元. 11. 30	同上	県民文化会館	ベンツアゾン類の新製造技術 大阪大学 工学部 教授 園田 昇氏 大阪市立工業研究所 西口郁三氏 宮田敏行氏	15名
2. 1. 26	和歌山地区 有機合成セミナー	和歌山大学 教育学部	「明日の化学工業を語る」 1 有機反応槽の断面 和歌山大学 教育学部 教授 楠山芳章氏 2 1990年今国際化を考える— 研究者の目から見た各国の〇〇事業 協和醸酵工業(株) 堺研究所 所長 玉置健太郎氏 3 最近の高性能樹脂について 和歌山精化工業(株) 常務取締役 戸田 實氏 4 天然物化学のすすめ 大阪市立大学 理学部 教授 磯江幸彦氏	110名
2. 2. 27 ~28	機器分析技術 講習会	工業技術センター	熱分析他5機種の実習 (株)島津製作所 応用技術部 京都分析センター 前田富之氏	25名
2. 3. 7	ニューフロンティア 技術会議	和歌山精化工業(株)	機能性高分子化合物の今後の方向について 大阪府立大学 工学部 教授 大辻吉男氏	

食 品 担 当

年月日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受 講 者 数
元. 12. 5	伊那杜氏研究会	伊那酒造組合	原料米の品質と酒造管理の要点 和工技 南 広己	6名
元. 12. 6	海南杜氏研究会	海南酒造組合	原料米の品質と酒造管理の要点 和工技 南 広己	11名
元. 12. 11	和歌山杜氏研究会	和歌山酒造組合	原料米の品質と酒造管理の要点 和工技 南 広己 酒造組合連合会 今井 武氏	8名
2. 1. 5	同上	同上	新酒酎酒と酒造管理 和工技 南 広己	6名
2. 1. 10	伊那杜氏研究会	伊那酒造組合	新酒酎酒と酒造管理 和工技 南 広己	6名
2. 2. 21	清酒研究会 (精米部会)	同上	平成元年度の酒米調査と検討 和工技 南 広己 山西妃早子	14名

2. 2. 26	和歌山杜氏研究会	和歌山酒造組合	新酒酎酒と酒造管理 和工技 南 広己	7名
2. 2. 28	育成事業 講習会	田辺商工会議所	梅加工における微生物管理技術 県技術アドバイザー 富岡 登氏 梅加工におけるバイオ技術利用 和工技 中内道世	58名
2. 3. 8	清酒研究会	和歌山酒造組合	酎酒審査会 和工技 食品担当	17名
2. 3. 13	同上	同上	酎酒競技会 和工技 食品担当	68名

高分子担当

年月日	名称	開催場所	内容及び講師	受講者数
2. 3. 23	育成事業 講習会	田辺商工会議所	1 やさしい複合材料の話 和工技 内田昌宏 2 複合化技術の現状と開発動向 大工試 有機機能材料部 複合体合成研究室 室長 小川弘正氏	15名

機械金属担当

年月日	名称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 4. 9	溶接技術 講習会	工業技術センター	J I S 溶接技術検定試験のための準備講習会	12名
9. 2		新宮職業 訓練センター	1 申込及び受験上の注意	31名
10. 1		和歌山技能 開発センター	2 学科試験受験上の要点 3 実技指導	9名
元. 5. 13 ~14	検定試験	工業技術センター	J I S 溶接技術検定試験	140名
元. 5. 27	同上	東 燃 (株)	同 上	88名
元. 5. 28	同上	和歌山技能 開発センター	同 上	12名
元. 5. 27 6. 3 6. 10	溶接技術 競技会	東 燃 (株) 住友金属工業(株) 工業技術センター	平成元年度和歌山県溶接技術競技会	31名
元. 6. 12	同上審査会	同 上	試験片外観検査	15名
6. 26		県経済センター	曲げ・X線・総合審査	14名
元. 7. 23	検定試験	日高技能 開発センター	J I S 溶接技術検定試験	136名
元. 7. 8	同上	大阪富士工業	同 上	42名
元. 8. 6 ~7	同上	工業技術センター	同 上	158名
元. 8. 7	同上	海南工作所	同 上	47名
元. 8. 20	同上	山名製作所	同 上	67名
元. 9. 2	同上	新宮職業 訓練センター	同 上	109名

元. 10. 4 ~ 5	検 定 試 験	工業技術センター	J I S 溶接技術検定試験	130名
元. 10. 4	同 上	住友金属工業(株)	同 上	58名
元. 10. 5	同 上	鉄骨製缶(協)	同 上	32名
元. 12. 4	同 上	春本鉄工所	同 上	28名
2. 1. 20	同 上	東 燃 (株)	同 上	98名
2. 1. 21	同 上	日高技能 開発センター	同 上	93名
2. 1. 27	同 上	工業技術センター	同 上	114名
2. 1. 28	同 上	和歌山技能 開発センター	同 上	22名
2. 3. 7	同 上	春本鉄工所	同 上	56名
2. 3. 12	育 成 事 業 講 習 会	地 場 産 業 振 興 セ ン タ ー	新素材(セラミックス等)の製造技術について (株)モトヤマ 技術顧問 御影 猛氏	30名
2. 3. 24 2. 3. 25	検 定 試 験	工業技術センター 和歌山技能 開発センター	J I S 溶接技術検定試験	187名

電 子 担 当

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 12. 13	育 成 事 業 講 習 会	プラザホープ	画像認識装置の概要、利用事例、 デモンストレーション 立石電機(株) センサー事業部 主査 猿橋健治氏	60名

皮 革 分 場

年月日	名 称	開催場所	内容及び講師	受講者数
元. 8. 18	報 告 会	皮革産業会館	海外皮革情報調査報告会 JALFIC 代表 筒井重勝氏 (皮革産業市場開拓指導事業)	28名
元. 9. 25 ~26	研 修 会	皮 革 分 場	ウェットホワイトの製造技術 ローム&ハースカンパニー レザーテクニカルセンター 課長代理 小谷秀明氏 (皮革産業研修事業)	20名
元. 10. 30 ~31	研 修 会	皮 革 分 場	ウェットホワイトの製造技術 ローム&ハースカンパニー レザーテクニカルセンター 課長代理 小谷秀明氏 (皮革産業研修事業)	21名
元. 12. 18	皮 革 技 術 講 習 会	皮 革 産 業 会 館	皮革業界の将来展望 北海道大学 教授 大杉次男氏	28名
12. 19	相 談 会 相 談 会	皮 革 分 場 皮 革 分 場	(皮革産業研修事業)	4名 5名

2. 3. 1	シンポジウム	和歌山東急イン	「省クロム鞣実用化に関する技術討論会」 1 省硫化脱毛について 昭和女子大学 教授 岡村 浩氏 2 皮粉/ウレタン人工銀面を持つハイテック床革 兵庫県立皮革工業指導所 岸部正行氏 3 革づくりにおけるパソコンの利用 光陽産業(株) 石川民男氏	49名
2. 3. 23	報告会	皮革産業会館	海外皮革情報調査報告会 JALFIC 代表 筒井重勝氏 (皮革産業市場開拓指導事業)	23名
2. 3. 27	皮革技術講習会	皮革産業会館	アメリカの皮革事情 (株)ニッピ 技術部長 中沢昭治氏	20名
3. 28	相談会	皮革分場		5名
	相談会	皮革分場	(皮革産業研修事業)	4名

4 技術者の養成

メカトロニクス技術者研修（中期）

- 1 期間 平成元年9月6日～10月19日
15日間 計74時間
- 2 参加人員 20名（修了20名）
- 3 研修内容
 - ① メカトロ機構技術（位置ぎめ・サーボ空気圧制御機構など）
 - ② シーケンサ制御技術
 - ③ ソフトウェア技術（BASIC、アセンブラ）
 - ④ ゼミナール（受講者による自主研究と成果発表）

技術研修生受入

研修目的	氏名	派遣会社名	期間
清酒一般分析	小浦一成 高橋度之子	(株)世界一統	平成元.5.15～2ヶ月間
メカトロニクス技術	笠松一二三	和歌山高等技能学校	平成元.4～9ヶ月間
	遠藤友誉	和歌山技能開発センター	平成元.4～12ヶ月間

III 試験研究備品購入一覧表

設置担当名	機 械 名	数量	型 式 仕 様	備 考
地域システム 開発事業	システム実体顕微鏡	1	日本光学工業(株) SMZ-10-3型 顕微鏡テレビ装置, 写真撮影装置	国 補
	通気性試験機	1	カトーテック(株) KES-F8-AP1型 半導体差圧ゲージ型, 圧力精度, デジタル表示	国 補
	画像処理装置	1	ピラス(株) LA-555N型 画像分解能: 512画素×512画素 輝度レベル: 256階調 8ビット 記憶画面数: モノクロ 6画面 カラー 2画面	国 補
	検 燃 機	1	エイコー測器(株) S-11型 解燃加燃法, 試料長 254mm 初張力 0~20gf, 燃数表示 小数1位, 全自動, カウンター表示	国 補
	ミ ク ロ ト ー ム	1	大和光機(株) LR-84 回転式, さい切範囲 1 μ m~30 μ m 垂直移動距離 60mm 水平移動距離 50mm	国 補
	CCM-CG情報処理装置	1	シャープ(株) A2XX-CD189T型 ワークステーション, カラーイメージスキャナ, カラープリンター含	国 補
木工担当	パッケージコンプレッサー	1	岩田塗装機(株) CSD-37P 定格出力 5ps 空気タンク容積 36 ℓ	
化学担当	高トルクスターラ	1	DCスターラーDC3S	
	定温乾燥機	2	(株)東洋製作所 FS-420型	
	超高温ホットプレート	1	大塚理化 HHP-50S型	
	スプリット、スプリットレス	1	(株)島津製作所 SPL-G9型	
食品担当	電 動 機	1	日立 1.5US-4P	
高分子担当	ストレインゲージ式伸び計	1	インストロンジャパン(株) 2630-038型 ゲージレンジス 50mm 最大ひずみ 50%	
機械金属担当	セラミックス焼成システム ① 湿式CIP装置	1	(株)神戸製鋼所 Dr-CIP型 成形圧力: 4,000kg/cm ² 容器内寸法: ϕ 100×300Lmm	日自振補助
	② 超高温雰囲気炉	1	(株)モトヤマ KL-2030D型 炉内寸法: W200×H200×D300mm 常用温度: 1,850 $^{\circ}$ C	

	③ H I P 装置	1	(株)神戸製鋼所 O ₂ -Hr-HIP型 処理品寸法：φ37×50mm 温度：最高2,000℃ 圧力：最高2,000kg/cm ² 処理ガス：Ar, N ₂ , Ar+O ₂ (最高20%)	
	セラミックス等試験片 作成装置	1	(株)マルトー MX-833型 テーブルの送り速度：0.2mm～4.0m/min (無段変速) 主軸上下切込み量：最大0.001～9.000mm 加工能力(幅×高さ)：75×45mm	日自振補助
	新素材特性評価装置	1	日本メカロン(株) MS-Fyme型 試料形状：厚さ 0.5～3.0mm 幅 4.0～10.0mm 長さ 40.0～12.0mm 周波数：100Hz～20KHz 温度領域：常温～1,500℃	日自振補助
電子担当	マイクロフロッピーディスク ユニット	1	NEC PC-9831VW2	
	パソコン形状入力装置	1	NEC PC-IN503	
皮革分場	万能試験材料機	1	インストロンジャパン(株) 4501型 最大荷重：500kg クロスヘッドスピード：10～1,000mm/min	国補
	ガスクロマトグラフ	1	(株)島津製作所 GC-15A型 プリンター付	
	熱分析装置	1	セイコウ電子工業(株) SSC-5200型 示差走査熱量計：DSC 120 示差熱重量同時測定装置： TG/DTA 320	国補

(注) 国補は「中小企業庁」、日自振補助は「日本自転車振興会」から1/2補助を受けて設置。

試験、研究、調査報告編

ATFK(メリヤス生地編立フレキシブルシステム)

に関する研究 (概要)

神前 寿 上川二三雄 岡本良作 角谷秀昭
平田重俊 山本芳也 松山 浩 柳 貴代

1 目的

ニットにおいて、企画書(度目、目付、幅、風合い等)どりの生地を迅速に編成することが、最も重要な仕事である。現在、編み機の調整は、技術者の長年の勘と経験により行われているが、大変困難で時間のかかる作業である。本研究は、丸編み機について、コンピュータを利用して、希望の条件(ウェール密度、コース密度、給糸張力等)をキ入力すると、給糸量、カム位置を自動的に調整し、所定の生地を編成するとともに予想される生地物性(風合い、目付、収縮率等)を表示するシステムの構築を目的としている。

前報^{1,2)}において報告した給糸量を制御するアイロテープ速度調整装置³⁾、ステッチカム位置を調整するカム駆動装置、給糸張力を測定し、データをコンピュータへ転送する装置をリンクし、キ入力による条件

をもとに、給糸量算出、アイロクオリティプリー径の算出、カム位置の推定を行い、アイロクオリティプリー径、ステッチカム位置を調整し実測給糸張力によりカム位置の修正を行い所定の生地を編成するプログラムを作成した。

次に、給糸口1の台丸機により、本システムを適用して実際に編成し、希望度目と編成生地の度目の比較検討を行った。

2 システムの構成

システムは、昨年度²⁾と同様1給糸口使用の台丸機、アイロテープ駆動装置、アイロクオリティプリー径調整装置³⁾、ステッチカム制御装置、給糸張力測定装置及びコンピュータPC-9801により構成されている。図1にシステムの構成を示した。

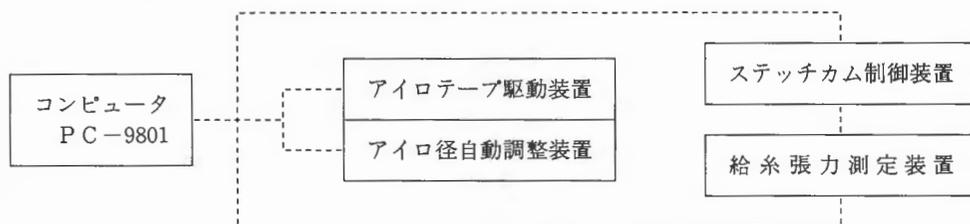


図1 システムの構成

3 度目自動調整の手順

キ入力されたウェール密度、コース密度、給糸張力により、各装置を制御し、所定の編み地を編成するフローチャートの概念を図2に示す。

- ①編み機停止状態で、システム起動により、現在のカム位置取得のため、カムを上限位置(リミットスイッチで確認)迄移動し、現在位置まで移動する。得られたカム位置をコンピュータへ転送する。
- ②アイロ現在位置を目で確認し、キ入力する。
- ③使用糸、番手、生地組織、コース密度、ウェール密度をキ入力する。
- ④編成張力及び許容幅をキ入力する。
- ⑤変更が無ければ次へ進む。
- ⑥以上の諸条件から予想される生地物性を表示する。度目、目付、基本風合い値(KOSHI, FUKURAMI,

NUMERI, SOFUTOSA)を表示する。

- ⑦変更が無ければ次へ進む。
- ⑧以上の諸条件から、ループ長、1ラウンド当たりの編み込み長、給糸量、アイロテープクオリティプリー径、ステッチカム位置を計算する。
- ⑨変更が無ければ次へ進む。
- ⑩編み機運転指示
- ⑪編み機運転
- ⑫アイロクオリティプリー径の変更(アイロ位置)、カム位置を移動する。
 - 1) 現在位置と目標位置が同じ場合、カムを上昇または、下降させる。
 - 2) 現在位置が目標位置より大(径が大)の場合、アイロ位置を調整し、カム位置を調整する。(移動量、移動方法等の詳細は省略)

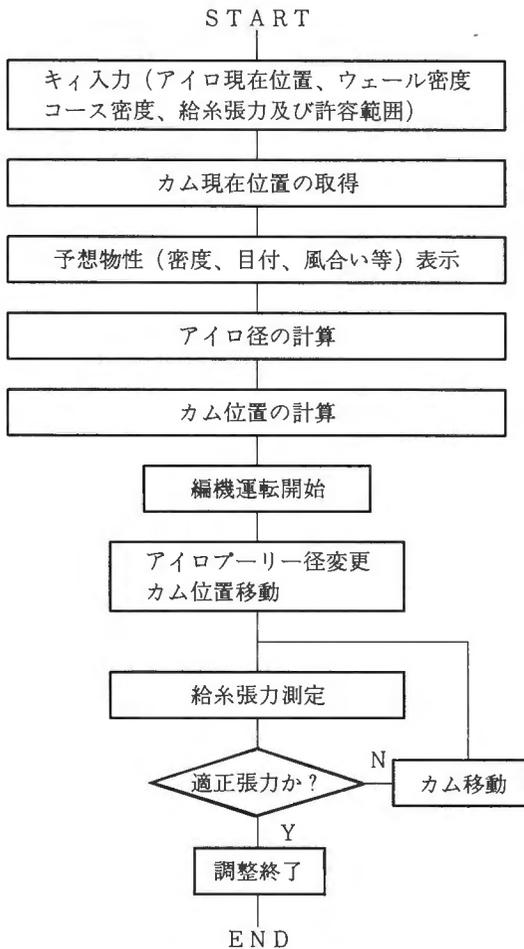


図2 調整概念

3) 現在位置が目標位置より小 (径が小) の場合、カム位置を調整し、アイロ位置を調整する。

(移動量、移動方法等の詳細は省略)

現在アイロ位置より径を小さくする場合、給糸張力が大きくなり編成が可能であるが、径を大きくする場合、給糸張力が減少し、編成が不可能になる。上記2) の場合と3) の場合カム、アイロの調整順序を逆にし、常に給糸張力を現在張力と同等または、それ以上にし調整するようにした。

⑬アイロ位置、カム位置調整終了

⑭給糸張力を測定しデータをコンピュータへ転送する。

⑮給糸張力の修正

1) 給糸張力が許容範囲より低い場合、カムを下降させて給糸張力を上昇させる。

(カム移動方法等の詳細は省略)

2) 給糸張力が許容範囲より高い場合、カムを上昇させて給糸張力を下降させる。

(カム移動方法等の詳細は省略)

4 システムの実行

本システムを使用して、生地を編成し、得られた生地の物性等を検討した。

- 1) 編み機 前報と同様樋口製作所製台丸編み機の1給糸を使用して編成した。
- 2) 使用糸 綿30/1
- 3) 生地組織 天竺
- 4) 試験方法

和工技自動度目調整システムを起動させ、希望するウェール密度、コース密度、給糸張力及び許容範囲をキィ入力し、編成した。入力条件を表1に示した。編成時のアイロ位置、給糸張力及び編成した生地の度目、目付、ループ長等を測定した。

表1 入力条件 C:コース密度 (/2.54cm)
W:ウェール密度 (/2.54cm)

	C	W	給糸張力 (gf)
1	37.0	27.2	3.0 ± 0.5
2	37.0	27.2	5.0 ± 0.5
3	37.0	27.2	7.0 ± 0.5
4	37.0	27.2	10.0 ± 0.5
5	31.7	26.4	3.0 ± 0.5
6	31.7	26.4	5.0 ± 0.5
7	31.7	26.4	7.0 ± 0.5
8	31.7	26.4	10.0 ± 0.5
9	27.6	26.4	3.0 ± 0.5
10	27.6	26.4	5.0 ± 0.5
11	27.6	26.4	7.0 ± 0.5
12	27.6	26.4	10.0 ± 0.5
13	24.8	24.0	3.0 ± 0.5
14	24.8	24.0	5.0 ± 0.5
15	24.8	24.0	7.0 ± 0.5
16	24.8	24.0	10.0 ± 0.5

5) 試験結果及び評価

①アイロ位置、最終カム位置、給糸張力

キィ入力し、本システムを起動し、調整終了時のアイロ位置、カム位置、給糸張力を測定した結果、本システムは正常な動きを呈した。

②度目、ループ長、目付

指示度目 (ウェール密度、コース密度、ウェール密度+コース密度) と編成された度目の測定結果を表2に示した。また、計算上のループ長と実測ループ長の比較、計算上の目付と実測目との比較を行った。(結果は省略) 度目においては (ウェール密度+コース密度) で±3以内に納まっている。

表2 生地度目一目標度目

C : コース密度 (/2.54cm)
W : ウェール密度 (/2.54cm)

	アイロ位置	C	W	C+W
1	119	-1.2	3.0	1.8
2	119	-3.0	4.4	1.4
3	119	-2.0	2.8	0.8
4	119	-2.4	1.4	-1.0
5	130	-1.9	1.6	-0.3
6	130	-1.3	1.2	-0.1
7	130	-1.3	3.6	2.3
8	130	-1.7	1.2	-0.5
9	140	0.6	0.2	0.8
10	140	2.6	-1.0	-1.6
11	140	-0.2	1.6	1.4
12	140	0.0	2.0	2.0
13	150	-0.2	2.6	2.4
14	150	0.6	1.6	2.2
15	150	0.2	2.4	2.6
16	150	1.6	0.0	1.6

5 結果

以上の実験により、以下のことが分かった。

- 1) 1給糸編み機による本システムは目的とする働きをする。
- 2) カム位置、アイロ位置、給糸張力についてはカムのステップの少ない方(上限に近い方)から移動して指定給糸張力範囲内に調整される傾向にある。(最終カム位置—計算によるカム位置と給糸張力の関係を表3に示してある。)
- 3) 度目についてはほぼ満足できる範囲に納まっている。

6 おわりに

本報告は、システムの概要と1給糸台丸編み機によるシステムの運転の結果の1部についての概要を示したものである。ほかに本研究と平行してアイロへの給糸張力、アイロテープ速度、給糸量と給糸張力の関係を求めた。これらのデータ及び本システムをセントラルステッチ方式の多給糸編み機への展開を計画している。

表3 最終カム位置—計算によるカム位置
(数字は上限よりの位置mm)

アイロ設定位置 設定給糸張力gf	119	130	140	150
3	0.030	0.000	0.024	0.000
5	0.012	0.000	0.000	0.018
7	0.006	0.004	0.030	0.030
10	0.024	0.018	0.048	0.054

参考文献

- 1) A T F K (メリヤス生地編立フレキシブル生産システム)に関する研究(概要)
和歌山県工業試験場報告(昭和62年度)
- 2) A T F K (メリヤス生地編立フレキシブル生産システム)に関する研究(概要)
和歌山県工業試験場報告(昭和63年度)
- 3) 特公開2-99648(アイロテープ速度調整装置)

染色加工フレキシブルシステムに関する研究 (概要)

田村 禎男 久保田 静男 中岡 元信
大萩 成男 野村 英作

1 目的 (システム事業全体)

染色加工の各工程を色彩数値などの加工情報の授受により、有機的にNETWORK化して管理する。

全体目標：色彩数値管理システムの構築

- ST-1 染色加工工程のFA・FMS化のための基礎データの集積
- ST-2 染色加工工程のFA・FMS化のための基礎データの相互関係の検討
- ST-3 画像処理システム(CG)上での正確な色表現
- ST-4 CG画像色再現のための最適調色情報の集積 (CCM・CCKとCGの連結)

2 研究経過

2-1 ST-1, 2

これまでの実験検討により、目的とする染色物の素材に要求される前処理の条件をある程度推測することができた。本年度は、染色の色合わせ工程でCCMを使用したときに、発現する染色布の前処理の違いによる色見本との色差を最小にするための検討を行った。その結果、反応性染料の1部 (上記の1) について、一定の染色濃度、配合割合の下でのCCMにより出力された染料濃度に対する補正係数を求めることができた。これらの関係についての普遍性の検討、及びCCM装置への関係式の組み込みについてはこれからの課題とした。

