

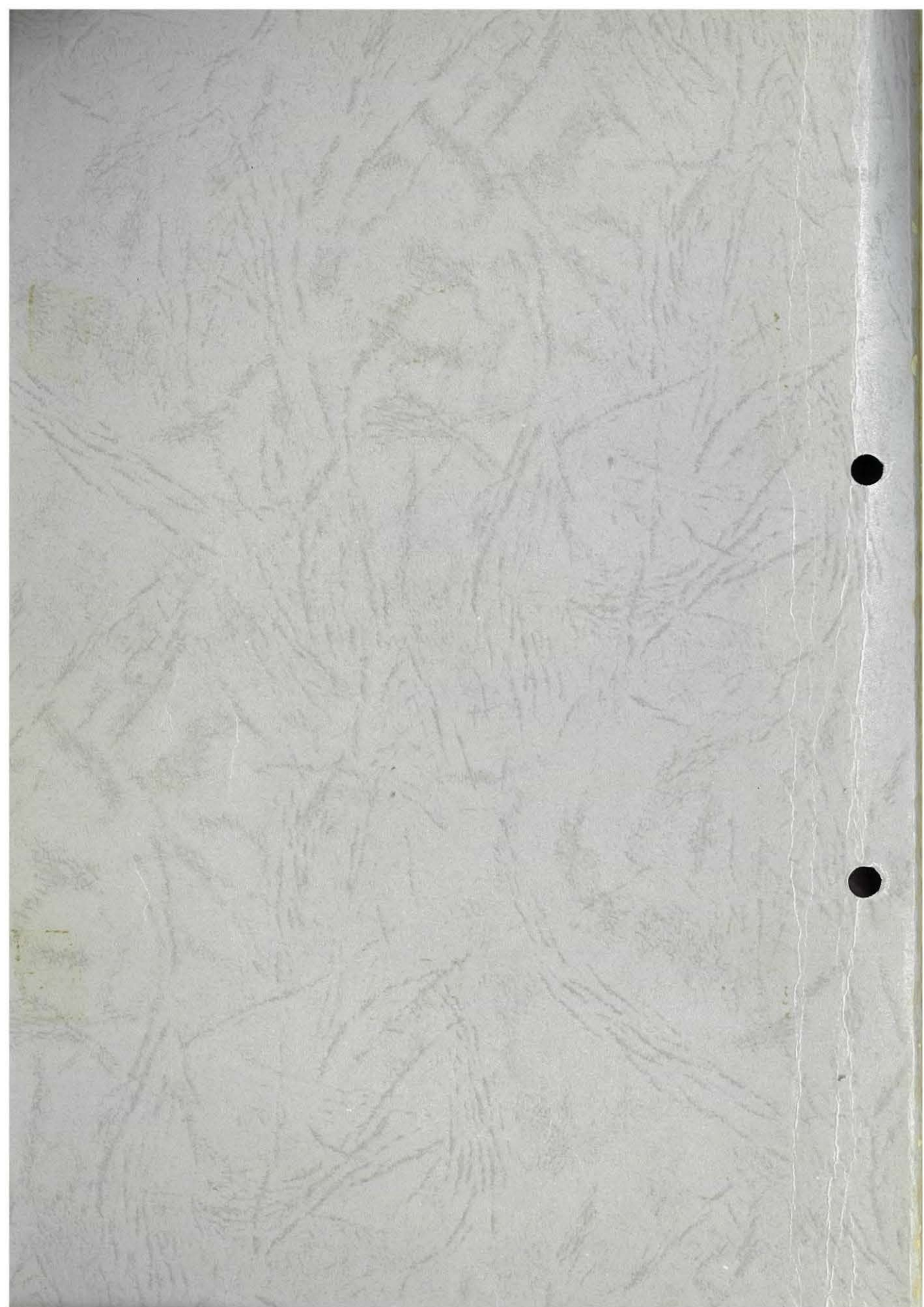
技術情報別冊

和歌山県工業試験場報告

昭和56年度

昭和 57 年 11 月

和歌山県工業試験場



正 誤 表

P.45 右下8行の後に挿入

$C_{17}H_{19}O_4N$ としての

計算値 C67.7%, H6.36%, N4.64%。

10: mp 177-178°C (エタノール)。

IR(KBr)(cm^{-1}): 3375 (NH), 1770, 1735,
1605, 1505。

NMR(DMSO- d_6) δ (ppm): 2.0(2H, m, 2- CH_2),
2.6-3.5(4H, m, 3-H, 5-Hand 8-H), 3.77(1H,
s, NH), 5.06(1H, q, J=5Hz, 9-H), 5.88(1H, d, J=5Hz,
1-H), and 6.8(5H, m)。

分析値 C66.79%, H6.03%, N4.99%,

$C_{16}H_{17}O_4N$ としての

計算値 C66.88%, H5.96%, N4.87%,



目 次

総 括 編

I 総 説	1
1 沿 革	1
2 敷 地 と 建 物	1
3 組 織 と 職 員	2
4 予算の執行状況	3
II 事業内容	4
1 業務の概要	4
(1) 国庫補助事業等の概要	4
(2) 技術アドバイザー指導事業	4
(3) 技術情報事業	4
(4) 繊維部	4
(5) 染色部	5
(6) 化学部	5
(7) 食品部	5
(8) 木材工業部	6
(9) 機械金属部	6
(10) 高分子部	7
(11) 皮革分場	7
2 依頼試験、技術相談、技術指導	9
3 研究会、講習会、講演会、見学会	12
III 試験研究備品購入一覧表	17

試験、研究、調査報告編

特許情報からみた和歌山県の技術	19
第3報 IPC分類による出願状況 技術情報室 酒井宏直	
パイル抜け防止生地の開発研究	25
第1報 パイル抜け防止組織の開発 繊維部 角谷秀昭 神前 寿 上川二三雄	
パイル抜け防止生地の開発研究	27
第2報 綜統の開発 繊維部 角谷秀昭 神前 寿 上川二三雄	

パイル抜け防止生地の開発研究	29
第3報 製織機構の検討	
繊維部 角谷秀昭 神前 寿 上川二三雄	
ランダムタイミングによるメリヤス生地の開発	33
繊維部 吉田米蔵 坂崎 実	
グラフト共重合を利用した綿繊維への乾式転写捺染	34
一転写捺染布の物性一	
染色部 久保田静男 中岡忠治 田村禎男	
マイクロ波の染色への応用一反応染料による捺染	40
染色部 大萩成男 谷 正博 田村禎男	
5, 6-二置換ノルボルネン類とフェニルアジドの反応	43
化学部 谷口久次 前田龍一	
高速液体クロマトグラフィーによる染料中間体及び天然物を原料とする化成品の品質管理のための分析法	47
化学部 新山茂利 前田龍一	
シェーピング層の脱クロム法	49
化学部 沢田俊彦	
酒造米調査	50
食品部 南 広己 南村妃早子	
清酒中の銅除去試験	51
食品部 南 広己 池本重明	
清酒分析調査	54
食品部 池本重明 南村妃早子 南 広己	
梅肉エキスを含まれるシアン配糖体について	55
食品部 中内道世 南村妃早子	
しょうゆの分析調査	56
食品部 富岡 登 南村妃早子	
新製品開発に伴う耐候性樹脂塗料の塗装性能試験	57
木材工業部 浦野健三	
木材除湿乾燥装置における実務的性能調査	59
木材工業部 平田重俊	
パーミキュラ黒鉛鑄鉄の実用研究	62
機械金属部 田口義章 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文	
研削切断の条件適正化のための基礎研究	65
機械金属部 林 健太郎 古田 茂	
天然高分子の改質に関する研究	68
カゼインへのメタクリル酸メチルのグラフト共重合	
高分子部 伊藤 修 内田昌宏 山口和三	
クロム革の染色性に及ぼす中和、再鞣、染色方法の影響	71
皮革分場 石原矩武 由良好史	
再鞣剤がクロム鞣革の機械的性質に及ぼす影響	77
(2)再鞣処理に関する応用的研究	
皮革分場 宝山大喜	
革塗膜の耐溶剤性試験簡便法について	86
皮革分場 由良好史	

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	和歌山市字須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・機械工養成部の一課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、専任所長制を採用。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。

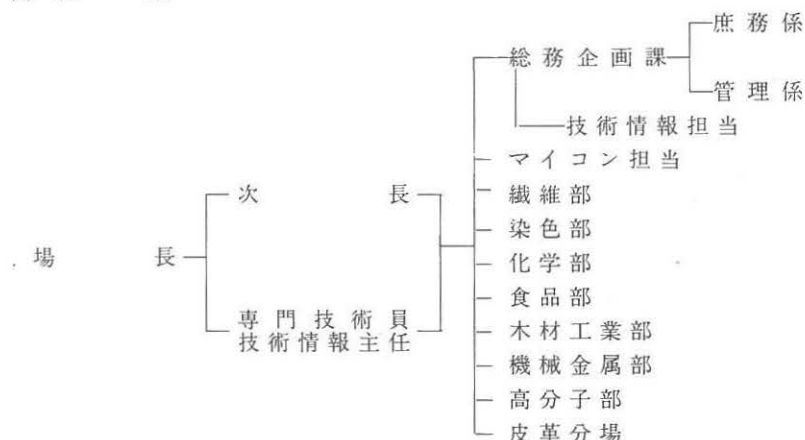
2 敷 地 と 建 物

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3の2 ☎640 電話 和歌山 (0734) 23-8520

	敷 地 (㎡)	建 物(延)(㎡)
本 場	8,264.98	4,869.92
皮 革 分 場	269.34	440.64
計	8,534.32	5,310.56

3 組織と職員

(1) 組織



(2) 業務内容

総務企画課	各種依頼試験受付、予算及び決算並びに会計、職員の身分服務、人事、文書の收受発送編さん保存、庁舎管理、総合調整及び企画、その他、庶務一般。
技術情報	情報収集、提供、技術情報の発行。
マイコン	マイコン利用による機器開発、マイコン利用技術指導。
繊維部	合成繊維の試験研究、編織の試作研究、編織工場の生産管理、編織布の仕上加工、編織工場の実地指導、繊維に関する物理的な依頼試験。
染色部	編織物及び糸の精練漂白、染色、捺染、仕上に関する試験研究、分析、鑑定、依頼試験及び相談。染色仕上加工業関連の公害防止技術の研究及び相談、試験。
化学部	有機合成研究、無機化学研究、機器分析法研究、公害防止技術研究、依頼分析。
食品部	清酒に関する試験研究、酒類、食酢の試験研究、醤油味噌の試験研究、食品加工の試験研究。
木材工業部	デザイン研究、木製品生産技術（木材加工技術、接着、塗装技術）の試験研究、材料試験加飾技術の試験研究、依頼試験。
機械金属部	鋳物の試験研究、機械加工の自動化省力化、溶接の試験研究と J I S 溶接技術検定試験、精密測定、治具加工、振動騒音の測定と対策調査、依頼試験、鉄鋼分析。
高分子部	合成樹脂、プラスチック成形加工、真空蒸着及び加飾の試験研究、分析、鑑定、物理試験
皮革分場	皮革及び副産物利用に関する試験研究調査、皮革に関する技術相談指導、皮革に関する分析、試験、鑑定。

(3) 職員現況

(昭和57年3月31日現在)

区分	場 長	技 監 室	マイ コン 技術	総務 企画 課	技術 情報	繊維 部	染色 部	化学 部	食品 部	木材 工業 部	機械 金属 部	高分子 部	皮革 分場	合 計
事務吏員	1			4									1	6
技術吏員		3	2	1	2	5	6	6	5	4	7	3	4	48
現業技能員				3		2				1	1			7
	1	3	2	8	2	7	6	6	5	5	8	3	5	61

所屬・職名	氏 名	所屬・職名	氏 名	所屬・職名	氏 名
場技監兼産地振興 課専門技術員監督	神戸登喜朗 謙田健一 阪上俊夫 津田郁太郎	技師研究補助業務工 紡織部染色部	角谷秀昭 尾藤たみ子 尾崎早見	副部長 技師 〃 研究補助業務員	浦野健三 北口重功 平田川重俊 前鶴太郎
マイコン技術 専門技術員	藪内武 岡本良作	部副部長 専門研究員 技師	田村禎男 久保静男 谷正博 中岡忠治 中大元信男	機械金属部 部副部長 技師 〃 〃 〃	松原康雄 岩鶴昭 中村嵩 林健太郎 永坂博文 田坂義章 古田茂 大久保保
総務企画課 課企（主）画係長 〃 用務員 （管理係長） 専門研究員 専任業務交換員 電話情報 技術情報主任 専門技術員 専門研究員 組織維部 部副技師 〃	栗本和三雄 伊賀川樹枝 中坂静子 中前一枝 栗本千枝 岩田雄広 吉岡昭児 菅野熙子	化学部 部部長兼 専門研究員 技師 〃 〃 〃 食品部 部部長 技師 〃 〃 木材工業部 部長	夫一彦 俊龍英次 上田久茂 田原山畑 沢口新小 富岡広道 南内重 中本妃 池南早子 小川幸夫	ボイラー技士 高分子部 部部長 技師 〃 皮革分場 分場長 副分場長 専門技師 技主	内田昌宏 山口和修 伊藤三 前田昭二 津田郁太郎 石原矩武 宝山大好 由山史 小良枝
	小川幸夫 高橋弘直				
	神前寿雄 上川二三 坂崎実蔵 吉田米				

昭和56年度

(収入の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	調 定 額	収 入 済 額
国 庫 支 出 金	19,172	19,172	19,172
使用料及び手数料	19,960	30,859	30,859
財 産 収 入	1,550	1,618	1,618
諸 収 入	3,975	4,155	4,155
一 般 財 源	398,023	387,431	387,431
計	442,680	443,235	443,235

(支出の部)

(単位：千円)

科 目			予 算 額	支 出 済 額	残 高
人	件	費	324,909	326,335	0
物	件	費	62,139	61,530	0
設	備	費	55,591	55,370	0
	計		442,680	443,235	

II 事業内容

1 業務の概要

(1) 国庫補助事業等の概要

昭和56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	企業名	実施対象名	企業名
熱管理	5	木材工業	10
技術情報	5	機械工業	5
染色工業	6	高分子工業	5
化学工業	10	合計	46

(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
技術情報	10	木材工業	10
繊維工業	70	機械工業	25
染色工業	10	高分子工業	15
化学工業	10	皮革工業	10
食品工業	81	合計	241

(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
繊維工業	6	高分子工業	6
染色工業	10	皮革工業	2
機械工業	10	合計	34

イ 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

- 多品種少量生産に対応する編織製品の高付加価値化(指定テーマ)
- 木製家具建具塗装技術の高度化(指定テーマ)
- プラスチック成形製品の品質向上(指定テーマ)
- 機器分析技術講習会
- 酒造技術講習会
- 鋳造技術(最近の鋳物について)
- 現場における研究のあり方

合計 7テーマ

(イ) 全国技術指導研究会参加 1名

(ウ) 技術指導員養成研修

電子技術ニュース(1ヶ月) 1名

マイコンコース(1ヶ月) 1名

ウ 技術情報事業

技術情報誌発行 11回(No.76~86)

和歌山県工業試験場報告発行 1回

エ 技術指導施設設置事業

(ア) 染料中間体及び天然物を原料とする化成品製造工程の品質管理の指導(新規)

(イ) 木製家具建具塗装技術の高度化に関する指導(継続)

オ 技術開発研究費補助金事業

セルローズ繊維の改質と転写捺染に関する研究

(2) 技術アドバイザー指導事業

114企業、554日間

(3) 技術情報事業

中小企業における技術情報の必要性は増大しているが、各企業においてそれぞれ情報を収集し、選択するのは、可成り困難である。これに対処するため、技術情報の収集及び提供を行ってきた。

56年度の事業の総括を下表に示す。

事業名	内容	件数
資料収集	購入図書(文速等)	9種
	交換、寄贈誌、図書	1020冊
情報提供	調査	116件
	閲覧	113
	コピーサービス	100
	クリアリングサービス	22
指導相談	情報の検索及び提供について	9
出版事業	技術情報誌	11回
	和歌山県工業試験場報告	1
巡回指導	一般巡回	5社
	簡易巡回	10
ネットワーク事業	研究抄録提供(中小企業事業団)	21件
	技術指導事例リスト提供(〃)	26
	研究課題提供(〃)	25
	中小企業事業団との連絡	15回
	他工試との連絡	10
	JICST、JAPATICとの連絡	10
講習会	JOIS普及講習会	3社
研究会	情報化推進研究会	3回
	JICST研究会	3

(4) 繊維部

本県の繊維業界を対象として製編織技術向上、新製品開発、品質管理の確立を重点として次の研究を実施した。

ア 編織物の欠点原因の究明

上川二三雄 他5名

欠点要因のよこ段、染むら、汚点、付着物等を熱処理、延伸、破断状態を電子顕微鏡を利用し発生原因を検討した。

イ ダブルベルベット織機用特殊からみ装置

角谷秀明 上川二三雄 神前 寿

シール抜け防止方法として特殊からみ装置と組織を活用しシール糸の保持力を増大せしめた。

(57年2月特許出願)

ウ ランダムタイミングによるメリヤス生地の開発

吉田米蔵 坂崎 実

給糸口のシリンダー側カムの調整方法により4種の編成組織をランダムに取ることを可能にし新生地の開発を可能にした。(57年2月特許出願)

エ 実地指導及び巡回技術指導

オ 依頼試験及び技術相談

(5) 染色部

染色整理業界を主対象として次の事業を行った。

ア 繊維加工の研究

久保田静男 中岡忠治

セルロース繊維の改質と転写捺染(国補)

セルロースをグラフト共重合により改質し染色性を改良し分散染料による転写捺染を行えるようにした。

イ 捺染工場廃水の生物処理

中岡元信 石井友章* 上野千鶴子*

(*和歌山県染色技術振興会派遣職員)

染料の生物分解性試験を主として行った。

ウ 捺染糊の脱糊性について

大萩成男

マイクロ波加熱利用による固着について行った。

エ 一浴精練漂白染色試験

谷 正博

本県特産の綿メリヤスについて反応性染料-H₂O₂漂白剤系について行った。

オ 実地指導及び巡回技術指導

依頼試験及び技術相談

(6) 化学部

染料中間体の製造業を主体とする本県化学業界は多品種少量生産が特徴である。

近年当業界も従来よりも付加価値のより大きい製品、ファインケミカル的な方向を目指す傾向が強い。その場合用途によっては今までよりも厳しい品質管理が要求される。

製品中の微量有害金属の定量及び有機性不純物質の定量の指導を行っている。また有機合成反応において副反応を制御し、希望する反応を高選択的に進行させるための生理活性物質に関する研究を新たに開始した。

産業廃棄物の処理研究として行っていたシェービング屑の脱クロム法は満足すべき結果を得て完了した。

当部における業務内容は次のとおりである。

ア 生理活性物質に関する研究一種々の高選択的合成
谷口久次 前田龍一

5,6-二置換ノルボルネン類とフェニルアジドの反応について検討した。

イ 高速液体クロマトグラフィーによる染料中間体及び天然物を原料とする化成品の品質管理のための分析法

新山茂利 前田龍一

医薬品中間体であるニトロ化合物について主成分、副成分の分離定量を行った。

ウ 原子吸光分析装置による化成品中の微量有害金属の定量

沢田俊彦 小畑俊嗣

ファインケミカル方面への利用に際して、従来よりも厳しく含有微量金属を定量する必要性がでてきた。

エ 有機産業廃棄物の処理研究

シェービング屑の脱クロム法

沢田俊彦

酸、アルカリ、酸化剤を使った三浴法による脱クロム法で、クロム除去率99.999%以上を達成した。

オ 実地指導及び巡回技術指導

カ 依頼試験及び技術相談

(7) 食品部

人口増加のため、地球上を全体的にみて食糧不足が起るのも、そんなに遠い将来でないとわれながらも、現在スーパー量販店等の食料品売場のその量と種類をみると、飢餓・空腹の感覚は忘れられ、本来の姿とは異った食生活が始まっているように見える。

他の産業と同様に食品工業の発展はどこまで進むのか予測もできないが、現実の食品工業の大部分は他県からの有名ブランド製品との競争に追われている。

例年のように県内産醸造製品の56年度生産実績を下記に示すと、

清 酒

年度	昭和55BY	昭和56BY	増減	前年対比
項目 製成(ア20%) 数量(kℓ)	11,792.6	11,190.8	-601.8	94.9%

しょうゆ

年度	昭和55年度	昭和56年度	増減	前年対比
項目 製成数量(kℓ)	3,124	3,496	+372	111.9%

み そ

年度	昭和55年度	昭和56年度	増減	前年対比
項目				
白みそ(t)	808	723	-85	89.5%
赤みそ(t)	534	550	+16	103.0
金山寺みそ(t)	254	242	-12	95.3

業務の概要を次に記す。

ア 醸造用水の水質調査

池本重明 南村妃早子 南 広己

醸造用水として重要な仕込用水を確保するため、今年も酒造組合内の新、旧井戸及び周辺3ヶ所の水質を経時的に分析し、その変化について調査した。

イ 酒造米調査

南村妃早子 南 広己

56BYに県内酒造場に入荷された原料米の内、主なものの試料を採取し、粒形、千粒重、ふり別、水分%、硬度を調査した。

ウ 清酒中の銅除去

南 広己 池本重明

清酒に混入した銅を除去するため、活性炭及びキレート樹脂UR-60の有効利用法について検討した。

エ 清酒分析調査

池本重明 南村妃早子 南 広己

昭和56BYの清酒研究会、清酒鑑評会の出品酒について一般分析を行い、酒造技術指導の参考資料とした。

オ 梅肉エキに含まれるシアン配糖体について

中内道世 南村妃早子

青梅の加工品である梅肉エキス中に含まれるシアン配糖体を、ピクリン酸紙比色法により試験する方法を検討した。

カ しょうゆの分析調査

富岡 登 南村妃早子

県内産しょうゆの市販品について、主としてJAS規格検査法により分析調査し、県内工場技術指導の参考資料とした。

キ 依頼試験、実地指導及び巡回技術指導

(8) 木材工業部

昭和56年度における木製品製造業の技術振興のため
1)新技術、新製品の開拓 2)品質向上 3)コスト低減対策 4)人材の養成を重点目標として、次の研究指導事業を実施した。

ア 木製品のデザイン開発に関する調査

小川幸夫 北口 功

住宅関連産業としての木製品産業を見直すため各種展示会、見本市及び国内外文献資料の調査を行った。今後の新商品開発及び用途開発の資料として活用する。

イ 新製品開発に伴う耐候性樹脂塗料の塗装性能試験

浦野健三

天然木外部建具製品は、従来、高級品として取扱われてきたが、自然環境が厳しく、変色、割れ、腐れなどの木材固有の欠点が原因で、耐久性や表面の美観が問題となり、木製外部建具としての利用状況は低迷状態にある。そこで、生産性向上と需要拡大を図るには、まず第一に耐候性能の向上が必要となる。屋外温湿度

の高低差の厳しい環境条件が製品を劣化させる原因となるのでその厳しい環境にも耐えうる高品質を維持するため、塗膜及び樹脂シートの耐候性能について、実用試験を行った。

ウ カーテンフローコーター塗装における塗料粘性と気温に関する研究

浦野健三

前年度に引続き、塗装室の条件、塗料種別、粘度別、被塗物の表面性状別による実験を行った。これは前年度の結果を再度確認する作業であったが、塗料循環時間と塗料温度、気温と塗料温度差、下塗り剤の塗装法と希釈率など、ほぼ同様の結果が得られたので一部修正して、条件別による欠点防止の資料とすることができた。