2-2 ST-3, 4

前年度までに実施された研究結果に基づき、実染色加工への応用可能なCGS装置とするため、次の諸システム構築のための基礎的改良を行った。

1) 染色色柄見本の加工・配色替えシステム

「本来のCGシステム機能の改良」

- イ) 染色による色再現に即した色分解・変換機能 (16色以内)
- ロ) 染色特有の色指定に対応可能なカラーチャート (寺主教授の委託研究の成果のシステムへの組み込み)

2) 配色替え画像のマス刷り見本作成システム

「システムにおける色彩変換機能の改良」

- イ) 読み込まれた原図と、カラーモニター上の色柄を再現する高品位カラープリント (特に柄の色彩上のバランスとイメージを重視) による染色マス刷り見本の代替を目的とする。

ロ) カラープリントに使用された色見本を同時出力し、色台帳の代替とする。さらに、この色台帳を用いたCCMを行う。ただし、この方式は本来のシステム化への過剰的対応として考慮する。

3) 物体色と対応する色彩情報の数値化システム

「本体における色彩補正・変換機能の改良」

- イ) RGB, HLS以外にXYZ, HVC, (HD*B*), HDL*Br各表色系への数値変換システム
- ロ) 原図の被着色素材及び3原色 (色材) 変化に対応するシステム内色彩変換

4) 加工情報 (色彩数値、色分解画像) の外部機器端末への転送システム

「本体と外部機器とのデータ入出力」

- イ) 既存のCCM本体(PCシリーズ)との接続 (測色ファイルの作成)
 - ロ) 版下作成画像出力装置への接続
 - ハ) 同一色面積・調糊計算データの出力
- ※3) の1部及び4) の項目については現在も継続的に実験検討中である。

3 今後の課題 (次年度の事業計画分も含む)

ST-1, 2

- 1) 前処理データの解析による染色再現性の定式化と、CCM本体への組み込み
 - 2) 前処理及び系統的色見本を用いた染色試験によるCCSの拡充
- ST-3, 4
- 3) 色分解作業の効率化 (ノイズの消去、同一柄中の類似色の分別、細線部の鮮鋭化)
 - 4) 色彩数値と「色の見え」との整合 (一致は技術的に困難→色同士のバランスの再現性向上、作業環境照明の影響が極めて大)
 - 5) 染色特有の色彩表現の測色的解釈 (段落し、上1、下2、ナレなど)
 - 6) CCM機能の1部本体への組み込み
 - 7) 版下作成における寸法精度の向上、型ぎわ重色部の修正・加工
 - 8) CGを用いた染色加工情報でも、生産に対応可能なことを広くアピールすること。

パソコンによるメリヤス編機の

セントラルステッチカムリングの位置制御

岡本良作 上川二三雄 平田重俊
角谷秀昭 山本芳也

1 はじめに

ヒグチ製シンカー台編機で1給糸の編み度目制御にステッピングモータをもちいて、ステッチカムの位置制御を行う方法については先に報告^{1,2,3)}した。

本報では、福原3FAシングルジャージ編機(写真-1(株)福原精機)のセントラルステッチカムリング(以下カムリングと略称)の制御をおこなった。本機のセントラルステッチ方式は、30給糸の編み度目制御のためカムリングを垂直方向に最大0.7%上下に移動させることによりメリヤス針が連動して同方向に移動可能な機械構成からなる。

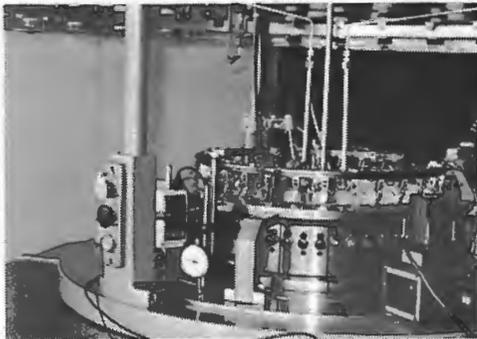


写真 1

アクチュエータにリバーシブルモータをもちいて、アジャストスクリューの正転、逆転の制御を16ビットパソコン(PC-9801Vm2、以下パソコンと略称)でおこなえるようにインターフェースを製作した。なお、カムリング制御以外に給糸張力測定、給糸量測定、給糸量の制御(アイロテープの速度をアイロ径で変更する)のためのインターフェースボードの増設が構成上必要なため、ボードのポートは16ビットアドレッシング方式にして、ディップスイッチで任意にポートの切り替えができるように設計した。

2 制御のハードウェア構成

カムリング(外径780 μ m、内径508 μ m、高さ220 μ m)の最大上限位置の検出にはリミットスイッチ(D5A-1100、omron製)を使用した。

カムリングの位置検出には、Digmatic Indicator TYPE IDF-1012(Mitutoyo Corporation、スピン

ドルの可動距離0-12 μ m、精度0.01 μ m)を使用した。本器は、LSI化したカウンタによって、スピンドルと連動した検出部(光学式リニヤエンコーダ)からの信号を計測し、スピンドルの移動量を電気信号に変換する。本体部が、シリアル信号を受けたのち、それをパラレル信号に変換して、パソコンのインターフェースに47ms(実測値)ごとに更新されたBCD CODE信号が送信される。

今回製作した拡張インターフェースボードと本体部の接続には、空間に5m必要なためノイズ対策を考慮してツイストペア線を使用した。2本のペア線のうちの信号線はすべて4.7K Ω でプルアップをほどこし、片方の1本は測定部の本体とインターフェースの共通グラウンドにした。

自動モードには、パソコンからのリバーシブルモータ(写真-2 1500rpm 15W 3RK15GK-A 2オリエンタルモータ製)の制御に3個のsolid state delayで行い、手動モードには1個の機械式delayで行った。1500rpmの回転を減速モジュール(3GK90K オリエンタルモータ製)で1:0.0128で減速し、さらに14歯数と100歯数のギアで最終的に1:0.00179までモータの原回転を減速し、カムリングの垂直方向の移動制御をおこなった。

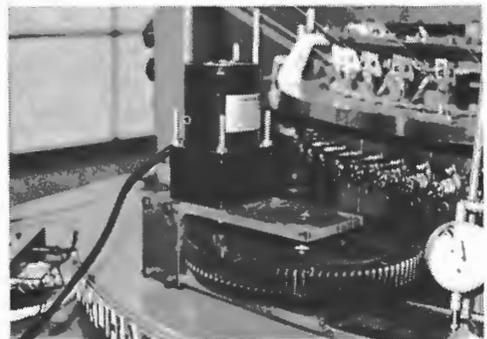


写真 2

3 評価のためのソフトウェア

ソフトウェア開発には、別機のPC-9801VX40Mハードディスク、4MバイトRAM DISKのハードウェアで構成され、エディター、コンパイル、リンク(C

とアセンブラ)は、すべてRAM DISKの上でおこなった。

OSはMS-DOS Ver 3.3B、言語はMS-C Ver 4.0、アセンブラはVer 4.0を使用した。MS-Cは、メインルーチンおよび演算関係のルーチンに、アセンブラは2個のPPIを16ビットバスに構成したハードウェアの関係からポートの入出力のアクセス関連のモジュールにもちいた。なお、このテストプログラムでは、コンパイルの最適化をおこなわずに使用した。

位置決めの評価のソフトウェアの概要は、以下のよう作成した。

(a) パソコン電源ON、モータ制御部の電源ON

位置検出装置の電源ON

Digmatic Indicatorのスピンデル位置は0にクリアされる。メリヤス編み地の度目が大になる方向(カムリングが垂直下の方向)には、正のデータの表示になり、度目が小になる方向には、負のデータ表示になる。このデータは、本体側からパソコンのインターフェースに送信される。

(b) ワードアクセスが可能に製作した2個のPPI (8255)のイニシャライズ。

(c) カムリングが最大上限位置のリミットスイッチに接触していないか、PPIのビットをソフトウェア的に検出する。もし、接触しているとき、手動モード

に切り替えて、カムリングを垂直下(度目が大)の方向に移動さす。

(d) カムリングを垂直上の方向(度目が小)に移動さす。カムリングの移動速度は、100 μ あたり19秒。

(e) 上限位置のリミットスイッチにカムリングが接触していないかポーリング方式で判断する。

(f) 上限位置のリミットスイッチにカムリングが接触したと判断するとモータを停止する。

(g) Digmatic IndicatorのZEROスイッチを押す。

(a)~(g)は初期設定。

(h) カムリングの上限位置から、垂直下方向に移動さす距離をキーボードから入力する。

(i) リバーシブルモータを垂直下の方向に移動さす。

(j) Digmatic Indicatorからのデータをパソコンが常に読み取り、入力値と一致すれば、リバーシブルモータを停止さす。このとき、ダイヤルゲージでカムリングの移動距離を読む。

(k) カムリングを垂直上の方向に移動させる。

(l) 上限位置のリミットスイッチにカムリングが接触していないかポーリング方式で判断する。

(m) 上限位置のリミットスイッチにカムリングが接触したと判断するとモータを停止する。

(h)~(m)は総合的な位置精度データ集取のためくりかえす。

表 1

入力値(%)	上限位置のゲージの読み	偏差値	移動停止後のゲージの読み	偏差値
0.100	-0.001	+1	0.104	+4
	-0.001	+1	0.104	+4
	-0.001	+1	0.104	+4
0.200	-0.001	+1	0.203	+3
	-0.001	+1	0.203	+3
	-0.001	+1	0.202	+2
0.300	-0.001	+1	0.300	0
	-0.001	+1	0.300	0
	0.000	0	0.300	0
0.400	0.000	0	0.403	+3
	0.000	0	0.403	+3
	0.000	0	0.403	+3
0.500	0.000	0	0.502	+2
	0.000	0	0.502	+2
	0.000	0	0.502	+2
0.600	0.000	0	0.599	-1
	-0.001	+1	0.599	-1
	-0.001	+1	0.599	-1
0.700	-0.001	+1	0.698	-2
	-0.001	+1	0.698	-2
	-0.001	+1	0.698	-2

表 2

入力値 (%)	上限位置のゲージの読み	偏差値	移動停止後のゲージの読み	偏差値
0.100	0.000	0	0.103	+3
	0.000	0	0.104	+4
	0.000	0	0.103	+3
0.200	0.000	0	0.212	+12
	0.000	0	0.211	+11
	0.000	0	0.211	+11
0.300	0.000	0	0.308	+8
	-0.001	+1	0.308	+8
	-0.001	+1	0.308	+8
0.400	0.000	0	0.400	0
	0.000	0	0.400	0
	0.000	0	0.400	0
0.500	-0.001	+1	0.508	+8
	0.000	0	0.508	+8
	0.000	0	0.508	+8
0.600	0.001	-1	0.614	+14
	0.001	-1	0.614	+14
	0.000	0	0.616	+16
0.700	0.000	0	0.712	+12
	0.000	0	0.712	+12
	0.000	0	0.712	+12

表 3

入力値 (%)	上限位置のゲージの読み	偏差値	移動停止後のゲージの読み	偏差値
0.100	0.000	0	0.118	+18
	0.002	-2	0.118	+18
	0.002	-2	0.118	+18
0.200	0.002	-2	0.220	+20
	0.002	-2	0.220	+20
	0.002	-2	0.221	+21
0.300	0.002	-2	0.319	+19
	0.002	-2	0.319	+19
	0.002	-2	0.319	+19
0.400	0.002	-2	0.419	+19
	0.003	-3	0.419	+19
	0.003	-3	0.419	+19
0.500	0.003	-3	0.520	+20
	0.003	-3	0.521	+21
	0.003	-3	0.521	+21
0.600	0.003	-3	0.621	+21
	0.003	-3	0.621	+21
	0.003	-3	0.621	+21
0.700	0.003	-3	0.718	+18
	0.004	-4	0.719	+19
	0.003	-3	0.719	+19

4 カムリングの位置制御の試験

リミットスイッチによるカムリングの上限位置の測定精度、及びカムリング位置制御の評価は、広範囲行き精度 3μ 以下、狭範囲精度 2μ 以下、戻り精度 2μ 以下、指示安定度1/3目盛以下、測定力150g以下の公表値のダイヤルゲージ(C-105 シチズン時計株式会社)でおこなった。

試験方法は、前述の評価のソフトウェアをもちいて、カムリングを上限位置のリミットスイッチに接触時にダイヤルゲージの目盛板の零点を最初に一度だけ合わせ、パソコンから0.1(%)きざみに移動数値をキー入力して、カムリングを度目が大なる方向(垂直下)に移動させた後のダイヤルゲージの生データ(%), 偏差値(μ)をもとめた。

5 カムリングの位置制御の結果

編機の針は、個別にステッチアジャストスクリューの回転で上下に微調整ができる。本機では、60個のスクリューが取り付けられ、実際には30給糸のため30個

のスクリューが使用されている。Digimatic Indicatorを16番目のスクリューの外周の位置するカムリングに取り付けた。

ダイヤルゲージは、Indicatorとカムリングのセンターにたいして -18 度(カムリングの右回転方向を正と定義する)離れた位置に設定させて、リミットスイッチの上限位置の精度と、移動停止後のゲージの読みと偏差値を表-1にしめす。

表-2、3、4は、Indicatorにたいして72度、162度、252度の位置にダイヤルゲージを取り付けて測定した結果で、上限位置の -4μ から $+2\mu$ の範囲におさまっている。カムリングの移動後の位置精度は、最大 $+26\mu$ で、全般的にみてランオーバーの傾向が認められる。この原因は、ソフトウェアによるタイムラグ、Indicatorの量子化誤差、あるいは機械的なバックラッシュ等が考えられるが、さらにテストを繰り返して、分析する必要がある。

表 4

入力値(%)	上限位置のゲージの読み	偏差値	移動停止後のゲージの読み	偏差値
0.100	0.001	-1	0.118	+18
	0.001	-1	0.118	+18
	0.000	0	0.118	+18
0.200	0.001	-1	0.226	+26
	0.000	0	0.225	+26
	0.000	0	0.225	+25
0.300	0.000	0	0.320	+20
	-0.001	+1	0.321	+21
	-0.002	+2	0.321	+21
0.400	-0.001	+1	0.413	+13
	-0.002	+2	0.413	+13
	-0.002	+2	0.413	+13
0.500	-0.001	+1	0.515	+15
	-0.002	+2	0.516	+16
	-0.002	+2	0.515	+15
0.600	0.000	0	0.624	+24
	0.000	0	0.626	+26
	-0.002	+2	0.628	+28
0.700	-0.002	+2	0.726	+26
	-0.002	+2	0.726	+26
	-0.002	+2	0.726	+26

参考文献

- 1) ATFK(メリヤス編立フレキシブルシステム)に関する研究(概要)
和歌山県工業試験場報告(昭和62年度)
- 2) ATFK(メリヤス編立フレキシブルシステム)に関する研究(概要)
和歌山県工業試験場報告(昭和63年度)
- 3) 「パソコンによるメリヤス生地編立システムのインターフェースの開発」
近畿地方公設試テックノリサーチコンファレンス'89
講演要旨集

アミノホスファゼン化合物による

セルロース繊維の耐久性難燃加工

染色担当 久保田 静男 田村 禎男

要 旨

精製したアミノホスファゼンオリゴマー、メチロール化アミノホスファゼン及びメトキシメチル化アミノホスファゼンを、酸触媒を用いて、パッドドライーキュア法により、綿、レーヨン、E/C混紡繊維に加工した。その結果、強度低下が少なく、風合いの柔らかい耐久性難燃加工布が得られた。

1 緒 言

難燃加工には、リン、窒素、クロル、ブロム、アンチモンあるいはホウ素を含む化合物が用いられる。¹⁾このうちで、リン、窒素、ハロゲン化合物が特に効果がある。先に我々はビス(2-クロロエチル)ビニルホスホナートと種々ビニルモノマーの綿繊維へのグラフト共重合を研究した。これらのモノマーをグラフト共重合した綿サテンは十分な耐久性難燃性を示した。²⁾

以前、粗製アミノシクロトリホスファゼン(AP)が綿布の難燃剤に用いられたが、その方法では十分な耐久性が得られなかった。³⁾AP-メチロールメラミンを酸触媒で綿布に加工している。⁴⁾そしてn-プロポキシホスファゼンオリゴマーを練り込んだ難燃性レーヨンが開発されている。⁵⁾

そして最近、Pyrovatex CPで処理した綿布を15年間放置した後洗たくすれば、布上で難燃剤の加水分解が起り、難燃性が無くなることが報告され⁶⁾耐久性に関する要求が厳しくなっている。

精製したアミノホスファゼン(AP)オリゴマー、メチロール化AP、メトキシメチル化APにより酸触媒を用いてセルロース繊維を処理すると優れた耐久性難燃性が付与されたので報告する。

2 実 験

粗製AP三量体(純度42%、58%塩化アンモニウムを含む)、粗成APオリゴマー(純度42%)は日本曹達(株)製成品を用いた。粗製APの水溶液をアルコール中に注いで、AP塩酸塩を沈殿させた。⁷⁾メチロール化APはAPとホルムアルデヒドとの反応で合成した。そしてメチロール化APをメタノールと反応させてメトキシメチル化APを得た。メチロール基、メトキシメチル基の数は化合物のC%から計算で求めた。繊維の処理は通常のパッドドライーキュア法で行い、処理水溶液を2ディップ、2ニップした後、100°C×3分間乾燥し、160°C×3分間キュアした。その後、65°C×5分間湯洗いたした。難燃性は酸素指数法及び45°マイクロバーナー法で測定した。

表1 精製APオリゴマー—酸触媒による織物の加工^{a)}

触 媒	織 物	絞り率(%)	付着率(%) ^{b)}	LOI ^{b)}	LOI ^{c)}	LOI ^{d)}	LOI ^{e)}
H ₃ PO ₄	綿 サ テ ン	105	14.7	34.2	31.1		18.1
Zn(BF ₄) ₂	〃	106	9.8	32.5			〃
NH ₄ Cl	〃	103	9.9	31.6		27.0	〃
粗製AP	〃	108	7.4	30.3	29.4	21.5	〃
ZnCl ₂	〃	109	10.8	30.7		28.5	〃
Zn(NO ₃) ₂	〃	107	9.5	28.9			〃
H ₃ PO ₄	スパンレーヨン モ ス リ ン	109	11.8	28.1			18.9
H ₃ PO ₄	E/C(65/35)ブロード	89	10.3	25.0			18.0

a) APオリゴマー(CI 13.31%) 20%、酸触媒2%水溶液

b) 中温ワッシャー法(60°C) 5回洗たく後の値

c) 中温ワッシャー法30回洗たく後の値

d) 2年間放置した後家庭洗たく(40°C) 1回後の値

e) 未処理布

3 結果と考察

3-1 アミノホスファゼン

表1に精製APオリゴマー—酸触媒による織物の加工結果を示す。

表1より、この加工によりセルロース繊維に耐久性難燃性が付与された。そして引裂強度保持率(タテ)は90%と強度低下が少なく、風合いの柔らかい加工布

が得られた。熱処理後のIRスペクトル等の結果から、APは適量の酸触媒の存在下、セルロース繊維中で、アンモニア脱離により、縮重合して環構造の連なったポリマーとなり、耐久性が得られると思われる。

3-2 メチロール化AP及びメトキシメチル化AP
メチロール化AP及びメトキシメチル化APによる織物の加工結果を表2に示す。

表2 メチロール化AP及びメトキシメチル化APによる織物の加工^{a)}

化合物	織物 ^{b)}	絞り率 (%)	付着率 (%)	LOI	炭化面積 (cm ²)	付着率 ^{c)} (%)	LOI ^{c)}	炭化面積 ^{c)} (cm ²)
(HOCH ₂) _n AP, n=7.6 ^{d)}	C	105	19.3	27.6	20	19.0	27.2	21
(CH ₃ OCH ₂) _n AP, n=7.5	C	106	19.6	27.2	28	12.1	27.2	29
〃	R	106	23.2	27.6	29	17.1	26.8	30
〃	E/C	91	25.1	25.4	30	21.5	25.0	35

a) 化合物30%、2-アミノ-2-メチルプロパノール塩酸塩2.1%水溶液

b) C:綿サテン R:スパンレーヨンモスリン E/C:(65/35)ブロード

c) 中温ワッシャー法(60℃)5回後の値

d) 触媒1.8%

表2より、この加工によって中温ワッシャー法(60℃)5回に耐える難燃性が付与された。

詳しくは特公平1-49827、特公平1-49828を参照されたい。

参考文献

1) J. W. Lyons, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", Wiley-Interscience (1970) New York.

2) 久保田ら, 織学誌, **43**, 263 (1987).

3) P. H. P. Vallette, US Patent, 2,782,133(1957).

4) C. W. Heitsch et al., Org Coat. Plast. Chem., **41**, 97 (1979).

5) L. E. A. Godfrey et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **9**, 426 (1970).

6) R. LeBlanc, Tex. Res. J., **59**[5], 307(1989).

7) 小林, 日化誌, 38 (1972).

アゾ基を有するカリックスアレーンの コンホメーションと金属イオン捕捉能¹⁾ (要旨)

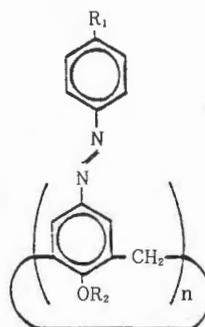
染色担当 野村英作 田村禎男
情報企画部 谷口久次

1 はじめに

環状オリゴマーであるカリックスアレーンは置換基の導入により、多くの新しい機能が期待できる。アゾ基の導入もその1つで1aのイオノホア及びクロモトロビズムを示す色素としての性質についてこれまで報告した²⁾。今回は、p-フェニルアゾカリックス[4]アレーン(1b)の種々の溶媒中でのコンホメーションについて温度可変¹H-NMRの測定に基づいて検討した。

2 結果と考察

誘導体1bは、再結晶溶媒の種類によって異なる形状と色の結晶が得られた(表1)。結晶Aのみ再結晶溶媒のDMSOが含まれていることが認められた。これらの結晶の形状と色の差異は、結晶生成過程で溶媒が重要な役割を演じることによって生じたものと推定される。



	n	R ₁	R ₂
a.	6	H	H
b.	4	H	H
c.	6	H	Me
d.	4	H	Me

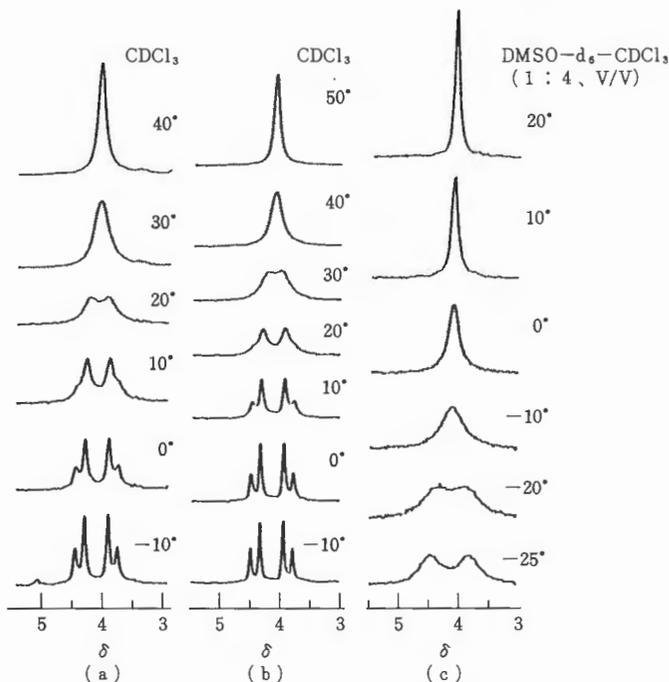


Fig 1 Temperature-dependent ¹H-NMR spectra of the methylene protons of 1b(n=4, R₁=R₂=H).

(a): Crystal A, (b) and (c): Crystal B.

表1 1bの結晶状態

結晶	再結晶溶媒	形状	色
A	DMSO-MeOH	クサビ形 柱状	暗赤色 暗赤色
B	CHCl ₃ -MeOH	ひし形板状	オレンジ
C	ピリジン-MeOH	針状	赤
D	ベンゼン-MeOH	針状	黄

化合物**1b**のメチレンプロトンの温度可変¹H NMRスペクトルを図1に示した。これらのスペクトル変化から、**1b**は低温においてCone構造をとることが示唆される。また、CDCl₃中でのメチレンプロトンのシグナルの融合化温度 (Coalescence温度 T_c)が結晶Aでは28℃、結晶Bでは34℃と大きく異なった。一方、結晶BのDMSO-d₆-CDCl₃(1:4、V/V)中での同様の測定ではT_cが-14℃と大きく低下した。このことから、結晶Aに含まれるDMSO分子がT_cを低下させたものと考えられた。このように、溶媒の組成によって**1b**のコンホメーションが変化することが認められ、上記のNMRデータを基にコンホメーション変化における活性化自由エネルギー ΔG^* を求め、表2に示した。これらの

ΔG^* の変化は、IR、NMRスペクトルから、**1b**の互変異性平衡と溶媒との相互作用(水素結合)に基づくものと考えられた。

表2

溶媒	T _c /℃	$\Delta G^*/\text{Kcal/mol}$
CDCl ₃	34	15.6
ピリジン-d ₅	26	15.1
DMSO-d ₆ -CDCl ₃ (1:4、V/V)	-14	13.0

金属イオン捕捉能について溶媒抽出実験を行った結果、結晶A及びBでCHCl₃溶液中に抽出されるAg⁺、Hg⁺、Hg²⁺の抽出率が異なった。これは、DMSOを含んだ結晶Aと含まないBのCHCl₃中でのコンホメーションの違いに密接な関係があるものと考えられる。

参考文献

- 1) 野村, 谷口, 田村; 日化第59春季年会(横浜), 予稿集II, (1990) p.1900.
- 2) E. Nomura, H. Taniguchi, S. Tamura, Chem. Lett., **1989**, 1125; 野村ら, 日化第58春季年会(京都), 予稿集II, (1990) p.1881.

木綿染色に対する低温プラズマの影響

染色担当 田村 禎男

1 摘要

染色した綿ブロードにプラズマ処理を行った場合とプラズマ処理後に綿ブロード漂白布を染色した場合について、それぞれ、ビニルスルホン型反応性染料、直接染料、2官能基型反応性染料、建染染料（赤系、黄系、青系）を用い、プラズマ処理を行ったものとプラズマ処理を行わないものについて、色彩値、及び変退色グレイスケールにより検討した。次いで、洗たく堅ろう度、湿摩擦堅ろう度、汗耐光堅ろう度について汚染、変退色グレイスケールで判定し検討した。また、ビニルスルホン型反応性染料により染色された布（配合色）にプラズマ処理を行って、プラズマ不処理布（染色原布）に対するプラズマ処理布の色彩値 ΔE^* 、 L^* 、 a^* 、 b^* を求め検討した。

2 実験

2-1 材料と処方

綿ブロード（櫛色染社、染色試験用布目付け120g/m²）を用い、次の2方法を行った。

1) プラズマ処理（1分または3分）→染色→測色

2) 染色→プラズマ処理（1分または3分）→測色

2-2 染色装置及び染色方法

試験用染色機はミニカラー-12個掛けを用いた。

2-3 染料、染色濃度及び染色方法

a) 直接染料

Kayarus Supra Blue 4BL conc、

Kayarus Supra Red BWS、

Kayarus Supra Yellow GLS

染色濃度 0.3%、3% owf ; l.r=1 : 20

染色方法はメーカー推奨の標準染法によった。染色後、水洗し60℃で湯洗し、最後に水洗を行った。フィックス処理はしない。

b) 反応性染料（ビニルスルホン誘導体）

使用染料：Diamira Yellow GR、

Diamira Blue 3R、

Diamira Brill. Orange 3R

染色濃度：0.5%、2% ; l.r=1 : 15

使用染料：Diamira Black B

染色濃度：3%、8% owf ; l.r=1 : 15

染色方法は染料メーカー推奨のオールインワン染法によった。染色後、水洗し、アニオン活性剤で熱ソーピングした後に湯洗し最後に水洗を行った。フィックス処理はしない。

c) 2官能基型反応性染料

使用染料：Sumifix Supra Yellow 3RF、

Sumifix Supra Blue BRF、

Sumifix Supra Brill. Red BSF、

染色濃度：0.3%、1% owf ; l.r=1 : 15

染色方法は、染料メーカー推奨のオールインワン染法によった。染色後、水洗しアニオン活性剤で熱ソーピングした後に湯洗し最後に水洗を行った。フィックス処理はしない。

d) 建染染料

使用染料：Mikethren Yellow GCN s/f、

Mikethren Red FBB s/f、

Mikethren Blue GCD s/f、以下10種

染色濃度：0.3%、0.5%、2% owf ; l.r=1 : 15

染色方法は染料メーカー推奨の高温染法によった。

染色後水洗し、過酸化水素で酸化の後水洗し、ついでアニオン活性剤で熱ソーピングした後に湯洗し、最後に水洗を行った。

2-4 プラズマ装置、処理条件

両端に巻取り装置を持つ連続走行式平行平板型装置を用いた。上下の平行電極の大きさは10cm×10cm、電極間距離25mmである。試料布は上下の極板間を走行する。周波数13.56MHz、放電電力100W、雰囲気条件1Torr空気、処理時間は3分及び1分とした。

2-5 測色

ミノルタ分光測色計CM-1000を用い、2°、CでL

、a、b*、 ΔE^* 、マンセル値を求めた。

2-6 各種堅ろう度試験等

洗たく堅ろう度 J I S L 0844、A-2法

湿摩擦堅ろう度 J I S L 0849

汗耐光堅ろう度 J I S L 0888 B法

（汗液は10倍濃度）

3 結果及び考察

3-1 吸水性

精練漂白した無処理白布、プラズマ処理1分及び3分白布の吸水性は、プラズマ処理時間とともに増加する。この吸水性が反応性染料の染色にどの程度影響するかを調べるため、無処理布と、プラズマ1分処理布と3分処理布を同一染浴中で染めてみた。その結果、Diamira Black B 3% owfでは無処理布とプラズマ処理1分布の同一染浴染めで $\Delta E^*=0.39$ 、無処理布とプラズマ処理3分布の同一染浴染めで $\Delta E^*=0.45$ 、プラズマ1分処理布と3分処理布の同一染浴染めで $\Delta E^*=0.21$ であった。また、Sumifix Supra Blue

BRF 1%owfでプラズマ1分処理布と3分処理布を同一染浴染めした結果は $\Delta E^* = 0.8$ であり、中濃色では目視においても影響はないと判定した。

3-2 染色前後のプラズマ処理と色差

直接染料の場合、特に顕著なのは染色前処理としてのプラズマ処理によって余り影響されないことである。全ての染料について、プラズマ処理時間に比例して、また、染色濃度に反比例して ΔE^* 値が大きくなる傾向がある。 ΔE^* 値2を変色許容限界とし整理してみると、反応性染料では、染料濃度が低くかつプラズマ処理時間の長い場合に ΔE^* 値2を越すことが多い。しかし、建染染料においては、試験を行ったほとんど全ての染料についてプラズマ処理時間の長い場合に ΔE^* 値2を越すことが多い。このことが2%濃度でさえ見られることは注目される。

色彩値からの検討で以下のことが言える。

1) プラズマ処理後直接染料で染めた布の変色はC値の減少(彩度の低下)傾向を示す。

2) プラズマ処理後建染染料で染めた布の変色はC値の減少(彩度の低下)傾向を示す。

染色した後プラズマ処理をした布の色彩値について、ビニルスルホン型染料では染色濃度による影響は染色前にプラズマ処理した場合より小さいのに反し、2官能型の反応性染料は低濃度域において大きな影響を受けた。ここでも、プラズマ処理は、彩度の低下をもたらしがちとなることを示す。すなわち、

1) 反応性染料で染めた後プラズマ処理した布の変色はC値の減少(彩度の低下)の傾向を示す。

2) 直接染料で染めた後プラズマ処理した布の変色はH値の増加(時計回り、たとえば10GY→0.2G、7.5P→7.7P等の)の微妙な色相変化の傾向を示す。

3) 直接染料で染めた後プラズマ処理した布の変色はC値の減少(彩度の低下)の傾向を示す。

以上は、単色での結果であるが、Diamira染料の配合染色濃度2%前後のもの87点について染色後のプラズマ処理を行った結果、色のくすみ、黄橙色の淡色化等がみられること、また、配合成分中の低濃度で含まれる黄系染料、ある種の青系染料の反射率変化が色彩に影響を及ぼし易く、その変色の状況は不規則であり特定し難いが、単色の試験中、反応性染料では、高い反射を示すところで常に未処理布より低い反射を示し、プラズマ処理によって淡色化の傾向にある(特に黄橙色)。このことは先の報告^{1,2)}でのDiamira Blue R、Kayarus Supra Blue FFRLの染色後プラズマ処理によるK/S値の低下と合致している。建染染料のそれは、一定しなかった。このことは染料の化学構造の複雑性によるものと思われる。

プラズマ処理の染色の先後に通じて、繊維に対し平

面性を有することがその親和力の主因とされる直接染料、建染染料の両染料間に挙動の違いがみられる。本実験は個数も少ない上、市販染料を使用したため、これらの因果関係を確定し得ないが、従来言われているように、プラズマの作用が繊維表面にとどまるとし、また、先に久保田らの報告^{1,2)}にあるようにプラズマ処理により、結晶化率の増大があること、などからプラズマは、繊維表面の結晶性のルーズなところをアタックしたとすると、

1) 両染料の分子構造の違いによる。基質の影響を受け易い建染染料が、プラズマにより表面を活性化された木綿が捕捉した基により大きく影響され、平面化のための軸回転になんらかの作用を受けた。

2) 多環構造を持つ建染染料が、プラズマによる木綿の表面近くの結晶のルーズな領域の減少により、染料の繊維内への拡散、染料結晶化により大きな影響を受けた。

などの組み合わせがその因と考え得るのではなからうか、また、2官能型の反応性染料が、従来のビニルスルホン型の反応性染料より染色後のプラズマ処理により大きく変色することについては、この変色が繊維表面の、かつ、結晶性のルーズなところのセルロースのエッジングによる物理的なものならば直接染料、ビニルスルホン型の反応性染料でも同様な変色が起こるであろうから、2官能型の反応性染料において起こりがちな繊維と未反応で残っている染料の反応基の影響が考えられるのではなからうか。

3-3 染色堅ろう度に対する影響

プラズマ処理による各種堅ろう度の変化は、変退色、汚染判定では1級を超えるような変動はほとんどなくて、無視し得る程度であった。

4 結語

以上、木綿の染色によく使われる染料について、若干の実験を行ったが、一般木綿用染料については、堅ろう度の面では加工の影響を考慮しなくてもよく、また木綿用として当和歌山産地で多く使われているビニルスルホン型染料では、中濃色域での変色については捺染では見逃せる程度であるが、浸染については、色のくすみや多くの場合彩度の低下により色違いの印象を受けるので検討を要する。また同様に、色のくすみによって、やや濃くなったように見えるものもあるが、ポリエステル染色に期待されるような、効果的な濃色効果は望めない。

参考文献

- 1) 久保田ら; 第33回高分子研究発表会(神戸), p.73, ('87).
- 2) 久保田ら; 繊維学会年次大会研究発表会(東京), (1988).

木質材料の難燃化付与に関する研究

木工担当 浦野健三 北口 功 平田重俊 渡辺公彦

1 はじめに

木質建材は、本質的に可燃性を有すると言うことで種々の厳しい防火規制を受け、大型店舗、公共施設などの使用できない状況にある。歴史的にみて大火災を多く経験した事例を教訓として、初期火災における防火対策（不燃・難燃化）が必須の条件になっている。木質建材を考えると、表面の木理を生かし、美観が重視されるため不燃・難燃化開発を難しくしている。そこで本研究では、木質材への実用性に即した透明難燃剤及び透明難燃塗料の改質と簡単な手法（塗布・浸漬）難燃処理について検討した。

2 研究内容

1) 難燃薬剤の選定

フォスホン酸誘導体系、リン酸系を主体とした透

明難燃剤を塗布又は浸漬処理した場合の難燃性・耐候性・塗装性への障害を検討し、効果の大きい薬剤を選定した。

2) 平屋式家屋模型の火災実験

平屋式家屋模型の火災実験を行い、未処理と難燃処理による初期火災状況の観測を行い、検討した。

3 試料と調整

樹 種：杉材及びひのき材(寸法30cm×10cm×5cm)

試料調整：人工乾燥(恒温恒湿装置 23±2℃、50±3%RHで調湿、含水率10~11%)を行い、難燃剤浸漬4時間後軽く表面を拭い、含水率15%に調整する。

難燃塗料ハケ塗り(1回当たりの塗布量 100g/㎡)

4 供試難燃薬剤

表1 難燃剤配合割合

処理法	試料 No.	薬 剤 名	薬剤濃度 wt%	混合比 (重量比)
浸 漬 処 理	B	リン酸アンモニウム スルファミン酸アンモニウム	15	1 : 1
	C	リン酸アンモニウム 臭化アンモニウム	15	1 : 1
	D	リン酸アンモニウム リン酸グアニン	15	1 : 1
塗 料 ハ ケ 塗 り	A	フォスホン酸 メチロール化メチロールメラミン	20	1 : 2
	E	リン酸アンモニウム ジシアンジアミド ペンタエリスリトール DC20Fエマルジョン	20	11:8:6:9

5 燃焼性試験

処理薬剤の難燃効果を検討するためJIS建築用薄物材料の難燃性試験方法A1322を準じて試験を行い、炭化長、炭化面積を測定した。なお、燃焼・加熱時間は30秒とした。試験結果は表2に示す。

試料Aフォスホン酸+メチロール化メチロールメラミンは、試料Cリン酸アンモニウム+臭化アンモニウム(浸漬)ともに難燃効果が大きく、中でもリン酸アンモニウム+臭化アンモニウム%薬剤濃度15%)水溶液が大きな効果をあげた。

表2 45°メッケルバーナー法燃焼性試験

試料 No.	A	B	C	D	E	未処理 ひのき	未処理 杉	未処理 表面圧密材
炭化面積(cm ²)	31.2	35.0	22.2	36.1	34.3	44.6	53.0	36.3
炭化長(cm)	7.0	7.9	7.5	8.0	7.5	7.5	10.5	8.5

6 促進耐候試験

供試材：リン酸アンモニウム誘導体系、フォスホン酸誘導体系、表面圧密材(未処理)、杉材の4種類

試験条件：サンシャインウエザリングテストメータ
ブラックパネル温度 63±2℃、
槽内温度 55% 120分中18分スプレー
色差 Lab* 表色系 ΔE

試験結果：表面ワレ認められなかったが、未処理材は吸湿するが、処理材は吸湿が少ない。未処理材は明度及び黄色度の変化が著しく、特に表面圧密材は黄色土が増加するため色差が大きかった。表面圧密材は、吸湿することによって間接的にワレなどに影響を与えるものと考えられる。表3に示す。

表3 促進耐候試験結果

照射時間 (hour)	20	40	60	80	100	150	200	25	300
試料名									
フォスホン酸 誘導体系	7.31	7.85	8.00	8.14	8.15	9.11	9.40	9.35	9.53
リン酸アンモニウム 誘導体系	11.01	11.50	12.33	12.43	13.51	14.15	14.91	15.30	16.00
表面圧密材(未処理)	25.50	30.21	30.74	31.44	31.75	34.83	35.89	36.32	36.48
杉材(未処理)	10.80	28.77	27.95	29.27	29.75	31.18	30.89	30.50	32.00

7 平屋式家屋模型の火災実験

板厚5mmの杉材を使用した平屋式家屋模型の火災実験を行い、火災状況を熱画像装置及びビデオ撮影し、平行して肉眼観測を行った。

なお、着火は化学実験用ブンゼンバーナーで、模型の床板に丸穴をあけて、両者同じ炎量によって行った。

まず、難燃塗料(フォスホン酸+メチロール化メチロールメラミン)で表面処理した模型と未処理の模型の燃え方の比較を行った。

難燃処理模型は、点火から50秒後に軒先からわずかな炎が認められ、120秒後に炎は衰退した。210秒後天井部分よりちらちら炎が着火した。一方、未処理模型は、点火から70秒後に少し煙が噴き出し、105秒後で煙が大量に噴き出し、天井部分より小さい炎が認められた。120秒後炎が上り、130秒後天井部分および軒先が炎に覆われた。150秒後全体が凄まじい炎となり、210秒後火の勢いが最も盛んで、屋根部分が浮き始めた。両者とも、230秒後に消火した。



写真1 着火70秒後に消火した模型

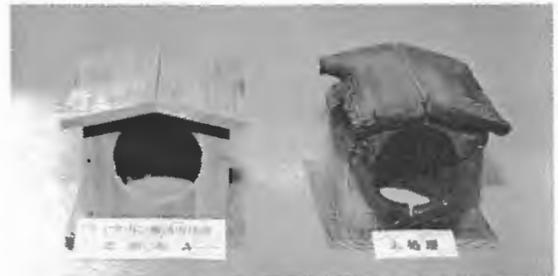


写真2 着火150秒後に消火した模型



写真3 着火230秒後に消火した模型

難燃処理模型は、一時炭化膜が形成するまで炎が認められるが、炭化膜が形成すると炎は小さくなる。実験によって一応の難燃効果が得られた。今後、引き続き木材細胞に水溶性金属を還元させ、木材の準不燃化への研究を進めたい。

8 接着試験

表1で示した配合割合の難燃剤を杉材に塗布し、24

時間乾燥後、20℃の雰囲気中で接着し、JIS-K-6804に準じてブロック圧縮剪断試験を行った。

接着条件 接着剤：酢酸ビニルエマルジョン
 材の厚み 5mm 含水率 12~14%
 圧縮時間 2時間 塗布量 20g/30cm²
 圧縮力 3kg/cm² 養生時間 20時間

表4 ブロック圧縮剪断試験 (kg/cm²)

濃度(%)	10%	15%	20%
薬剤名			
フォスホン酸誘導体系	28	24	25
リン酸アンモニウム誘導体系	30	28	28
未処理	33		

接着力は表4に示す。リン酸アンモニウム誘導体系はフォスホン酸誘導体系と比較して高い値を示した、また、未処理材と難燃処理材を比較すると、難燃処理材の剪断力は未処理材より低下するが、今回の実験範囲内において極端でないため壁面・フラッシュ構成部材に使用されることは影響がないと思われる。

9 塗膜の付着性

難燃処理を施した杉材と無処理材にポリウレタン、ニトロセルロースラッカー、水性アクリルを各塗料について5回吹き付け、20℃65%RH恒温恒湿室で10日間調湿し、クロスカット(1mm×1mm)試験機を用いて塗膜の付着性試験を行った。

その結果、ポリウレタン・ニトロセルロースラッカー・水性アクリルいずれも、また薬剤処理材・無処理材の如何にかかわらず100/100であり、未処理材・処理材であっても塗膜の付着性能に対する影響は認められない。なお、釘類の汚染性は現在試験中であります。

10 おわりに

難燃表面処理木材の製造及び現場施工を目的に、しかも簡易な工程で多額の設備投資を必要としない難燃化処理方法を目的として研究を行った。

- ① 木質材料の燃焼性評価は、表面燃焼性試験と着火性試験との相関性を見出すことが難しい。着火時間がどれぐらい長ければ防火安全と言えるかは判断できなかった。
- ② 難燃処理材の塗装性、耐候性及び実用性に問題はなく、利用は可能である。

4 B族元素を含む有機化合物の光化学反応(要旨)

—側鎖にトリメチルシリル基をもつポリスチレンと ジシアノベンゼン類との光電子移動反応—

化学担当 小畑俊嗣 前田龍一
水野一彦* 大辻吉男*

1 緒言

私たちは先に、4-トリメチルシリルメチルスチレン(1)のホモポリマーであるポリ(4-トリメチルシリルメチルスチレン)(2)と、芳香族シアノ化合物との光電子移動反応についてその一部を報告した。

今回私たちはこの光反応についてさらに詳細に検討した。

2 結果と考察

2は、文献記載の方法により4-クロロメチルスチレンよりグリニア反応で合成した1をジオキサン中ア

ゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を重合開始剤としてラジカル重合したのち再沈によって精製した。

アルゴン雰囲気下、2と1.5倍当量の1, 4-ジシアノベンゼン(p-DCB)を、ベンゼン-アセトニトリル混合溶媒に溶解し、フェナントレン(PHEN.)を光増感剤として、PYREXフィルターを通した高圧水銀ランプの光を照射すると、不溶性のポリマーが生成した。

p-DCBと2の光反応における増感剤や塩の効果を表1に示す。

表1 Effect of additives on Photoreaction of p-DCB and 2

Abbitive(mmol)	Time/h	Yield/% ^{a)}
Sensitizer		
Phenanthrene 0.2	2	89
Phenanthrene 0.02	2	77
Anthracene 0.2	6	0
Anthracene 0.02	6	72
Triphenylene 0.17	2	91
Triphenylene 0.02	2	62
Pyrene 0.2	2	0
Pyrene 0.02	2	trace
Salt		
(Bu) ₄ NC10 ₄ 0.25	2	78
Mg(C10 ₄) ₂ 0.13	2	97
None	2	72

2: 0.5 mmol, p-DCB: 0.75mmol

Solvent: Benzene-CH₃CN

a) Yield of insoluble polymers

この反応における光増感剤としてPHen.を用いたがトリフェニレンも同様にこの反応を加速する。しかし、アントラセンやピレンは増感効果を示さなかった。

また、私たちは、塩を加えることによりフリーなラジカルイオンの反応性を高めることを報告したが、この反応においても、過塩素酸マグネシウムを反応系中

に添加すると、不溶化収率が向上されたが、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを添加しても塩の効果はみられなかった。

ところが、この光反応に、より強い電子受容性を持つ1, 2, 4, 5, -テトラシアノベンゼン(TCNB)をアクセプターとして用いた場合には、2との反応に

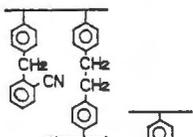
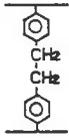
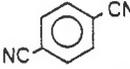
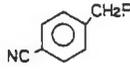
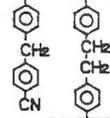
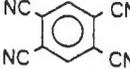
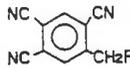
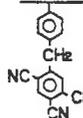
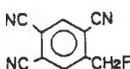
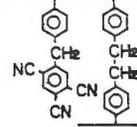
* 大阪府立大学工学部応用化学科

においてTCNBは非常に早く消費されるが、不溶性ポリマーは生成しなかった。この反応をNMRで追跡すると、2ppm付近のトリメチルシリルメチル基のメチレンプロトンの吸収が消失し、新たに4ppm付近にジフェニルエタンのメチレンプロトンの吸収が現れ、またポリマー性のブロードなトリメチルシリル基のメチルプロトン吸収が消失し、代わってシャープな吸収が現れた。

これらの結果と、トリメチルシリルメチルベンゼン(3)とTCNBの光反応結果から、シリルメチル基が定量的に置換された構造を持つポリマーであると考えられる。

これら芳香族シアノ化合物と3や2の光反応を表2にまとめる。

表 2

Donor Acceptor	PhCH ₂ SiMe ₃	 CH ₂ SiMe ₃
	 PhCH ₂ CH ₂ Ph	 Insoluble
	PhCH ₂ CH ₂ Ph	 Insoluble
	 PhCH ₂ CH ₂ Ph	 Insoluble
		 Soluble
	 PhCH ₂ CH ₂ Ph	 Insoluble

* Mg(ClO₄)₂

ベンジルシラン(3)の光反応において、1, 2-ジシアノベンゼン(o-DCB)やp-DCBとの反応においては、置換生成物であるフェニルメチルシアノベンゼンと、2量生成物であるジフェニルエタンの双方を与えるが、1, 3-ジシアノベンゼン(m-DCB)では2量生成物であるジフェニルエタンのみを与え、TCNBでは置換生成物のみを与える。

ところが、TCNBと3との光反応においても過塩素酸マグネシウムを反応系に添加するとジフェニルエタンも生成する。

また、p-DCBとベンジルシランとの光反応においても、過塩素酸マグネシウムの添加により、ジフェニルエタンの生成割合が増加する。

一方、ポリマーとの光反応においては、o-DCBやp-DCBをアクセプターとして用いた場合には、

置換反応と橋掛け反応の両方を起こし、不溶性のポリマーを与え、m-DCBでは橋掛け反応のみにより不溶性のポリマーを与えたものと考えられる。

TCNBとの反応においては置換反応のみが起こるため反応後もポリマーは不溶化しない。

ところが、過塩素酸マグネシウムを反応系に添加すると、橋掛け反応も進行し不溶性のポリマーを与えるものと考えられる。

この反応の機構は、ドナーアクセプターのイオン対をへて進行し、イオン対から直接生成物を与える場合は置換反応を起こし、フリーなラジカルイオンを生成してから、生成物を与える場合は、ベンジルラジカルのカップリングによる橋掛け反応を起こしてポリマーを不溶化させると考えられる。

すなわち、p-DCBやo-DCBの場合には、両

方の過程を経て反応は進行し不溶性のポリマーを与え、TCNBの場合にはイオン対から直接置換反応を起こすが、過塩素酸マグネシウムを反応系中に添加することにより、フリーなラジカルイオンの生成が促進され、橋掛け反応も起こして、不溶性のポリマーを与えるものとする。

参考文献

1) 水野, 小畑, 大辻, 日本化学会第58春期年会講演予稿集II

2) K. Mizuno, et al., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5819 (1985).