エ 木材除湿乾燥装置における実務的性能調査

平田重俊

今日、ヒートポンプの利用による木材乾燥が脚光を浴び、木材乾燥の無人化がヨーロッパ圏では今世紀半ばから進められてきている。現在の日本国内における木材乾燥は自然乾燥と熱風蒸気乾燥が主流であるが、木材乾燥の乾燥原理に則した除湿乾燥は通常材料保管庫に乾燥装置を設置できる簡便な方法であり、日本国内の木材利用産業の生産プロセスを変える可能性を秘めている。だが、今日までの人工乾燥における経験を、木材除湿乾燥にそっくりそのまま使用することはできない。これからは、木材除湿乾燥の乾燥スケジュールの確立とそれに付随するノウハウの作成こそ急務とされているがここでは、現在、和歌山地区で作動している、まったく違った機構を持つ2機種種の木材除湿乾燥装置の性能について調査を行った。

オ メタクリル酸メチルの低温重合による木材-ポリマー複合体の作成

平田重俊

複合体効果によって、木材に不足している機能を補う可能性を検討するため、メタクリル酸メチルの利用による複合体効果ならびに界面効果について実験を行った。その最初として、二元開始剤の配合割合と添加剤の重合に及ぼす影響について実験を行った。

カ 技術相談と技術指導及び巡回技術指導

キ 技術アドバイザー指導事業

ク 技術及び製品情報の収集と提供

ケ デザイン製図、塗装技術講習会

コ 依頼試験

(9) 機械金属部

本県の機械金属工業は、地場産業である染色整理機械製造とその関連工場が主流をなしていたが繊維業界の長期の不況にともない国内の設備投資のさしひかえ輸出の不調からどん底状態で各企業工場規模の縮少、

生産性の合理化、新機種の開発にと努力しているが必ずしも好転は望めない現状である。一方精密技研工業界に属する、特殊マシン、写真自動現像装置、精密機等、自社開発製品を製造する数社や住友金属和歌山製鉄所や三菱電機和歌山製作所などの大企業の関連工場では、さほどの深刻さは見られないが、目覚ましい現在の技術進歩にそなえこれに対応する技術力の育成を心かけている。一方品質管理思想の向上にともない当部への依頼試験の件数は年々増加しており、試験、測定も省力、自動化を考えねばならない現状である。

またJIS溶接技術検定試験の受験者は56年度1,064名にも達した。当部の主な業務は次のとおりである。

ア バーミキュラ鋳鉄の実用化研究

岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文 田口義章

バーミキュラ黒鉛鋳鉄の実用化を計るべくNi添加量による引張強度、硬度（焼入硬度も含む）等機械的性質について究明するとともに製品化への研究を行う。

イ 研削切断の条件適正化のための基礎研究

林 健太郎 古田 茂

鋼管類を切断するにあたり定荷重研削切断（被削材回転方式）の適正な切断条件を得るため本年はまず定荷重研削切断として石周速度、単位面積あたりの荷重と石減量、切断所要時間との関係を調査した。

ウ 大気による金属材料の腐蝕に関する研究

松原康雄 中村 嵩

自然環境下での金属腐蝕については種々な要因が考えられ、その中でも気象環境とともに金属表面の状態によっても変化することが大である、工業用金属材料5種類を屋外（海岸、山中、市中等）の大気環境にさらして、各環境における腐蝕速度等について調査研究を行う。

エ 各種依頼試験と鉄鋼分析

オ 巡回技術指導及び実地指導

カ 振動騒音測定と防止対策

キ 技術講習会、講演会、見学会

ク JIS溶接技術検定試験と溶接技術競技会

ケ 技術情報の提供と技術相談

(10) 高分子部

本県のプラスチック工業の対象業種は、海南市、御坊市の成形加工業、田辺市とその近郊のボタン、海南市、野上町の和雑貨、橋本市の釣竿、県下一円のFRP製漁船等の製造業である。当該業界の概況は、一般的に受注量の不安定、原材料の高騰、発展途上国の追い上げなどの要因により、その経営環境は、低迷を期し、大変厳しい現状である。近年、県外プラスチック成形業界の技術革新は目覚ましいものがあり、その取り組む企業努力が格差となって表面化してきた。県下のプラスチック業界では、現実、基礎的な技術力の不

足、設備の老朽化、専門技術者の不足等、幾多の問題点を有しており、技術構造の変化に対処できずにいる。今後は、中小企業といえども、需給構造の変化に伴う対応策として高付加価値化技術の蓄積や、製造工程の合理化、省力化技術の導入に傾注するとともに、品質ならびに工程管理による高品位化に配慮し、専門技術者の養成に努めなければならない。当部では地場産業振興のために、業界の諸般の情勢を正しく把握して対処し、基礎的な技術蓄積や応用研究を通して業界の活路開拓に寄与してゆきたい。

次いで、主な試験研究業務の概要を記す。

ア プラスチックの材料試験法の研究

山口和三 内田昌宏

工業技術院高分子分科会共同研究の一環として、プラスチックの物性（せん断強度）研究を実施した。

イ 天然高分子の改質に関する研究

伊藤 修 山口和三 内田昌宏

セリウム（Ⅳ）イオンを開始剤として、カゼインにメタクリル酸メチルをグラフト共重合させ、基礎的な知見が得られた。（後述）

ウ 高分子材料の複合化に関する研究

山口和三 内田昌宏

複合技術による高付加価値化、省資源化を目的として、PP複合体の複合物性とその効果を検討した。

エ 技術アドバイザー指導事業の推進

オ 技術振興事業の実施（情報提供と技術研修会）

カ 技術指導と技術相談

キ 依頼試験

(11) 皮革分場

伝統的な地場産業である皮革産業は、近年先進国の進出、発展途上国の追い上げ、原皮輸出の高付加価値政策、消費ニーズの多様化、個性化等厳しい環境下にあり、また操業度も極度におち低迷の状況にある。

これら山積する諸問題の打開を図るため皮革分場としては、皮革産業振興のため、新技術新製品の開発、品質の向上、基盤の拡充を図るための技術開発力、情報収集活動の強化につとめ試験分析機器を充実して、皮革分場としての主体的研究は、もち論業界、学界との共同研究に努めた。

次に業務の内容を大別すれば次の通りである。

ア 生産技術の改善と向上技術

(ア) クロム革の染色性に及ぼす中和、再鞣、染色方法の影響

石原矩武 由良好史

クロム革の染色性に及ぼす中和、再鞣、染色方法の影響について検討を行い、染色性は芳香族スルホン酸塩を中和に使用した場合、そして白革用の再鞣剤を使用した場合に低下するが、再鞣、染色方法を

変化させることにより高めることが可能であることを認めた。

(イ) クロム鞣革（ウェットブルー）の再鞣技術の開発研究(2)

宝山大喜

前報において、9 グループ、25種類の再鞣剤についてウェットブルーの再鞣効果を検討した。本年度はさらにこれらの再鞣剤で良好な結果が得られたものとグルタルアルデヒド鞣剤を合わせ合計14種類の再鞣剤を使用し、ウェットブルーの厚さ及び再鞣剤の使用量を変化させ、再鞣革の性状を機械的性質から比較検討した。

(ウ) クロム鞣革（ウェットブルー）の再鞣技術の開発研究(3)

宝山大喜

昭和54年度及び55年度で各種の再鞣剤がクロム鞣革の機械的性質に及ぼす影響を個々の再鞣剤について検討してきた。56年度では、衣料用革、靴、甲用革及び洪調革と用途別にそれぞれの再鞣剤を組み合わせ4種類の代表的な再鞣処理を行い、再鞣革の性状を機械的性質から比較検討した。

イ 革の耐溶剤性試験方法

由良好史 津田郁太郎

革塗膜の耐溶剤性試験方法の検討について予備試験に基づき、革21種類、溶剤5種類とそれぞれ変化させ

1) 革の裏面から溶剤を浸透後、外観観察し、摩擦する。

2) 溶剤で湿潤した布で塗膜を摩擦する。

3) 革塗膜への溶剤滴下後、外観観察する。の3方法とし、塗膜の外観、変退色及び白布の汚染から基礎的な検討を行った。

2 依頼試験、技術相談、技術指導

(1) 総 表

部 名	依 頼 試 験	技 術 相 談	技 術 指 導
織 維 部	662件	689件	322件
染 色 部	1,552	757	257
化 学 部	1,102	868	159
食 品 部	1,499	75	806
木 材 工 業 部	571	171	840
機 械 金 属 部	71,164	533	449
高 分 子 部	1,980	492	630
皮 革 分 場	593	946	1,248
合 計	79,123	4,531	4,711

(2) 各部内訳

織 維 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
糸の物性試験及び測定	73	原 糸 素 材	115	原 糸 素 材	38
布の物性試験及び測定	245	製 織 技 術	70	製 織 技 術	49
繊維製品の物性試験及び測定	211	製 編 技 術	123	製 編 技 術	119
織 維 化 学 試 験	2	織 維 製 品	62	織 維 製 品	21
耐 屈 曲 試 験	2	品 質 管 理	64	品 質 管 理	7
そ の 他	129	公 害 関 係	9	公 害 関 係	42
		新 製 品 開 発	15	新 製 品 開 発	24
		特 許 出 願	15	特 許 出 願	2
		そ の 他	216	そ の 他	20
合 計	662	合 計	689	合 計	322

染 色 部

染色堅ろう度試験	1,123	染 料、 顔 料	13	染 料、 顔 料	3
染 色 試 験	77	糊 料、 樹 脂	54	染 色 薬 剤	15
染 色 化 学 試 験	66	染 色 薬 剤	36	糊 拔、精 練、漂 白	16
織 維 化 学 試 験	12	糊 拔、精 練、漂 白	48	糊 料 仕 上 加 工 剤	31
繊維製品の物性試験及び測定	7	浸 染、 捺 染	82	浸 染、 捺 染	27
布の物性試験及び測定	7	仕 上 加 工	32	仕 上 加 工	27
機 器 分 析 試 験	123	染 色 堅 ろ う 度	100	排 水 処 理	78
一 般 物 理 測 定	10	染 色 用 水	13	染 色 機 械	21
燃 焼 性	7	染 色 排 水	152	不 揚 り 原 因	30
そ の 他	120	染 色 機 械	93	そ の 他	9
		不 揚 り 原 因	127		
		そ の 他	7		
合 計	1,552	合 計	757	合 計	257

化 学 部

機 器 分 析 試 験	760	用 水、 廃 水	120	製 造 分 析	40
一 般 物 理 測 定	114	金 属	15	公 害 防 止	25
廃 水	1	品 質 管 理	310	試 験 分 析	36
反 応	2	試 験 分 析	50	そ の 他	58
そ の 他	225	無 機 化 合 物	192		
		有 機 化 合 物	110		
		そ の 他	71		
合 計	1,102	合 計	868	合 計	159

食 品 部

食 品 分 析 試 験	1,124	酒 類	8	酒 類	517
醸 造 用 水	308	しょうゆ、みそ、食酢	37	しょうゆ、みそ、食酢	48
機 器 分 析 試 験	2	水、 排 水	4	水、 排 水	184
そ の 他	65	その他食品及び薬品	26	その他食品及び薬品	57
合 計	1,499	合 計	75	合 計	806

木材工業部

木 工 試 験 及 び 測 定	211	木 製 品 デ ザ イ ン	46	木 製 品 デ ザ イ ン	66
塗料及び塗膜の試験及び測定	139	木 材 加 工 技 術	22	木 材 加 工 技 術	106
機 器 分 析 試 験	4	木 材 塗 装 技 術	6	木 材 塗 装 技 術	271
摩 耗 強 さ	4	塗 料	6	塗 料	78
光 度	1	接 着 剤	3	接 着 剤	93
キャスター荷重走行試験	10	試 験 分 析 法	56	試 験 分 析 法	133
キャスター耐荷重試験	9	材 料 管 理	17	材 料 管 理	59
キャスター車輪振れ試験	10	木 工 材 料	4	生 産 管 理	10
瓦 曲 げ 試 験	4	そ の 他	11	そ の 他	24
瓦 吸 水 試 験	4				
仕 上 り 重 量 測 定	6				
耐 破 損 性 試 験	6				
曲 げ 剛 性 試 験	8				
キワライト成分立合試験	38				
そ の 他	117				
合 計	571	合 計	171	合 計	840

機械金属部

金 属 材 料 試 験	13,367	金 属 材 料	130	鑄 物 技 術	46
動 釣 合 試 験	103	非 鉄 金 属 材 料	55	機 械 工 作	72
機 器 分 析 試 験	82	鑄 物 技 術	66	溶 接 技 術	181
機械及び部品の試験検査	26	溶 接 技 術	121	染 色 機 械 技 術	25
建 築 材 料 試 験	47,003	機 械 工 作	55	産 業 機 械	28
そ の 他	10,583	産 業 機 械	7	熱 処 理 技 術	18
		機 械 設 計	11	自 動 化、省 力 化	64
		自 動 化、省 力 化	35	そ の 他	15

		計 熱 及 び 熱 そ の 他	22 3 28		
合 計	71,164	合 計	533	合 計	449

高分子部

プラスチック一般試験	1,909	成 形 関 係	85	物 性 試 験	235
食 品 衛 生 試 験	16	加 飾 関 係	24	分 析、鑑 定	90
接 着 剤 一 般 試 験	4	素 材 適 用 技 術	53	品 質 管 理	113
機 器 分 析 試 験	10	品 質 管 理	97	新 製 品 開 発	38
収 縮 率	23	金 型	56	新 素 材 開 発	45
そ の 他	18	接 着 性	38	J I S 試 験	40
		廃 棄 物 の 有 効 利 用	125	接 成 着 形	47
		そ の 他	11	そ の 他	18
			3		4
合 計	1,980	合 計	492	合 計	630

皮革分場

耐 屈 曲 試 験	11	準 備 工 程	52	ク ロ ム 鞣	29
皮の染色摩擦堅ろう度	50	ク ロ ム 鞣	62	タ ン ニ ン 鞣	15
銀 面 割 れ	26	タ ン ニ ン 鞣	4	染 色	83
透 湿 度	8	染 色	126	仕 上	69
厚 張 強 さ	44	仕 上	70	皮 革 製 品	74
引 張 強 さ	43	皮 革 製 品	102	化 学 分 析	288
伸 び	65	クロム、タンニン鞣以外の鞣	13	機 械 的 性 質	508
引 裂 強 さ	48	副 廃 物 利 用	64	物 理 試 験	170
吸 水 度	2	化 学 分 析	77	そ の 他	12
液中熱収縮温度	33	機 械 的 性 質	198		
水 分	5	物 理 試 験	63		
全 灰 分	30	鑑 定	17		
脂 肪 分	49	そ の 他	98		
ク ロ ム 含 有 量	59				
耐 溶 剤	5				
耐 熱	8				
耐 寒	2				
一 般 物 理 測 定	33				
染 色 堅 ろ う 度	3				
そ の 他	69				
合 計	593	合 計	946	合 計	1,248

3 研究会、講習会、講演会、見学会

繊維部

年月日	名 称	開催場所	内 容 及 び 講 師	受講者数
56. 8. 4	綿スフ織物織布 見 学 会	泉 南 市	W J L編機	18名
57. 1.22	メリヤス技術 講 習 会	県民文化会館	1. ポリエステルフィラメントの破断状態の観察 和工試 上川二三雄 2. '82ニット製品の商品開発と編成技術 ニットエンジニアリング(株) 代表取締役 伊藤 暁氏	26名
57. 2.16 3. 1 延4日	パイル織物技術 講 習 会	高野口町商工会	1. パイル織物組織と基礎、I、II、III 和工試 神前 寿 角谷秀昭 2. パイル織物と素材の応用 ニットQCセンター 中根照雄	18名

染色部

56. 6. 9	特 別 講 演 会	新和歌浦 観光ホテル	染工場事務のO A 平井晴二郎氏	31名
6.26	染 色 加 工 会 講 演 会	県民文化会館	1. 染色加工における助剤 信州大学教授 黒岩茂隆氏 2. 最近の合成繊維の動向 東レ織研所長 伊藤信也氏 3. 糸染の現状とその問題点 (株)紅三技術課長 若生寛志氏 4. 染色加工のエネルギー問題 東海染工(株)商品開発室長 小林文夫氏 5. マイクロ波染色機の開発と実用化 市金工業社 竹松 昭氏 6. パネル討論会 省エネルギー時代の染色加工 1～5の講師全員及び黒木宣彦氏他8名	60名
10. 6	染 色 仕 上 会 講 習 会	和歌の浦 共済会館	1. スミフィックススプラ染料について 住友化学工業(株) 安部田貞治氏 2. 最近の染色機械 東レ(株) 阿部 格氏	19名
10. 7	同 上	同 上	1. 最近の綿の仕上加工 和工試 久保田静男 2. 捺染特性としての脱糊性と水洗過程 和工試 大萩成男 3. 染料の毒性と生分解性 和工試 中岡元信 4. コーティング加工技術の現状と水系樹脂 三井東圧化学工業(株) 山口隆峯氏	24名

11. 6	大阪国際繊維 機械ショー 見学会	大阪国際 見本市会館		12名
12.18	糸 染 研 究 会	こ が ね	一浴漂白同時染色法 和工試 谷 正博	15名

化 学 部

56. 4.17	マイクロコンピ ューター利用技術 講 習 会	紀 の 国 会 館	1. マイクロコンピュータの基礎及びシステムの組み方 日立家電 主任 志賀氏 2. マイクロコンピュータの応用及び実例 日立製作所 課長代理 佐藤氏 3. 日立汎用形シーケンスコントローラー、プログラ ムコントローラー、ステップコントローラー製品 説明 日立製作所 主任 梶原氏	155名
6.22	特 別 講 演 会	和歌の浦 共済会館	新技術漫談 技術士 三浦 貢氏	32名
11. 5	第22回染料顔料 講 演 会	和歌山市民会館	化成品工業協会に協賛。	
11.20	大阪国際見本市 見 学 会	大 阪 市	'81OSAKA国際環境保全機器展 '81表面处理総合展 '81NC工作機械展 第 8 回科学機器展	40名
11.26	省エネルギー技 術 講 演 会	紀 の 国 会 館	1. 熱エネルギーの節減診断に基づく実例から 省エネルギーセンター エネルギー使用合理化診断指導委員 高瀬武司氏 2. 電気の省エネルギー診断に基づく実例から 省エネルギーセンター エネルギー使用合理化診断指導委員 小島敏彦氏	72名
12. 3 4	機器分析技術 講 習 会	和 工 試	1. 機器分析の最近の傾向 大阪府立大学工学部環境化学講座 教授 宗森 信氏 2. 高速液クロによる工業製品の分析 島津製作所 主任 牧田睦彦氏 3. 原子吸光分析による工業製品中の金属の定量	33名

食 品 部

56. 6. 1	しょうゆ製造技 術講習会	紀 の 国 会 館	低食塩しょうゆ製造について 和工試 富岡 登	26名
10. 7	微工連、中部近 畿地方部会	同 上		18名
57. 2.18	土 産 品 審 査 会	同 上	和歌山県優良土産品審査 和工試 富岡 登	

2.26	酒 米 研 究 会	酒 造 組 合	酒米の調査と今後の検討 和工試 南 広己	16名
3. 3	和 歌 山 県 清 酒 鑑 評 会	同 上	唎 酒 審 査	
3. 5	和歌山県清酒研究会 (合同酒造部会)	同 上	唎 酒 審 査	
3. 9	和 歌 山 県 清 酒 研 究 会	同 上	唎酒競技会	65名
3. 9	育 成 事 業 講 習 会	同 上	1. 酒造業界の現況 岡本酒造(株) 社長 岡本芳郎氏 2. 清酒貯蔵中の香気成分の変化 和工試 中内道世	41名

木材工業部

56. 6. 8 7.23 24	デザイン、製図 講 習 会	建 具 組 合	建具に関するデザイン、製図 和工試 小川幸夫 北口 功 平田重俊	41名
57. 2.17	塗 装 技 術 講 習 会	日高家具組合	木製家具塗装技術 和工試 浦野健三	12名
3. 5	同 上	同 上	室内造作塗装技術 和工試 浦野健三	15名
3.17	技術育成事業 講 習 会	建 具 組 合	塗装技術の高度化、木材用塗料の耐候性 日本カバールディング社 山岸寿治氏 和工試 浦野健三	35名
3.24	塗 装 技 術 講 習 会	和 工 試	建具塗装技術（塗装実技） 和工試 浦野健三	36名
3.29	塗 装 講 習 会	同 上	木工用塗装設備、機器実技 和工試 浦野健三	12名

機械金属部

56. 4.17	マイクロコンピ ューター利用技術 講 習 会	紀 の 国 会 館	1. マイクロコンピューターの基礎及びシステムの組 み方 日立家電 主任 志賀氏 2. マイクロコンピューターの応用及び実例 日立製作所 課長代理 佐藤氏 3. 日立汎用形シーケンスコントローラー、プログラ ムコントローラー、ステップコントローラー製品 説明 日立製作所 主任 梶原氏	155名
5.17 10.25	溶 接 技 術 講 習 会	和 工 試	JIS溶接技術検定試験のための準備講習会 1. JIS溶接技術検定制度と受験上の注意 和工試 岩鶴 昭	32名 41名

			2. 検定試験と溶接棒 住金溶接棒(株) 技術部 3. 実技指導 住金溶接棒(株) 指導員	
6.13 14	溶 接 技 術 コンクール	和 工 試	和歌山県溶接技術競技会	41名
7.24	コンクール 審査会	同 上	X線試験、曲げ試験結果 最終審査	6名
7.31 8.2	溶 接 技 術 講習会	紀 の 国 会 館	溶接技術者資格認定のための講習会 1. 溶接力学、設計 2. 溶接冶金、材料 3. 溶接施工、管理 4. 試験検査、機器、安全	50名
11.20	大阪国際見本市 見学会	大 阪 市	'81OSAKA国際環境保全機器展 '81表面処理総合展 '81NC工作機械展 第8回科学機器展	40名
11.26	省エネルギー技術講演会	紀 の 国 会 館	1. 熱エネルギーの節減診断に基づく事例から 省エネルギーセンター エネルギー使用合理化診断指導委員 高瀬武司氏 2. 電気の省エネルギー診断に基づく事例から 省エネルギーセンター エネルギー使用合理化診断指導委員 小島敏彦氏	72名
57. 2.10	見学会	神 戸 市	'82省エネルギー展、兵庫県立生活科学研究所施設見学 及び講演 商品テストについて	
3.18	技術育成事業 講習会	県 鋳 物 組 合	最近の鋳造技術と今後の動向について 藤田忠男氏	26名
56. 4.30 5.31	検 定 試 験	和 工 試	JIS溶接技術検定試験	100名
5.30 5.31	同 上	同 上	同 上	105名
8.2	同 上	田 辺	同 上	73名
8.22 8.23	同 上	新 宮	同 上	103名
8.30	同 上	和 工 試	同 上	161名
11.7	同 上	住 友 金 属 和歌山製鉄所	同 上	119名
11.8	同 上	和 工 試	同 上	105名
11.15	同 上	三 協 建 鉄	同 上	22名
11.22	同 上	新 宮	同 上	38名
57. 1.22 2.23	同 上	和 工 試 訓練校	同 上	197名

57. 2.13	同 上	大 阪 富 士	同 上	41名
----------	-----	---------	-----	-----

高分子部

57. 2.19	技術普及講習会 (プラスチック ク成形製品 の品質向上)	県民文化会館	1. 最近のプラスチック成形加工の動向 プラスチック加工技術協会 綾井英二氏 2. プラスチック成形製品の品質向上一強度評価法を 通して 大阪工業技術試験所 機械研究室長 植村幸生氏 3. 高分子科学の動向と高分子材料の最近の話題 大阪市立大学工学部 教授 大津隆行氏	23名
----------	---------------------------------------	--------	---	-----