3) W. F. Reynolds, et al., *J. C. S. Perkin II*, 971 (1977).

4) 水野, 小畑, 大辻, 和歌山県工業試験場報告(昭和63年度).

この研究は、平成2年4月の日本化学会第59春期年会において発表した。

酒 造 米 調 査

食品担当 山西妃早子 南 広己

1 目 的

今年度県内酒造場に入荷された原料米のうち、主な試料を採取し、粒形、千粒重、篩別、水分、硬度、青米含有率を調査し、技術指導の資料とした。

2 結果と考察

測定結果を表1に示す。

今年は、9月の出穂期以後の大雨によって、粒張りが悪く、2等米比率の大きくなった年である。

入荷品種は、酒造好適米の五百万石、山田錦、北錦、雄町、八反錦、一般米では、日本晴、オオセト、コガネマサリ、アケボノ、アサノヒカリ、アキヒカリ、他用途米等である。

主な試料の性状について、五百万石は、昨年同様、

試料間に差があり、千粒重が27gをこえる大粒のものとそれ未満のものに分かれる。篩別でもバラツキがみられる。くず米、胴割が多く、硬度が低い。

山田錦は、昨年比やや小粒である。篩はよく揃っているが、青米が多く、心白が少ない。

北錦は、昨年初めて入荷のものであるが、昨年並みの数値であり、大粒である。

八反錦は、昨年並み。

日本晴は、千粒重、粒形は例年並みであるが、くず米、碎米が多い。

オオセトは、昨年と比較すると、やや小粒である。

ニシホマレは、長く厚みの小さい米である。

硬度は好適米でやや低く、一般米で高い値を示した。

表1 平成元 BY 酒造米調査

品 種	等	産 地	水分 %	千粒重 g	粒 形				篩 別 %					硬 度 kg	青 米 含有率 %
					A長さ mm	B幅 mm	C厚さ mm	A*B*C	2.4mm	2.2mm	2.0mm	1.8mm	1.8mm未		
五百万石	3	福 井 坂井郡	14.7	25.7	5.42	3.31	2.21	39.65	0	34.5	52.3	7.5	0.5	4.3	3.0
"	"	" "	14.8	26.0	5.44	3.36	2.18	39.85	0	38.0	54.0	7.5	0.5	5.3	4.0
"	"	" "	14.4	26.2	5.45	3.33	2.16	39.20	0.25	40.0	46.0	13.75	0	4.4	6.5
"	"	" "	16.0	26.9	5.41	3.37	2.28	41.57	2.5	62.5	27.5	7.25	0.25	4.1	5.0
"	2	" "	14.4	27.0	5.44	3.38	2.27	41.66	0	64.0	33.5	2.5	0	5.0	4.0
"	1	" "	15.0	28.4	5.65	3.42	2.23	43.09	3.0	74.5	22.0	0.5	0	4.1	5.5
"	3	" 大 野	14.2	27.8	5.56	3.29	2.22	40.61	0.5	60.0	36.5	3.0	0	5.2	9.0
山 田 錦	1	兵 庫 神戸北	15.1	27.7	5.76	3.30	2.25	42.77	0	50.5	47.0	2.5	0	4.8	7.0
"	1	" "	14.8	27.7	5.70	3.28	2.23	41.69	0	46.5	50.5	3.0	0	4.2	6.5
"	1	" "	15.0	27.3	5.82	3.23	2.24	42.11	0	43.0	54.5	2.5	0	5.1	5.5
"	1	" 加東郡	14.0	26.9	5.51	3.20	2.13	37.56	0	44.5	52.5	3.0	0	4.8	6.0
"		" "	14.2	27.6	5.60	3.25	2.18	39.55	0	48.0	46.0	6.0	0	5.0	8.5
北 錦	2	兵 庫 村 岡	14.9	29.9	5.45	3.47	2.41	45.58	24.5	71.0	4.5	0	0	4.8	5.0
"	3	" "	14.5	29.9	5.53	3.38	2.39	44.67	20.0	73.3	6.0	0.67	0	4.1	1.4
"	2~3	" 篠 山	14.8	29.8	5.71	3.41	2.31	44.98	22.5	72.5	4.75	0.25	0	4.7	3.5
"	2	" 村 岡	14.4	30.2	5.75	3.51	2.32	46.82	21.0	76.5	2.5	0	0	4.9	1.0
八 反 錦	2	広 島 三次市	13.0	27.0	5.30	3.31	2.35	41.23	3.5	81.5	11.5	3.5	0	4.0	2.0
日 本 晴	1	和 歌 山	14.0	23.5	5.31	3.00	2.09	33.29	0	12.5	62.0	24.5	1.0	7.6	4.0
"	1	" 橋 本	14.2	23.2	5.31	2.97	2.15	33.91	0	20.7	60.7	16.0	2.6	7.6	4.7
"	1	" 日高郡	14.4	23.9	5.46	3.07	2.13	35.70	0	14.5	64.0	21.0	0.5	6.7	4.0
"	1	" 海南市	12.5	22.9	5.21	2.94	2.09	32.01	0	20.0	62.0	17.75	0.25	7.8	2.5
"	1	" 北野上	14.8	22.8	5.35	2.97	2.10	33.37	0	15.0	66.5	18.0	0.5	7.6	4.0
"	2	兵 庫	14.4	23.4	5.37	2.94	2.05	32.36	0	10.0	61.0	28.75	0.25	7.1	4.0
"		" "	14.8	23.9	5.38	2.98	2.08	33.35	0	18.0	61.0	20.0	1.0	7.7	4.0
オオセト	1	香 川	14.8	25.7	5.48	3.02	2.19	36.24	0	39.0	56.0	5.0	0	7.8	4.5
ニシホマレ	未	福 岡	14.4	24.4	5.53	3.01	2.10	34.96	0	12.5	69.7	17.75	0.25	6.7	1.0
"		" "	14.7	24.8	5.64	2.98	2.13	35.80	0	16.5	60.0	23.25	0.25	7.7	2.5
"		" "	13.4	24.4	5.80	3.01	2.13	37.19	0	17.0	67.5	15.5	0	6.7	2.5

清 酒 分 析 調 査

食品担当 山西妃早子 高辻 涉 南 広己

1 はじめに

平成元酒造年度の清酒研究会及び清酒鑑評会において、酎酒審査した清酒の一般分析を行い、清酒品質管理指導の参考資料とする。

2 方 法

1) 試 料

○清酒研究会

普通酒 A (アルコール添加量150ℓ/1,000kg程度)

13点

普通酒 B (アルコール添加量250ℓ/1,000kg以上)

12点

吟醸・本醸造 (精米歩合60%以下のもので本醸造仕込)

17点

吟醸・純米酒 (精米歩合60%以下のもので純米仕込)

14点

本醸造 (精米歩合60%をこえるもので本醸造仕込)

11点

純米酒 (精米歩合60%をこえるもので純米仕込)

10点

増醸酒 11点

○清酒鑑評会 89点

2) 分析項目及び試験方法

① 日本酒度、アルコール分、直接還元糖、酸度、アミノ酸度、着色度は国税庁所定分析法による。

② グルコースはシュガーアナライザー (YSI社製) による。

③ 甘辛度、濃淡度は国税庁所定分析法注解付表による。

3 結果及び考察

清酒研究会の分析結果の平均値を表1に示す。

日本酒度は昨年に比べ普通酒 A、本醸造酒、増醸酒は、やや(+)の傾向を示し、酸度とアミノ酸度は吟醸純米酒の外はいずれも低い傾向を示している。

直接還元糖とグルコースは全体に高い値を示しているが出品酒の大半が生酒であり、分析時期が昨年に比べて遅れたことが一因と考えられる。

着色度は、吟醸純米酒、純米酒を除いていずれも値が大きくなっている。

清酒鑑評会の分析結果の平均値を表2に示す。

試料は酎酒審査により上、中、下に区分し各10点について分析した。

日本酒度は昨年に比べやや(+)傾向を示し、酸度とアミノ酸度は、上位でやや低く下位で0.3程度高い値を示した。そのため全体の平均値では0.1程高くなっている。

直接還元糖とグルコースは、いずれも高い値を示している。

表1 清 酒 研 究 会

試 料	項 目	日本酒度	アルコール分	酸 度	アミノ酸度	直接還元糖	グルコース	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
普通酒 A		+2.31	18.39	1.58	1.72	3.07	2.73	8.31	-0.46	-0.15
普通酒 B		-1.21	18.48	1.49	1.66	3.73	3.35	9.00	-0.03	-0.16
吟醸・本醸造		+4.12	17.91	1.48	1.04	2.79	2.40	13.00	-0.51	-0.42
吟醸・純米酒		+2.39	17.83	1.75	1.59	2.85	2.46	12.93	-0.66	-0.16
本 醸 造		+2.09	18.61	1.59	1.84	3.04	2.67	9.73	-0.45	-0.13
純 米 酒		-0.10	18.14	1.90	2.08	2.97	2.64	9.60	-0.60	0.56
増 醸 酒		-5.82	18.77	1.26	1.09	4.84	4.39	5.55	0.67	-0.39

表2 清 酒 鑑 評 会

試 料	項 目	日本酒度	アルコール分	酸 度	アミノ酸度	直接還元糖	グルコース	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
上		+4.35	17.81	1.39	1.00	2.82	2.41	14.40	-0.43	-0.60
中		+3.25	17.86	1.45	1.05	2.85	2.44	13.60	-0.39	-0.44
下		+4.30	17.75	1.69	1.85	2.74	2.39	10.20	-0.77	-0.04
平 均		+3.97	17.81	1.51	1.30	2.80	2.41	12.73	-0.53	-0.36

固定化酵素による果汁中の

ペクチン分解に関する研究

—固定化ペクチナーゼによるペクチン酸の分解—

食品担当 高辻 渉
吉田弘之*

1 はじめに

果実及び果汁処理用の代表的な酵素にペクチナーゼがある。その作用は、果実中に含まれているペクチン質を分解し低分子化するものである。しかし、酵素は一般に高価なために、その使用に際してコスト高となる欠点がある。そこで酵素を効率よく利用するために酵素を固定化し使用する方法を試みた。固定化酵素を食品製造工程に用いる場合、衛生上安全かつ安定に使用できるものでなければならない。そこで担体として天然高分子であるキトサン、セルロース¹⁾を用いて実験を行った。今回は、キトサンにペクチナーゼを固定化した固定化酵素の実験について報告する。

2 実験方法

2-1 試薬

ペクチナーゼ；果汁のろ過、清澄用酵素剤（田辺製薬株式会社）

キトサン樹脂；キトパール2610（直径1.277mm）（富士紡績株式会社）

ペクチナーゼ溶液；ペクチナーゼを0.1M酢酸緩衝液（pH 5.0）に溶かす。

ペクチン酸溶液；ペクチン酸（和光純薬工業株式会社）を0.1M酢酸緩衝液（pH 5.0）に溶かす。

2-2 固定化方法

キトサン樹脂0.4gを10g/ℓ—ペクチナーゼ溶液2mlに入れ20℃、16時間振とうし、ペクチナーゼをキトサン樹脂に吸着させた。

2-3 分解反応測定（活性測定）

固定化酵素をペクチン酸溶液200ml中に入れ、40℃で攪拌（162r.p.m.）しながら行った。

3 結果と考察

図1より、10g/ℓ—ペクチン酸溶液200mlを分解するのに固定化していない遊離酵素は4時間、固定化酵素は5時間要することがわかる。これより、固定化しても十分酵素活性があることがわかった。図2より、ペ

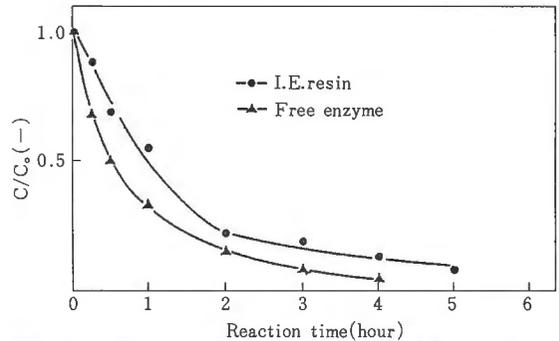


図1 固定化酵素 (I.E. resin) と遊離酵素 (Free enzyme) の反応速度

固定化酵素；0.4g (10.8mgの酵素が固定化されている)。
遊離酵素；粉末酵素10.8mg

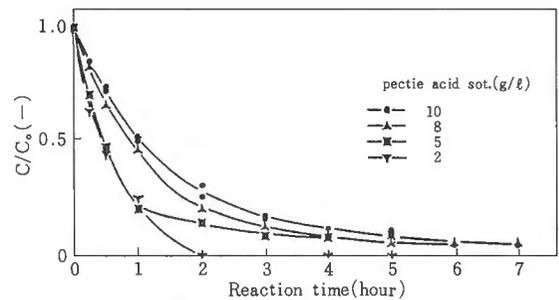


図2 基質初濃度の比較

クチン酸濃度1%でも十分分解が起こっていることがわかる。表に示したように果実中のペクチン含有量は、一般に1%以下であり、固定化酵素は果実中のペクチンに十分作用できるものと考えられる。図3には、固定化酵素の再利用の結果を示した。10g/ℓ—ペクチン酸を

表 果実中のペクチン量と分解方法

果実	ペクチン (%)	酵素量 (%)	時間 (hour)
リンゴ	0.7 ²⁾	0.02 ²⁾	4 ²⁾
ブドウ	0.3~1.0 ³⁾	0.01~0.05 ²⁾	4~10 ²⁾
ウメ	0.4~0.7 ⁴⁾	***	***

* 大阪府立大学工学部化学工学科

50%分解するのに1回目は16分間、2回目は、3.2時間を要し、かなりの活性低下がみられた。

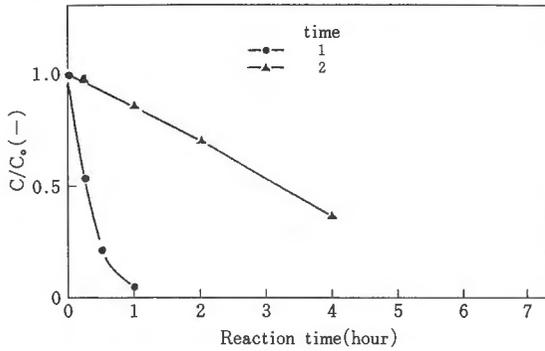


図3 固定化酵素の再利用の検討

- ; 固定化酵素2.0gを10g/ℓ—ペクチン酸200ml中に入れ40℃で攪拌しながら反応させた。
- ▲ ; 上記の反応を行った後、固定化酵素を再び10g/ℓ—ペクチン酸200mlと反応させた。

4 まとめ

酵素を樹脂表面に吸着させた固定化酵素は、高分子の基質であっても高い活性を示したが、再使用した場合かなり活性が落ちた。この原因として、酵素の脱離が考えられる。これを防ぐ方法として一般にグルタルアルデヒド処理が行われるが、取り扱っている対象が食品であることを考えた場合、できるだけこの処理を行わずに樹脂表面に酵素を強固に吸着させたい。

今後は、いろいろな種類のキトサン樹脂を使ってペクチナーゼとの吸着特性を検討したい。

参考文献

- 1) 高辻渉 ; 和歌山県工技センター技術情報誌, No.160, p. 4 (1989).
- 2) 果実・果汁飲料事典 ; (社)日本果汁協会監修 (1979).
- 3) 果汁ハンドブック上巻 ; 果汁技術研究会編 (昭和30年).
- 4) 松本恭朗, 久保進ら ; 愛媛工技センター研究報告, No.24, 46 (1986).

食品の膜分離技術に関する研究(第2報)

—ルーズRO膜による

食酢の脱色と味覚成分について—

食品担当 中内道世 池本重明

1 はじめに

従来、食酢のろ過、脱色は、セライトと活性炭を用いて行われているが、この方法は、工程が煩雑なうえ、使用済みのセライト、活性炭の処理が問題となってくる。

そこで、高機能性分離膜 (RO, UF膜) による食酢のろ過、脱色を試みようとして、前報¹⁾では、UF膜3種、RO膜1種を用いて、食酢のろ過試験を行い、成分、食味等、その品質特性に及ぼす影響について検討したところ、ろ過による総酸の損失はほとんどなく、また色も相当淡くなり、さらに官能評価においても、ろ過前後での品質の顕著な差はみられないことがわかった。

そこで、今回は、メンブレンろ過による原酢の脱色の実用性をさぐるため、耐熱性、耐薬品性の膜で、比較的脱色に効果があると思われるルーズRO膜 (RO膜

と、UF膜の中間にあたり、種々の分子選択性を有する膜の総称) 2種 (DUS—05、NTR—7410)、UF膜1種 (DUS—40) を用いてろ過試験を行い、アミノ酸、有機酸、色度等について測定し、従来のセライトろ過 (活性炭脱色) 法と比較検討したので報告する。

2 メンブレンろ過試験

1) 試料

県内造酢工場より提供された静置元酢 (食酢もろみを搾引きしたもの)

2) ろ過試験機

循環型平膜試験装置: ダイセル化学工業(株)製
UF、RO兼用
有効膜面積28cm²

3) 膜種及び膜特性 (表1)

表1 膜種及び膜特性

膜種	(元酢)	DUS—40	DUS—05	NTR—7410	セライト
素材		ポリエーテルサルホン	ポリエーテルサルホン	合成高分子系	珪藻土
最高使用温度		95	95	60	100<
pH 範囲		1~13	1~13	2~12	1~13
分離特性		40,000(*)	5,000(*)	10%(**)	数10μm(***)
透過流束 (1)		129	30	24	1,500
色度 (2)	0.721	0.304	0.094	0.067	0.113
総酸 (3)	5.35	5.30	5.25	5.16	4.89
蛋白質 (4)	0.074	0.057	0.041	0.036	0.046

(1) 透過開始1hr後 (ℓ/hr・m²)

(2) 420nm O・D

(3) 酢酸として表す

(4) 全窒素×6.25

(*) 分画分子量

(**) 食塩阻止率

(***) 粒径

4) ろ過操作

試料460mlを圧力10kgf/cm²、室温(20℃前後)でろ過し、透過液300mlを採取し、試験溶液とした。

3 結果及び考察

1) 透過流束

各膜による透過流束を測定し、図1にその経時変化を、また表1にろ過開始1時間後の値を示した。

ろ過時間とともに透過流束が低下し、4時間後には約半分になり、膜の目詰り (ファウリング) が進むことを示している。

なお、DUS—40では試料不足から、透過時間70分で打切った。

2) 透過液の色度

元酢及び各膜透過液を自記分光光度計 (島津製: U

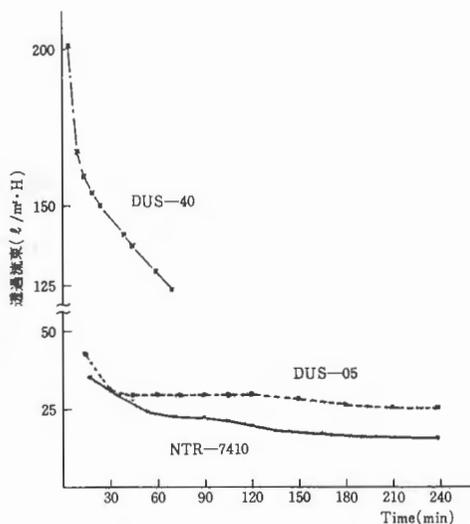


図1 透過流束の経時変化

V-260) で吸光度を測定した。

なお、元酢は多少混濁物が存在するため、遠心分離 (15,000rpm、10分間) で処理したものを測定した。

表1より、NTR-7410が最も淡く、元酢の約 $\frac{1}{10}$ 、セライトの約 $\frac{1}{2}$ の吸光度である。

また、図2のO・D曲線より、元酢及び膜透過液は波

長420nm付近に曲線の“肩”がみられるが、セライトろ過液ではそれがみられない。

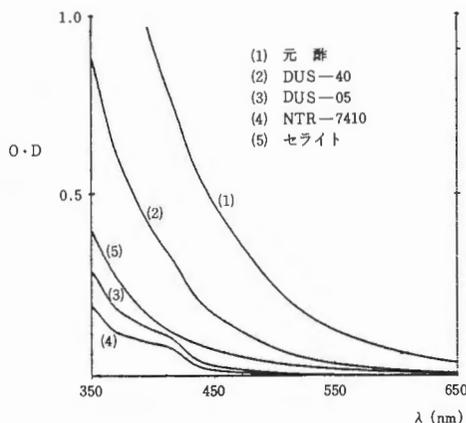


図2 O・D曲線

これは、セライトと膜とでは、除去の対象となる着色物質、またはその量が異なることを示している。

3) 有機酸

各透過液の有機酸を液体クロマトグラフィー (島津製: LC-6A、CR-4Aデータ処理) で分離定量し、元酢に対する相対量を表2に、分析条件を表3に示す。

表2 透過液の有機酸相対量(%)

	元酢	DUS-40	DUS-05	NTR-7410	セライト
シュウ酸	100	73.3	29.2	15.5	49.4
クエン酸	100	84.1	44.7	17.2	48.9
グルコン酸	100	93.1	73.1	45.7	60.3
*ヒルビン酸	100	94.3	67.7	27.9	60.9
酢酸	100	99.3	98.6	97.2	91.9
ピログルタミン酸	100	99.6	93.5	81.7	62.2

* リンゴ酸を含む

表3 有機酸分析条件

使用機器	高速液体クロマトグラフィー (島津製 LC-6A)
カラム	Shim pack SCR-101H(7.9mm φ×30cm)
移動層	酸性水(過塩素酸でpH2.1)
カラム温度	50℃
流速	0.8ml/min
検出器	UV 210nm

分画分子量の小さい膜(DUS-05、NTR-7410)では、クロマトグラム上で初期の方に出るピーク (シュウ酸、クエン酸、グルコン酸、ヒルビン酸) が低く、セライトろ過では、後方のピーク (ピログルタミン酸)

が低い、また、酸のうちの大部分を占める酢酸については、膜ではほとんど変わらないが、セライトでは、少し低い、これは、セライトは、実操業の試料であり、絶対量の厳密な比較はできないため、パターンの比較にとどめる。

4) アミノ酸

各透過液の遊離アミノ酸をアミノ酸分析システム (島津製: LC-6A) で測定した値及び元酢に対する相対比を表4に、分析条件を表5に、またアミノ酸のクロマトグラムを図3に、減少相対比のグラフを図4に示す。

同じアミノ酸でも膜やセライトにより、また同じ膜やセライトでもアミノ酸の種類によって透過する量が

表4 透過液のアミノ酸量と相対比(%)

アミノ酸	元 酢	DUS-40	DUS-05	NTR-7410	セライト
アスパラギン酸 (Asp)	100 (27.2)*	81.2	54.9	35.5	60.9
スレオニン (Thr)	100 (12.7)	86.3	73.4	59.8	65.0
セ リ ン (Ser)	100 (10.7)	89.1	86.1	74.8	62.1
グルタミン酸 (Glu)	100 (12.1)	81.2	56.9	37.6	56.4
プ ロ リ ン (Pro)	100 (13.7)	88.7	73.3	59.0	52.3
グ リ シ ン (Gly)	100 (5.8)	91.9	90.7	87.5	58.9
ア ラ ニ ン (Ala)	100 (10.3)	89.6	84.9	76.9	51.4
シ ス チ ン (Cys)	100 (2.4)	60.0	20.0	20.0	50.0
バ リ ン (Val)	100 (17.1)	84.4	67.5	65.6	64.8
メ チ オ ニ ン (Met)	100 (9.7)	58.3	23.8	20.2	49.4
イソロイシン (ILe)	100 (13.3)	86.3	66.7	58.8	72.3
ロ イ シ ン (Leu)	100 (19.1)	84.9	66.5	58.1	69.8
チ ロ シ ン (Tyr)	100 (27.6)	87.1	69.5	62.4	57.1
フェニルアラニン (Phe)	100 (11.4)	87.0	70.4	63.0	73.5
ヒ ス チ ジ ン (His)	100 (11.8)	67.9	29.3	30.3	60.4
リ ジ ン (Lys)	100 (7.8)	75.6	45.8	52.7	76.3
アルギニン (Arg)	100 (6.8)	77.9	54.8	71.2	86.5

* : アミノ酸含量 (μg/ml)

表5 アミノ酸分析条件

使用機器	アミノ酸分析システム(島津製 LC-6A)
カラム	Shim pack ISC-07/SI 504 Na型
移動層	A: 0.2N クエン酸Na溶液(pH 3.2) B: 0.6N 同 上 (pH 10.0) C: 0.2N 水酸化Na溶液 多段階グラジェント
カラム温度	55℃
流 速	0.3ml/min
検出器	FLD ケイ光 450nm OPA

異なる。例えば、グリシンやアラニンではDUS-05>NTR-7410>セライト、リジンやアルギニンでは、セライト>NTR>DUS-05、の透過量の順になっている。このことと色度における曲線の形状に差(図2)があることが何らかの関係があると思われるが、その対応付けは不明である。

また、図4から、セライトろ過では、各アミノ酸の減少する比率は大体同様であるが、メンブレンろ過(特にルーズRO膜)では、アミノ酸によって、その比率が相当異なっている。

これは、セライトろ過では、アミノ酸組成比が元酢

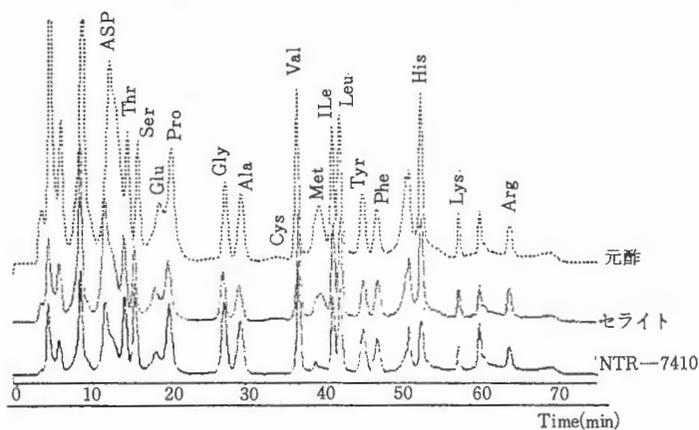


図3 アミノ酸クロマトグラム

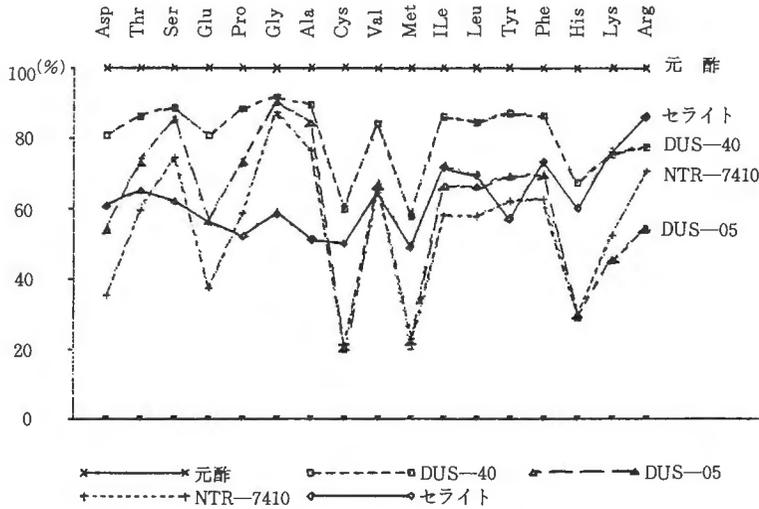


図4 透過液のアミノ酸相対比

に近いのに対し、メンブレンろ過では、それが変化することを示し、味覚に対しても微妙な影響を与えることが考えられる。

4 まとめ

メンブレンろ過による原酢の脱色の実用性をさぐるため、耐熱性、耐薬品性のルーズRO膜2種 (DUS-05、NTR-7410)、UF膜1種 (DUS-40)を用いてろ過試験を行い、アミノ酸、有機酸、色度等について測定し、従来のセライトろ過 (活性炭処理) 法と比較検討したところ下記の結果を得た。

- 1) 透過流速は、ろ過時間経過とともに指数関数的に低下し、ルーズRO膜では、4時間後には約半分になった。
- 2) 脱色は、NTR-7410が最も良く、元酢の約 $\frac{1}{10}$ 、セライトの約 $\frac{1}{2}$ の吸光度であった。

また、各試料のO・D曲線より、元酢及び膜透過液には、波長420nm付近に“肩”がみられるが、セライト透過液ではそれがみられないことから、セライト

と膜とでは、除去の対象となる着色物質、またはその量が異なると考えられる。

- 3) 有機酸については、ルーズRO膜はセライトと比較してシュウ酸、クエン酸が透過し難く、ピログルタミン酸は透過し易い。
- 4) 遊離アミノ酸については、セライトろ過では、各アミノ酸の減少する比率は大體一様であるが、メンブレンろ過 (特にルーズRO膜) では、アミノ酸によってその比率が相当異なり、アスパラギン酸、グルタミン酸、シスチン、メチオニン、ヒスチジンは透過し難く、セリン、グリシン、アラニンは透過し易い。

これはセライトろ過では、アミノ酸組成比が、元酢に近いのに対し、メンブレンろ過では、それが変化することを示し、味覚に対しても微妙な影響を与えるものと考えられる。

参考文献

- 1) 中内ら；和歌山県工業試験場報告 (昭和63年度) p.51~55 (1989)。

高分子の改質に関する研究 (要旨)

—カリックスアレーン類を配合した エポキシ樹脂の調製と物性—

高分子担当 前田育克 内田昌宏

カリックスアレーンは新規ホストゲスト化合物として期待されているが、高融点を有する材料としても興味のもたれるところである。我々はカリックスアレーンをエポキシ樹脂に配合し、2種のアミン(トリエチレンテトラミン(TETA)、N、N-ジメチルベンジルアミン(DMBA))を用いて硬化させ、その硬化挙動や硬化物の物性について検討した。

カリックスアレーンを配合したエポキシ樹脂は配合しないものに比べ耐熱性に優れ、その動的弾性率は大きくなった。特に、第三級アミンであるDMBAを使用したときにはその傾向が顕著であった。(図1) しながら、曲げ強度は低下した。(表1) この原因として、

Table 1 Bending strength of epoxy resins containing calixarene and EPCA

Run	Sample		Bending strength (kgf/mm ²)
	calixarene	amine	
1	—	TETA	7.8
2	—	DMBA*	9.1
3	CA-6(25phr)	DMBA*	5.4
4	CA-6(50phr)	DMBA*	1.7
5	CA-8(25phr)	DMBA*	5.0
6	CA-8(50phr)	DMBA*	3.0

* Degassing under vacuum at 80°C for 15 minutes before casting to rubber mold.

カリックスアレーンの水酸基とエポキシ基との反応が進行せず、未反応のカリックスアレーンがエポキシ樹脂中に存在していて相分離構造をなしていることが考えられる。(図2)

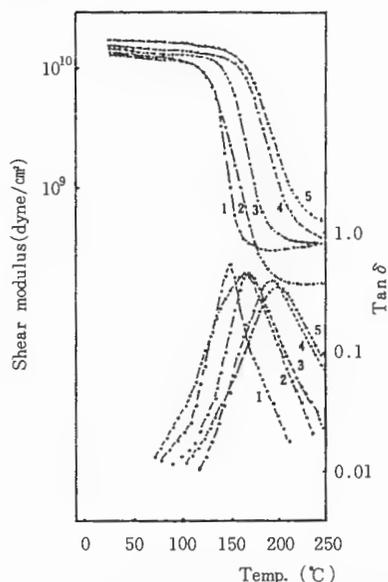
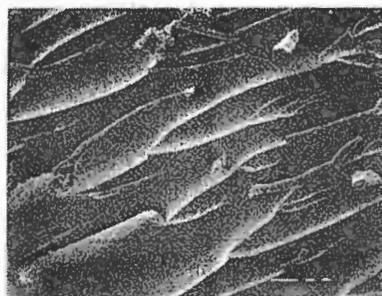


Fig 1 Dynamic mechanical Property (Shear modulus and $\tan\delta$) of epoxy resins cured by DMBA with 1. non-calixarene, 2. CA-8(25phr), 3. CA-6(25phr), 4. CA-6(50phr), and 5. CA-8(50phr).



(a)



(b)

10 μ

Fig 2 Scanning electron micrographs of epoxy resins cured by DMBA with (a) non-calixarene, (b) CA-6(25phr).

カリックスアレーンを含む

樹脂の合成とその性質(要旨)

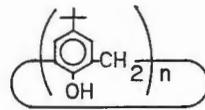
高分子担当 伊藤 修 内田昌宏
 染色担当 久保田静男

1 目的

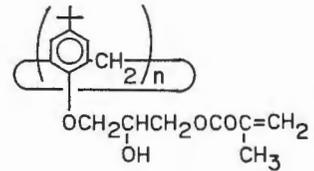
カリックス〔n〕アレーン (A) に二重結合のある化合物 (B)、(C)、(D) を合成した。これらをメタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St) で硬化させ、その動的粘弾性及び熱分析を測定し、硬化物の物性を検討した。

2 方法

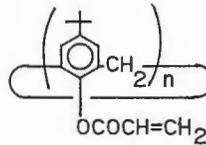
(A) は文献記載の方法で合成した。¹⁾(B) は (A) とグリシジルメタクリレートとの反応で、(C) と (D) は (A) と酸塩化物との反応で合成した。得られたものの構造は IR・NMR・元素分析により確認した。動的粘弾性は粘弾性スペクトロメータ VES—HC 型 (株 岩本製作所製) で周波数 10 Hz、昇温速度 1.2°C/分で行った。熱分析は、セイコー電子工業 (株) 製 SSC5200 で昇温速度 20°C/分で行った。



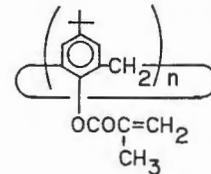
n=6, 6A
 n=8, 8A
 (A)



n=6, 6B
 n=8, 8B
 (B)



n=6, 6C
 n=8, 8C
 (C)



n=6, 6D
 n=8, 8D
 (D)

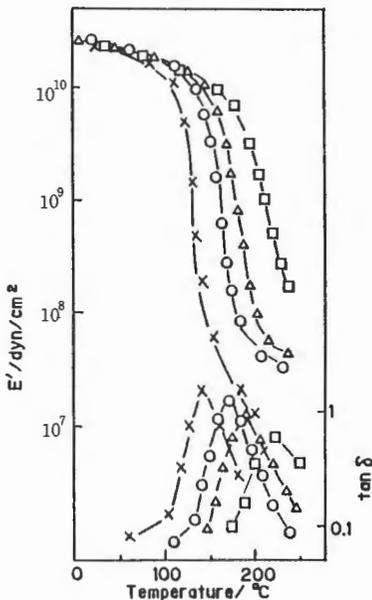


Fig. Temperature dependence of viscoelastic properties for resin of MMA and 6C. 6C (wt%) ×, 0; ○, 10; △, 20; □, 30.

3 結果

得られた硬化物の IR スペクトルから、硬化は二重結合の開裂による通常のラジカル重合で進行していることがわかった。Fig. には 6C と MMA 硬化体の一定周波数における動的粘弾性の温度分散を示す。

また Table には各種カリックス〔n〕アレーンモノマーと MMA 硬化体の性質を示す。Fig. に示されるように硬化体の貯蔵弾性率 E' は低い温度で一定の値を示すガラス領域とわずかの温度変化で急激に小さくなるガラス-ゴム転移領域に分かれている。一方、 $\tan \delta$ はガラス-ゴム転移領域に大きなピークが現われている。これはガラス転移温度 (T_g) に相当するものであり、 T_g は 6C 含量とともに高くなっていることがわかる。6C 含量が多くなると、橋架け密度が大きくなるため、 T_g は高くなるものと思われる。また T_g 及び熱分解温度は MMA 単独重合体のそれに比べて高くなっている。このようにカリックス〔n〕アレーンモノマーは MMA と橋架けをおこし、その結果ガラス転移温度及び熱分解温度が高くなっていることがわかった。また、カリックス〔n〕アレーンモノマーと St 硬化体についても同様に検討する。

Table Characterization for resin of MMA and calix(n)arene monomers.

calix(n)arene monomer	T _g (°C)	tan δ _{max}	E' (21°C) (dyn/cm ²)	thermal degradation Temp. (°C)
none	153	1.414	2.45×10 ¹⁰	274
6 B	171	0.944	2.31×10 ¹⁰	303
8 B	168	0.546	1.95×10 ¹⁰	284
6 C	171	1.220	2.52×10 ¹⁰	343
8 C	174	1.086	2.64×10 ¹⁰	342
6 D	162	1.307	2.43×10 ¹⁰	283
8 D	165	1.197	3.24×10 ¹⁰	284

* calix(n)arene monomer (10wt%)
benzoyl peroxide (1 wt%)

参考文献

- 1) C.D. Gutsche, J. Am. Chem. Soc., **103**, 3782 (1981).

ニューセラミックス応用技術の研究

機械金属担当 田口義章 中村 嵩 岩鶴 昭

1 はじめに

ニューセラミックスは金属、プラスチックに次ぐ第3の素材としてクローズアップされて以来一般機械部品等の構造材、電子部品、光学・医療機器の機能材として広範囲に利用されているのが現状である。

また、原料調整から製品化を一貫して行うことは多大な設備や高度な加工技術、製品の評価機器等設備投資はもとより品質管理においても高度技術が要求されなじめない問題が種々ある。

そこで、当センターとしては平成元年度から3ヶ年計画で「ニューセラミックス応用研究事業」により設備購入を計画し、中小企業の育成強化、地場産業の技術開発推進に積極的に取り組んでいる。

本研究では、ハイテク産業の1つであるセラミックスを中心とした新素材並びに高品質・高精度な製品の

開発を行うため、高精度成形による焼結方法について、特にアルミナ (Al_2O_3) を母体とした構造材セラミックスの開発を行うべく試験を実施したので報告します。

2 試験の方法

1) 原料

使用した原料は焼結助材入り市販97.1%アルミナを用いた。

2) 成形

原料アルミナ (Al_2O_3) を湿式CIP装置(株神戸製鋼所製Dr. CIP)にて、図1なる形状のニトリルゴム型(円柱、球)に充填、成形条件としては、温度：常温、圧力：2,000kgf/cm²で加圧し写真1、2に示すような円柱及び球状の形状の試験片を作成した。

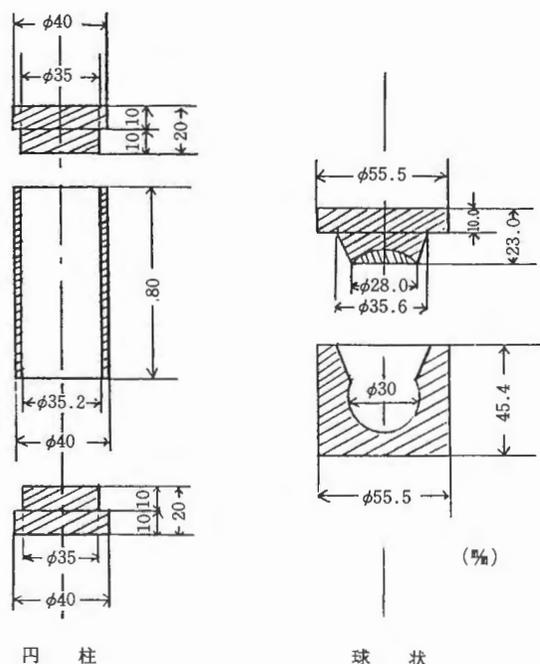


図1 ニトリルゴム型の形状

3) 焼結：常圧

2) により作成した試験片を超高温雰囲気炉(モトヤマ製KL-2030D)にて、温度：1,650℃、保持時間：3時間で常圧焼結を行った。

4) HIP焼結

3) により焼結を行った焼成品をHIP装置(株神戸製鋼所製O₂-Dr. HIP)にて、温度：1,400℃、雰囲気ガス：Ar、焼成圧力：2,000kgf/cm²、保持時間：1時間にて処理を行った。

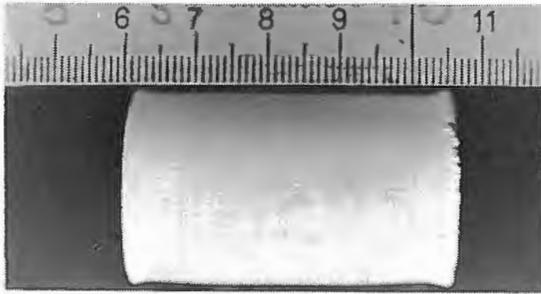


写真1 CIP成形の円柱

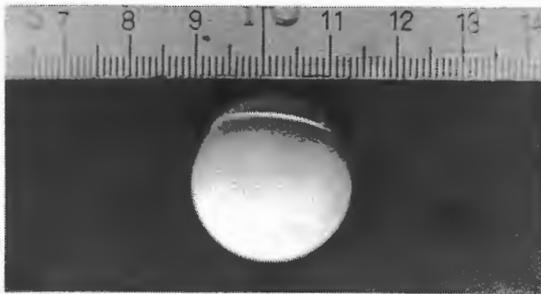


写真2 CIP成形の球

5) 物性試験

常圧焼結及びHIP焼成を行った成形品をマルチ切断&研削盤(株)マルトー製セラミクロンMX-833)にてJIS-R-1601に適合した試験片(3mm×4mm×36mm)を作成し、曲げ試験はオートグラフ(株)島津製作

所製AG-10Dを使用し、クロスヘッドスピード0.5mm/min、支点間距離30mm、試験方法は3点曲げの条件で各試験を行い平均値を求めた。

6) 試料破面(形状)の電子顕微鏡観察

5)の曲げ試験に供した試験片をもとに破面観察を行った。

3 試験結果と考察

1) 粉体原料の評価

試験に供したアルミナ(Al_2O_3)原料の化学組成を表1に、熱分析及び粒度分布は図2、3に示す。

また、アルミナ(Al_2O_3)の成形前(焼結助材含)の試料の走査型電子顕微鏡写真を写真3に示す。この結果、図2の熱分析データから時間25分経過後DSC(熱量)に11.46cal/gの発熱変化がみられる。これはアルミナ(Al_2O_3)試料の焼結助材の燃焼が起因したものと考えられ、この時の温度が210℃前後であることから、CIP成形後の試料の焼結助材の燃焼温度の決定ができた。