皮革分場

56. 5.30	皮 革 技 術 会 講 演 会	紀 の 国 会 館	和歌山皮革業界の現状と将来について 経営コンサルタント 道本守道氏	47名
10.28	同 上	和歌山 商工会議所	革ぐつの動向とくつにおける革の役割 元東京農工大教授 菅野英二郎氏	45名
11. 7	同 上	部落解放同盟 芦原支部会館	皮革の染色及び加脂の問題点 昭和女子大学教授 岡村 浩氏	46名
11.24	同 上	同 上	現場における研究のあり方 北海道大学教授 大杉次男氏	30名
57. 1.22	同 上	芦原文化会館	ソフト革について 中城 真氏	28名
2. 6	同 上	県民文化会館	1. ソフトレザー製造における原皮の水漬及び石灰漬 2. 生皮の脱灰及び酵解 3. 皮革製造における重要なステップとしてのクロム なめし方法 チェコスロバキア工科大学助教授 アントニン・ガラティク博士	77名
2.23	同 上	長 安 閣	1. 中和なめし、加脂 2. ソフトレザーの仕上げ工程における特性の問題点 3. その他 チェコスロバキア工科大学助教授 アントニン・ガラティク博士 東京農工大学教授 川村 亮氏	42名
3.23	シンポジウム	和歌山 商工会議所	「クロム革の再鞣」 1. 再鞣剤の特性 東京農工大学教授	38名

			和田敬三氏	
			2. 再糎方法の動向	
			(株)ニッピ	
			丹羽行夫氏	

III 試験研究備品購入一覧表

設置部名	機 械 名	数 量	型 式 仕 様	備 考
マイコン 開放試験室	卓上複合作機	1	MD-1000 K	520,000
	オートンストップバー	1	大阪電子機器(株)	357,000
	オシロスコープ	1	日立 V-550 B	292,000
	トレーニングモジュール	1	日立 H68 T R A	99,750
	カラーTVインターフェースモジュール	1	日立 H68 C T V 1	89,250
	1/0ボード	1	日立 H68 T P R 1	76,650
	8 K B スタティックラムボード	1	日立 H68 T M 08	47,250
	カラーディスプレイ	1	日立 C-2170	164,850
	ミニフロッピー	1	日立 H68 T F 40	346,500
	ユニバーサルカウンター	1	タケダ T R-5823	234,200
織 維 部	ホームランドリー	1	ナショナル	102,000
	ヤーンメーター	1	オーマタニット S L 型	178,500
染 色 部	電子レンジ	1	東芝 E P-600 V	134,500
	高温用恒温振とう機	1	大洋科学 X Y-III	580,000
	モノマー仕込装置	1	林製作所	579,000
	ハンドルオメーター	1	大栄科学 H O M-II	670,000
	N・M・R	1	バリアン E M-360 L	9,500,000
	フェードメーター	1	アトラス 25/18 F T	4,290,000
	乾燥機	1	東洋製作所 K C V-5 S T	289,000
	高速液体クロマトグラフ	1	島津 L C-4 A	7,900,000
化 学 部	原子吸光分析装置	1	日本ジャーレルアッシュ AA-8200 F	7,840,000
	水素化物加熱原子化装置	1	日本ジャーレルアッシュ H Y D-2	360,000
	電動式ペンスキャ引火点試験器	1	J I S K-2802	220,500
	超音波洗浄機	1	シャープ uc-6100	462,000
食 品 部	ガスバック100嫌気システム	1	BBL製	40,320
	ミニ放射線検出器	1	金田理化 SK10D	126,000
木材工業部	エンピツ硬度計	1	東洋精機	336,000
	表面摩耗試験機	1	アトラス C M-5	136,500
	横 切 盤	1	東洋製作 SFJ-1300	703,500
機械金属部	高周波誘導加熱遠心鑄造機	1	理学電気 9800 B I	7,950,000
	ハイドロメーター	1	クボタ HM2-D(2ton)	409,500
	円筒スコヤ	1	呼び寸法 300%	100,000
高 分 子 部	ショア式デュロメーター硬さ試験機	1		331,000
	ウォーターバス	1	ヤマト BT-25	120,750
皮 革 分 場	熱風式循環式精密高温乾燥機	1	三田村理研 DO-M4	458,900
	電動式ビューレット	1	メトローム型 E645	231,000

試驗、研究、調查報告編

1. 現
って
い。こ
研究
出をし
こと
を組
そ
特許
の調
る。特
ます
情報し
確に
又、
した
(P
特
けら
利用
特
を用
1月
C)²
前
で統
いな
今

特許情報からみた和歌山県の技術

第3報 I P C 分類による出願状況

技術情報室 酒井宏直

要 旨

前回の分類別調査は用途別分類体系を持つ日本特許分類 (J P C) で行ったが、今回は機能的分類体系を持つ国際分類 (I P C) で調査した。

公開公報と特許庁年報を資料として、昭和49年～昭和54年の6年間について調査した。

その結果、本県の出願は国内と比較すると、実用新案の比率が高い。分類別では生活必需品関係の出願が多い。本県は個人による出願比率が国内より高いが、年々法人出願の比率が上昇している。地域的には和歌山市の出願が約50%占めている。又、特許の出願件数は出荷額に比例する傾向がみえる。

1. はじめに

現在は、技術革新の時代で、技術の進歩は年々早まっている。特に、エレクトロニクス関係の進歩は著しい。

この技術革新の時代に企業が発展していくためには研究開発を行い、新製品の開発や他の技術分野への進出を図って行かねばならない。

しかし、実際の企業活動では、売れる製品をつくることであり、新技術が開発できなくとも、既存の技術を組合せた複合製品等を生み出す必要がある。

そのためには、技術情報の活用が必要であり、特に特許情報は有効な情報源であり、先行技術や権利情報の調査の他に、技術の評価や技術移転等にも利用できる。

特許情報には、多種多量の技術を含んでおり、今後ますます増加する傾向を示している。この膨大な特許情報を収集、整理、管理することは大変な作業である。

しかし、特許情報は形式が一定で、書誌的事項も正確に記載されており、検索、分類、整理はしやすい。又、日本特許情報センター (J A P A T I C) の開発した機械検索サービスや特許情報オンラインシステム (P A T O L I S) を利用すれば検索は容易である。

特に、技術分野については、公報に技術分野別に分けられた分類番号が付与されており、この分類番号を利用すれば簡単に検索できる。

特許及び実用新案は、昭和54年の12月までは、技術を用途別に分けた日本特許分類 (J P C)¹⁾、昭和55年1月以降は技術を機能的に分けた国際特許分類 (I P C)²⁾で分類されている。

前報³⁾では、特許及び実用新案の公開公報をJ P Cで統計処理を行ったが、昭和55年以降について行っていない。

今回は、昭和55年以降も含めた出願状況を調査する

ためI P Cに基づいて技術分野を分けて調査したので報告する。

2. 資料及び調査方法

J A P A T I Cの機械検索サービスを利用して、和歌山県内からの出願人の特許及び実用新案の公開公報を検索した。今回は、昭和56年1月～12月の期間について行った。

2-1 資 料

国内関係は特許庁年報を資料とした。県内関係は特許庁年報とJ A P A T I Cへ検索依頼して得られた検索回答書を資料とした。

なお、回答書には出願人の住所は記載されていないので、市町村名を公開公報から調査し、検索回答書に記入した。

2-2 調査方法

検索回答書の書誌的事項のうち、出願日 (年、月)、分類番号 (I P C)、出願人住所 (市町村)、出願人 (法人、個人) を特許情報カード⁴⁾ に入力しカードセレクトで統計処理した。

2-2-1 出願件数

国内及び県内の特許、実用新案、意匠、商標の年度別出願件数は特許庁年報より、昭和46年～昭和56年の11年間について調査した。

2-2-2 分 類

分類はI P Cで行い、8のセクションと21のサブセクションに分けて分類した。セクション、サブセクションの分類を表1に示す。

2-2-3 地 域

前回と同様に県内を5ブロックに分けて集計した。表2にブロック別分類を示す。

2-2-4 出 願 人

出願人を法人出願と個人出願に分けて集計した。なお、官庁関係の出願は法人に含めた。

表1 分類表

セクション	サブセクション
A：生活必需品	A ₁ ：農業
	B ₂ ：食料品及びタバコ
	A ₃ ：個人用品及び家庭用品
	A ₄ ：健康及び娯楽
B：処理・操作	B ₁ ：分離と混合
	B ₂ ：成形
	B ₃ ：印刷
	B ₄ ：運輸
C：化学及び冶金	C ₁ ：化学
	C ₂ ：冶金
D：繊維及び紙	D ₁ ：繊維
	D ₂ ：紙
E：固定構造物	E ₁ ：建造物
	E ₂ ：鉱業
F：機械工学，照明 加熱，武器，爆破	F ₁ ：機関及びポンプ
	F ₂ ：工学一般
	F ₃ ：照明及び加熱
	F ₄ ：武器，爆破
G：物理学	G ₁ ：器械
	G ₂ ：原子核工学
H：電気	H：電気

表2 ブロック

ブロック	市町村(郡)
和歌山市	和歌山市
海 南	海南市，海草郡
紀 北	橋本市，那賀郡，伊都郡
紀 中	有田市，御坊市，有田郡，日高郡
紀 南	田辺市，新宮市，西牟婁郡，東牟婁郡

3. 調査結果

3-1 出願件数推移

特許、実用新案、意匠、商標の年度別出願件数の推移を図1に示す。

国内の特許と実用新案の出願件数が昭和56年に逆転して、特許218261件、実用新案198978件で19283件特許の件数が多い。これは法人、特に大企業によるエレクトロニクス関係(半導体、通信技術等)の出願が増加したので、特許の出願が上昇したものと思われる。

国内の商標の出願は昭和48年に約20万件に達し、それ以降昭和51年まで急激に減少している。これは昭和50年の商標法の改正の影響と思われる。

昭和56年の出願で、国内の特許、実用新案、意匠、商標の合計は約61万件、県内は特許204件、実用新案

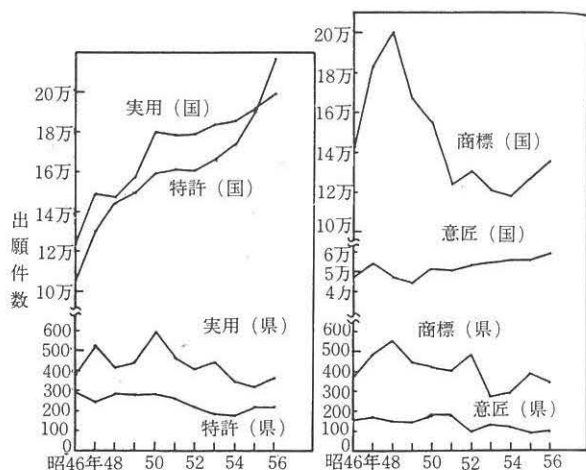


図1 出願件数の推移

362件、意匠99件、商標343件で計1,008件出願されている。都道府県における和歌山県の順位は32位で、出願比率は0.18%である。

3-2 分類

3-2-1 セクション別

国内及び県内の昭和49年～54年の合計のセクション別出願構成比率を図2に示す。

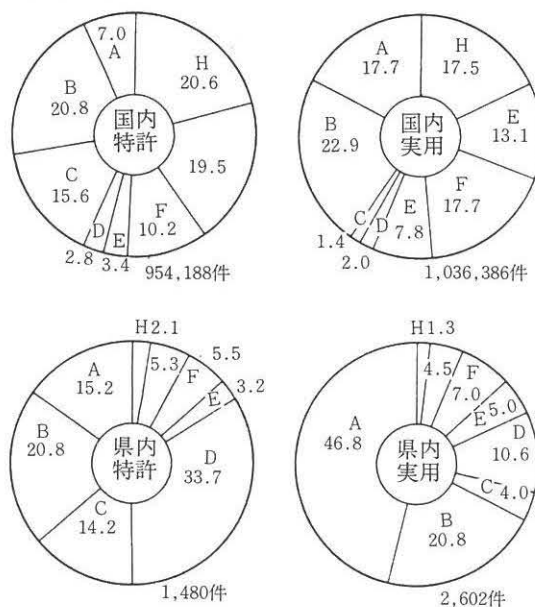


図2 セクション別比率(%)

国内と比較して県内の大きな特長は、国内では特許と実用新案ともにH(電気)、G(物理)、F(機械工学)のセクションが大きな割合を占めているが、県内では、特許ではD(繊維)、実用新案ではA(生活必需品)セクションが大きな割合を占めH、G、Fセクションの比率は小さい。

国内の特許と実用新案の合計の出願比率の推移を図

3に示す。H、G、Fセクションは年々上昇し、他のセクションは減少している。特に、Aセクションの減少が著しい。

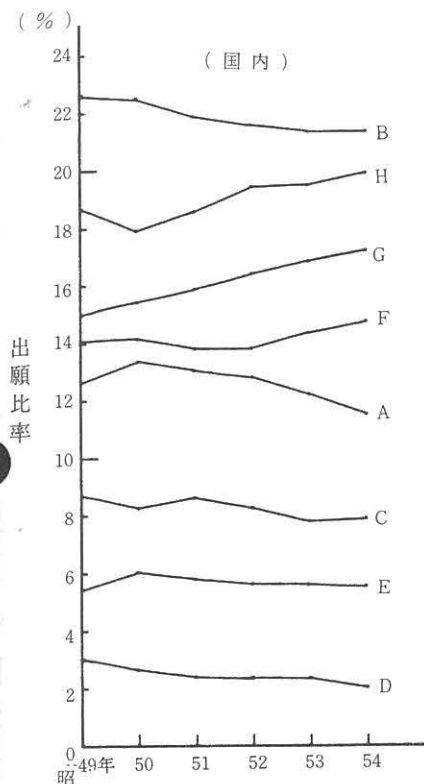


図3 セクション別出願比率の推移

県内のセクション別出願件数推移を図4に示す。

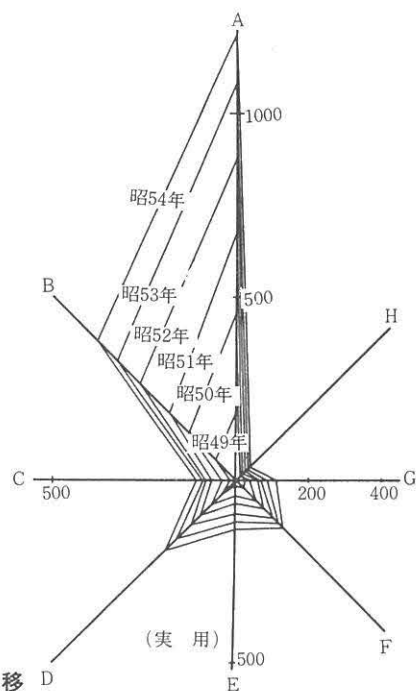
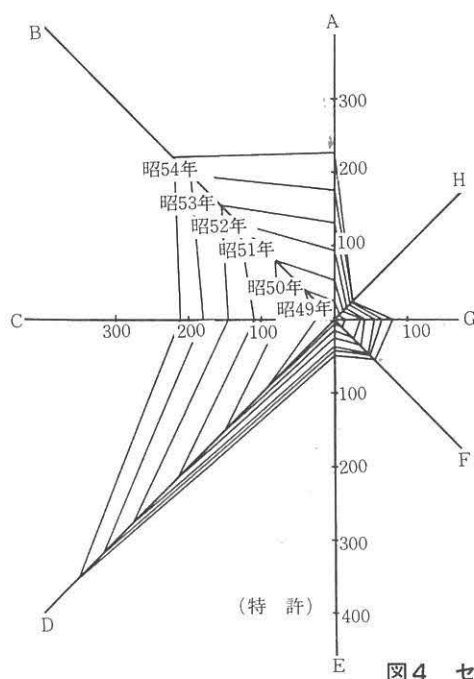


図4 セクション別出願件数推移

特許ではA、B、C、Dセクションの出願件数が多く、特にDセクションの件数が多いが、年々減少の傾向を示しており、Aセクションは増加の傾向を示している。その他のセクションは、ほとんど出願がなく、今後も増加する傾向も見られない。

実用新案ではAセクションの出願が大きな割合を占めており、他にB、Cセクションの出願が多い。他は少なく、今後もこの傾向がつづくと思われる。

3-2-2 サブセクション

県内の昭和49年～54年の間に提出されたサブセクション別出願件数を図5に示す。

出願件数の多い順はA₃(個人用品及び家庭用品)、D₁(繊維関係)、B₄(運輸)、B₂(成形)、A₁(農業)である。A₃の大多数は実用新案による出願であり、D₁は特許と実用新案とほぼ同数出願されている。

3-3 地域別

昭和49年～54年に提出された件数の地域別構成比を図6に示す。

特許では和歌山市が約70%占め、その他の地域は同じような比率を占めている。実用新案は和歌山市の比率が特許と比べ減少し、海南が上昇している。

地域別出願比率推移を図7に示す。

特許、実用新案ともに和歌山市は昭和53年までは減少の傾向を示しているが、昭和54年は上昇している。紀中は実用新案で年々上昇の傾向を示している。

特許と実用新案の合計のセクション別の地域別構成比を図8に示す。

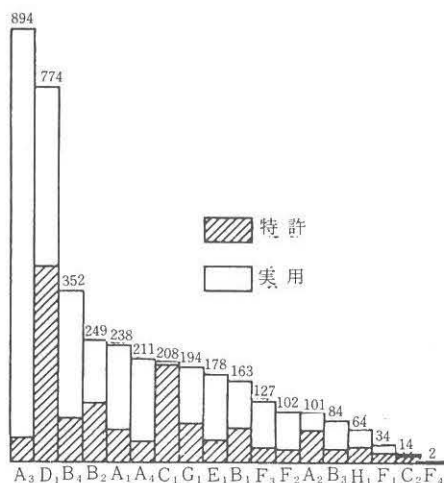


図5 サブセクション別出願件数

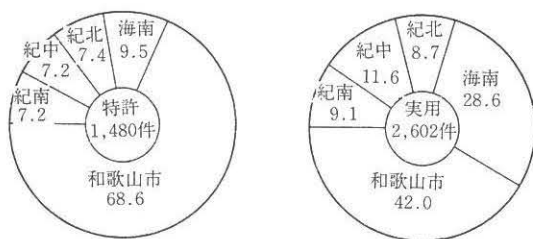


図6 地域別出願比率 (%)

C、Dセクションの出願はほとんど和歌山市で占められており、Aセクションは海南からの出願が40%占め、次に和歌山市で約30%占めている。Bセクションは和歌山市が約50%占め、他の地域はいずれも10%以上占めている。他のセクションは和歌山市が1位であるが、出願件数が少ないのではっきりした傾向はつかめない。

図9に各地域におけるセクションの比率を示す。

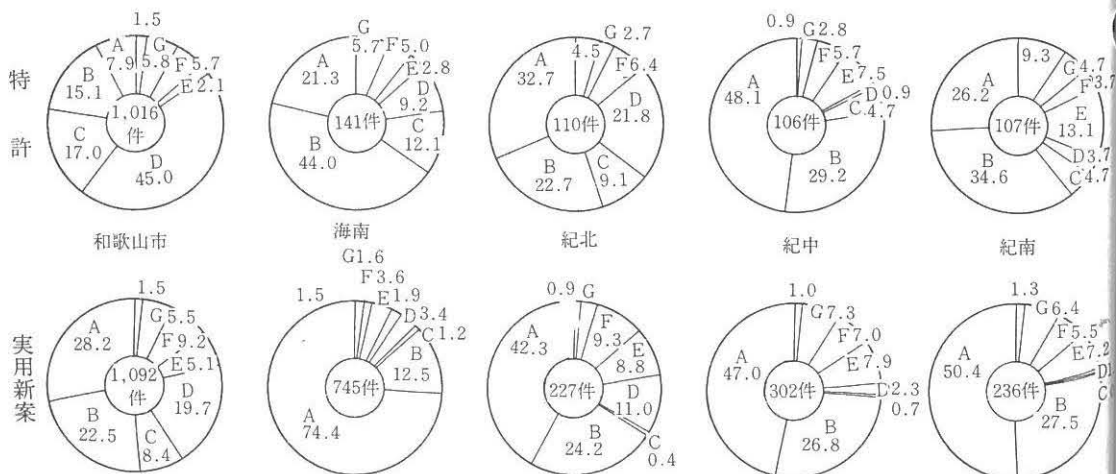


図9 地域別のセクション別比率 (%)

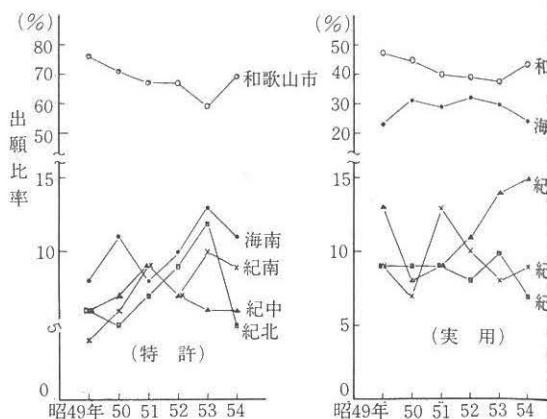


図7 地域別出願比率推移

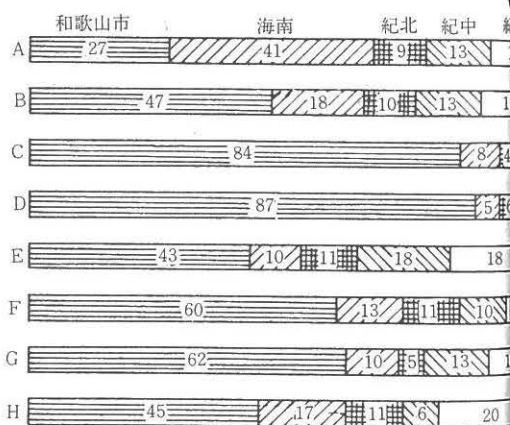


図8 セクション別地域構成比 (%)

和歌山市の特許はDセクションが45%占め、次にC、Bセクションの順に出願が多い。実用新案ではA、B、Dセクションの順である。

海南では特許はBセクションが44%占め、次にAセクションである。実用新案はAセクションが約75%占めている。

紀北では特許、実用新案ともにA、B、Dセクションの順で件数が多い。

紀中では特許、実用新案ともにAセクションが約50%占め、Bセクションが約30%占めている。

紀南の特許はBセクションが約35%占め、次にAセクションが26%占めている。実用新案はAセクションが約50%占め、次にBセクションが約30%占めている。

3-4 出願人別

表3に国内と県内の個人と法人出願の比率を示す。

国内の比率は特許、実用新案ともに法人出願の比率が高く、その値も年々高くなっている。特に、特許の法人出願の比率が高く、今後もこの傾向がづくと思われる。

県内の特許は昭和52年までは個人出願が増加しているが、それ以後は法人による出願が増加して、昭和54年で約70%占めている。実用新案は年々法人出願が増加し、今後もこの傾向がづくと思われる。

表3 出願人別比率 (%)

年	国 内				県 内			
	特 許		実 用		特 許		実 用	
	個人	法人	個人	法人	個人	法人	個人	法人
昭49年	11.5	88.5	22.8	77.2	28	72	73	27
50	11.7	88.3	24.1	75.9	36	64	64	31
51	10.1	89.9	21.1	78.9	39	61	61	38
52	9.9	90.1	19.8	80.2	41	61	61	38
53	8.7	91.3	17.5	82.5	37	63	63	42
54	7.6	92.4	15.6	84.4	29	71	71	52
55	7.0	93.0	14.3	85.7				
56	6.2	93.8	13.8	86.2				