表1 化学組成

成分	%
Al_2O_3	97.10
SiO_2	2.10
MgO	0.30
CaO	0.30
Fe_2O_3	0.05
TiO_2	0.05

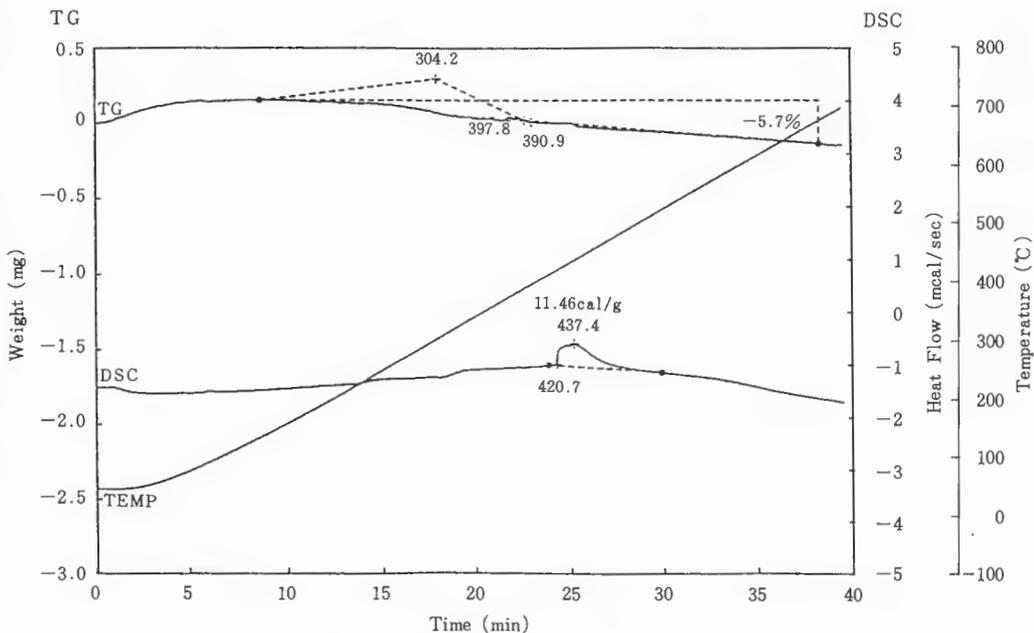


図2 アルミナ熱分析

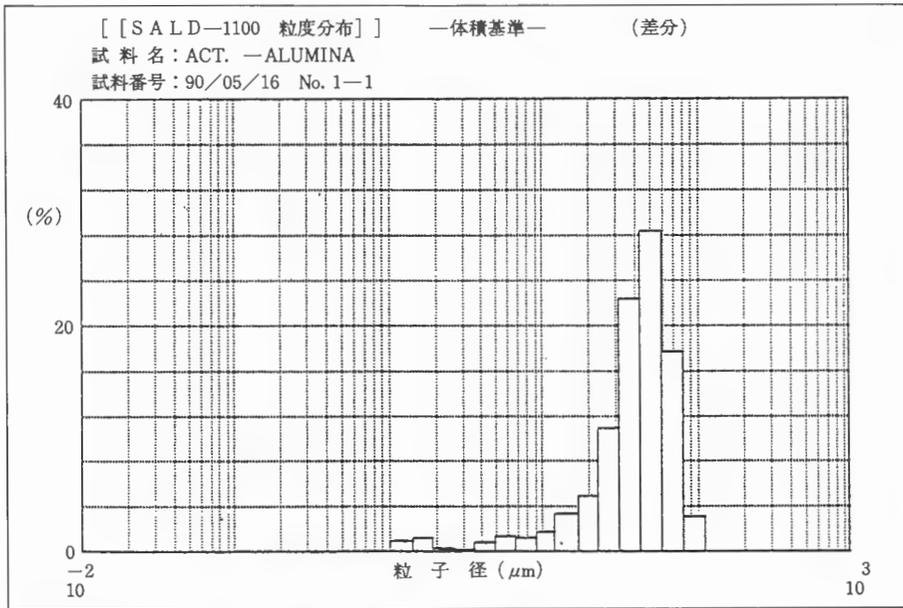


図3 アルミナ粒度分布

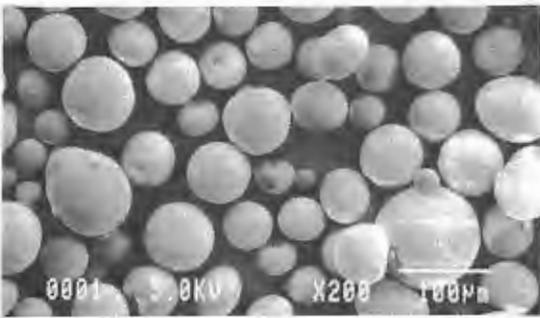


写真3 成形前の粒体の電顕写真

なお、アルミナ原料の、比表面積: 2.52 (m^2/g)、密度: 3.73 (g/cm^3) である。

2) 成形品の物性試験結果

① 収縮

CIP成形を行ったアルミナ粉末成形品は、粉末粒子間に大小の空隙があり気孔率が高い、焼成温度の上昇とともに成形品がわずかに収縮し、気孔は小さくなり最終的には収縮とともに気孔の減少が著しくなり通気性はなくなっている。

試験の結果、円柱及び球状の粉末成形品と常圧焼結との収縮率は15%であり、常温焼結後とHIP焼成後との収縮率は2%であった。

アルミナの粉末成形品を1,600°Cで常圧焼結すると収縮率は15~16%の範囲と称せられているなかで概ね目的が達せられた。

② 曲げ強度 (JIS-R-1601による3点曲げ)

表2に常温焼結とHIP焼成との曲げ強度を示す。試験片作成に関しては寸法精度、面粗度、R面加工等若干の解決すべく問題点が残ったが、一応良好なる結果が得られた。

表2 曲げ強度結果

項目	曲げ強度(kgf/mm ²)
常圧焼結	35
HIP焼成	37

③ 試料の電子顕微鏡観察

(株)日本電子製 JXA8600S)

作製した試料のCIP処理品の写真4、常圧焼結処理品の写真5、HIP処理品の写真6の細孔等について電子顕微鏡によるSEM像を観察し確認の結果CIP処理後の破面は凹凸がはげしく、熱処理が行われていないため焼結助材等の影響も見られる、

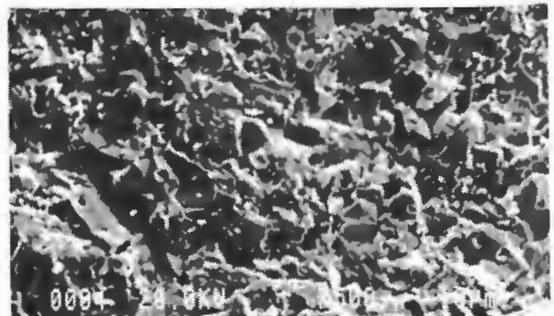


写真4 CIP処理品

また常圧焼結、H I P焼成に関しては、破断面の起伏も少なく、ポラスも減少しているが、しかし明らかな結果を得る事が出来ず今後の課題となった。

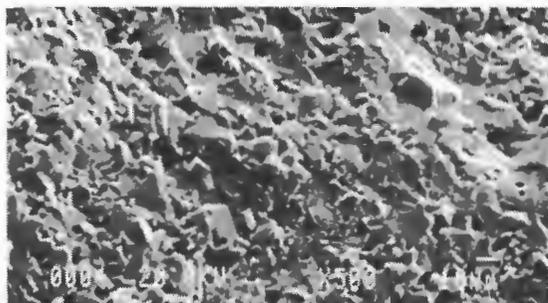


写真5 常圧焼結品

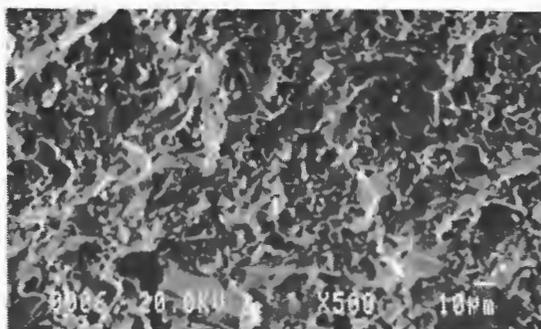


写真6 H I P処理品

今回の試験研究に使用した設備機器は日本自転車振興会の競輪の収益により補助を受け購入設置を行った設備であります。

最後に、粒度分布、曲げ試験を行うにあたり(株)島津製作所ラボの皆様方のご協力に感謝します。

メカトロニクス技術研修について

機械電子部 古田 茂 林 健太郎 他10名

要 旨

国の補助事業による中小企業技術者研修（中期）を、昭和63・平成元年度と、“メカトロニクス技術研修”というテーマで開催したが、その内容について報告する。

1 はじめに

現代に技術革新を象徴する1つとして、メカトロニクス技術が大きくクローズアップされているのは周知のとおりである。

“メカトロニクス”というのは、機械(メカニクス)と電子(エレクトロニクス)の技術や工学が複合化したもので、日本でつくられた言葉である。

各企業において、自動・省力化のためのメカトロニクスに不可欠な技術、それはセンサ・アクチュエータに関する利用技術、インターフェイス・ソフト開発技術などである。

それらの技術により、企業のメカトロニクス化に役立つ実践的な技術の修得を主眼とした「メカトロニクス技術研修」を開催した。

2 研修内容

この研修を行うにあたり、受け入れ態勢を整えてより内容を充実させるため、次の主要内容で部内研修(6ヵ月前より週1回夜間、機械電子部機械金属担当職員7名)を行った。

*メカトロニクス基礎知識

2・10・16進数、マイコンの構成、メカトロの構成

*シーケンサの使い方

命令語、プログラムの使い方、コントローラと実習装置との接続、課題演習

*ステッピングモータ装置

*DCサーボモータ装置

*サーボフィードバック装置

*サイメックコンのオペレーション

*BASIC言語

*プログラミングテクニック

*マイクロカセット

*インターフェイスボード演習

*オシロスコープの使い方

*各班担当システム割当・検討

*各班毎の報告会

*その他

この部内研修の進捗状況もカリキュラムの参考にした。

特に研修の特徴として、議義や実習をうけるという

受身のかたちだけでなく、研修生に自主的な研究テーマを見つけていただき実習する“ゼミナール”の時間を設けた。また、研修生のレベルに合うように進捗状況をチェック・調整しながら進めることにした。

平成元年度の研修内容(カリキュラム)を表1に示す。

おおまかに、前半は基礎知識・装置説明などのハードウェアを、中盤はコントローラのプログラミング・インターフェース技術などのソフトウェアを、後半はゼミナールの自主研究という内容構成である。

研修の時間は、研修生の仕事を考慮して週の始めと終わりを避け、主に水・木曜日の夜間を選んだ。

3 装置

メカトロニクス技術開発装置(日本自転車振興会 $\frac{1}{2}$ 補助により昭和62年度導入)を使用した。(表2参照)

特に、位置ぎめ・サーボ・空気圧制御の各装置に重点をおいた。(写真1参照)

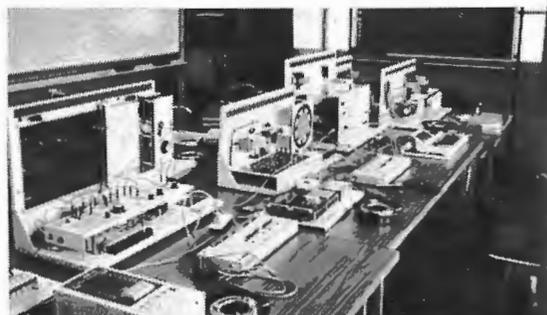


写真1 研修装置

4 まとめ

4-1 参加者状況について

参加者は、機械関連企業が半分を占めたが、化学・電気(電子)・サービス・高分子など広く各分野の企業にわたっており、業種に限らずメカトロニクスに対する関心の深さを感じた。

年齢別では、若い人(25才まで)が多いが年齢層も幅広かった。(表3参照)

研修参加アンケートによると、受講動機について、“会社から”と答えた人がほとんどで、メカトロニク

表2 メカトロニクス技術開発装置

1	位置ぎめセンサPS-1B (ボールねじ送り機構, 位置ぎめ制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
2	位置ぎめセンサPS-1W (ワイヤー送り機構, 位置ぎめ制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
3	ステッピングモータSM-1 (位置ぎめ制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
4	DCサーボモータDC-1 (サーボ制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
5	サーボフィードバックFB-1 (サーボ制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
6	チップハンドリングAH-1・エアソースAS-1 (空圧制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
7	メロディフィングMO-1・エアソースAS-1 (空圧制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
8	サイメックロボットRZ-1 コンピュータ
9	自動温度調節TFC-20 (サーボ制御) コンピュータ
10	モータ速度制御MSC-10 インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
11	A/D・D/A変換器ADA-8 インターフェイス, コンピュータ, I/Oボード
12	X-Y駆動MXY-10 インターフェイス, コンピュータ, I/Oボード
13	自動変速モデルATMAU-1 (機構制御) インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
14	CNC旋盤機構 PNC-1000L インターフェイス, コンピュータ, シーケンサ, I/Oボード
15	ボードコンピュータ SCP-2
16	マイクロロボット ムーブマスターEX

表3 研修参加者状況

* 業種別

	'88	'89	計
機械	11	8	19
化学	3	5	8
電気・電子	1	2	3
サービス	3	—	3
繊維	—	1	1
高分子	—	3	3
食品	—	1	1
計	18	20	38

* 年齢別

	'88	'89	計
20未満	1	—	1
20～25	5	6	11
25～30	1	4	5
30～35	3	5	8
35～40	2	2	4
40～45	2	1	3
45以上	4	2	6
計	18	20	38
平均	33	31	32

表1 平成元年 度 研 修 カ リ キ ュ ラ ム

研	修	日	程	課	題	内	容	講	師
9/6	水	16:00~17:00 17:30~22:00	1 H 4.5H	開 講 式 メカトロシステム について	開講式、オリエンテーション 今回使用するメカトロシステムの紹介及びメカトロ 入学のための基礎と位置ぎめセンサ(PS-1B, PS-1W) 装置説明	工業技術センター職員 島津理化器械㈱ 開発技術担当 課長 渋谷敏昭氏			
9/7	木	13:00~21:30	8 H	サーボ機構について 講義	サーボ制御の基本、サーボフィードバック(FB, -1)とDCサーボモータ(DC-1)の装置説明	島津理化器械㈱ 開発技術担当 課長 渋谷敏昭氏			
9/13	水	17:30~22:00	4.5H	プロセス制御について 講義	プロセス制御の基礎、温度制御コントロールド (TFC-20) 装置説明	島津理化器械㈱ 開発技術担当 課長 渋谷敏昭氏			
9/14	木	13:00~21:30	8 H	空気圧制御について 講義	ステッピングモータ (SM-1) 装置説明 チップハンドリング (AH-1) 装置説明 ロボット (RA-1, RZ-1) の他メカトロ機構	島津理化器械㈱ 開発技術担当 課長 渋谷敏昭氏			
9/20	水	17:30~22:00	4.5H	シーケンサについて 講義・実習	シーケンサ命令語など シーケンサ・ミニセミナール	機械電子部 古田 茂 機械金属担当全員			
9/21	木	17:30~22:00	4.5H	ソフトウェアについて 講義・実習	アセンブリ言語について	機械電子部 岡本良作			
9/27	水	17:30~22:00	4.5H	インターフェイスにつ いて 講義	マイコンのためのインターフェイス	機械電子部 前田祐司			

9/28 木	17:30~22:00	4.5H	BASIC 言語・オペア ンプについて 講義	簡単なメカトロ用BASIC言語 よく使われるオペアンプ	機械電子部 松山 浩 機械電子部 石野久美子
10/4 水	17:30~22:00	4.5H	フレキシブルタイム	進行状況により設定	機械電子部 古田 茂
10/5 木	17:30~22:00	4.5H	自動化システム概説 講義	メカトロニクスのセンサについて	近畿大学 教授 東本晁美氏
10/11 水	17:30~22:00	4.5H	ゼミナール 自主研究 実習	各自、テーマを決めてメカトロニクス研究を行 い、報告書を作成する。	機械電子部長 岩鶴 昭 " 研究部長 藪内 武 " 中村 嵩 " 林 健太郎 " 永坂博文 " 岡本良作 " 前田裕司 " 大久保 保 " 田口義章 " 古田 茂 " 松山 浩 " 石野久美子
10/12 木	17:30~22:00	4.5H			皮革副分場長 谷 正博 情報企画部 新山茂利 織維木工部 平田重俊
10/17 火	17:30~22:00	4.5H			
10/18 水	17:30~22:00	4.5H			
10/19 木	13:00~17:00 17:30~18:30	4 H 1 H	総合アイスカッション 終了 式	ゼミナールの成果発表 終了 式	高津理化器械㈱ 開発技術担当 課長 渋谷敏昭氏 機械電子部全員
計15日間		74 H			

スのハードウェア・ソフトウェアの両面に興味を持っており、生産の自動・省力化については、積極的もしくは構想中と答えた人が、ほとんどであった。

4-2 セミナール（自主研究）について

後半の自主研究の時間は、各企業でメカトロニクス化に役立つ、あるいは今までの研修で興味をもった装置・内容について、各自テーマを決めて取り組んでいた。また、出来る限り希望するテーマに合うように、センター内の設備を自由に利用できるようにし、技術的なアドバイスについても担当者を決め、研修生と一緒に取り組んだ。

最後に研究発表会があるため、このセミナーの時間は、集中して真剣に取り組んで、たいへん有意義であったと思う。また、なにか自分のテーマをもってやり遂げたという満足感をあじわっていたように思う。

* テーマ

テーマについては、空気圧操作機構であるチップハンドリング装置を使ったチップの選別及び移動というのが最も多かった。その理由として空気圧操作機構は、油圧・電気などに比べて構造が簡単でコストが安いと思われる。メカトロニクスで重要な“位置ぎめ”を、テーマに選んだ人も多かったが、これは各種センサでリニヤ

ベンチの動作を制御するものであるが、装置自体の入出力信号点数の多さにより、興味をもたれたと思われる。

あとは、機構的にももしろい“オートマモデル”、自動演奏で音が出て楽しい“メロディフィンガー”、サーボ系制御技術のPID温度調節などに人気があった。

（表4参照）

表4 セミナールテーマ

テ	マ	数
*	チップ選別及び移動	6
*	位置ぎめ（ロータリーエンコーダ）	5
*	オートマモデルの自動変速及び スピード表示	4
*	メロディフィンガーによる曲作り	3
*	自動温度コントロール	3
*	シーケンサ・コンピュータによる P+I制御	2
*	DCサーボによる位置ぎめ	2
*	エレベータシミュレーションソフト開発	2
*	X-Y駆動	2
*	ロボット操作	2
*	その他	7

システム構成状況を表5に示す。

装置はテーマによって決まるが、制御機器は、ハンドヘルド・コンピュータのサイメックを利用し、命令言語は、BASICが圧倒的に多かった。

シーケンサを使った人が多いのは、命令数も少なく

プログラムも比較的簡単で、即実践向きであるためと思われる。

BASIC言語だけでは、スピードに対応できないロータリーエンコーダのパルス読み取りなどでは、BASIC言語にマシン語を組み合わせたものが多かった。

表5 システム構成状況

装	置	数	制	御	装	置	数	言	語	数
位置ぎめ制御	5	シーケンサ	10	シーケンサ	8					
ステッピング	2	サイメック	25	BASIC	26					
サーボ制御	6	98 V M 2	4	マシン語	10					
温度サーボ	3			C言語	1					
空圧制御	9									
自動変速	5									
ロボット	2									

4-3 今後の課題と反省

研修が終わっての感想・要望などを表6に示す。

* 時間的な問題

仕事が終わってから研修なので疲れているし、あまり遅くまでだと集中力がなくなり能率が悪くなるので、夜は9時ぐらいまでで、1週間の内2日が適当だと思う。

* 内容構成・時間配分

言語（BASIC・マシン語・Cなど）のメカトロニクス装置を制御するのに必要最低限の命令をもっと詳しく丁寧に説明する必要がある。しかし、あまりプログラミングのソフトウェアに時間を裂くと、メカトロニクス研修の意義がなくなる。

セミナーの時間配分については、全体の約30%と

表6 感想・要望

感想・要望	数
* 夜もっと早く終わってほしい	8
* マシン語・C言語の基礎をもっと	5
* セミナールの時間をもっと長く	5
* 眠たかった	5
* コントローラの種類に不満	3
* インターフェイスの内容を充実	2
* 装置の貸出求む	2
* 装置が制御しにくい	2
* メカニクスの設計を	1
* 内容が多すぎて中途半端	1
* 忙しい研修である	1
* 満足である	12
* また研修があれば参加したい	7
* 仕事に活かしたい	6

考えていたがもっと長くという意見が多かったが、これぐらいで適当だと思う。

*** 研修装置**

装置のトラブルがいくつかあり、修理するのに無駄な時間を費やしたが、トラブルを見つけ出すためのチェックがたいへん良い勉強になった。

研修装置のなかには、制御の入出力が少なく中身がブラックボックスになっているものがあり、なんとか工夫してもっと興味が湧くような装置にしたい。

付記：本研修の講師として御協力いただいた、近畿大学教授・東本暁美氏、島津理化器械㈱・渋谷敏昭氏に感謝致します。また、御協力いただいた工業技術センター職員の皆様ご苦勞様でした。

参考文献

- 1) 島津理化器械㈱編, メカトロニクスの基礎,
- 2) '88メカトロニクス研修報告集,
- 3) '89メカトロニクス研修報告集,

メリヤス編機の給糸量測定装置の開発 (概要)

電子担当 岡本良作 松山 浩 石野久美子
機械金属担当 古田 茂

1 はじめに

市販のボード (UNC-4198BPCマイクロサイエンス (株)) を用いて、アイロテープに接触させたローラと直結させたロータリエンコーダ (200パルス/回転) のスリット間の時間を、ボードを通じて16ビットパソコンに取り込み、テープ速度を近似的糸速度とみなす方法については先に報告した^{1,2)}

本装置の開発は、メリヤス編機の巻き取り装置の巻き取り部が、一回転する間の給糸量 (m/回転) を測定する必要性が生じたので、主にインターフェース関連の開発を行った。

2 インターフェース関連の構成

センサ関係として、メリヤス編機の巻き取り部の一回転の周期は4.3秒で、その検出は、近接センサ (TL-M5ME1 omron) を使い、その信号をホットカブラで分離して使用した。

アイロテープ速度検出のセンサ部は、直径36 (mm) のローラをアイロテープに直結させ、ローラ軸の片方をユニバーサルジョイントでロータリエンコーダと接続した。エンコーダ (E6B-CWZインクレメント形 omron) の信号は、近接センサと同様にホットカブラで分離した。基本的なハード構成は、巻き取り部が一回転する時間内でエンコーダのパルスをカウントアップし、近接センサの同期信号で計数値をラッチし、2個のPPI (M5M8255AP-5) でカウント値を読み取り、さらに0.5μ秒遅延させた信号で計数値をハード的にクリアする。

インターフェースボードは、16ビットバス構成2個のPPI、2個のホットカブラ、16ビットカウンタ構成のための4個のLS193、遅延信号用のLS123とLS32から構成した。

LS193の接続構成は、エンコーダからの信号は、ホットカブラのエミッタの出力端子を1桁用のLS193のUPと接続し、1桁用LS193と2桁用LS193はCARRYとUP、BORROWとDOWNをそれぞれ接続した。以下、2と3、3と4の各LS193の接続は、上記に従った。

LS123の使用は、近接センサからホットカブラのエミッタの出力端子をPULL DOWN後、LS04に接続し、信号を反転した後、1Aと接続した。1Qの信号は、近接センサの立ち上がりから0.5μ秒遅らされており、この信号を2個のモード1で使用したPPIのPC4と接続して、16ビットデータの/STB信号とした。

データをPPIにラッチした後、できるだけタイムラグなしにLS193のデータをクリアするため、LS123の1Qと2Aを直接接続し、0.5μ秒遅らした2Q信号を上位のPPIのPB6と和の出力を4個のLS123のデータをクリアした。

3 評価の結果

本ボードをヒグチ製シンカー台編機で1給糸システムで、給糸張力測定、ステッチカム制御、アイロ径制御の各ボードを拡張スロットルにセットして測定した。ロータリエンコーダのスリット間隔の時間測定のケースでは、糸供給速度のバラツキが±10%程度の結果が得られたが、本ボードでは、短時間の変動が平均されるためそのバラツキは±0.5%以内におさまっている。給糸量の実測値の一例を以下に示す。

給糸張力 (g)	アイロ径 (mm)	給糸量 - m / 一回転
3±0.5	130	5.49
5±0.5	130	5.49
7±0.5	130	5.16
10±0.5	130	5.15

参考文献

- 「パソコンによるメリヤス生地編立システムのインターフェースの開発」
近畿地方公設試テクノロジーリサーチコンファレンス '89
講演要旨集
- ATFK (メリヤス編立フレキシブルシステム) に関する研究 (概要)
和歌山県工業試験場報告 (昭和63年度)

序によらないための条件を求める。

3 本 論

基底間の積表を図4に示す。

A \ B	E	S l	S r	T
E	E	S l	S r	T
S l	S l	S l l	E r	Γ l
S r	S r	E l	S r r	Γ h
T	T	O	O	T

図4 AB積表

新しい基底S l l, S r r, E r , E l , Γ l, Γ hは各行列の積を計算すれば得られるがここでは省略する。すべての基底に対する線形独立性から可換となるための必要十分条件は $bw=vc$, $bx=vd$, $cx=wd$ (5)

または、分母が0とならなければ

$$b/v=c/w=d/x \quad (6)$$

となる。すなわちF, CにおけるS l , S h , Tの係数が比例関係の時可換となる。

さて元の基底表現で

$$\begin{aligned} F &= gE + hS_l + kS_r + zT \\ &= gE + hS_l + kS_r + (z-g) T \\ C &= mE + nS_l + pS_r + qT \\ &= mE + nS_l + pS_r + (q-m) T \end{aligned} \quad (7)$$

とした場合、上記の議論からF, Cが可換となるための条件は

$$h/n=k/p=(z-g)/(q-m) \quad (8)$$

である。ところでF, Cの重み(スカラー係数)に対し

$$\text{重み和条件: } g+h+k=z, \quad m+n+p=q$$

$$\text{重み対象性: } h=k, \quad n=p \quad (9)$$

が成立すれば可換条件(8)式は常に成り立つ。

4 あとがき

行列を用いたデータ変換の方法により、計測部品の端点処理も含めて変換順序が可換となる条件を導いた。初めの数値例はもちろん、一般に重み和条件と重み対象性が成り立てばすべて可換となる。このことはフィルタを多重にかける、あるいは2階差分の後にさらにフィルタをかける等において、そのデータ変換は順序によらないことを示している。

注) 一般に曲線 $(x, f(x))$ の曲率は、曲率半径を ρ として

$$\frac{1}{\rho} = \frac{f''(x)}{\{1+(f'(x))^2\}^{3/2}}$$

であるが本検出器では $(f'(x))^2 \ll 1$ が成り立ち $1/\rho \approx f''(x)$ となる。

参考文献

- 1) 前田：第27回自動制御連合講演会，p. 493~494，(S.59)。
- 2) 前田：第29回JAACE講演会，p. 85~86，('85-5)。

ウェットホワイトに関する研究

—ウェットホワイトならびに ドライホワイトの保存に関する検討—

皮革分場 由良好史

1 はじめに

近年、省資源及び無公害化という面から多くのウェットホワイトに関する研究が行われている。¹⁻²⁾特にアルミニウム鞣剤で前鞣しされたウェットホワイトは脱鞣しが容易であり、前鞣しの影響を残すことなく、クロム鞣し、植物タンニン鞣しを行うことができ、従来通りの風合、品質の皮革が製造できる。さらに本鞣しに用いる鞣剤や薬品の使用量はシェービング重量に対する百分率で計算されるため節約できる。また、ホワイトの状態での分割、シェービングを行うため、クロムを含まないシェービング屑が得られ、副産物としての用途が広がる。

ウェットホワイトを調製する時に分割した裸皮を原料とした場合、受注生産している工場では、受注した革の厚さに即応できない事態が生じたり、厚さの調整のためシェーピングを行う必要が生じたりすることが考えられる。

本実験は必要に応じて、分割、シェーピングできるようにウェットホワイトを厚鞣して調製、また、革を湿润状態で保存するより、乾燥して保存するほうが微々や保存場所などに注意する必要が少なくなる。そこでウェットホワイトを乾燥してドライホワイトも調製した。調製したホワイトをウェット及びドライ状態で夏の1ヶ月間室内において保存し、ホワイト革として、再鞣し、加脂、乾燥、バイブレーションステータキングした製品革について、化学組成、機械的性質、官能検査の面から検討した。

2 実験

2-1 実験条件

1ヶ月間保存したホワイト革の水戻し状態を比較するため、ウェッティングエイジェントとして0.1%ノニ

表1 実験条件

実験 No.	ウェッティングエイジェント	革の保存状態
1	0.1%ノニオン性活性剤	ドライホワイト
2	2%カチオン性加脂剤	ウェットホワイト
3	2%カチオン性加脂剤	ドライホワイト
4	0.1%ノニオン性活性剤	ウェットホワイト

オン性活性剤、2%カチオン性加脂剤を用いた。また、革の保存状態としてウェットとドライを組合わせて実験条件を表1に示した。

2-2 原料皮

北米産塩蔵成牛皮(約65lbs)を常法によりアツパ用に脱毛石灰漬した半裁裸皮4枚を用いた。

2-3 ウェットホワイトならびにドライホワイトの調製、保存及び水戻し方法

水 洗：300%水 (30℃)

脱 灰：300%水 (35℃)

2%硫酸アンモニウム

水切り

(新浴) 200%水 (35℃)

0.15%ノニオン性活性剤

2%硫酸アンモニウム

+0.5%亜硫酸水素ナトリウム

40分間回転

+0.7%酵素剤

30分間回転

水 洗

15分間2回

浸 酸：40%水

8%塩化ナトリウム

+1%アクリル合成樹脂鞣剤

+0.3%ノニオン性活性剤

+0.5%ギ酸

+1%硫酸 (1:10)

pH2.8

1夜間静止

翌朝30分間回転

前鞣し：水戻し状態を比較するため、ウェッティングエイジェントとして2種類の方法で行った。

I

II

6%アルミ鞣剤

6%アルミ鞣剤

(I, IIいずれもマスクされたアルミ鞣剤)

3時間回転

3時間回転

+2%カチオン性加脂剤 +2.1%炭酸水素ナトリウム

+2.1%炭酸水素ナトリウム 2時間回転 pH4.5

2時間回転 pH4.5

1夜間静止

1夜間静止

+0.1%ノニオン性活性剤

+0.05%防黴剤

+0.05%防黴剤

30分間回転

30分間回転

2日間平積み、水絞り、セッティングしてウェットホワイトとした。

ドライホワイトの調製：ウェットホワイトを温度40℃、

湿度80%の室内で6時間吊り乾燥、その後、室温で、1夜間吊り乾燥した。

保存：調製したウェットホワイトならびにドライホワイトは1枚ずつ塩化ビニールに包み、1ヶ月間保存した。なお、この期間の午後3時の平均気温は31℃であった。

水戻し：革の保存状態としてウェットとドライであるため2種類の方法で行った。

I	II
ウェットホワイト	ドライホワイト
300%塩水 (25℃Be'4)	3000% (25℃Be'4)
+0.1%防腐剤	6時間回転
50分間回転	1夜間静止
	1500% (25℃Be'4)
	+0.2%ノニオン性活性剤
	2時間回転

水絞り、分割、1.1mmにシェービングした。

2-4 ウェットホワイトならびにドライホワイトの再浸酸、クロム再鞣し、及び染色・加脂 (以下はシェービング重量を基準とする。)

再浸酸：100%水
8%塩化ナトリウム
+0.5%硫酸 (1:10) 60分間回転 pH3.0

鞣し：12%クロム鞣剤
(同浴) +1.5%炭酸水素ナトリウム 7時間回転 pH3.6
1夜間静止 翌朝30分間回転

中和：100%水 (35℃)
+1%炭酸水素アンモニウム
+0.6%炭酸水素ナトリウム pH5.0

染色：0.7%染料

再鞣し：+5%ワットル
+5%アクリルポリマー合成樹脂剤 2種類
50分間回転
+0.5%ギ酸 (1:10) pH4.0
加脂：150%温水 (55℃)
8%硫酸化油

30分間回転
以後、馬掛け4日、セッティング、真空乾燥、ガラ干し、バイプレーションステッキングして製品革とした。

2-5 ウェットホワイトならびにドライホワイトの調製時の重量変化

各工程終了後、革の重量を天秤で測定した。なお、湿润している革の場合、軽く手で絞り測定した。

2-6 革の試験方法

化学組成、機械的性質、剛軟度、吸湿度はJIS規格に基づき測定し、見掛け比重は剛軟度試験片について測定した。なお、アルミニウム含有量は硝酸と過塩素酸で湿式酸化後、原子吸光法により測定した。

2-7 製品革の官能検査

現場の作業に従事している4人の技術者により柔軟性、充実性、しば、きめ、しわ、染色性、均染性について、5：優れている、4：やや優れている、3：普通、2：やや劣る、1：劣るの5段階に評価してその平均を示した。

3 結果

3-1 ウェットホワイトならびにドライホワイトの調製及び水戻しまでの重量変化

前鞣し終了時を100%として、水戻し後までの工程別の革重量変化を表2に示した。

表2 前鞣し終了時の重量を基準とした重量変化 (単位%)

実験 No.	前鞣し 終了時	ウェットホワイト 調製後	ドライホワイト 調製後	一ヶ月間 保存後	水戻し 後
1	100	58.5	33.9	35.1	80.0
2	100	62.0	—	61.6	93.1
3	100	63.0	35.6	36.9	86.9
4	100	62.2	—	61.1	93.0

ウェットホワイト調製後は58.5%から63.0%でいずれの実験条件においても均一な状態である。ドライホワイト調製後は33.9%と35.6%となり、ウェットホワイト調製後の約60%となった。

1ヶ月間保存後のウェットホワイト、ドライホワイトはいずれの実験条件においても重量変化を認めない。

水戻し後のウェットホワイトでは93.0%、ドライホワイトでは80.0%と86.9%となり、ドライホワイトの吸水量が少ない。また、吸水量はウェッティングエ

ジェントとしてカチオン性加脂剤を用いた場合にノニオン性活性剤よりも多くなった。

3-2 ホワイト革におけるTsとアルミニウムの経時変化

ウェットホワイト調製後から再浸酸終了時までの工程別におけるTsとアルミニウム含有量の経時変化を表3に示した。

Tsはウェットホワイト調製後から再浸酸30分間経過後までいずれの実験条件においても変化を認めない。

表3 ウェットホワイト調製後から再浸酸終了時までの各段階におけるTsとアルミニウム含有量の変化

実験 No.	Ts (°C)				アルミニウム含有量 (Al ₂ O ₃ %)*			
	ウェットホ ワイト調製後	一ヶ月間 保存後	再浸酸30分 間経過後	再浸酸 終了時	ウェットホ ワイト調製後	一ヶ月間 保存後	再浸酸30分 間経過後	再浸酸 終了時
1	66	67	71	57	3.04	3.18	1.24	1.08
2	71	68	68	56	2.04	2.45	0.84	0.91
3	68	68	69	58	2.05	2.18	1.25	0.84
4	68	67	69	58	2.04	2.69	1.38	1.04

* 無水物換算

しかし、再浸酸終了時は再浸酸30分間経過後より、約10℃低下し56℃から58℃となった。これに対してアルミニウム含有量は1ヶ月間保存後にウェットホワイト調製後より高くなる傾向を認めた。また、再浸酸30分間経過後におけるアルミニウム含有量は急激に減少しており、再浸酸終了時におけるアルミニウム含有量と、

変わらないぐらいになった。

3-3 ウェットホワイトならびにドライホワイトの厚さと化学組成

ウェットホワイトならびにドライホワイトの1ヶ月間保存後の厚さと化学組成の分析結果を表4に示した。

表4 ウェットホワイトとドライホワイトの一ヶ月間保存後の厚さと化学組成

実験 No.	厚さ mm	水分 %	皮質分* %	可溶性窒素* %	アルミニウム 含有量* %	全灰分* %	脂肪分* %	pH
1	2.3	16.9	80.6	0.15	3.18	9.8	2.1	4.4
2	3.5	57.5	84.6	0.17	2.45	9.2	2.0	4.1
3	2.6	17.1	86.8	0.14	2.18	7.7	1.6	4.2
4	3.5	54.2	84.5	0.29	2.69	8.2	1.5	4.3

* 無水物換算 アルミニウム含有量はAl₂O₃とした。

厚さはウェットホワイトで3.5mm、ドライホワイトでは2.3mmまたは2.6mmとなった。その他、特に目立ったのはウェットホワイトにノニオン性活性剤を用いたウェットホワイトの可溶性窒素が他と比べて高い値を示した。これはノニオン性活性剤を用いたウェットホワイトに表裏両面微が発生していたのが原因である。その他、いずれの実験条件、いずれの項目においても差を認めない。

3-4 製品革の化学組成及び機械的性質

化学組成及び機械的性質結果を表5に示した。

製品革の厚さは1.5mmから1.6mmとなった。しかし、シェービング厚さは1.1mmに調製したものである。このように前鞣しにアルミニウムを用いた場合、厚さの調製が難しいことが現場でのウェットホワイトの普及が遅れている原因の1つと考える。その他、製品革のいずれの実験条件、いずれの項目においてもウェット、ドライホワイト及びウェットホワイトに比べて差を認めない。

3-5 製品革の官能検査

官能検査結果を表6に示した。

ウェットホワイトにカチオン性加脂剤を用いたウェットホワイトは、その他の実験条件より高い評価の項目が多くなる傾向を認めた。また、革の外観を重視されるしば、きめ、しわ、染色性はウェットホワイトの場合、いずれの項目においても高く評価された。すなわち、ドライホワイトを調製する上で今後改良していかなければならない問題点が示されている。

4 おわりに

厚鞣しのウェットホワイトならびにドライホワイトを調製し、これらを夏期の1ヶ月間室内で保存し、ホワイト革として、再鞣し、加脂、乾燥、パイプレーションステッキングした製品革について、化学組成、機械的性質、官能検査の面から検討した結果は以下のとおりである。

表5 製品革の化学組成及び機械的性質

実験 No.		1	2	3	4
水分	%	17.8	18.4	17.9	18.1
クロム含有量*	%	3.9	3.9	4.1	4.0
アルミ含有量*	%	0.59	0.56	0.57	0.63
全灰分*	%	5.4	4.8	4.6	5.2
脂肪分*	%	5.7	6.1	6.2	6.7
皮質分*	%	74.3	73.3	73.4	73.4
pH		3.7	3.7	3.7	3.7
Ts	℃	113	112	113	113
厚さ	mm	1.6	1.5	1.6	1.5
引張強さ	Kgf/mm ²	1.2	1.3	1.2	1.2
7Kgf荷重下の伸び	%	22	20	20	23
切断時の伸び	%	51	55	43	50
引裂強さ	Kgf/mm	5.3	5.1	4.8	5.0
銀面割れ 荷重	Kgf	17	13	20	21
伸び	mm	6.4	6.3	7.3	7.4
見掛比重	g/cm ³	0.59	0.60	0.60	0.61
剛軟度	mg	849	729	925	983
吸湿度	mg/cm ²	36	37	36	36

* 無水物換算

表6 製品革の官能検査結果

実験 No.	柔軟性 (硬さ)	充実性 (ふくらみ)	しぼ (内折り) (じわ)	きめ (毛孔の) (大きさ)	しわ (しわの) (のび)	染色性 (色の) (濃度)	均染性 (色の) (むら)
1	4	3	2	1.5	3	2	1.7
2	4	4	3.5	4	4.5	4	4
3	2.7	2.7	2.7	2.2	2	3	2.7
4	2	2	4	4	3.5	3	2

評価法：5 (優れている) - 3 (普通) - 1 (劣る)

1) ウェットホワイトならびにドライホワイトの水戻しまでの重量変化について、前鞣し終了時から1ヶ月保存後まではいずれの実験条件においても差を認めない。しかし、水戻し後の吸水量は革の状態としてウェットホワイトを用い、また、ウェッティングエイジェントとしてカチオン性加脂剤を用いた場合、ノニオン性活性剤より多い。

2) ウェットホワイト調製後から再浸酸終了時までのTsとアルミニウム含有量について、アルミニウム含有量は再浸酸30分間経過後に急激に減少した。そして、Tsは再浸酸終了時に56℃から58℃となり、生皮に近い状態となった。

3) ホワイト革の1ヶ月保存後、製品革の化学組成及

び機械的性質について、ホワイト革の可溶性窒素はウェットホワイトでノニオン性活性剤を用いた場合、他の実験条件と比べ高い値を示した。これはホワイト革に黴が発生したためと考えられる。また、製品革の化学組成及び機械的性質はいずれの実験条件においても差を認めない。

4) 官能検査について、カチオン性加脂剤を用いたウェットホワイトは、他の実験条件より高い評価を得る傾向が認められる。また、革の外観を重視されるしぼ、きめ、しわ、染色性はドライホワイトより高く評価された。

以上の結果から、厚鞣しのウェットホワイトでは黴に注意する必要がある。その他、ウェットホワイト、

ドライホワイトを調製しても化学組成、機械的性質については十分対応できた。しかし、今後ドライホワイトは外観を重視するしぼ、きめ、しわ、染色性の評価を上げるためウェットイングエイジェント等について検討する必要がある。

本研究は第36回日本皮革技術協会研究発表会で発表した。

参考文献

- 1) 兵皮研ニュース, No.37,1(1988・2).
- 2) 宝山大喜, 皮革技術, **30**, 21 (1988).

ウェットホワイトの副産物利用に関する研究 I

—ウェットホワイトからのシェービング屑の 脱アルミニウム条件に関する予備的検討—

皮革分場 元吉治雄 谷 正博

1 緒言

原料皮の供給及び保存のための新しい形態としてアルミニウム塩で予備鞣したウェットホワイトが重要視されてきている。ウェットホワイトは分割やシェービングが可能であることから、クロム鞣剤の使用量が削減でき、排水処理の負荷軽減に役立つことが大きな長所の1つである。しかも、分割やシェービングの際に得られる床や屑などの副産物が、クロムを含まないこともその高度利用の点から重要である。¹⁾

そこで、著者らはウェットホワイトの副産物の有効利用を目的とし、その第一段階としてウェットホワイトのシェービング屑を、主としてゼラチン原料として利用することを想定した脱アルミニウム条件に関して

基礎的検討を行った。

2 実験方法

2-1 ウェットホワイトのシェービング屑

ウェットホワイトのシェービング屑(WWSと記す)は以下の条件で調製した。北米産塩蔵成牛皮を甲革製造の常法²⁾により脱灰処理まで行った後、ダルムシュタット工業大学の方法³⁾に準じてアルミニウム鞣しを行った。100%水(20℃)、8%塩化ナトリウムとともに10分間回転、1%ギ酸を添加して30分間回転、0.8%硫酸を20分間隔で2回分注、90分間回転(pH2.6)してピクルを行った。ついで、10%硫酸アルミニウムを添加して4時間回転、一晚放置(2時間毎に10分間回転)、1時間回転してから0.5%ギ酸ナトリウムを添加し

シェービング屑 (10g^{*1})

^{*1} 乾燥重量換算

アルカリ浸漬^{*2} (A₁・A₂)

^{*2} 0.1M NaOH(200ml)に浸漬し、25℃で2時間攪拌

水洗^{*3}

^{*3} 蒸留水(150ml)中で20分間洗浄(2回繰り返す)

酸浸漬^{*4} (B₁・B₂, C₁・C₂,
D₁・D₂, E₁・E₂)

^{*4} 酸溶液(200ml)に浸漬し、25または60℃で2時間攪拌

水洗^{*3}

(なお、各処理後に6000回転で30分間遠心分離を行った)

脱アルミニウム
シェービング屑

実験	アルカリ浸漬	酸の種類	酸の添加量	塩の添加量	酸処理温度
T 1	A ₁ . 浸漬せず	B ₁ . シュウ酸	C ₁ . 0.02M	D ₁ . 8%	E ₁ . 60℃
T 2	A ₁ . 浸漬せず	B ₁ . シュウ酸	C ₂ . 0.002M	D ₂ . 0%	E ₂ . 25℃
T 3	A ₁ . 浸漬せず	B ₂ . 硫酸	C ₁ . 0.02M	D ₁ . 8%	E ₂ . 25℃
T 4	A ₁ . 浸漬せず	B ₂ . 硫酸	C ₂ . 0.002M	D ₂ . 0%	E ₁ . 60℃
T 5	A ₂ . 浸漬	B ₁ . シュウ酸	C ₁ . 0.02M	D ₂ . 0%	E ₂ . 25℃
T 6	A ₂ . 浸漬	B ₁ . シュウ酸	C ₂ . 0.002M	D ₁ . 8%	E ₁ . 60℃
T 7	A ₂ . 浸漬	B ₂ . 硫酸	C ₁ . 0.02M	D ₂ . 0%	E ₁ . 60℃
T 8	A ₂ . 浸漬	B ₂ . 硫酸	C ₂ . 0.002M	D ₁ . 8%	E ₂ . 25℃
TW	25℃の蒸留水(200ml)に1回だけ2時間浸漬				
TC	コントロール(無処理WWS)				

図1 WWSの脱アルミニウム実験条件と実験方法

て30分間回転、2%重炭酸ナトリウムを15分間隔で3回分注、90分間回転(pH4.2)した。得られたウェットホワイトをスプリッティングマシンを用いて結締組織を除去した後、銀面層の厚度が2mmになるまでシェービングを行いWWSを回収した。これを自然乾燥した後、篩分けにより20~60メッシュの大きさのものを選別して実験に用いた。調製したWWSは、無水物に対して皮質分89.2%、 Al_2O_3 含有量2.5%、pH4.0、Tp(熱変性温度ピーク) 65.1℃であった。

2-2 脱アルミニウム処理条件

脱アルミニウム操作は基本的にアルカリ浸漬と酸浸漬の組合せで図1に示す条件で行った。WWSの脱アルミニウムに影響を及ぼすと考えられる要因としてA: 酸処理前のアルカリ処理の有無、B: 酸処理に用いる酸の種類、C: 酸の添加量、D: 酸処理液への塩添加量及びE: 酸処理の温度の5個を選び、水準数を2としてL₅直交表に割付けた。これに25℃の水に1回だけ2時間浸漬する条件を加え、計9種類の実験を行った。

2-3 セラチン抽出実験

脱アルミニウム処理したWWSは、ゼラチン製造工程を想定し、60、75及び90℃の熱水を使用し、2時間ずつ分別抽出を行った。各段階の抽出液は、6000rpmで30分間遠心分離して上澄液を集めた後、低温乾燥(5℃)した。

2-4 アルミニウムと全窒素の定量

脱アルミニウム処理液と抽出ゼラチン液について、原子吸光法でアルミニウムそしてケルダール法で全窒素を定量し、それぞれアルミニウム除去率と蛋白質回収率の目安とした。

2-5 抽出ゼラチンの分子量分布

抽出ゼラチンの分子量分布は高速ゲルクロマトグラフィを用いて調べた。試料及び標準物質は45℃で30分間展開溶媒と同じ組成の液で加熱して用いた。カラムはAsahipack GS520、GS620、GS710のいずれも内径