図10に地域別における出願人別比率、セクション別にみた出願人別比率を示す。

地域別では、和歌山市は法人出願が約60%、海南53%で法人出願が多いが、その他の地域では個人出願の比率が高い。

セクション別ではC、Dセクションは法人出願が約90%占めている。他のセクションは個人出願が多い。特にAセクションは個人による実用新案の出願が多い。

3-5 出願件数と他の統計値の関連

出願件数と他の統計値との関連により、地域的にみ

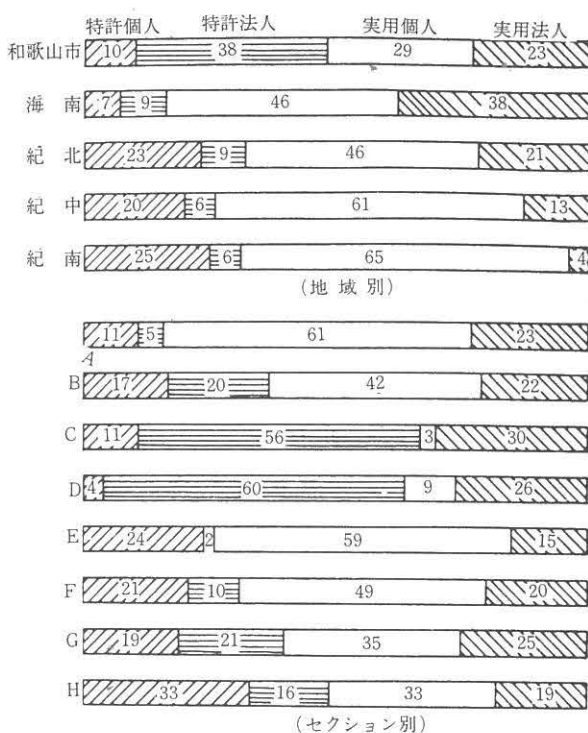


図10 出願人別比率 (%)

た出願状況をつかむ試みを行った。

図11に地域別による出願件数と出荷額、人口、事業所数との関連を示す。工業製品出荷額、人口、事業所数は昭和53年の統計値⁵⁾ 出願件数は昭和49年～54年の特許及び実用新案の出願件数の合計値を資料とした。図は、各統計値を各地域の占有比率で示してある。

和歌山市は全ての項目で1位で、人口及び事業所数

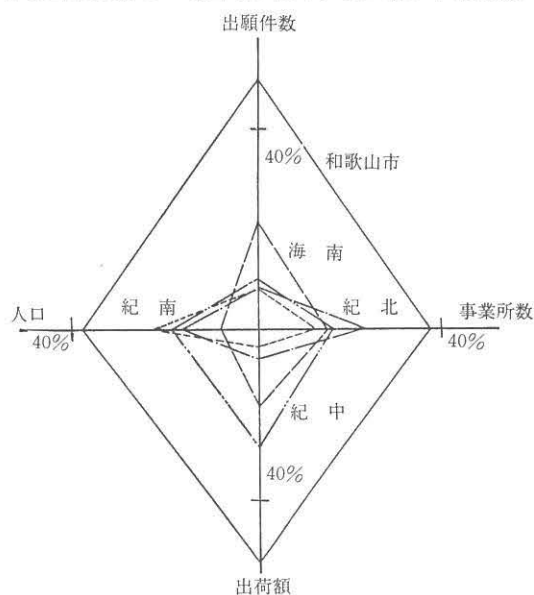


図11 出願件数と他の統計値

は約36%、出願件数と出荷額は約50%占めている。

人口は紀南、出荷額は紀中、事業所数は紀北、出願件数は海南が2位を占め約20%占めており、出願件数は出荷額に比例して多くなる傾向を示している。

4. おわりに

特許庁年報と公開公報より本県の出願件数の推移、セクション別、地域別、出願人別に出願状況を調査した。

今回の分類別の調査はIPC分類で行ったが、全般的には前回と同様な傾向を示しているが、今回の調査で明らかになった主な点を次に記す。

- 1) 昭和56年における国の出願件数は、特許の出願が実用新案より多くなったが、県内の件数は実用新案が大きな割合を占めている。
- 2) 本県の出願の大きな特長は生活必需品関係が大きな比重を占めている。特に実用新案による出願が多い。
- 3) 本県の出願は国と比べ個人出願の比率が高いが、年々法人出願の比率が上昇している。
- 4) 技術分野からみて、和歌山市の繊維、化学、海南の雑貨関係、紀北の繊維関係等の地域的な特長がみられる。
- 5) 地域的にみて、出願件数は出荷額と比例する傾向を示している。

以上、主な点は記したが、出願件数と出荷額との関連については、まだ検討が必要である。県内の出願は個人、中小企業によるものが大多数である。一方、出

荷額は鉄鋼、石油及び化学関係の大企業による出荷が大きな割合を占めているので、出願件数が出荷額に比例するとは判断しにくい面もある。しかし、特許及び実用新案の出願を技術開発の成果と考えれば、技術開発の進んでいる地域はそれに伴い生産高も上昇し、出荷額も大きくなると考えられる。

今回の技術分類別調査はIPCで行い、又他の統計値との関連について検討したが、今回は新たな統計値を加えて、地域別、技術別に特許情報との関連についてさらに検討を加えたい。

又、特許情報から得られた本県特有の技術を細かく分析、検討をし、本県における技術の動向を特許情報から予測する手がかりをつかみたい。

おわりに、数多くの助言と資料等の調査に御協力を頂きました社団法人発明協会和歌山県支部 常務理事岡谷義文氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) 特許庁編“特許・実用新案分類表、東京 発明協会(昭和50年)
- 2) 特許庁編“国際特許分類表、東京 発明協会(昭和55年)
- 3) 酒井、和歌山県工業試験場報告 昭和55年度 P17-22 (1981)
- 4) 酒井、和歌山県工業試験場報告 昭和55年度 P23-25 (1981)
- 5) 和歌山県発行 和歌山県統計年鑑 昭和55年刊 (昭和55年)

パイル抜け防止生地の開発研究

第1報 パイル抜け防止組織の開発

繊維部 角谷秀昭 神前 寿 上川二三雄

要 旨

パイル抜けの少ない織物を得るために、パイル糸を地糸にからませることを特徴とするパイル織物組織を開発した。

1 緒 言

パイル、シール織物は、紀の川上流に位置する高野口町、かつらぎ町及びその周辺で全国の90%以上生産されている。主な用途は、イス張り、壁張り、ジュウタン等のインテリア材、玩具及び車輛シート等である。

一般的な生産工程は図1に示した。図の加工工程は、シャリング、毛割り及び樹脂加工から成っている。

毛割りとは針布でパイル面を梳り撚糸や糊付状態のままのパイル繊維をほぐし毛羽立ちを均一にそろえる工程であり、樹脂加工とはパイル抜けを防止するため裏面に樹脂加工を施す工程である。

この樹脂加工工程は、パイルが抜け落ちるという欠

点を有しているパイル、シール織物製造には不可欠なものである。これにはテンター機に掛ける際、スプレーで散布し乾燥するスプレー式とローラーで生地裏面に接触付着させるローラー式がある。

しかし、当産地が、今後、インテリアのカーテン部門、衣料分野等への進出を果すためには、樹脂加工による柔軟性の欠如、パイルの根もとから繊維が切断する等の欠陥を克服し、樹脂加工以外の毛抜け防止法を開発することが急務である。

そこでパイル、シールの抜けにくい組織として、従来のからみ織物組織をパイル、シール組織へ導入することを試みた。

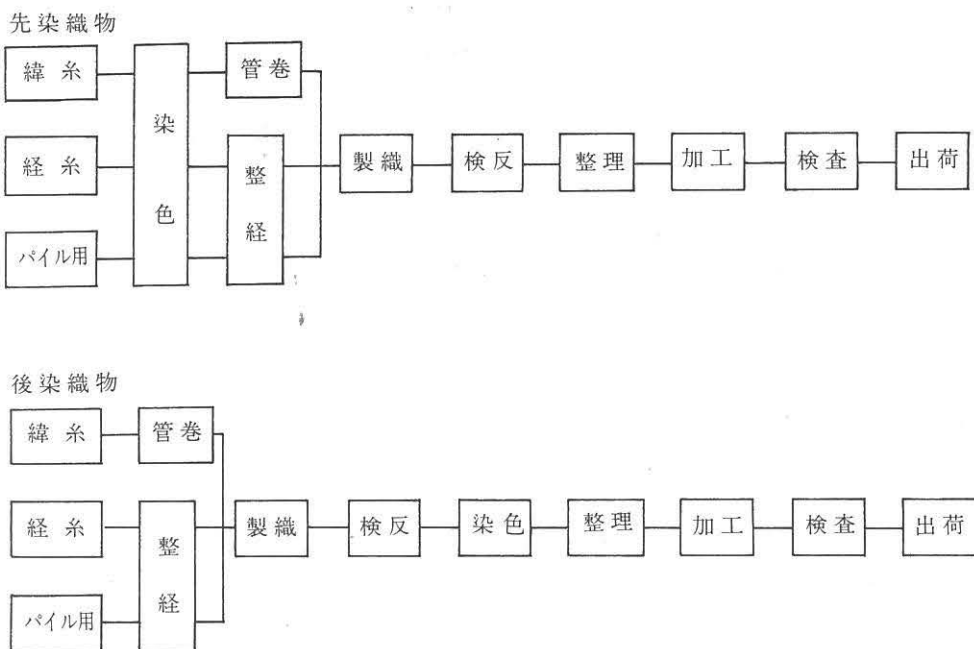


図1 生産工程概要図

2 パイル抜け防止組織の開発

開発した織物組織は図2に示した。図2(a)は平面図、図2(b)は横断面図を示す。図2(a)において地ヨコ糸①は、地タテ糸(一)の下に交錯するとともに地タテ糸(二)の

上に交錯することにより地タテ糸の1本毎に浮沈して交錯している。地ヨコ糸②は、地タテ糸(一)の上に交錯するとともに地タテ糸(二)の下に交錯して地組織を形成している。パイル(p)は地タテ糸(一)、(二)の下に交錯する

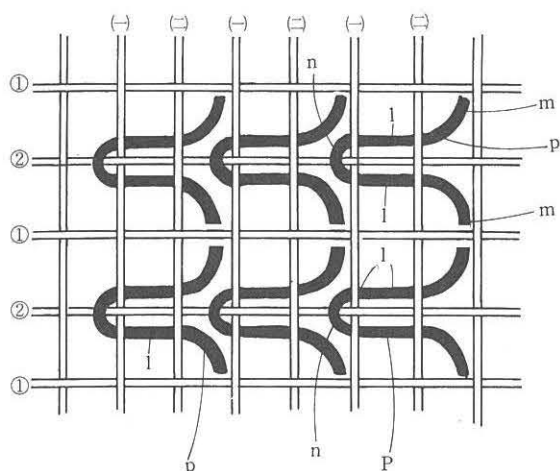


図2-(a) 平面図

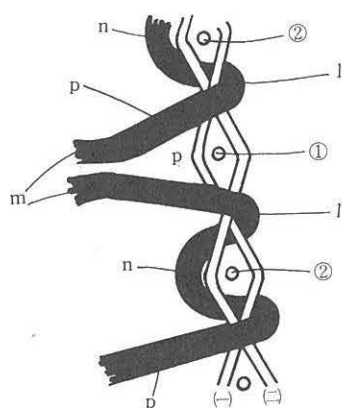


図2-(b) 横断面図

図2 パイル抜け防止織物組織

とともに地ヨコ糸②の上に交錯することにより地組織にからんでいる。

3 考 察

開発した組織と従来のパイル織物組織との比較を試みた。

現在は、1越、8越、12越等のパイル織物組織が多く用いられている。

その1例として1越パイル織物組織を図3に示した。図3(a)は平面図、図3(b)は横断面図である。図中①、②は、地ヨコ糸、(-)、(二)は地タテ糸、(p)は、パイル糸を示す。図から明らかなように、1本のヨコ糸②にパ

イル糸を交差させただけであるためパイル糸の一端を引くと抜けやすい欠点を有していたのである。

それに比べ開発した組織においては、図2(b)にみられるように各パイル糸(p)の基部の両側(l、l)は、タテ糸(-)、(二)に対して織地の一面側(図の紙面の後側)において接し、織地の他面側(図の紙面の手前側)においてヨコ糸②に跨って屈曲部(n)を形成し、かつこの他面側にパイル(p)の先端部(m)が延びている。その為、パイル糸の一端(m)を引張っても、抜けにくい組織であると思われる。

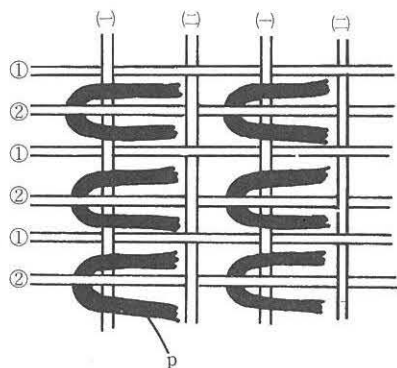


図3-(a) 平面図

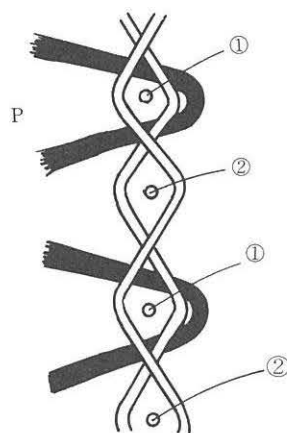


図3-(b) 横断面図

図3 一越パイル織物組織

4 結 論

上述のように、織物組織的には、パイル糸の引抜き抵抗力が大と思われるパイル生地組織を開発することが出来た。今後、この組織にかかる織物の製織方法の開発研究をすすめる予定である。

参考文献

- 1) 大西政夫, 織機誌33〔7〕13 (1980)
- 2) 今井信太郎, " 33〔8〕1 (1980)
- 3) 村上嘉太, " 33〔8〕13 (1980)
- 4) 北森一実, " 33〔8〕27 (1980)

パイル抜け防止生地の開発研究

第2報 綜統の開発

繊維部 角谷秀昭 神前 寿 上川二三雄

要 旨

パイル糸を地糸にからませるパイル織物製織用綜統を考案、試作した。

1 緒 言

前報(第1報)において開発したパイル糸を地糸にからませることを特徴とするパイル抜け防止組織を製織するための綜統を開発、試作した。

2 試作綜統の特徴

2 試作綜統の特徴

2-1 パイル用綜統(片面パイル織物)

図1に概略を示した。本綜統は、細長尺状のニップヘルド(12)と、内部にこのニップヘルドをスライドさせるようにしたガイドプレート(14)とから成っている。ガイドプレート(14)は中央部に台形状の開口を有し、この台形開口(16)は、中央部において上下両端を切除した仕切壁(18)により左右の通路(16)、(16')に画されている。又仕切壁(18)及び左側側縁(20)は、断面溝型に形成され、ニップヘルド(12)がその内部をスライド出来るようになっている。(22)は、ニップヘルドの右側縁に設けた切欠であってその上端(24)は台形開口の上端縁(26)の斜辺とほぼ同じ傾斜にて湾曲しておりパイル糸を切欠(22)内へ案内しやすくしている。

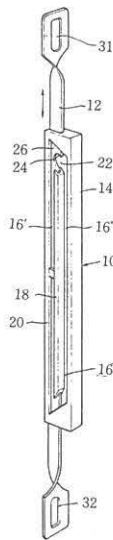


図1 パイル用特殊綜統

が綜統の右側通路の下端より左側通路へ進入しうるように形成されていることである。即ち、ガイドレール(114)には2枚のニップヘルド(112)(212)がスライド自在に挿通され図2(6)に示すように奥側のニップヘルド(212)は上部に切欠(222)が設けられ、その下方においては、左側通路(116')においてパイル糸(p)の上下動を許容するよう逃げ(213)を有する細幅に形成されている。又ニップヘルド(112)は、ニップヘルド(212)を上下逆転させた形態であって、その下部に切欠(122)を、又上方において逃げ(113)を有している。したがってパイル糸(p)は左側通路(116')、上部においてニップヘルド(212)により昇降可能であり、又、右側通路(116')下端より左側通路(116')に進入したパイル糸は切欠(122)にて把持され昇降が可能であるようにした。

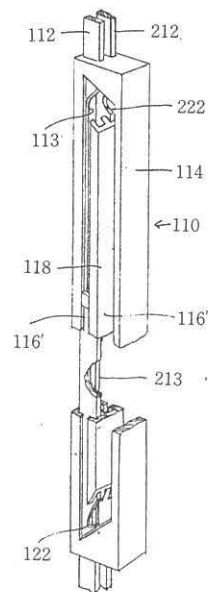


図2(a)

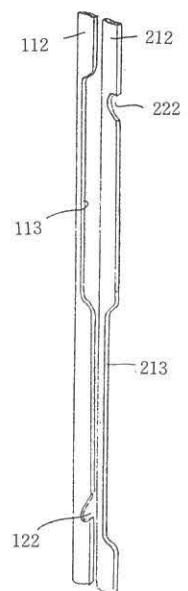


図2(b)

図2 ダブルパイル織物用特殊綜統

2-2 パイル用綜統(ダブルパイル織物)

図2に概略を示した。本綜統の特徴は、パイル糸(p)

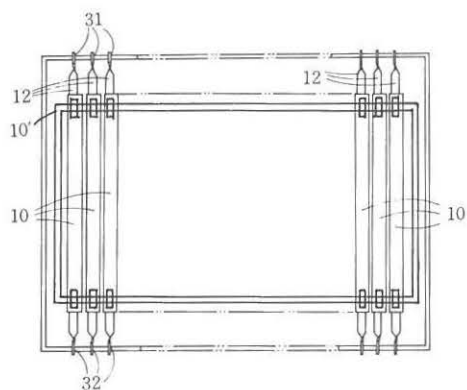


図3 特殊綜統取付け金具略図

2-3 綜統取り付け金具

図3に特殊綜統を織機に取りつける金具の概略を示した。固定金具10'により織機フレームにガイドプレート(10)を固定しかつ全ニップヘルドを従来の綜統棒に通して綜統棒と共に開口運動を行なうためである。

3 結 語

パイル糸をタテ糸数本と交叉されるため、特殊な綜統を考案し、試作した。今後これを利用するの製織機構の研究及び製織を実施する予定である。

パイル抜け防止生地の開発研究

第3報 製織機構の検討

繊維部 角谷秀昭 神前 寿 上川二三雄

要 旨

パイル糸を地糸にからませるパイル織物の製織機構を検討し、半手で製織した織物生地のパイル糸引き抜き抵抗力を測定した結果、満足すべき結果を得た。

1 緒 言

前報(第2報)において試作した綜統を利用して前報(第1報)に示したパイル織物を製織する方法を検討した。又、実験的に試作した生地のパイル糸引き抜き抵抗力を測定し検討した。

2 製織機構の検討

2-1 パイル織物の製織機構

考案に係る製織機構の概略を図1に示す。

図中(30)は筈、(32)はパイル糸(p)用の普通綜統、(34)、(36)、(38)、(40)は各々地タテ糸(四)、(二)、(三)、(一)の綜統である。パイル糸(p)は、織前からみて、まず開発にかかる綜統(10)について普通綜統(32)に挿通されている。

又、図2は、綜統(10)の正面からみた各タテ糸及びパイル糸の位置関係を示している。

図3は織前付近からみた斜視図である。

この製織は概ね4工程からなる。第1工程は図1(1)を指し、図2(1)、図3(1)に対応している。第2工程は図1(2)を指し、図2(2)、図3(2)に対応している。第3工程は図1(3)を指し、図2(3)、図3(3)に対応している。又、第4工程は図1(4)を指示し、図2(4)、図3(4)に対応している。

以下、各工程を説明する。

2-1-1 第1工程

図1(1)に示すようにパイル糸(p)は普通綜統(32)により上地タテ糸(1)、(二)の上にもたらされるためパイル糸(p)は、図2(1)に示すように特殊綜統(10)の開口(16)の上端縁に沿って上方へ移動し通路(16)へ移行すると共にニップヘルド(12)に設けた切欠(22)の中へ案内されている。従っ

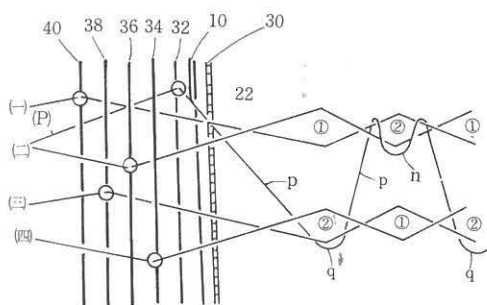


図1-(1)

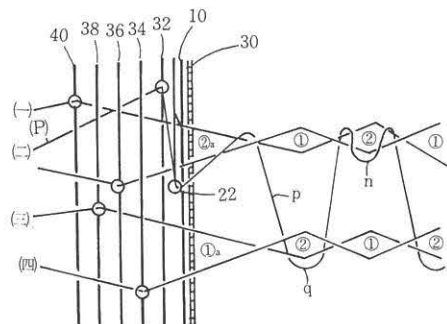


図1-(2)

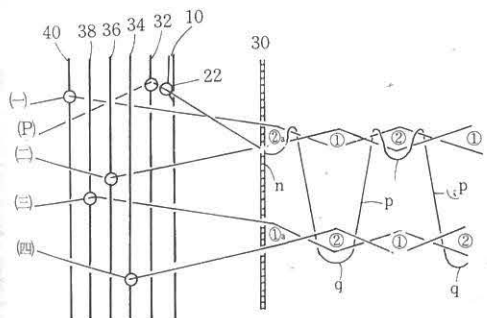


図1-(3)

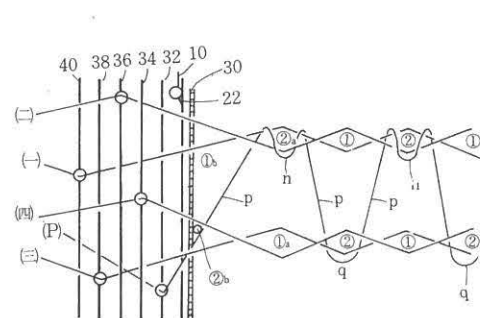


図1-(4)

図1 製織機構図(パイル織物)

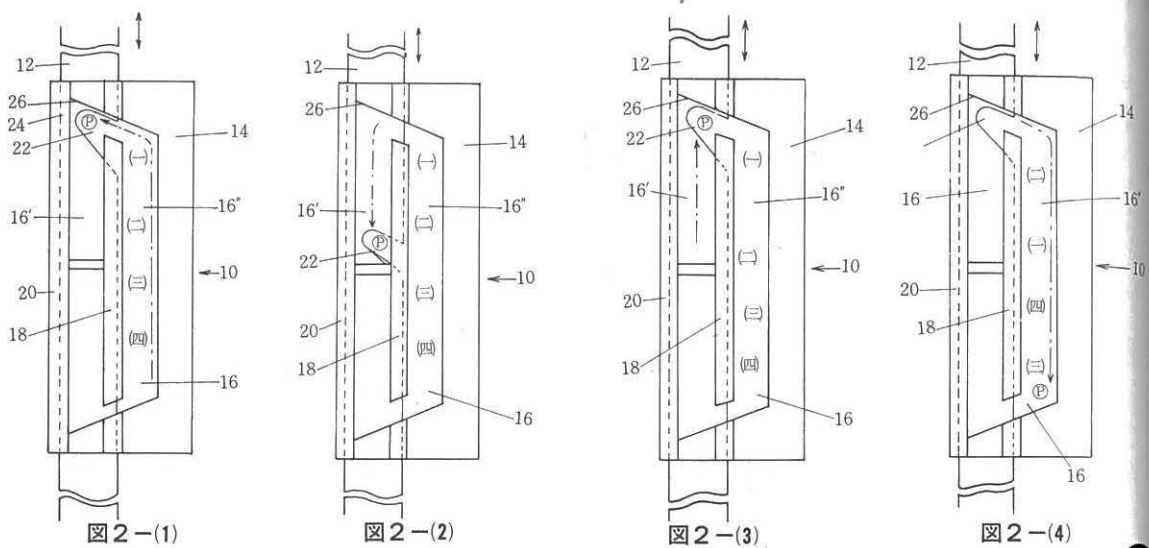


図2 パイル糸，地タテ糸，経断面の位置関係

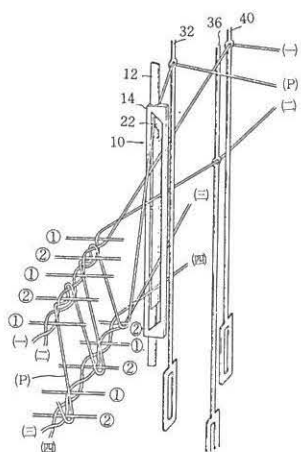


図3-1

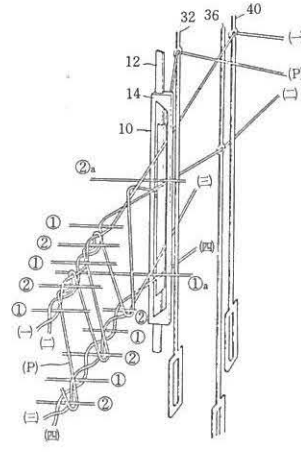


図3-2

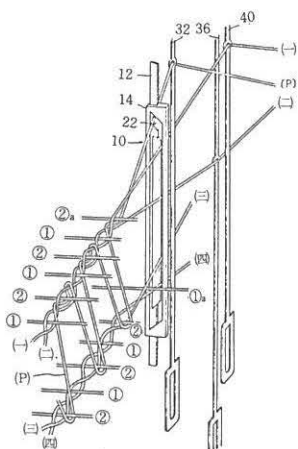


図3-3

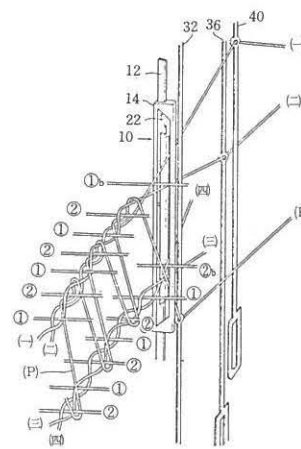


図3-4

図3 織前からみた製織機構図

てこの状態ではパイル糸(p)における切欠(22)と係合する箇所は各タテ糸(一)、四よりも紙面の手前側に(図一(1)及び図三(1)において左側)に存在する。このように織前側からみてパイル糸(p)は、上地タテ地(一)、(二)の左側に開口している状態である。

2-1-2 第2工程

図1(2)に示すように地タテ糸(一)、(二)、(三)、(四)が開口したままでパイル糸(p)はニップヘルド(12)の切欠(22)に把持されて下方へ移行し、上地タテ糸(一)、(二)の左側でタテ糸(三)と同じく下口開口する、この際テンションを約3g以下にし糸切れを防がなければならない。又、この時、ヨコ糸①a、②aが挿入されて図1(3)のように箆打ちされるのでパイル糸(p)は地ヨコ糸②aにからみ組織されて次の工程へ移行する。

2-1-3 第3工程

図1(3)の状態へ移行する。ここでは、特殊綜統(10)のニップヘルドの切欠(22)に把持されたパイル糸(p)は上地タテ糸(一)、(二)より図1(3)における手前側(図2(3)及び図3(3)において左側)を上昇して特殊綜統(10)の開口(16)の上端に至る。ここでパイル糸(p)用の普通綜統(32)が下降を開始すればパイル糸(p)は切欠(22)から脱出し仕切壁(18)の傾斜した上端縁に沿って図2(3)において下方から右側に移行し特殊綜統(10)の開口(16)の右側通路(16')に入

る。パイル糸は特殊綜統(10)の右側(すなわち図1(2)における各地タテ糸(一)~(四)より紙面の後側)を下降して次の工程へ移る。

2-1-4 第4工程

この状態ではタテ糸の位置は入れ替って上地タテ糸(二)は上口開口、上地タテ糸(一)は下口開口、下地タテ糸(四)は、上口開口、下地タテ糸(三)は下口開口しており、パイル糸(p)は、前工程で記した様に、地タテ糸(一)、(二)(三)、(四)の右側を下降して下地タテ糸(三)より下方において下口開口し、ここにヨコ糸①b、②bが挿入され箆打ちされてヨコ糸①b、②bは織前へよせられパイル糸(p)はヨコ糸②bにからみ組織される。パイル糸(p)は普通のパイル綜統(32)により上昇せしめられ上地タテ糸(一)、(二)の上に開口して図1(1)の状態に戻り、以上の4工程を反復して製織される。

2-2 ダブルパイル織物の製織機構

前報に示したダブルパイル用綜統を利用してダブルパイル織物を製織する製織機構を図4に示した。図4(1)から図4(4)までのパイル糸(p)の動きは図1(1)から図1(4)までと同様であるが、図4(4)の状態からパイル(p)は、前報(第2報)の図2に示す綜統の右側通路(116')の下端よりさらに押し下げられることにより左側へ移行して切片(122)に把持される。即ちパイル糸(p)は図

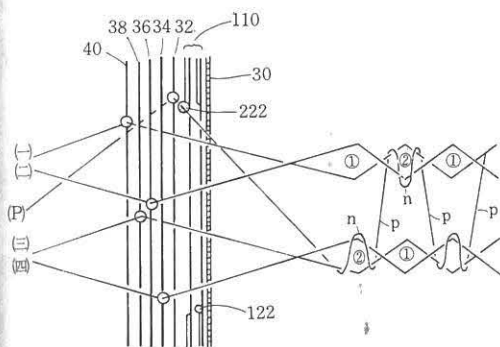


図4-(1)

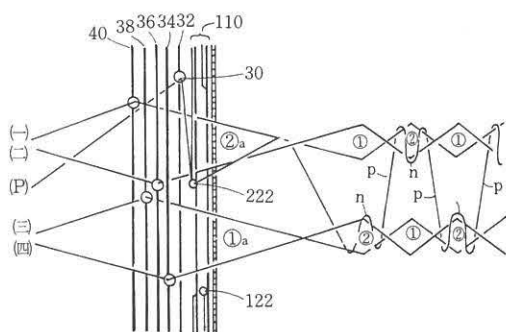


図4-(2)

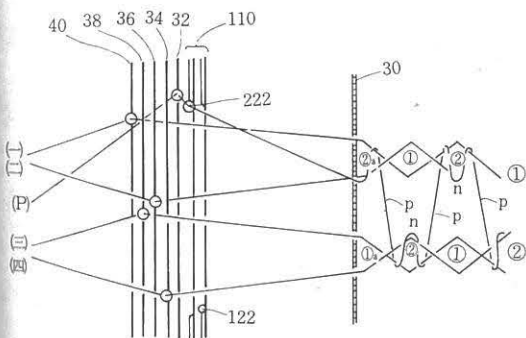


図4-(3)

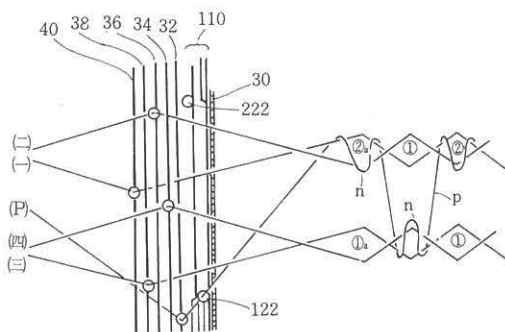


図4-(4)

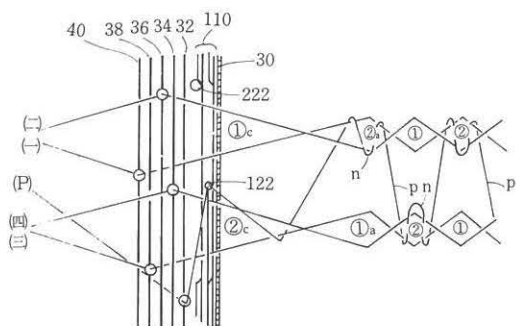


図4-5

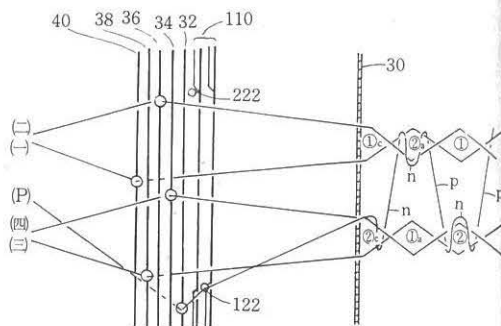


図4-6

図4 ダブルパイル織物製織機構図

4(4)における組面の手前（織前からみて左側）に移行して、そのまま図4(4)に示すように下地タテ糸(四)の上方まで移行し上口開口する。この時ヨコ糸①C、②Cが挿入され図4(3)に示すように箆打ちされるのでパイル糸(p)は、ヨコ糸②Cにからみ組織することになる。次に切欠(122)に把持されたパイル糸(p)が図4(5)における紙面の手前側（織前からみて左側）を再び下降し図5(6)に示すように下地タテ糸(三)の下方において下口開口する。この時パイル糸(p)を把持する普通綜統(32)が上昇を開始すればパイル糸(p)は切欠(122)から抜け出て特殊綜統(10)の右側通路(116')に至り織前からみて右側即ち図4(5)の紙面の背面側を上昇し図4(1)の状態に戻るのである。

3 考察

前報（第2報）で試作した綜統を用いて前報（第1報）で開発したパイル織物の製織方法をみい出すことができた。そこで筆者らは、半自動作業により該織物を製織を試み、得た生地を撮影した。写真1は表面であり、写真2は裏面である。又、試作パイル織物のパイル糸引き抜き抵抗力をストレングージを用いて測定した。その試験方法、試験結果は、既¹⁾に報告してあるので省略する。

4 結語

前述のように、パイル糸を地糸にからませることによりパイル糸の抜けにくい組織を考案し、半自動的ではあるが試作した結果、樹脂加工することなく樹脂加工織物と同じかそれ以上のパイル保持力を有する織物をえることが出来た。

将来、自動に製織することができれば、加工工程の改善になると思われる。又、風合にもすぐれ、衣料分野への進出もより拡大されるであろう。ただ現段階で解決しなければならない事項が非常に多い。例えばニップミス、糸切れ、自動化等である。今後実用化に向けて研究をすすめるつもりである。



写真1 パイル表面

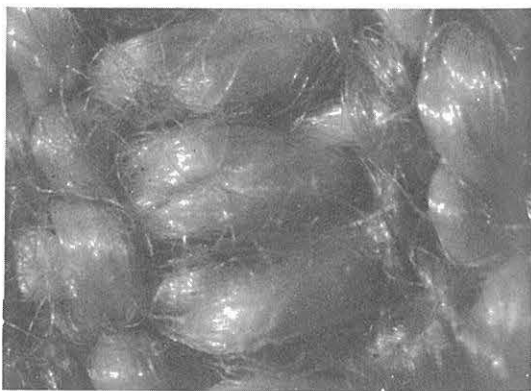


写真2 パイル生地裏面

なお、以上の織物組織、綜統、製織方法は、特許出願を行った。

おわりに、本試験研究は、昭和55年度中小企業庁技術開発費補助事業であり、終始、大阪通産局のご指導のもとに行った。

又、綜統等の試作にあたり高瀬鉄工所高瀬英雄社長に多大のご援助をいただいた。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 角谷、神前、上川、和工試報告（昭和55年度）

ランダムタイミングによるメリヤス生地の開発

繊維部 吉田米蔵 坂崎 実

1 目的及び結果

従来のダブル編機におけるダイヤル側とシリンダー側の針の出合い(タイミング)は、編成する組織により図1に示すような、レギュラータイミング、シンクロナイズタイミング、リバースタイミング、リバーシブルタイミングの4種の内の1つを取っていた。例えば、24給糸口の編機の場合、24給糸口の全部が同じタイミングになる。

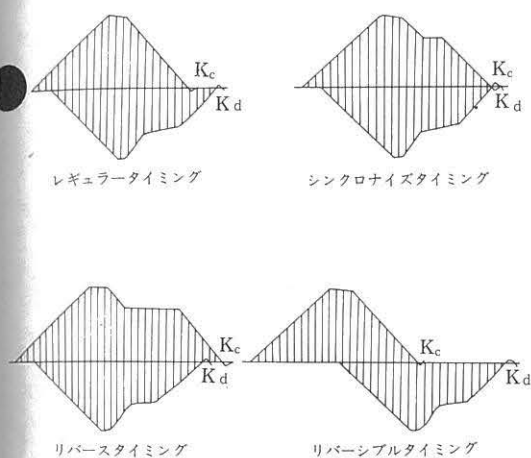


図1 編成タイミング

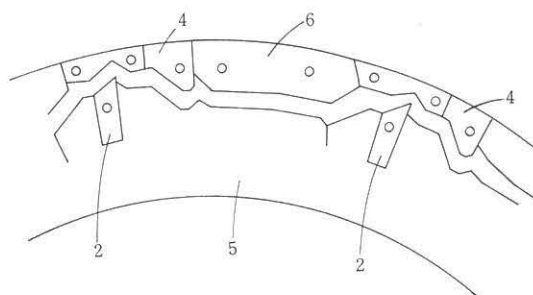


図2 ダイヤル側カムボックス

従来、針のタイミングは、図2に示すようなダイヤル側カムボックスを、編機の回転方向又は逆方向へ移動させることにより調整していた。

今回、各給糸口のシリンダー側カムをそれぞれ調整することにより、各給糸口に4種のタイミングを自由自在に取ることが可能になった。

従って、従来と同じ組織の生地を編成しても、個々の給糸口のタイミングを変化させることにより、生地風合に変化を与えることができた。

又、従来のカム上下調整によるニット、タック、ウエルト位置と、4種のタイミングの組合せにより新しい編組織を開発した。

なお、本研究はタイミング調整装置として特許出願中のため、詳細な報告は控える。

グラフト共重合を利用した綿繊維への乾式転写捺染 —転写捺染布の物性—

染色部 久保田静男 中岡忠治 田村禎男

要 旨

セリウム(Ⅳ)イオンによりポリエステル/綿(65/35)ブロードの綿サイドにメタクリル酸メチル等のビニルモノマーをグラフト共重合し、グラフト改質布に分散染料による乾式転写捺染を行った。

そしてグラフト改質布及び転写捺染布の諸物性(収縮率、引裂強度、引張強度、走査型電子顕微鏡観察、水分率、剛軟度)の測定、14種の市販染料の表面染着濃度(K/S値)の測定及び染色堅ろう度(昇華、耐光、汗、摩擦、洗たく)試験を行った。その結果、メタクリル酸メチル-アクリル酸n-ブチルコポリマーをグラフトしたE/Cブロードは風合いも柔らかく、染色堅ろう度もよかった。

1 緒 言

乾式転写捺染はスチーミング、水洗が不要で、省エネルギー、節水、排水がないため無公害の利点があり、また簡易加工性、微細巧緻な柄を捺染できる利点を持つ。

先にセリウム(Ⅳ)イオンによりメタクリル酸メチル等のビニルモノマーをE/C(65/35)ブロードの綿サイドにグラフト共重合し改質すると、分散染料による乾式転写捺染ができる^{1,2)}ことを報告した。

今回はグラフト共重合改質布及び転写捺染布の諸物性(収縮率、引裂強度、引張強度、走査型電子顕微鏡観察、水分率、剛軟度(ハンドルオメーター法))の測定、14種の市販染料の表面染着濃度(K/S値)の測定及び染色堅ろう度(昇華、耐光、汗、摩擦、洗たく)試験を行った。その結果を詳しく報告する。

2 実 験

試験用オーバーマイヤーでの、E/C(65/35)ブロードの綿サイドへのメタクリル酸メチル(MMA)-アクリル酸n-ブチル(nBuA)コモノマー(コモノマー中のnBuA74.8モル%)のグラフト共重合による処理

は、モノマー濃度5%、 $[\text{HNO}_3] = 0.02\text{N}$ 、 $[\text{Ce}^{\text{IV}}] = 4 \times 10^{-3}\text{モル/ℓ}$ カチオン界面活性剤(ゾンテスTS)0.05%、浴比1:10、40℃の条件で窒素ガスを吹き込みながら4時間行った。そして反応後、ソーピング、湯洗を行った。

染料は乾式転写捺染用分散染料Teraprint(Ciba-Geigy社)、Hostatherm(Hoechst社)を用いた。

走査型電子顕微鏡観察は明石製作所モデルISI-40により行った。

水分率試験はJISL-1004(1978)5、9により、剛軟度はJISL-1004(1978)5・17、E(ハンドルオメーター法)により行った。

また汗堅ろう度はJISL-0848(1979)A法(酸性汗)により、昇華堅ろう度はJISL-0879(1975)A号(150℃×30秒)により行った。

そして他の実験は前報^{1,2)}と同様に行った。

3 結果と考察

E/C(65/35)ブロードの綿サイドへMMAをグラフト共重合した加工布の諸物性(収縮率、引裂強度、引張強度、切断時の伸び率)を表1に示す。

表1 MMAグラフトE/Cブロードの物性

試 料	グラフト率	収縮率(%)		引裂強度 保持率(%)		引張強度 保持率(%)		切断時の 伸び率(%)	
		W	F	W	F	W	F	W	F
グラフトE/Cブロード	12.1	—	—	72	87	92	103	18.5	12.0
"	18.8	0.1	0	—	—	—	—	—	—
未処理E/Cブロード	0	1.0	0.1	100	100	100	100	19.8	13.8
				(1357g)	(783g)	(90.1kg)	(39.8kg)		

表1より、18.8%MMAグラフトE/Cブロードの収縮率はタテ0.1%（原布1.0%）、ヨコ0%（原布0.1%）と減少した。

12.1%MMAグラフトE/Cブロードの引裂強度保持率はタテ72%、ヨコ87%、引張強度保持率はタテ92%、ヨコ103%とよい。

また切断時の伸び率はタテ18.5%（原布19.8%）、ヨコ10.0%（原布13.8%）と原布よりやや少なくなっている。

次に種々織物—ポリエステル100%布帛、未処理E/Cブロード、19.1%MMAグラフトE/Cブロード（K/S値=15.9）、未処理綿ブロード—へTeraprint Blue Rを転写捺染した捺染布の表面染着濃度K/S値及び染色堅ろう度（耐光、洗たく、摩擦）試験結果を表2に示す。

転写捺染の結果、綿ブロードは全く染まらず汚染程度である。また未処理E/Cブロードは綿の部分が染まらず霜降り状になる。

表2 転写捺染した種々織物の表面染着濃度K/S値及び染色堅ろう度^{a)}

試 料	K/S	耐 光 (カーボンアークランプ) 10hrs	洗 た く			摩 擦	
			変退色	汚 染		乾	湿
				綿	ウール		
ポリエステル 100%布	17.9	1 R	5	5	5	5	5
未処理E/C(65/35)ブロード	5.52	2 R	4-5	5	5	4-5	4-5
MMAグラフトE/Cブロード ^{b)}	15.9	2 R	4-5	5	4-5	4	4
未処理綿ブロード	0.50	2	1-2	4-5	3	4	4-5

a) Teraprint Blue R (C. I. Disperse Blue 14)、 λ max=650nm

b) グラフト率19.1%

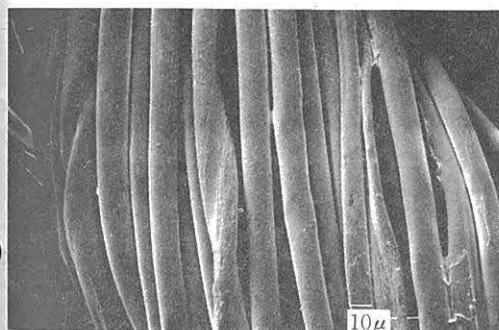
表2より耐光堅ろう度はどの織物も悪い。これはTeraprint Blue Rの耐光堅ろう度が弱く赤味に変色するためと思われる。

グラフトE/C捺染布の洗たく堅ろう度は変退色4-5級、汚染 綿5級、ウール 4-5級とよい。またグラフトE/C捺染布の摩擦堅ろう度は乾4級、湿4級とよい

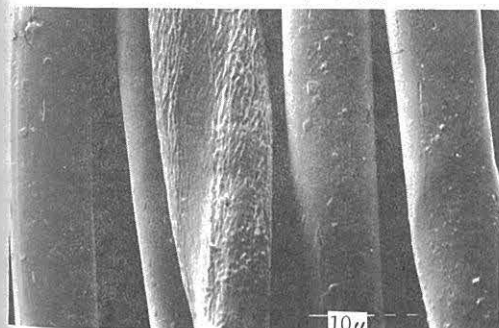
結果が得られた。

次にE/C(65/35)ブロードの綿サイドにMMAを18.1%グラフト共重合した改質布の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

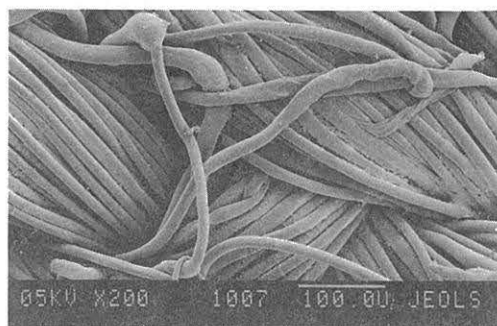
なお、図a、bに未処理E/C(65/35)ブロードの走査型電子顕微鏡写真を示す。



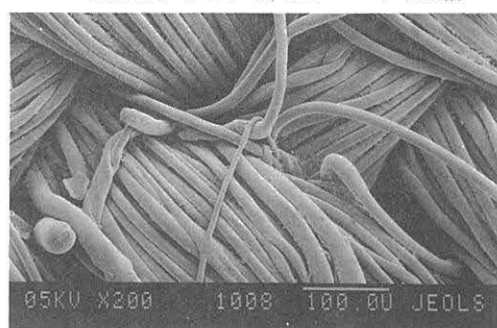
a 未処理E/Cブロード 500倍



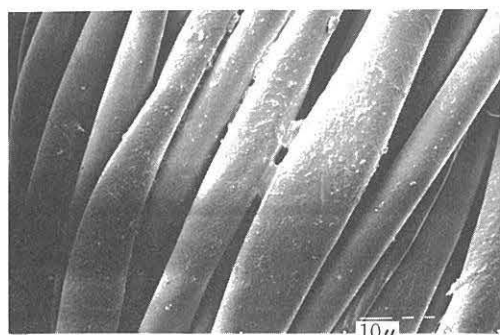
b 未処理E/Cブロード 1,500倍



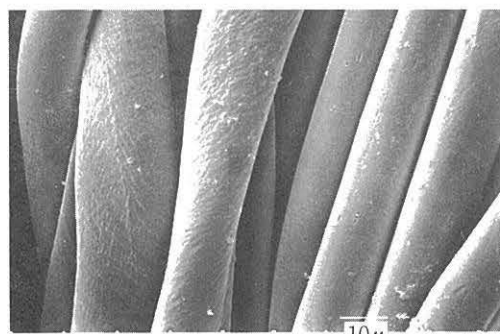
c MMAグラフトE/Cブロード 200倍



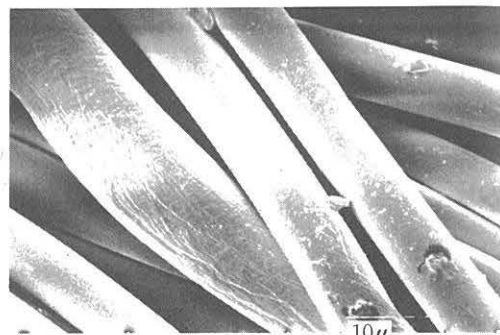
d MMAグラフトE/Cブロード 200倍



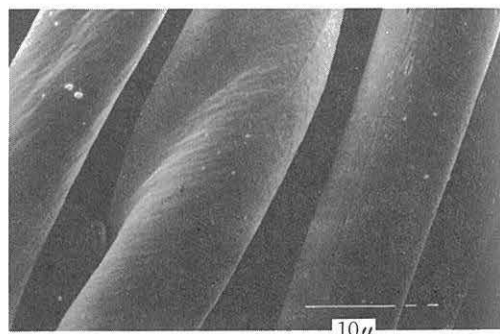
e MMAグラフトE/Cブロード 720倍



f MMAグラフトE/Cブロード 1,000倍



g MMAグラフトE/Cブロード 1,000倍



h MMAグラフトE/Cブロード 2,000倍

図1 グラフトE/Cブロードの走査型電子顕微鏡写真

図1の走査型電顕写真より表面にわたる綿織織はグラフト共重合により改質されて太くふくらんでいる。

表3 種々ビニルモノマーをグラフト共重合したE/Cブロードの水分率

試料	グラフト率 (%)	水分率 (%)
未処理E/C (65/35)ブロード	0	3.1
MMAグラフトE/Cブロード	13.7	2.5
	16.7	2.4
	19.3	2.2
n-BuMAグラフトE/Cブロード	34.6	1.9
	38.6	1.6
MeAグラフトE/Cブロード	6.2	2.4
	12.1	2.2
	19.1	2.1
	25.1	2.0
EtAグラフトE/Cブロード	64.0	1.4
	81.1	1.3
n-BuAグラフトE/Cブロード	41.5	1.7
2-EtHAグラフトE/Cブロード	28.3	2.1
	33.8	1.7
VAcグラフトE/Cブロード	12.2	2.5
StグラフトE/Cブロード	18.7	2.1
ANグラフトE/Cブロード	10.1	2.3
AAmグラフトE/Cブロード	5.7	3.3

前報^{1,2)}で、E/C (65/35)ブロードの綿サイドに種々ビニルモノマーをグラフト共重合した。今回はそれらの改質布の水分率 (20℃、65% RH) を測定した。その結果を表3に示す。

表3より、未処理E/Cブロードの水分率は3.1%でアクリルアミド(AAm)を5.7%グラフト共重合したE/Cブロードの水分率は3.3%と原布よりも大きくなった。そしてMMA等の他のビニルモノマーではグラフト率が増すにつれて水分率は減少した。

表4 種々ビニルモノマーのコモノマーをグラフト共重合したE/Cブロードの水分率

試料 (コモノマー)	グラフト率 (%)	水分率 (%)
MMA-St (36.2) ^{a)}	11.7	2.3
MMA-AAm (2.2) ^{a)}	19.2	2.7
MMA-AAm (5.1) ^{a)}	5.2	3.0
" "	11.1	2.8
MMA-StSO ₃ Na (4.3) ^{b)}	4.5	2.8
MMA-StSO ₃ Na (5.4) ^{b)}	4.6	2.9
MMA-nBuA (74.8) ^{b)}	18.3	2.2
MMA-nBuA (72.1) ^{b)} AAm(3.6) ^{b)}	11.0	2.7
MMA-2EtHA (67.1) ^{b)}	12.3	2.6

a) コポリマー中のモル%

b) コモノマー中のモル%

次にMMAとAAm等のモノマーをグラフト共重合したE/Cブロードの水分率を表4に示す。

表4より、MMA-スチレン(St)、nBuA、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EtHA)のモノマーをグラフト共重合すると水分率は原布より減少した。

しかし、MMA-AAm(コポリマー中のAAm5.1モル%)のモノマーを5.1%グラフト共重合した改質布の水分率は3.0%と原布とほとんど変らなかった。そしてMMA-AAmをグラフト共重合するとグラフト率があがってもそれほど水分率は減少しない。

またMMA-nBuA-AAmモノマー、MMA-スチレンスルホン酸ナトリウム(StSO_3Na)モノマーをグラフト共重合した場合もそれほど水分率は減少しなかった。

次に種々ビニルモノマーをE/Cブロードの綿サイドにグラフト共重合した改質布の剛軟度をハンドロオメーター法により測定した。

図2にグラフト率に対する剛軟度(マイクロアンメーターの示す最高値の合計値)のプロットを示す。

図2より、メタクリル酸n-ブチル(nBuMA)、アクリル酸メチル(MeA)、酢酸ビニル(VAc)、MMA、2-EtHA、アクリル酸エチル(EtA)、nBuAの順に風合は柔らかい。

しかし2-EtHA、EtA、nBuAでは風合は柔らかいが、多量にグラフト共重合するとベタベタした粘着性のある風合となる。

そしてMMA-nBuA(モノマー中nBuA74.8モル

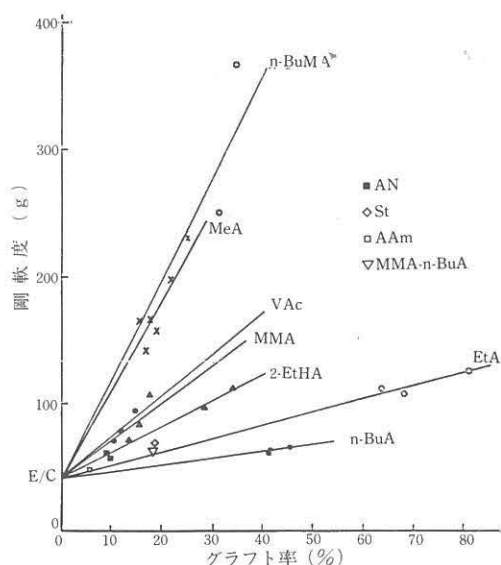


図2 グラフト率に対する剛軟度のプロット

(ハンドロオメーター、 $10 \times 10 \text{ cm}$ 、スロット 10 mm)

%)モノマーをグラフト共重合するとベタつきもなく柔らかい風合の改質布が得られた。

従って、MMA-nBuA(78.4モル%)を試験用オーバーマイヤーを用いてE/C(65/35)ブロードに12.1%グラフト共重合して、乾式転写捺染用市販染料Teraprint(Ciba-Geigy社)、Hostatherm(Hoechst社)14種で作成した転写紙を用いて転写捺染を行った。

得られた転写捺染布の表面染着濃度K/S値と最大吸収波長 λ_{max} (nm)を表5に示す。

表5 転写捺染布の表面染着濃度(K/S値)及び最大吸収波長(λ_{max})

染料	K/S ^{a)}	λ_{max} (nm)
Teraprint		
Yellow 2 G (C.I. Disperse Yellow 54)	18.4	440
Red 3 G (" Red 60)	9.9	520
Red 6 B (" Red 11)	7.1	530
Rubine R (" Red 13)	13.3	520
Blue R (" Blue 14)	19.7	650
Blue 5 R (" Blue 19)	11.9	580
Blue 2 R (Mixture)	4.5	620
Orange 2 R (Mixture)	7.0	490
Black 2 R (Mixture)	8.8	560
Hostatherm		
Yellow H 3 GL-T (C.I. Disperse Yellow 64)	7.2	450
Yellow 3 GL-T (" Yellow 54)	19.0	440
Blue HBL-T (" Blue 95)	5.4	610
Pink FBL-T (" Red 60)	7.6	520
Red 5 B (C.I. Vat Red 41)	1.5	540

a) $K/S = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$ R_{∞} : 最大吸収波長での反射率

表5より分かるように、各染料ともよい転写捺染結果が得られた。

次にMMA-nBuA (74.8モル%)をE/C (65/35)ブロードに12.1%グラフト共重合して改質し、14種の乾式転写捺染用市販染料を転写捺染した捺染布の染色堅ろう度-昇華、耐光、汗、摩擦、洗たく-試験を行

表6 転写捺染布の昇華堅ろう度試験^{a)}

染 料	変退色	汚 染 (ポリエステル)
Teraprint		
Yellow 2G	5	4
Red 3G	5	3-4
Red 6B	5	3-4
Rubine R	5	4
Blue R	5	3
Blue 5R	4-5	4
Blue 2R	5	4
Oreng 2R	5	4-5
Black 2R	5	4-5
Hostatherm		
Yellow H3GL-T	5	4-5
Yellow 3GL-T	5	3-4
Blue HBL-T	5	4-5
Pink FBL-T	5	4
Red 5B	5	4

a) JISL-0879 (1975) A号 (150℃×30秒)

表7 転写捺染布の耐光堅ろう度試験^{a)}

染 料	変退色
Teraprint	
Yellow 2G	5
Red 3G	4
Red 6B	4
Rubine R	3
Blue R	2R
Blue 5R	3
Blue 2R	3
Oreng 2R	3
Black 2R	2
Hostatherm	
Yellow H3GL-T	5
Yellow 3GL-T	5
Blue HBL-T	3
Pink FBL-T	4
Red 5B	2

a) JISL-0842 (1971) カーボンアーク燈光, 20hrs

表8 転写捺染布の汗堅ろう度試験^{a)}

染 料	変退色	汚 染 綿	ポリエステル
Teraprint			
Yellow 2G	5	4-5	4-5
Red 3G	3-4	4	4-5
Red 6B	3-4	2	4
Rubine R	5	2-3	3
Blue R	4R	4	4-5
Blue 5R	5	4-5	4-5
Blue 2R	4	5	5
Oreng 2R	4-5	3-4	4
Black 2R	3	4	4-5
Hostatherm			
Yellow H3GL-T	5	4-5	4-5
Yellow 3GL-T	5	4-5	4-5
Blue HBL-T	4-5	4	4-5
Pink FBL-T	5	4	4
Red 5B	4-5	5	5

a) JISL-0848 (1978) A法 (酸性汗液)

表9 転写捺染布の摩擦堅ろう度試験^{a)}

染 料	乾	湿
Teraprint		
Yellow 2G	4-5	3-4
Red 3G	4-5	3-4
Red 6B	5	2
Rubine R	4	2
Blue R	5	4
Blue 5R	4	3-4
Blue 2R	5	4
Oreng 2R	4-5	3
Black 2R	5	4
Hostatherm		
Yellow H3GL-T	5	4-5
Yellow 3GL-T	4-5	3-4
Blue HBL-T	5	4
Pink FBL-T	4-5	3-4
Red 5B	4-5	4-5

a) JISL-0849 (1971)

った。表6に昇華堅ろう度試験 (150℃、30秒間) 結果を示す。

表6の結果より、変退色はほとんど認められず、ポリエステルへの汚染もほぼよい結果が得られ、最も悪いものでもTeraprint Blue Rの3級であった。

表7に耐光堅ろう度試験 (カーボンアーク燈光、20hrs) 結果を示す。

表7より、Teraprint Blue Rは2 R級（赤味に変色）、Black 2 Rは2級、Hostatherm Red 5 Bは2級と悪いが、他はよい結果が得られた。

表8に汗堅ろう度試験（酸性汗）結果を示す。

表8より、変退色はすべてよい結果が得られた。汚染についてはTeraprint Red 6 B、Rubine Rの汚染（綿）がそれぞれ2級、2-3級と悪いが他はよい結果であった。

表9に摩擦堅ろう度試験結果を示す。

表10 転写擦染布の洗たく堅ろう度試験^{a)}

染 料	変退色	汚 染	
		綿	ポリエステル
Teraprint			
Yellow 2G	4-5	4	4-5
Hostatherm			
Yellow H3GL-T	4-5	4-5	4-5
Yellow 3GL-T	4	4	4-5
Blue HBL-T	2-3	4	4-5
Pink FBL-T	3	4-5	4-5
Red 5B	4	4-5	5

a) JISL-0844 (1976) 3.2 A-2号(50℃×30分)

表9より、乾摩擦堅ろう度はよかった。そして湿摩擦堅ろう度は、Teraprint Red 6 B、Rubine Rが2級と悪いが他はよい結果が得られた。

表10に洗たく堅ろう度試験（A-2号、50℃×30分）結果を示す。

表10より、変退色はHostatherm Blue HBL-T 2-3級とやや悪いが他はよかった。また汚染の方はよい結果が得られた。

参考文献

- 1) 久保田静男ら、和歌山県工業試験場報告 昭和54年度、P.29(1980)；繊維学会昭和55年年次大会研究発表会講演要旨集、3 D05, P.154(1980) 東京、
- 2) 久保田静男ら、和歌山県工業試験場報告 昭和55年度、P.39(1981)；繊維学会昭和56年年次大会研究発表講演要旨集、3 F11, P.227 (1981) 東京、

付記

本研究は昭和56年度技術開発研究費国庫補助事業（兵庫県との共同研究）-56大商第4455号-として行った。御指導下さいました工業技術院繊維高分子材料研究所 田中芳雄、須田昌男両先生に感謝致します。

マイクロ波の染色への応用—反応染料による捺染

染色部 大萩成男 谷 正博 田村禎男

1 はじめに

従来より採られてきた染色加工布の固着方法、例えば飽和蒸気スチーム、HTスチーム等にあつては、スチームコスト、処理速度、染料固着効率、染料選択などいくつかの問題を内包していた。

そこで、全く新規な加熱方式としてマイクロ波方式による内部加熱が注目され、ここ数年の内にかなりの数の特許や報文が提出され、生産機の開発を見るに至った。

しかしながら、マイクロ波加熱の物性的特徴はともかく、その中で印捺布やパッド布等に与える加熱現象については、ほとんど不明である。しかも、現在行われている固着法についても、例えば必要水分量など、基本的に解明されていない事項が多い。

今回の実験は、マイクロ波の応用が染着効率や処理速度の面でどれ程エネルギーの寄与を果たすものであるか、又捺染において印捺後直接固着工程に入る連続法の採用が可能かどうか、について考察するための予備的検討をするために行ったものである。

2 実験

印捺布は反応染料用の標準的処法を用いて調製し固着は従来法及びスチーム併用マイクロ波固着（電子レンジ使用）を行った。

両者についてDry固着（印捺後室温にて約24時間放置後固着操作を行う従来法）とWet固着（印捺後中間乾燥を省略し直接固着操作に入る。）を行い、各々の固着における水分量や、中間乾燥が染着効果に与える影響について検討を試みた。

更に、マイクロ波加熱の最大の特徴ともいえる内部加熱の効果をみるため、図1のごとく固着室内で試料を充填用生地の間にはさみ込んだまま固着操作を行った。（重ね蒸し）

なお、マイクロ波固着に先だちレンジ内の蒸気を充填させる程度（30秒間）にスチームの吹込みを行い（プレスチーミング）、マイクロ波加熱中も吹き込みを続行した。

染着効果の評価は色濃度値 C^* を用い、試料に濃淡の生じたものは中心の最淡部を測色した。また、各試料の測色部分の一定面積を70%硫酸で溶解し、各染料の最大吸収波長における吸光度を測定しこれを染着量のパラメーターとして用いた。

3 結果と検討

実験はモノクロルトリアジンタイプとビニルスルフ

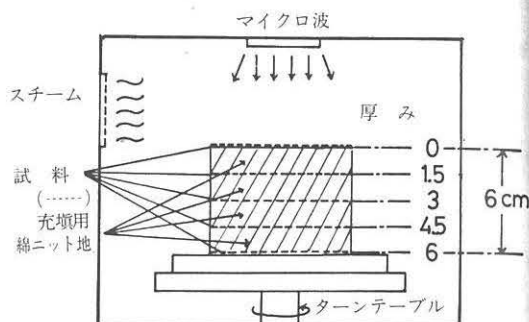


図1 マイクロ波固着室（重ね蒸しの方法）

オンタイプから綿の捺染によく使用されるもの9種を選んで行ったが、本稿ではC.I. Reactive Yellow 42 についての結果のみを取り上げる。

図2a)、b)は、マイクロ波出力を570、300、80Wの三段階に変化させた場合の固着の経時変化を示すものである。

図でみるとおり、マイクロ波固着で平衡（最高色濃度）を与えるのに要する時間はDryスチーミングで15～2分、Wetスチーミングで2～3分程度であり、これは他の染料の場合にも共通している。

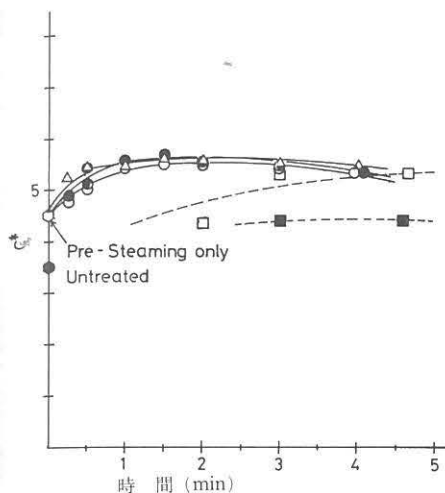
この時間は通常の蒸箱スチーミングの4分程度と比べ若干早いものであるが、試料の量がマイクロ波照射量に対して非常に少ない事を考え合わせても、当初予想されたような画期的な処理速度とはいえないようである。

また、マイクロ波の照射出力の差についても上述したように被染布の量が少ないため相互の差については明確ではなく、水分量と出力のバランスを推察するだけのデータも得られなかった。

DryスチーミングとWetスチーミングとを比較してみると、前者の方が固着に要する時間は短かいようだが、これは反応染料の特性として理解すべきである。

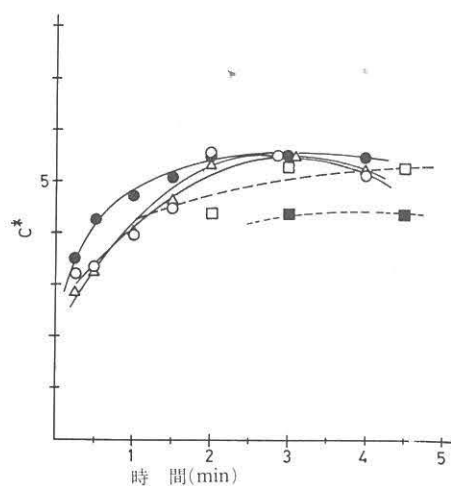
すなわち、印捺後ある時間、室温乾燥を行うことで、色糊の厚み方向への浸透と繊維表面への吸着が進行し、更には水分・温度の条件に応じ反応（固着）そのものも促進され、固着操作に入る前に図2a)で見えるように未処理、プレスチーミング段階で固着がかなりの程度達成されていると考えねばならない。

これに対してWetスチーミングの場合は、色糊が浸



[CI Reactive Yellow 42]

a) Dryスチーミング



[CI Reactive Yellow 42]

b) Wetスチーミング

図2 マイクロ波照射時間と固着効果(色濃度)

透するための初期の遅れがDryスチーミングよりも時間を要する原因の一つであろうと考えられる。

実用的にも使いうる色濃度を有する試料について、染色量(吸光度)と色濃度との関係を図3に示す。

同じ程度の色濃度を与える試料については、DryスチーミングしたものがWetのものより多い染色量を示すが、これは上述したごとく両者の固着の状態の差異に基くものと思われる。

すなわち、Wetスチーミングの場合Dryの安定した固着に比べ、より表側に近くまた繊維の表面近くに染料は集中的に存在しているものと考えられる。

被染布量とマイクロ波照射量とのバランス及びマイ

クロ波の浸透について検討するため図1のような積層状の重ね蒸しを行い、垂直方向への固着分布を表わしたのが図4、図5である。

図4は570Wの出力で照射時間を1分から4分まで変化させた場合、図5は出力を570、300、80Wと変化して3分間処理したものである。

図4で示される通り4分という長い時間の照射が最も有効な固着を与えていない点や、図5のDryスチーミングで570Wと300Wの試料がほぼ同じ程度の効果を示す点から被染布量とマイクロ波照射量の間にはある種のバランスが存在することが考えられ過剰のマイクロ波出力や照射時間はむしろ障害にさえなるものかもしれない。

更に注目すべき点は図2a)、b)でみた固着の最高値

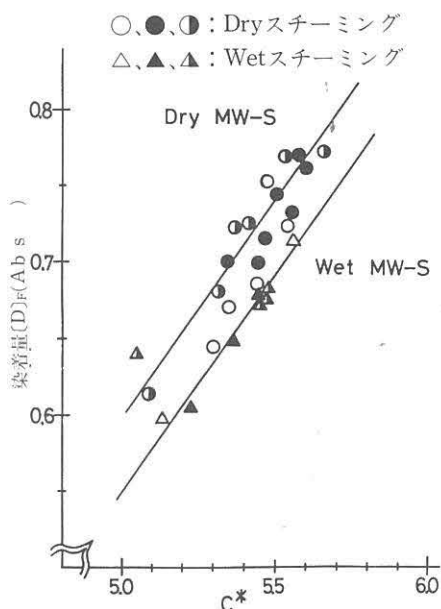


図3 色濃度と染色量の関係

[CI Reactive Yellow 42]

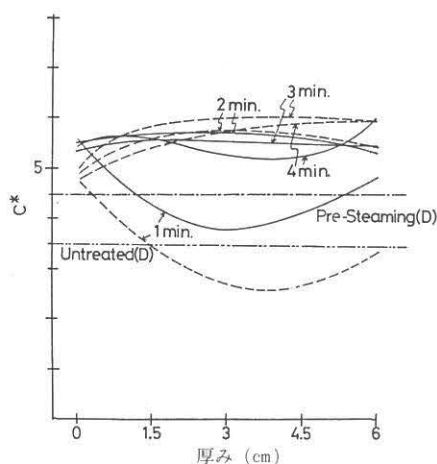


図4 重ね蒸しにおけるマイクロ波照射時間の効果

[CI Reactive Yellow 42]

実線: Dryスチーミング

破線: Wetスチーミング

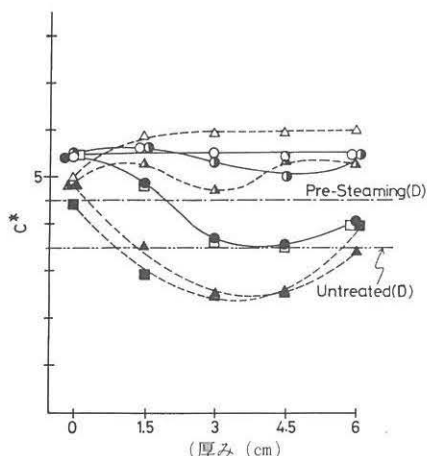
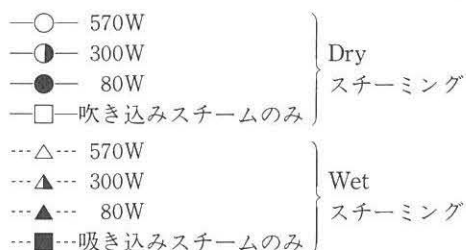


図5 重ね蒸しにおけるマイクロ波出力の効果
(3分間照射)



以上の効率を重ね蒸しでは示す事で、これは試料表面で充填布との間に薄層の加熱蒸熱室が形成され、より効果的な固着が進行したためと考えられる。

したがってこの蒸熱室の形成が出来ない最上面の試料については、図2の時間的平衡値と同レベルの固着しか得られない。

いずれにしても、このような薄層蒸熱室の効果はマイクロ波加熱をロール巻層や積層式でパッチ生産する場合、従来法とは全く異った有利な点といえそうである。

4 あとがき

以上の記述事項は全て、固着室及び繊維上の温度・水分に関するデータの不在のまま検討を試みたものであり、言わば推測の域を出ないものかもしれない。

しかしながら、マイクロ波加熱の染色への応用を考える場合、最も重要な点はそこに介在する水分の量と分布及びマイクロ波照射量とのバランスである事は十分に確認できたように思う。

そういった意味ではマイクロ波による固着とは、非常に高度なコントロールを要求される閉じた極小有限染浴と言えるのではなからうか。

参考文献

- 1) 寺主一成; 染色工業、30、No2、P61 ('82)

5,6-二置換ノルボルネン類とフェニルアジドの反応

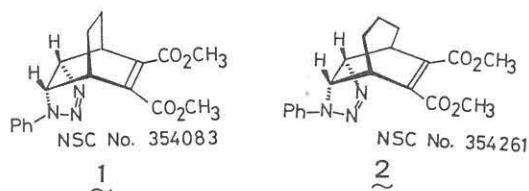
化学部 谷口久次 前田龍一

要 旨

5, 6-ビス(メトキシカルボニル)ノルボルネン類にフェニルアジドはエキソ側から付加してトリアザリン付加体を与えた。これらの付加体はメトキシカルボニル基の立体配置が異なるとその分解様式が異なった。エキソ付加の理由はノルボルネンの二重結合とメチレン架橋の相互作用に起因していると推定した。

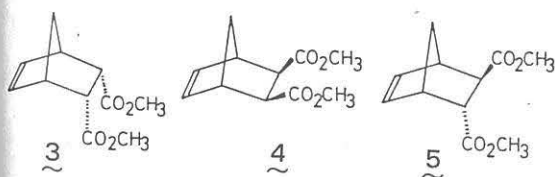
1 緒 言

8, 9-ビス(メトキシカルボニル)-5-フェニル-2, 6-エンド-3, 4, 5-トリアザトリシクロ〔5. 2. 2. 0^{2,6}〕ドデカ-3, 8-ジエン(1)¹⁾, 11, 12-ビス(メトキシカルボニル)-5-フェニル-2, 6-エキソ-3, 4, 5-トリアザトリシクロ〔5. 3. 2. 0^{2,6}〕ドデカ-3, 11-ジエン(2)¹⁾はpotential antitumor agents(抗腫瘍剤となる可能性のある薬剤)としてアメリカ国立癌研究所に登録された。²⁾そこで、これらと類似の三環式化合物を合成すべくノルボルネン類とフェニルアジドの反応を検討したので報告する。



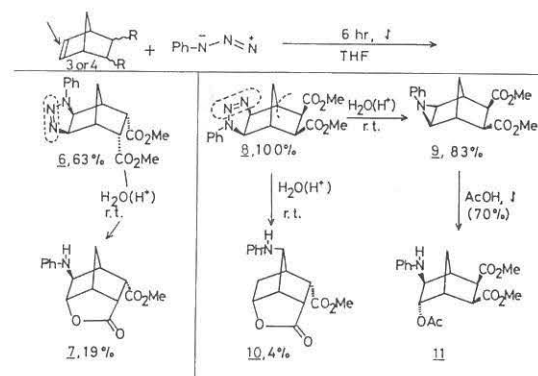
2 結果と考察

2-1 5-エンド, 6-エンド-ビス(メトキシカルボニル)ノルボルネン(3)、5-エキソ, 6-エキソ-ビス(メトキシカルボニル)ノルボルネン(4)、5-エキソ, 6-エンド-ビス(メトキシカルボニル)ノルボルネン(5)とフェニルアジドの反応:



ノルボルネン3とフェニルアジドをテトラヒドロフラン(THF)中で6時間還流したのちアルミナカラムクロマトグラフィーを行うと8-エンド, 9-エン

ド-ビス(メトキシカルボニル)-5-フェニル-2, 6-エキソ-3, 4, 5-トリアザトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカ-3-エン(6)が63%、2-エキソ-アニリノ-4-エンド-メトキシカルボニル-7-オキサトリシクロ〔3. 2. 1. 1〕ノナ-6-オン(7)が19%の収率で得られた。化合物7は反応後の処理中に6が溶媒中または大気中の水分と反応して生成したものと考えられる(スキームI)。

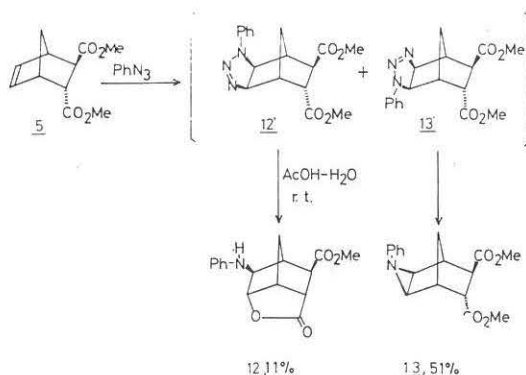


同様にノルボルネン4とフェニルアジドをTHF中、6時間還流すると8-エキソ, 9-エキソ-ビス(メトキシカルボニル)-5-フェニル-2, 6-エキソ-3, 4, 5-トリアザトリシクロ〔5. 2. 1. 2⁶〕デカ-3-エン(8)が定量的に生成した。これを湿気のある酸性雰囲気中におくと激しく泡が出て、3-フェニル-6-エキソ, 7-エキソ-ビス(メトキシカルボニル)-2, 4-エキソ-3-アザトリシクロ〔3. 2. 1. 0^{2,4}〕オクタン(9)が83%、4-エンド-メトキシカルボニル-9-アンチ-アニリノ-7-オキサトリシクロ〔3. 2. 1. 1〕ノナ-6-オン(10)が4%の収率で得られた。

またアジリジン9を酢酸中で3時間還流すると2-エキソ-アニリノ-3-エンド-アセトキシ-5-エ

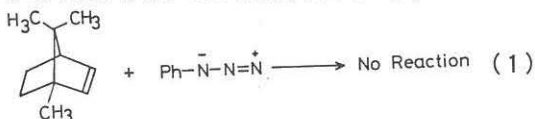
キノ、6-エキソ-ビス(メトキシカルボニル)ノルボルナン(11)を9から70%の収率で得た。なお、トリアゾリン8はトルエン中で5時間還流しても分解しないことがわかった。

次にノルボルネン5とフェニルアジドをTHF中で6時間加熱還流したのち、室温で酢酸-水を数滴加えると2-エキソ-アニリノ-4-エキソ-メトキシカルボニル-7-オキサトリシクロ[3.2.1.1]ノナ-6-オン(12)が11%、3-フェニル-6-エキソ、7-エンド-ビス(メトキシカルボニル)-2,4-エキソ-3-アザトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(13)が51%の収率で得られた。これらはそれぞれの前駆体のトリアゾリン12,13を経由して生成したものと考えられる(スキームII型)。



2-2 ボルニレンとフェニルアジドの反応:

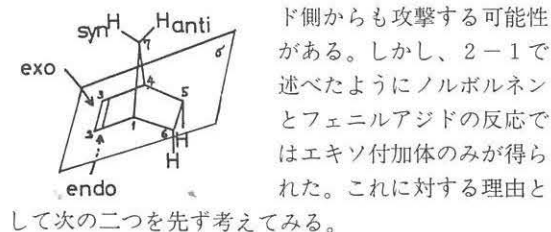
ボルニレンとフェニルアジドの1:1混合物を3日間室温で静置したが生成物は得られなかった(式1)。核磁気共鳴(NMR)スペクトルから原料が100%存在していることがわかった。この反応はK.AlderとG. Steinによっても行われており100℃で14日間加熱しても全く反応しなかったと報告されている。³⁾



2-3. 生成物の構造: 赤外吸収(IR)スペクトル、NMRスペクトル、元素分析値によって化合物の構造を決定した(実験の部参照)。

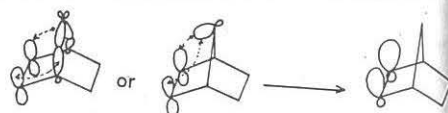
2-4 エキソ付加の起こる理由:

ノルボルネンはC¹、C²、C³、C⁴を含むジアステレオ面(σ)を有しており、試薬はエキソ側からもエンド側からも攻撃する可能性がある。しかし、2-1で述べたようにノルボルネンとフェニルアジドの反応ではエキソ付加体のみが得られた。これに対する理由として次の二つを先ず考えてみる。



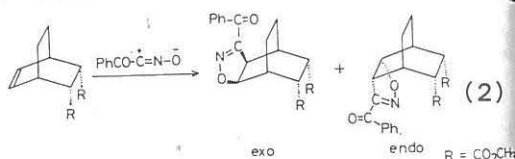
(i) ノルボルネンの5, 6-一位水素と7-位シン水素の立体的込みぐあいの差(立体障害説)⁴⁾

ii) ノルボルネンの二重結合とメチレン架橋結合の相互作用



しかし、立体障害説はボルニレンとフェニルアジドは反応しないということから疑わしい。

ボルニレンのエキソ側は大きなメチル基によりエンド側よりも込み入っている。したがって、フェニルアジドはボルニレンのエンド側を攻撃してもよいはずである。しかし全く反応しなかった。よって、立体障害説は疑わしい。またビシクロ[2.2.2]オクテン誘導体にフェニルグリオキシロニトリルオシドはエキソ側からもエンド側からも付加してイソオキサドリン環を与える(式2)¹⁾ このことも立体障害説を否定できる有力な証拠である。



フェニルアジドとノルボルネンの二重結合の最高被占軌道(HOMO)及び最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位は図1のとおりであり⁵⁾ノルボルネンのHOMO(π軌道)からフェニルアジドのLUMOへ電子が流れ込んで反応が起こることがHoukらの軌道エネルギー計算結果⁵⁾から推定される(LU-支配反応)。そしてノルボルネン内の二重結合とメチレン架橋が相互作用してエンド側よりもエキソ側により多くの電子雲が広がっていることが計算によって明らかにされている⁶⁾。よって、フェニルアジドはノルボルネンの二重結合のπ軌道の広がりの大きいエキソ側を攻撃する。即ちエキソ付加の原因は(ii)であると推定する。

2-5 付加体1、2、6、8、の熱分析:

付加体1、2、6、8の示差熱及び重量熱分析を行った結果を表1に示す。表1から付加体のトリアゾリン環は全て210-230℃付近で脱窒素反応を起こしていることがわかった。また付加体8は分解点が二つあることから110℃では熱分解しないが200℃を越えると脱窒素して一旦、アジリジン9を与えるものと推定する。

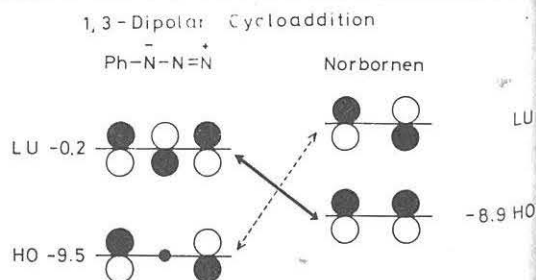


図1

表1 熱分析データ

付加体	分解点 (°C)	分解点における 重量減少 (%)	脱N ₂ としての 計算値 (%)
1	212	8.3	8.21
2	209	7.7	7.89
6	225	8.3	8.51
8	210、233	8.1	8.51

3 実験

IRスペクトル、NMRスペクトル、熱分析測定には、それぞれ日立赤外分光光度計EPI-G3型、Varian EM-360 60MHz、理学/卓上型示差熱及び重量熱分析装置Cat. No. 8001シリーズを用いた。融点は未補正である。

試薬：フェニルアジド⁷⁾は文献記載の方法で合成した。ノルボルネン類^{3, 4)}は文献記載の方法でシクロペンタジエンと無水マレイン酸からDiels-Alder反応によって対応する酸無水物を合成し、それらをメチルエステル化した。

5の合成：フマル酸20g (0.17mol) を600mlのエタノールに溶解した。この溶液に12gのシクロペンタジエンを50mlのベンゼンに溶かした溶液を約20分間でかきまぜながら滴下した。その後、室温で1時間かきまぜた。一夜放置後、溶媒を留去すると白色固体が得られた。水-エタノール (5:1) で再結晶するとジカルボン酸 (mp184-6°C) 24.2g (78%) 得られた。このジカルボン酸を無水メタノールに溶かし、硫酸を触媒としてエステル化すると5が得られた。bq. 98-100°C/clmmHg。

3とフェニルアジドの反応

フェニルアジド 1.20g (0.01mol) とノルボルネン3 2.10g (0.01mol) を50mlのTHFに溶解し、5時間還流した。溶媒を留去するとクリーム色の固体が得られた。これを展開液をクロロホルム：ヘキサン：酢酸エチル (10:9:1) としてアルミナカラムクロマトグラフィーを行うと6 (2.07g, 63%) と7 (0.55g, 19%) が順次溶出した。

付加体6：mp135-137°C (無色針状結晶、ベンゼン-ヘキサンから再結晶)。

IR (KBr) (cm⁻¹) : 1740 (C=O), 1728 (C=O) 1600, 1505, 1493, 1370, 1225cm⁻¹。

NMR(CDCl₃) δ (ppm) : 1.29(2H, s, 10-CH₂) 2.8-3.5 (4H, m, 1-H, 7-H, 8-H, 9-H), 3.75(6H, s, OCH₃×2), 4.69 and 4.85(2H, ABq, J=9.3 Hz, 2-H and 6-H), and 7.3(5H, m)。

分析値：C 61.65%, H 5.89%, N 12.61% C₁₇H₁₉O₄N₃としての

計算値 C 61.99%, H 5.82%, N 12.76%

7：mp 207-208°C (無色プリズム状結晶、エタノール-酢酸エチルから再結晶)。

IR (KBr) (cm⁻¹) : 3400(NH), 1780(ラクトンC=O), 1730(エステルC=O), 1650, 1520, 1505, 1220, 1010, 760。

NMR(DMSO-d₆) δ (ppm) : 1.65 and 2.07(2H, ABq, J=11Hz, 9₁-CH₂), 2.6-3.5(4H, m, 3-H, 4-H, 5-H, and 8-H), 3.67(3H, s, OCH₃), 3.78(1H, s, NH), 4.47(1H, d, J=5Hz, 2-H), 5.84(1H, d, J=5Hz, 1-H), and 6.5-7.3(5H, m)。

分析値 C 66.60%, H 6.02%, N 4.79%,

C₁₆H₁₇O₄Nとしての

計算値 C 66.88%, H 5.96%, N 4.84%,

4とフェニルアジドの反応

上記の反応と同様にして行った。付加体8が定量的に得られた。ベンゼン-ヘキサンから再結晶するとクリーム色の針状結晶が得られた。mp113-115°C。

IR (KBr) (cm⁻¹) : 1750, 1735, 1600, 1500, 1220,

NMR(CDCl₃) δ (ppm) : 1.18(1H, d, J=12Hz, 10-synH), 2.08(1H, d, J=12Hz, 10-antiH), 2.93(2H, d, J=2Hz, 8-H and 9-H), 3.01(1H, s, 7-H), 3.11(1H, s, 1-H), 3.71(6H, s, OCH₃×2), 3.85(1H, d, J=10Hz, 6-endoH), 4.69(1H, d, J=10Hz, 2-endoH), and 7.3(5H, m)。

分析値 C 61.93%, H 6.04%, N 12.67%

C₁₇H₁₉O₄N₃としての

計算値 C 61.99%, H 5.82%, N 12.76%,

化合物9、10の生成

付加体8を湿気を含んだ酸性雰囲気中に一夜放置したのち、ヘキサン-酢酸エチル (6:4) を展開液としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。付加体8からアジリジン9が83%収率で、ラクトン10が4%収率で順次溶出した。

9：mp135-136°C (無色板状結晶、エタノール)。

IR (KBr) (cm⁻¹) : 1740, 1600, 1500, 1460, 1435, 1375, 1210,

NMR(CDCl₃) δ (ppm) : 1.73(2H, broad, 8-CH₂) 2.35(2H, s, 2-endoH and 4-endoH), 2.75(2H, s, 6-endoH and 7-endoH), 2.92(2H, s, 1-H and 5-H), 3.68(6H, s, OCH₃×2), 7.1(5H, m)。

分析値 C 67.61%, H 6.37%, N 4.64%,

アジリジン9の加溶媒分解

アジリジン9 (838mg) を20mlの酢酸にとかし、3時間還流した。150mlの水に反応溶液を注いだのち一夜放置した。化合物11が600mg (70%) 析出した。エタノールから再結晶すると無色立方晶が得られた。mp 129-130°C。

IR (KBr) (cm⁻¹) : 3380, 1745, 1735, 1600, 1505,

1230, 1035.

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.77 and 2.20 (2H, ABq, J=12Hz, 7-CH₂), 2.11 (3H, s, CH₃-CO), 2.6-3.5 (5H, m, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H, and 6H), 3.72 (6H, s, OCH₃×2), 3.84 (1H, s, NH), 4.79 (1H, dd, J=4H z and 3Hz, 3-H), and 6.5-7.5 (5H, m).

分析値 C 63.00%, H 6.44%, N 3.68%,

C₁₉H₂₃O₆Nとしての

計算値 C 63.14%, H 6.42%, N 3.88%.

8の加熱

付加体8をトルエン中で5時間還流した。8が100%回収された。

5とフェニルアジドの反応

フェニルアジド1.20 g (0.01mol)、ノボルネン5 2.10 g (0.01mol)を乾燥したTHF 50mlに溶解したのち6時間還流した。THFを留去後、室温で酢酸を数滴加えると激しく気体が発生した。蒸留水を加えると粘性に富んだ物質が浮いた。これを分離し、エタノールで洗浄すると白色粉末状の固体13 (1.547 g, 51%) が得られた。次に洗浄液からエタノールを留去すると白色固体12 (305mg, 11%) が得られた。

12: mp 126-128°C (クリーム色粒状結晶、エタノール)。

IR (KBr) (cm⁻¹): 3395, 1770, 1725, 1600, 1515, 1510, 1435, 1005, 745.

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.83 and 2.06 (2H, ABq, J=12Hz, 9-CH₂), 2.85 (2H, broad, s, 4-endoH and 5-exoH), 3.1-3.6 (4H, m, 2-H, 3-H, 8-H and NH), 3.77 (3H, s, OCH₃), 4.50 (1H, d, J=4 Hz, 1-H), 6.4-7.5 (5H, m).

分析値 C 66.72%, H 6.06%, N 4.87%,

C₁₆H₁₇O₄Nとしての

計算値 C 66.88%, H 5.96%, N 4.88%,

13: mp 154-155°C (無色針状結晶、エタノール)。

IR (KBr) (cm⁻¹): 1730, 1600, 1495, 1445, 1190, 1020.

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.18 and 1.73 (2H, ABq, J=10Hz, 8-CH₂), 2.45 (2H, broad, 2-H

and 4-H), 2.8-3.4 (4 H, m, 1-H, 5-H, 6-H and 7-H), 3.71 (3H, s, OCH₃), 3.74 (3H, s, OCH₃), 6.8-7.4 (5H, m).

分析値 C 67.78%, H 6.53%, N 4.60%,

C₁₇H₁₉O₄Nとしての

計算値 C 67.76%, H 6.36%, N 4.65%.

ボルニレンとフェニルアジドの反応

ボルニレン1.4 g (0.01mol)とフェニルアジド 1.2 g (0.01mol) をフラスコに入れ室温で3日間放置した。原料が100%回収された(IR, NMRから)。

熱分析条件

標準物質 α -Al₂O₃ 7.01mg, DTA Range 1mV $\pm$ 100 μ V, TGA Range 10mg Full Scale, Heating Rate 10°C/min, Chart Speed 10mm/min, Temp Full Scale 20mV (r.t.→470°C), Thermo Couple Platinum, Atmosphere Air 300ml/min

参考文献

- 1) H. Taniguchi, T. Ikeda, and E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 1495 (1978)
- 2) V.L. Narayanan, 私信. NSC No. は次のとおり。
1 (354083), 2 (354261).
- 3) K. Alder and G. Stein, Justus Liebigs Ann. Chem., **501**, 1 (1933).
- 4) H.C. Brown, J.H. Kawakami, and K.-T. Liu, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2209 (1973).
- 5) Houk らの計算によるとフェニルアジドは電子が豊富にある二重結合に対して、電子受容型1,3-双極子として作用する。a) K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke Jr., R.W. Strozier, and J.K. George, Chem. Soc., **95**, 7287 (1973); b) K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts, and L.J. Luskus, *ibid.*, **95**, 7301 (1973).
- 6) S. Inagaki, H. Fujimoto, and K. Fukui, J. Am. Chem. Soc., **98**, 4054 (1976).
- 7) R.O. Lindsay and C.F.H. Allen, Org. Synth., Coll. vol. III, p. 710 (1955).
- 8) K. Alder and G. Stein, **504**, 1 (1934).
- 9) C. Ganter, U. Scheidegger, J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **87** 2771 (1965).

高速液体クロマトグラフィーによる 染料中間体及び天然物を原料とする 化成品の品質管理のための分析法

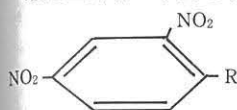
化学部 新山茂利 前田龍一

要 旨

品質及び製造工程の管理から製品並びに副成物、原料等の分析が必要となる。今回A社製品及び副成物であるニトロ化合物について、製品の分析法を、高速液体クロマトグラフィーを用いて検討し、併せて各工程別製品の分析も行った。

1 はじめに

染料中間体、医薬品等の中間物製造工場において、製品の品質向上をはかる上で、各工程での製品の濃度又副成物の有無を知ることが重要な課題となっている。高速液体クロマトグラフィーを用いてA社の医薬品中間体であるニトロ化合物について主成分、副成分の分離定量条件の検討を行った。



A成分 Rにエーテル結合
を含まないもの
B成分 Rにエーテル結合
を含むもの

2 実 験

2-1 分析装置

装 置	島津製作所 LC-4 A
データー処理装置	" C-R1AS
検 出	UV吸収 波長254nm
カ ラ ム	LiChrosorb RP-18
	7 μ 4.8 ϕ $\times$ 250mm

2-2 注入量、流量、温度等

各工程別試料の注入量は100 μ gで、検量線作成用のための成分Aの注入量は0.1~0.75 μ g、又成分Bの注入量は0.01~0.1 μ gである。

カラム温度 40 $^{\circ}$ C 移動相流量 1.0ml/min

3 結 果

カラムにオクタデシルシラン化学結合型のLiChrosorb RP-18、移動相にアセトニトリル-水にH₃PO₄を添加して得られたクロマトグラムを図1、図2に示す。

図3には、カラム温度40 $^{\circ}$ Cにおける成分A、成分Bの容量因子 k' と移動相中の水へのH₃PO₄の添加量の関係を示した。

図3からも明らかなように k' はH₃PO₄の濃度に関係し、H₃PO₄の添加量を増せば k' の値は大きくなり、又無添加の場合は極端に小さな値となり R_s 値も悪くなる。 k' のみを考えると1ml以上の添加がのぞましいが、選択因子 $\alpha = k_2/k_1$ を考えると1ml程度の添加が



図1

試料のクロマトグラム

7.3 A成分

10.2 B成分

移動相

C H₃CN/H₂O=30/70

H₂O=H₃PO₄1 g / ℓ 添加



図2

成分A、Bのクロマトグラム

同 左

同 左

同 左

同 左

同 左

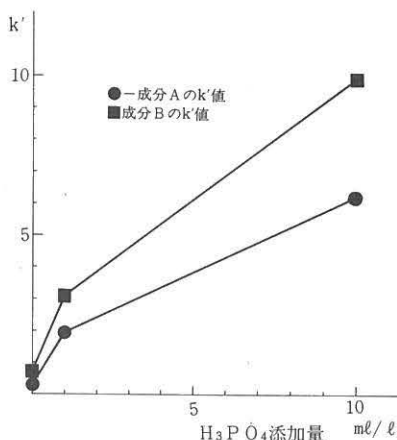


図3 H₃PO₄添加量と k' の関係

のぞましい。

H₃PO₄と選択因子 α の関係を図4に示した。又分

離系数 R_s も図5に示し、図6には H_3PO_4 の添加量のちがいによるクロマトグラムのちがいを示した。又アセトニトリルの添加量を増せば、それに反比例して k' の値も小さくなる。

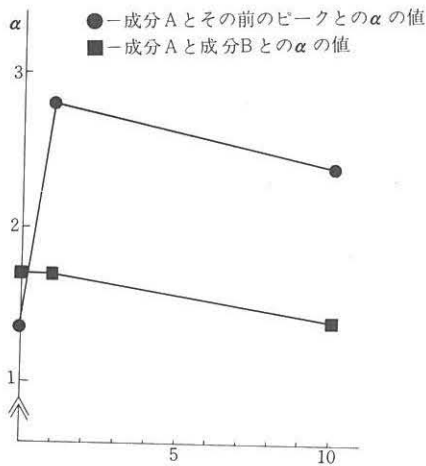


図4 H_3PO_4 添加量と α の関係

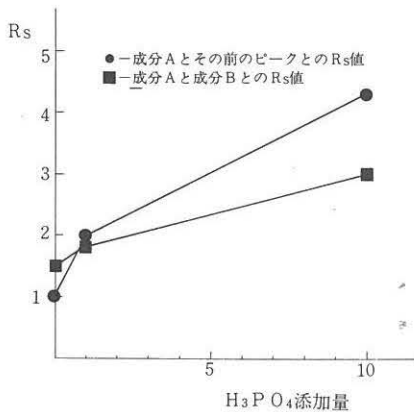


図5 H_3PO_4 添加量と R_s の関係

4 おわりに

以上の結果より成分A、成分Bの分析に適した条件は次の通りである。

カラム Lichrosorb RP-18 $7\mu 4.8\phi \times 250\text{mm}$
 移動相 CH_3CN/H_2O ($85\%H_3PO_4$ 1g/l 含む)
 15/85

検査線 直接検査線法

試料のクロマトグラムと検量線作成に使用した成分A、成分Bのクロマトグラムの一部を図7に示した。なおこの条件での成分AのCV%は2以下であった。検量線図を図8に示す。

上記の条件で実試料4点を分析した。A成分の含有量は、No1、1,100ppm、No2、3,700ppm、No3、4,700

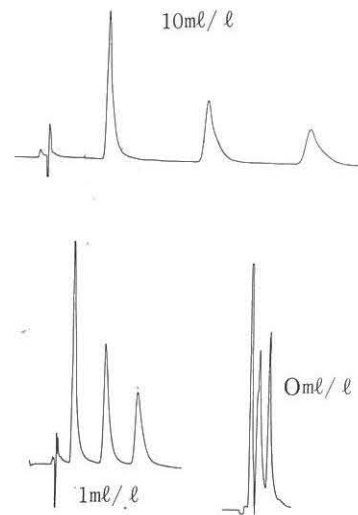


図6 H_3PO_4 添加のちがいによるクロマトグラム
 移動相 $CH_3CN/H_2O=15/85$

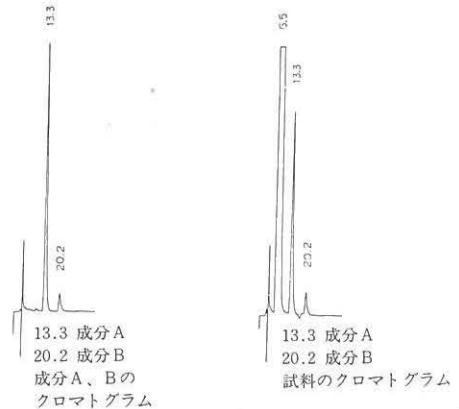


図7 成分A、B及び試料のクロマトグラム

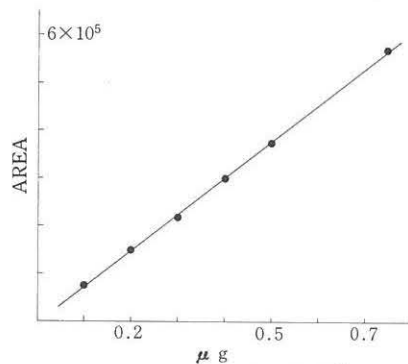


図8 成分Aの検量線

ppm、No4、3,700ppm。又B成分はNo1、100ppm以下、No2、300ppm、No3、350ppm、No4、600ppmという結果を得た。

シェービング屑の脱クロム法

化学部 沢田俊彦

概 要

皮革製品の製造副産物として、クロム鞣の後、革削機で革の厚さを調整するが、この際できる革屑をシェービング屑と呼ぶ。クロム鞣製後にクロムとして3%前後含む屑を多量に発生し、このばく大なシェービング屑の有効利用とクロムの回収又はクロム鞣への再利用等、省資源化と公害防止の両面処理について検討した。

石灰と硫酸処理の二段階の脱クロム法は、昭和10年頃から企業化されて現在に至っている。石灰処理によって皮組織を膨潤し緩め、水洗後硫酸によって脱クロムする方法である。実際の脱クロム率は90%前後である。

クロム鞣シェービング屑の脱クロム法の合理化¹⁾による消石灰、硫酸処理の改良された実験データで97.5%の脱クロム率は、良好な結果の一例である。その他にも有機試薬を使用し、脱クロムを行う方法もあるが、コストが高い為、実用化は不可能である。又脱クロム後の廃水処理、クロムの回収等にも難問題がある。

現今の工業的脱クロム法の90%前後の除去率では、皮革産業における副産物の高度利用の面からも用途範囲は限られる。現在の脱クロム後の用途は、にかわ、工業用ゼラチン、肥料等である。例えばシェービング屑のクロムを十分に除去すれば、同じにかわ原料のにべより優れたにかわ原料となりうる。

本研究の脱クロム法は、アルカリ、酸及び酸化剤の3～4種類の薬品を使った脱クロム方法である。アルカリと酸による除去では、従来法では90%前後の除去率でシェービング屑中に3000ppm前後のクロムが残存している。本研究では除去率99%以上で250～150ppmと従来法に比べ桁差以下に離脱できた。全工程の除去後のビーカーテスト、小実験の繰り返し実験結果99.99%以上100%の除去率に達した。(除去率はシェービング屑のクロム含有平均量3%として算出した)。

脱クロム後の性状試験も良好な結果が得られた。これらの結果より、上記以外の用途開発の道が開け、今後の大きな研究課題とする。

実験の結果、脱クロムに使用した薬品及び洗浄水等は数回の反復利用が可能で、処理費も大巾にコストダウンが出来る。革は生きものであり、又多種の条件も重なるので、シェービング屑の性状を十分に考慮しながら、脱クロム処理を行えば100%脱クロムが出来る。一連の脱クロム後の廃水は大きな公害源で、十分に排水処理を行う必要がある。脱クロム操作は酸、アルカリの両薬品を使用のため、必然的に中和凝集法となるが、実験の結果、pH7.5～7.8の範囲で十分に除去でき、併せてクロムの回収もできた。

本研究は特許申請のため詳細については後日報告する。

参考文献

- 1) 岡本和吉 皮革工業新聞(昭和44年11月25日)

酒造米調査

食品部 南 広己 南村妃早子

1 目 的

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

2 むすび

今年は気象条件に恵まれ、米質も比較的良好な年であった。

酒造好適米である福井県五百万石は平年と大差なく県内の福の花は冷夏の昨年に比べて、外観、光沢、粒

形ともに良質であった。

県内日本晴も、千粒重、粒形において産地間のバラツキは少ない。

政府米として佐賀県産のレイハウ、にしほまれ等が入荷された。外観はやや小粒であったが、光沢があり千粒重、粒形ともにバラツキが少なく良質であった。

なお、水分の値がやや低く示しているのは測定時期が遅れたためである。

表 昭和 56 年 度 酒 造 米 調 査

種	別	水分	1000粒	粒 形 (mm)	篩 別 (%)	硬 度
品 種	産 地	等	%	重(g)	A 長さ B 巾 C 厚さ A×B×C	2.4 mm 2.2 mm 2.0 mm 1.8 mm 1.8mm 未満 (kg)
五百万石	福 井 県	2	13.2	26.69	5.38 3.25 2.42 42.31	0.6 83.0 16.2 0.2 5.52
	〃 今立郡	3	13.3	25.57	5.28 3.19 2.16 36.38	0.2 65.0 30.7 4.1 6.84
福ノ花	兵 庫 県	2	13.5	28.00	5.42 3.32 2.36 42.47	1.9 85.7 10.2 2.1 5.95
	和歌山県 伊都郡	2	14.1	26.45	5.29 3.31 2.27 39.75	1.0 80.0 16.0 2.4 5.58
日本晴	島 根 県	1	14.0	22.93	5.38 3.00 2.08 33.57	0 17.4 66.0 16.4 8.19
	佐 賀 県		13.9	22.59	5.44 2.95 2.00 32.10	0 0.6 53.7 38.7 8.19
	兵 庫 県	2	14.6	23.07	5.33 3.01 2.14 34.33	0.1 20.2 64.9 13.8 7.36
	和歌山県 打田町	2	13.9	22.89	5.41 3.00 2.10 34.08	0.15 11.9 68.85 18.6 7.92
	〃 那賀郡	1	12.3	23.75	5.37 3.03 2.19 35.63	0 20.1 66.6 13.0 9.28
	〃 和歌山東	1	12.4	23.75	5.43 2.97 2.11 34.03	0.2 23.0 65.2 10.8 8.67
	〃	2	12.6	23.24	5.37 2.96 2.11 33.54	0.3 13.4 71.5 13.0 8.94
	〃 和歌山北	1	12.8	24.39	5.43 3.01 2.09 34.16	0.1 20.1 67.7 11.1 9.04
	〃	2	12.7	23.47	5.36 2.96 2.12 33.64	0 11.3 70.5 16.9 8.56
	〃 貴志川	1	13.7	24.45	5.25 3.03 2.10 33.41	0.1 37.0 58.5 4.2 8.35
	〃 和歌山市	1	15.8	23.68	5.34 3.01 2.19 35.20	0.1 32.9 58.6 7.4 7.02
	〃	2	12.5	23.04	5.40 2.93 2.22 35.12	0 6.2 71.0 21.0 10.55
	県 内	1	14.1	23.98	5.33 3.05 2.21 35.93	0.2 22.0 66.8 10.6 7.24
オオセト	香 川 県	1	13.4	25.53	5.38 3.07 2.20 36.34	0.1 45.0 50.8 4.0 9.12
ピワミノリ	滋 賀 県	1	14.6	23.25	5.37 3.06 2.10 34.51	0.3 27.6 57.9 13.8 9.03
レイハウ	佐 賀 県	1	13.6	23.60	5.29 3.06 2.04 33.02	0 1.3 68.9 29.3 8.51
にしほまれ	〃	1	13.3	23.08	5.65 2.96 2.07 34.62	0.15 1.0 61.15 37.3 7.58

清酒中の銅除去試験

食品部 南 広己 池本重明

要 旨

清酒に混入した銅を除去するため、活性炭及びキレート樹脂の有効利用法について検討した。

- 1) 活性炭の多量使用で除銅量は大きくなるが、単位活性炭当りの除銅効果は逆に小さくなる。
- 2) 活性炭0.1%使用で約30%の除銅ができ、0.6%の1回処理と0.3%を(0.1%ずつ)3回に分割使用した時の除銅量は、ほぼ同じであった。
- 3) 希釈法で希釈率が高い(低アルコール濃度)程、除銅率及び単位活性炭当りの除銅効果が良い。
- 4) キレート樹脂UR-60は遅効性であるが、バッチ式で除銅率90%を目標にすると、樹脂使用量は0.5~1.0%で20日、1.5~2.0%で10日である。
- 5) UR-60を繰返し使用した場合、樹脂使用量0.5%で3回、1.0%で5回、2.0%では10回以上有効である。

1 はじめに

清酒への銅混入は器具類、特に銅や砲金製のポンプ、ろ過機等で処理する際に清酒を長時間銅に接触させると、銅イオンが溶出し、0.5ppm以上になると着色の外に混濁現象^{1,2)}を生じる場合もあり、鉄やマンガンと共に知られる成分の1つである。

前報³⁾では、「清酒の簡易除鉄法の検討」を行ったが今回は銅の除去について活性炭及びキレート樹脂の有効利用法の検討をした。

2 試料及び分析方法

2-1 試料

試料は銅製ろ過機でろ過初期に銅が溶出し異状着色したもの。

2-2 分析方法⁵⁾

銅の定量は簡易法による。(ジエチルカルバミン酸ナトリウムと銅の呈色反応)

3 実験及び考察

3-1 活性炭による銅除去試験

3-1-1 活性炭使用量と銅除去

試料各 100mlずつ三角フラスコ(100ml)にとり活性炭を0.1, 0.3, 0.6, 0.9%各々添加、常温で4時間放置後ミリポアフィルター(AP-250)でろ過し、ろ液の銅含有量を測定した。

活性炭使用量と銅除去を表1に示す。

表1 活性炭使用量と銅除去

記号	活性炭量 g/100ml	銅ppm		除銅量 ppm	除銅率 %	単位活性炭 当 除銅効果
		処理前	処理後			
A	0.10	3.0	2.1	0.9	30.0	300.0
B	0.30		1.4	1.6	53.3	177.6
C	0.60		1.1	1.9	63.3	105.5
D	0.90		0.9	2.1	70.0	77.7

その結果、除銅率はD>C>B>Aの順となり、活性炭の使用量を多くすれば除銅量が多くなり、単位活性炭当りの除銅効果はA>B>C>Dと逆に小さくなる。

3-1-2 活性炭の分割使用と銅除去

試料100ml当り0.4gの活性炭を、0.1%ずつ4回に分割使用、3-1-1の試験と同処理後、ろ液の分析をした。活性炭の分割使用と銅除去を表2に示す。

表2 活性炭の分割使用と銅除去

回	試料 (ml)	活性炭使用量		銅ppm		除銅量 ppm	除銅率 %
		g	g/100ml	処理前	処理後		
1	200	0.20	0.1	3.0	2.1	0.9	30.0
2	150	0.15	0.1	2.1	1.5	0.6	28.6
3	100	0.10	0.1	1.5	1.1	0.4	26.7
4	50	0.05	0.1	1.1	0.75	0.35	31.8

その結果、除銅量は含量の多い1>2>3>4の順となるが、除銅率はいずれも30%前後で大差がなく、活性炭使用量1kg/1klで原酒中の銅は約30%除去できる。

また活性炭は一度に多量使用するよりも、少量分割した方が有効で0.6gを一度に使用した場合と、0.3gを(0.1gずつ)3回に分割した時の除銅量はほぼ同じで活性炭の利用率は2倍となる。

3-1-3 希釈法による銅除去

試料を原清酒と水で2~3倍に希釈したものを調整し、各 100mlずつ三角フラスコ(100 ml)にとり、活性炭を(表3)のように添加、3-1-1の試験と同様に処理後、ろ液を分析した。

希釈法による銅除去を表3に示す。

表3 希釈法による銅除去

	記号	活性炭使用量 g/100ml		銅ppm		除銅量 ppm	総除銅量 ppm	除銅率%		単位活性炭当除銅効果	
		調整後	原酒換算	処理前	処理後				平均		平均
原酒	A	0.10	0.10	3.0	2.1	0.9	0.9	30.0	54.2	300.0	165.3
	B	0.30	0.30	"	1.4	1.6	1.6	53.3		177.7	
	C	0.60	0.60	"	1.1	1.9	1.9	63.3		105.5	
	D	0.90	0.90	"	0.9	2.1	2.1	70.0		77.8	
2倍希釈	E	0.05	0.10	1.5	0.85	0.65	1.3	43.3	64.2	433.0	221.0
	F	0.15	0.30	"	0.6	0.9	1.8	60.0		200.0	
	G	0.30	0.60	"	0.4	1.1	2.2	73.3		122.2	
	H	0.45	0.90	"	0.3	1.2	2.4	80.0		88.9	
3倍希釈	I	0.034	0.10	1.0	0.5	0.5	1.5	50.0	72.5	500.0	241.7
	J	0.10	0.30	"	0.3	0.7	2.1	70.0		233.3	
	K	0.20	0.60	"	0.2	0.8	2.4	80.0		133.3	
	L	0.30	0.90	"	0.1	0.9	2.7	90.0		100.0	

その結果、除銅率はL>K、H>G>J、D>…の順となるが、原酒、2倍希釈、3倍希釈を3区分にした時の平均値差は約10%で、いずれも希釈率が高い程除銅率は良い。

単位活性炭当りの除銅効果はI>E>A>J>…の順となり、活性炭少量使用の場合は有効率が高く、また清酒の希釈率が高い程（低アルコール濃度）除銅効果が大きい。

3-2 キレート樹脂による銅除去試験

3-2-1 UR-60の使用量と銅除去

試料100mlを三角フラスコ(100ml)にとり、ユニレックスUR-60を0.5、1.0、1.5、2.0%と各々添加し、バッチ式で放置後、5日間隔で経時的に30日間銅含有量を測定した。

UR-60使用量と銅除去を表4に示す。

表4 UR-60使用量と銅除去

日 % UR-60	0	5		10		15		20		25		30	
	cu ppm	cu ppm	除去率 %	cu ppm	除去率 %	cu ppm	除去率 %	cu ppm	除去率 %	cu ppm	除去率 %	cu ppm	除去率 %
0.5	3.0	0.90	70.0	0.65	78.3	0.60	80.0	0.30	90.0	0.25	91.7	0.20	93.3
1.0	〃	0.80	73.3	0.50	83.3	0.35	88.3	0.25	91.7	0.20	93.3	0.10	96.7
1.5	〃	0.65	78.3	0.30	90.0	0.20	93.3	0.15	95.0	0.10	96.7	0.10	96.7
2.0	〃	0.60	80.0	0.30	90.0	0.15	95.0	0.10	96.7	0.10	96.7	0.10	96.7

その結果、樹脂添加5日の除銅率は0.5%で70、1%で73.3、1.5%で78.3、2.0%で80であり、30日を経過すれば0.5%は93.3であるが、1%以上はいずれも96.7%であった。

最高除銅率は96.7%で樹脂添加量1%で30日、1.5%で25日、2%で20日である。

また除銅率90%を目標にした時の樹脂添加量と日数は0.5%で20日、1%で17日、1.5%と2.0%で10日となる。

3-2-2 UR-60の銅除去能力

試料100mlを三角フラスコ(100ml)にとり、UR-60を0.5、1.0、2.0%を各々添加し放置後10日ごとにろ過し、新しい試料と入れ替えを繰り返し銅含量を測定した。UR-60銅除去能力を図1に示す。

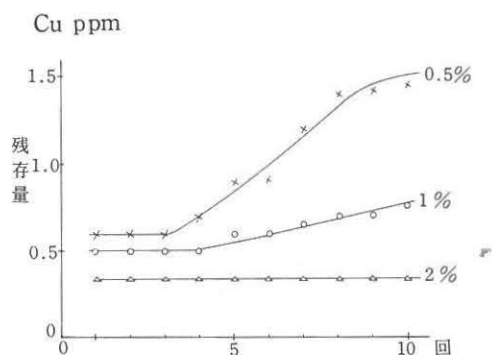


図1 UR-60銅除去能力

その結果、0.5%添加では3回まではほとんど効果が変らないが、5回以後除銅率が悪くなる。

1%添加では4回までは変わらず、5回以後はやや効果が低下する。

2%添加では10回使用しても効果は変わらず、まだかなりの使用が可能のように思われる。

4 むすび

清酒中の銅を除去するため、活性炭とキレート樹脂UR-60の有効利用について検討を行ったが、活性炭を一度に多量使用するよりも少量分割で使用する方が効果的で、0.1%使用時の除去率は約30%であった。

希釈法式では希釈率が高い程（低アルコール濃度）有効である。

キレート樹脂UR-60の場合、除去率目標を90%にすれば、0.5~1.0%で20日、1.5~2.0%で10日であり、繰返し使用も0.5%で3回、1%で5回までは効果は低下せず、前報の除鉄に比べて吸着剤の使用量は、低濃度短時間で比較的除去容易な成分といえる。

なお各種金属の吸着に効果的な、キレート樹脂や固定化タンニン⁶⁾の研究開発がなされているが、現在のところ清酒への使用が認められていない。

近い将来認可されれば活性炭との併用でより効果的な活用が可能である。

参考文献

- 1) 本馬健光、押川和夫、松田利庸：日本醸造協会雑誌 62 1423 (1967)
- 2) 日本醸造協会 清酒製造技術 346
- 3) 南 広己、池本重明、今井 武：和歌山県工業試験場報告（昭和55年度）
- 4) 難波康之祐、大場俊輝、北本勝ひこ、綱本博孝：日本醸造協会雑誌 74 619 (1979)
- 5) 蓮尾徹夫、中野 浩、飯村 稔：日本醸造協会雑誌 66 504 (1971)
- 6) 森 孝夫、渡辺泰三、土佐哲也、千畑一郎、布川 弥太郎：日本醸造協会雑誌 76 495 (1981)

清酒分析調査

食品部 池本重明、南村妃早子、南 広己

1 はじめに

昭和56酒造年度の清酒研究会、清酒鑑評会において、
 唎酒審査した清酒について一般分析を行い、清酒品質
 管理指導の参考資料とする。

2 方 法

2-1 試 料

清酒研究会：

普通酒A（アルコール添加量が150ℓ/1000kg程度）

13点

普通酒B（アルコール添加量が250ℓ/1000kg以上）

25点

本醸造 14点

三増酒A（日本酒度が-8以上） 10点

三増酒B（日本酒度が-8未満） 13点

純米酒 5点

吟醸酒 4点

清酒鑑評会；104点

2-2 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) pHはpHメーターによる。

- 3) 緩衝能は試料10mlに対するpH7.0～10.0までの
 0.1N NaOHの滴定量（ml）である。

- 4) 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。

従来は普通酒と三増酒の区分であったが、近年酒造り
 が多様化し、種類も多くなったので、今年度は仕込別、
 に分類した。また普通酒はアルコール添加量で分け、
 三増酒は日本酒度で分けた。これらの分け方は初めての
 の試みであるので考察はさけるが、今後もこの方法
 整理し比較したい。

清酒鑑評会の試料は唎酒審査した結果により上、中、
 下に区分し、分析の平均値を表2に示す。出品酒は吟
 醸酒的なものが増え、アルコール度数も18度を切るも
 のが多かった。また直接還元糖、酸度、アミノ酸度、
 緩衝能、着色度とも上位級ほど低い値を示した。昨年
 の分析結果と比較して、直接還元糖及びアミノ酸度が
 減少している。

表1 清酒研究会

項目 試料	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	酸 度	アミノ酸度	pH	緩 衝 能	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
普通酒A	-0.42	18.49	3.35	1.52	1.56	4.43	2.07	6.05	-0.2	-0.2
普通酒B	-1.62	18.40	3.61	1.47	1.65	4.47	2.19	5.79	± 0.0	-0.1
本 醸 造	-1.64	18.26	3.49	1.54	1.79	4.53	2.40	9.22	± 0.0	-0.1
三増酒A	-5.65	18.50	4.88	1.15	1.15	4.39	1.44	4.53	+0.8	-0.5
三増酒B	-10.81	18.70	5.72	1.22	1.09	4.43	1.57	4.75	+1.2	-0.3
純 米 酒	-2.50	17.82	3.14	2.09	2.23	4.43	2.83	12.46	-0.6	1.1
吟 醸 酒	+2.00	17.43	3.10	1.48	1.09	4.26	1.48	7.60	-0.3	-0.3

表2 清酒鑑評会

項目 試料	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	酸 度	アミノ酸度	pH	緩衝能	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
上	+1.90	17.85	3.00	1.26	0.99	4.21	1.31	4.47	-0.1	-0.7
中	+1.05	17.99	3.06	1.36	1.30	4.24	1.69	6.70	-0.1	-0.4
下	± 0	18.08	3.18	1.51	1.94	4.41	2.46	7.06	-0.2	-0.2
平均	+0.98	17.98	3.08	1.38	1.41	4.29	1.82	6.08	-0.1	-0.4

梅肉エキスに含まれるシアン配糖体について

食品部 中内道世 南村妃早子

1 はじめに

青梅、特にその種子中にシアン化合物が含まれているということは古くからよく知られているが、それについての研究報告は少ない。¹⁾²⁾

本試験は、青梅から梅肉エキスに加工した場合にもシアン化合物が残留するものかどうか、という梅加工業者からの問合せを契機に始めたものである。

2 試験方法

シアン化合物は従来からJISの方法(試料のpHを6、あるいは2にして蒸留の後、ピリジン-ピラゾロン法で比色)により遊離シアン、全シアンとして試験されているが、梅