7.6mm、長さ250mmのものを直列に直結して用い、0.1M Tris-HCl/0.2MNaCl/1MUrea、pH7.0、30℃、流量0.7ml/minで展開し、溶出液を230nmでモニターした⁴⁾。

3 結果及び考察

3-1 WWSからのアルミニウム除去率と蛋白質回収率

シェービング層のアルカリ・酸浸漬では、アルミニウムと同時に多かれ少なかれ蛋白質の溶脱が起こる。各処理条件でのアルミニウム除去率と蛋白質回収率を測定した結果を表1にまとめて示した。

表1 WWSのアルミニウム除去率と蛋白質回収率

実験	Al_2O_3 除去率*1	蛋白質 回収率*2	pH*3
T 1	82.4	58.2	3.7
T 2	51.9	96.0	4.0
T 3	87.9	91.6	3.3
T 4	38.1	49.7	3.5
T 5	93.6	94.7	4.0
	(92.1)	(97.0)	(10.8)
T 6	94.1	72.4	8.7
	(93.9)	(97.4)	(10.7)
T 7	98.1	36.2	3.6
	(92.6)	(97.3)	(10.7)
T 8	89.0	94.9	8.8
	(86.1)	(96.8)	(10.7)
T W	30.6	98.2	4.0

* 1 処理液中に溶出した Al_2O_3 %

(WWSの Al_2O_3 基準)

* 2 回収された不溶性窒素量%

(WWSの窒素量基準)

* 3 処理液の最終pH

25℃の水のみによる処理(TW)では、アルミニウムは30%しか除去できないが、アルカリ前処理(T5

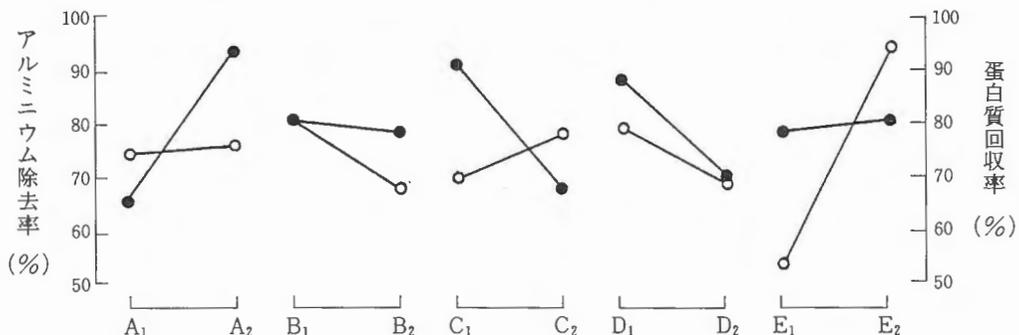


図2 因子の水準がWWSのアルミニウム除去率と蛋白質回収率におよぼす影響

●: アルミニウム除去率

○: 蛋白質回収率

～T 8 参照)で90%前後のアルミニウムが除去された。この場合、蛋白質回収率も97%と高く、脱アルミニウムに有効であることが認められ、T 6、T 7で回収率が低いのは酸浸漬時の温度が高すぎてゼラチン化が進んだためと考えられる。これに対し酸処理のみでのアルミニウム除去率は本実験の条件では、最高88%であった。T 1とT 4で蛋白質回収率が低いのは上記と同じ理由でゼラチン化したためである。

表1に示したpHは酸浸漬液の値であるが、抽出ゼラチンの値ともほぼ一致していた。T 6、T 8を除いてpH 3～4のやや酸性を示している。これは単純な水洗のみでは酸浸漬の影響を完全には除けないことを意味する。T 6、T 8のpHが高いのは逆に、酸浸漬時の酸量が少ないとアルカリ前処理の影響が完全に除けないことを示している。T 1～T 8の結果から、5個の要因を組合せた時の各要因の影響について分析し、平均値を要因の水準ごとにまとめた結果を図2に示した。

蛋白質回収率が高く、かつアルミニウム除去率が高いことを基準に処理条件を評価すると、酸処理時の温度を高くしないことが決定的に重要であるが、アルカリ前処理と塩化ナトリウムを含む酸で浸漬することが有効であると考えられる。酸処理の際の酸の種類と量はアルカリ前処理との関連で選択する必要があろう。

3-2 抽出ゼラチンの性質

3-2-1 Al₂O₃含有量

抽出ゼラチンのAl₂O₃含有量を表2に示した。

表2 脱アルミニウム処理WWSから抽出したゼラチンのアルミニウム含有量*1

実験	抽出区分			残渣	酸浸漬液 溶脱成分
	60℃	75℃	90℃		
T 1	8	5			47
T 2	3	12	22		383
T 3	4	2			246
T 4	12	28	74		18
T 5	2	2	2	2	20
T 6	6	2	1	3	0
T 7	1	2			3
T 8	1	2	0	7	47
TW	1	8	47		410
TC	18	21	87		

* 1 数値はAl₂O₃(mg)/乾燥固形物(g)で示した。

アルミニウム除去率の低い脱アルミニウムWWS及び未処理WWSから抽出したゼラチンのAl₂O₃含有量は、高温区分の方が大となる傾向が認められた。アルミニウム鞣剤で安定化されたコラーゲン繊維は熱変性しても溶解しにくいことを意味している。あるいは、

コラーゲン繊維組織の架橋度が高い構造部分はアルミニウム鞣剤成分との結合性が強いかもしれない。

3-2-2 収率と分子量分布

各抽出区分におけるゼラチンの収率と分子量分布をそれぞれ表3と図3に示した。

表3 脱アルミニウム処理WWSからのゼラチンの収率*1

実験	抽出区分			残渣	酸浸漬液 溶脱成分
	60℃	75℃	90℃		
T 1	46	12			42
T 2	25	24	47		4
T 3	46	46			8
T 4	20	21	9		50
T 5	25	18	34	18	2
T 6	4	9	22	37	25
T 7	18	18			61
T 8	22	11	24	38	2
TW	34	37	27		2
TC	42	48	10		

* 1 数値は(抽出量/WWS)×100で示した

未処理WWS(TC)からのゼラチンの分子量は、60℃区分では10万以上の成分が多く、温度が高くなると低分子成分の割合が増加し、90℃区分では高分子成分が非常に減少し4万以下にピークが見られる。TWの分子量分布はTCとよく一致しており、WWSを水に浸漬しただけでは抽出ゼラチンの性質は大きく変化しないと思われる。アルカリ前処理の影響が残っていると(T 6、T 8)抽出残渣が多くなる一方、抽出ゼラチンは低分子成分が非常に少なく、分布の幅が狭くなっており、WWSの抽出性とゼラチンの性質が変化することが認められる。酸処理だけの場合、残渣はなかったが、抽出ゼラチンの分子量分布の範囲が広く不均一な成分組成であり、抽出中に加水分解が進んでいると考えられる。酸処理温度が高いと(T 1、T 4、T 6、T 7)浸漬中にゼラチン化が起こり溶脱してくる(3.1参照)。

4 まとめ

ウェットホワイトのシェービング屑をゼラチン原料として利用するため、脱アルミニウム条件に関して基礎的検討を行った。その結果は以下の通りである。

アルカリ前処理は脱アルミニウムに有効であるが、処理の影響が残ると、ゼラチンの収率が低下する。酸処理温度を高くしないことが、脱アルミニウムシェービング屑の回収率を高くするために重要である。酸処理の影響は単純な水洗では除けず、得られたゼラチンの分子量組成が不均一となる。

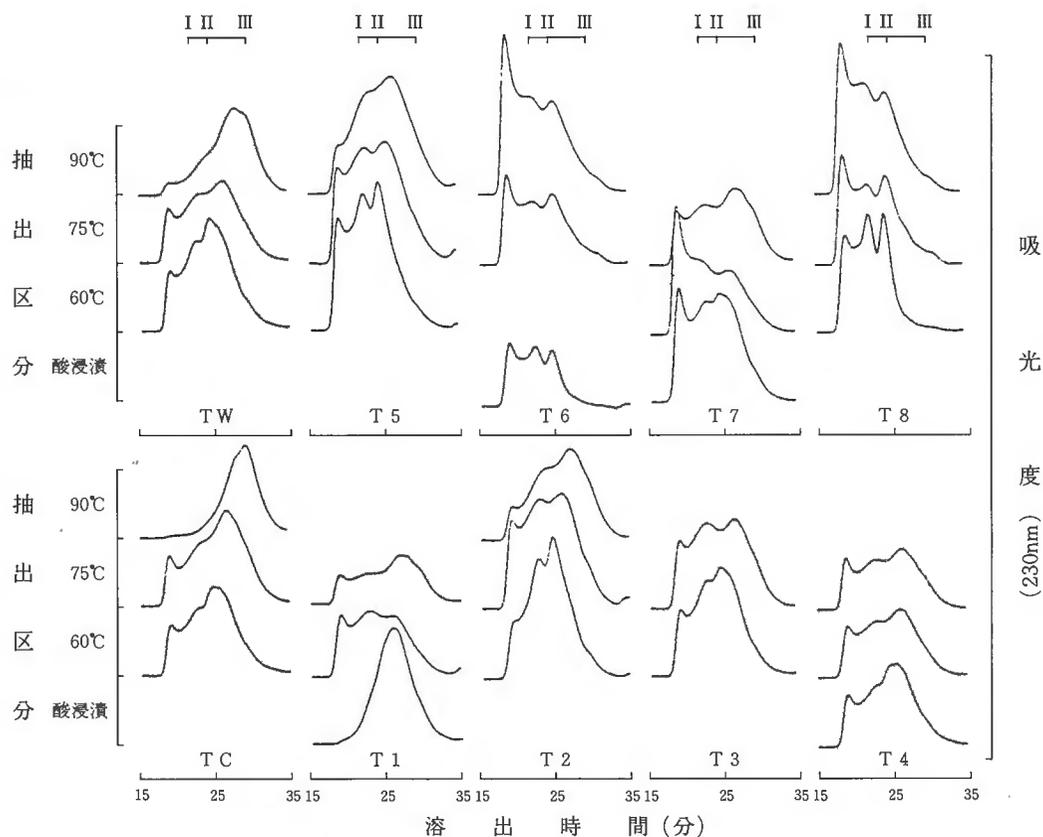


図3 ゼラチンのゲルクロマトグラフィー

I : Mw200K II : Mw100K III : Mw45K

付記：この研究は東京農工大学農学部硬蛋白質研究施設の久保知義教授、白井邦郎助教授、石井泰博助手との共同研究であり、御指導に感謝致します。

参考文献

1) Heidemann, E., and Ziogas, E. : Das Leder, **38**, 71 (1987).

2) 岡村浩, 白井邦郎, 長南康正, 丹羽行夫 : 皮革化学, **29**, 73 (1983).

3) Tonigold, L., and Heidemann, E. : Das Leder, **36**, 170 (1985).

4) 石井泰博, 白井邦郎, 久保知義 : 日畜会報, **60**, 467 (1989).

皮革の染色技術改善に関する研究 I

—皮革用染料固着剤の検討—

皮革分場 谷 正博 元吉治雄

1 緒言

皮革製品が一般化するとともに、消費者の製品の取り扱い方や性能に対する要求が変化している。これに伴い、革に関する苦情も変化し、物性的な問題よりも染色堅ろう性に属する問題が大半を占めるようになり、染色技術を改善して堅ろう性を高めることが重要な課題となっている。このため、(財)日本皮革産業連合会が通商産業省の補助を受け、「皮革の染色技術の研究事業」を実施することとなった。本事業には、皮革関係公設試験研究機関及び日本皮革技術協会が協力し、本年度は、1)文献・技術情報の調査、2)染色堅ろう性の実態調査として、3)市販固着剤の検討を行った。

本報告は、現在市販されている固着剤が各種染料による染色革の堅ろう性にどのように影響するかを検討した結果の一部である。

2 実験方法

2-1 染色革の調製

2-1-1 染料と固着剤

実験に使用した染料は全部で赤、青、黄、黒、茶の5種類であるが、本報告は茶(C. I. Acid Brown 4)について試験を行ったものである。固着処理の記号と固着剤の種類(主成分)及び使用量を表1に示す。

表1 固着処理の記号と固着剤の成分及び使用量

固着処理	固着剤(主成分)	使用量
A	尿素ホルマリン縮合物	0.5%
B	尿素ホルマリン縮合物	2.0%
C	4級ポリハイドロオキシアル キレンポリアמיד	0.5%
D	4級ポリハイドロオキシアル キレンポリアמיד	2.0%
E	窒素ホルムアルデヒド縮合物	0.5%
F	窒素ホルムアルデヒド縮合物	2.0%
G	ジシアンジアミドホルム アルデヒド樹脂	0.5%
H	ジシアンジアミドホルム アルデヒド樹脂	2.0%
I	ポリアミン縮合体	0.5%
J	ポリアミン縮合体	2.0%
K	空試験(固着剤なし)	—

2-1-2 試料革片

北米産塩蔵成牛皮を用い、常法により靴甲革用として製造されたクロム鞣革を厚さ1.0mmにシェービングした後、バット部付近から20×20cmの大きさの革片を採取して固着処理試験に用いた。クロム鞣革の化学組成は、水分45.6%、クロム含有量4.0%、皮質分76.4%、全灰分10.4%であった(水分以外は無水物換算)。

2-1-3 染色・固着処方

2-1-2で採取した革片4枚を1組とし、表2の処方により染色・固着処理を行った。2~3日間風乾した後、ネット張り乾燥し、次いでへら掛けを行って堅ろう性の試験に供した。

表2 染色及び固着処理の処方

水洗	300%	水(30℃)	10分
中和	200%	水(30℃)	
	1.5%	ギ酸ナトリウム	
	1.5%	炭酸水素アンモニウム	
	0.1~0.5%	炭酸水素ナトリウム	90分
		pH 6.3~6.7	
水洗	300%	水(30℃)	10分
水洗	300%	水(30℃)	10分
染色・加脂	100%	水(50℃)	
	1%	アンモニア水	
	3%	染料	60分
	6%	加脂剤	40分
	0.2~0.4%	ギ酸	10分
		pH 3.6~3.9	
水洗	300%	水(30℃)	10分
水洗	300%	水(30℃)	10分
固着	200%	水(30℃)	
	X%	固着剤	30分
水洗	300%	水(30℃)	10分
水洗	300%	水(30℃)	10分

2-2 染色革の堅ろう性試験

耐光性試験はJIS L 0843により、キセノンアーク灯(直射法)を用いて20時間露光した。摩擦試験はJIS K 6547により、クロックメーターを用いて乾燥、湿潤、汗(酸性、アルカリ)について行った。洗たく試験はJIS K 6552により、ドライクリーニング甲法(パーク

ロールエチレン)を行った。染色革及び白布の測色はミノルタカメラ(株)製の分光測色計CM-1000型を用い、光源：D65、視野：10度で行った。染色革の変退色と白布の汚染を試験前後の色調の色差として求め、各固着処理の影響を検討した。なお、JIS L 0804及びJIS L 0805に準じて色差の等級付けを行った。

3 結果

3-1 耐光堅ろう度

耐光性試験による染色革の変退色を表3に示す。

一部の固着処理では空試験に比べて色差が小さく、等級が良くなり耐光性の向上が見られるが、まだ消費者の要求を満たすものではない。そして、多くの固着処理では耐光性の向上はほとんど認められない。

3-2 摩擦堅ろう度

摩擦試験による染色革の変退色と白布の汚染を表4-1(乾燥と湿潤)、表4-2(汗)に示す。

表3 耐光堅ろう度

固着処理	色差	等級
A	11.7	1
B	10.4	1-2
C	11.9	1
D	8.7	1-2
E	10.3	1-2
F	8.7	1-2
G	6.9	2
H	5.9	2
I	11.4	1-2
J	7.7	2
K	13.3	1

表4-1 摩擦堅ろう度(乾燥・湿潤)

固着 処理	乾燥				湿潤			
	変退色		汚染		変退色		汚染	
	色差	等級	色差	等級	色差	等級	色差	等級
A	2.1	4	4.3	4	5.8	2-3	38.9	1
B	2.1	4	3.3	4-5	5.7	2-3	34.8	1
C	2.2	3-4	3.0	4-5	8.7	1-2	21.8	1-2
D	2.6	3-4	5.3	4	7.6	2	43.2	1
E	1.8	4	4.2	4	6.5	2	39.4	1
F	1.7	4	4.6	4	5.8	2-3	41.3	1
G	1.3	4	9.6	3	6.6	2	48.8	1
H	1.9	4	4.9	4	6.0	2	35.0	1
I	1.7	4	3.5	4	5.3	2-3	34.5	1
J	2.0	4	2.3	4-5	5.7	2-3	25.4	1-2
K	1.0	4-5	3.8	4	7.7	2	46.0	1

乾燥摩擦は空試験において既に変退色・汚染とも高い等級を示しており、固着処理を行っても、堅ろう性の向上はほとんど無く、むしろ変退色がやや大となっている。湿潤及び汗摩擦は一部の固着処理で変退色が空試験よりもやや改善されているが、汚染に対しては各処理とも効果が認められない。なお、湿潤及び汗摩擦は乾燥摩擦に比べて変退色・汚染が顕著であり、苦情の原因になると考えられる。

3-3 洗たく堅ろう度

洗たく試験における染色革の変退色と白布の汚染を表5に示す。

全体的に空試験より変退色が改善され、特に処理E、Hで効果が大きであるが、汚染については綿及びウールの両者について向上が認められず、等級が低い。

表5 ドライクリーニング

固着 処理	変退色		汚染(綿)		汚染(ウール)	
	色差	等級	色差	等級	色差	等級
A	3.0	3	59.0	1	23.4	1-2
B	2.4	3-4	50.2	1	19.8	2
C	3.9	3	55.2	1	15.5	2
D	4.7	2-3	54.4	1	16.0	2
E	0.7	4-5	49.3	1	14.8	2-3
F	2.3	3-4	50.6	1	19.1	2
G	2.7	3-4	48.7	1	15.2	2-3
H	1.2	4-5	40.3	1	20.7	2
I	2.3	3-4	52.1	1	23.0	1-2
J	2.8	3-4	53.6	1	25.2	1-2
K	4.6	2-3	55.6	1	16.7	2

表4-2 摩擦堅ろう度(汗:A法)

固着 処理	酸 性				アルカリ			
	変退色		汚 染		変退色		汚 染	
	色差	等級	色差	等級	色差	等級	色差	等級
A	7.7	2	39.7	1	7.5	2	37.8	1
B	5.8	2-3	37.6	1	6.0	2	36.2	1
C	8.8	1-2	27.3	1-2	8.4	1-2	29.6	1-2
D	7.9	2	43.4	1	8.1	2	38.7	1
E	7.2	2	41.1	1	8.0	2	38.4	1
F	5.3	2-3	43.5	1	6.2	2	39.5	1
G	7.4	2	48.2	1	8.2	2	48.5	1
H	7.5	2	36.7	1	7.6	2	37.2	1
I	4.9	2-3	37.6	1	5.3	2-3	35.3	1
J	4.8	2-3	25.8	1-2	5.5	2-3	26.9	1-2
K	9.0	1-2	46.2	1	9.8	1-2	45.8	1

4 まとめ

市販の皮革用染料固着剤5種類について、クロム鞣革の染色堅ろう性に対する影響を検討した。

今回の固着処理試験から得られた結果から判断する限り、現在皮革用として市販されている染料固着剤を

用いても染色堅ろう性を大きく向上させることは困難であるように思われる。

なお、他の4色を含めた全体の試験結果は、(財)皮革産業連合会より事業報告書として発表される。

クロムリサイクル試験 VI

皮革分場 石原矩武 下林則夫

本試験は、通商産業省の補助事業として、(社)日本タンナーズ協会が中心となり、昭和59年度から引き続き実施しているものである。今年度は、A社が豚革のウェットブルーの製造にクロムリサイクルを取り入れる試験で参加した。

詳細は、(社)日本タンナーズ協会から事業報告書として発表される。

ウェットブルーの実用化試験 IX

皮革分場 元吉治雄 石原矩武

1 緒言

本試験は通商産業省の補助事業として、(社)日本タンナーズ協会が中心となり、昭和57年度から実施している。今年度は北米産ステアールハイドのウェットブルーの試験が行われ、全国の中小タンナー10社が協力し、和歌山地区からもA社が参加した。

本報告は、A社で試作した製品革の化学分析と機械的性質の測定結果をとりまとめた。

2 試験

試験に用いたウェットブルー(以下、ブルーと記す)は、アメリカのエクセル社とI.B.P.社より輸入した。和歌山地区から参加したA社は、エクセル社のブルーから甲革とヌバックを各1色、そしてI.B.P.社のブルーからヌバックを2色試作した。得られた製品革について化学分析と機械的性質の測定を行った。

3 結果

製品革の化学分析値を表1に示す。

エクセル社のブルーから試作した甲革は、同じブルーからのヌバックに比べて全灰分、クロム含有量、脂

肪分が少なく、その結果として皮質分が多くなっている。また、pH及びTsが低い。これは革の用途により再鞣方法や加脂方法が異なるためであり、I.B.P.社のブルーから試作した2色のヌバック間の化学分析値の差異は少ない。また、脂肪分以外はエクセル社のヌバックとの差異も僅かであり、ブルーが異なっても同じ用途の革の化学的組成は類似のものとなっている。なお、脂肪分の差は色の違いに起因すると考えられる(染料もノルマルヘキサンで抽出され、脂肪分に含まれてくる)。

製品革の機械的性質を表2に示す。

エクセル社のブルーから試作した甲革は、全てのヌバックに比べて引裂強さ及び切断時伸びが高い値を示し、強度が大である。また、剛軟度が大きく腰がある。I.B.P.社のヌバックは引裂強さ、切断時の伸び、剛軟度そして見掛け比重がエクセル社のものよりも多少高い値を示している。

なお、本試験の全体の結果は、(社)日本タンナーズ協会より事業報告書として発表される。

表1 製品革の化学分析値

会社名	製品名	色	水分 %	全灰分* %	クロム含* 有量 %	皮質分* %	脂肪分* %	pH	Ts
エクセル	甲革	薄茶	15.4	4.2	3.2	80.0	5.8	3.3	104
	ヌバック	黒	13.9	6.0	5.5	72.4	9.7	4.0	108
I. B. P.	ヌバック	青	14.7	6.3	5.6	75.6	6.8	4.4	109
	ヌバック	濃茶	14.5	6.1	5.5	76.9	6.4	4.2	109

* 無水物に対する値

表2 製品革の機械的性質

会社名	製品名	色	厚さ	引張	引裂	切断時	銀面割れ試験		剛軟度	見掛
			mm	強さ kg/mm ²	強さ kg/mm	伸び %	荷重 kg	高さ mm		
エクセル	甲革	薄茶	1.6	1.4	5.9	95	32	8.0	3649	0.63
	ヌバック	黒	1.7	1.1	2.9	52	—	—	1046	0.54
I. B. P.	ヌバック	青	1.7	1.6	3.8	64	—	—	1135	0.63
	ヌバック	濃茶	1.7	1.3	3.4	73	—	—	1135	0.60



平成2年10月20日 印刷

平成2年10月25日 発行

和歌山県工業技術センター報告

(平成元年度)

編集・発行 和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60

TEL (0734)77-1271

FAX (0734)77-2880

印刷所 (株)イワハシ・システム

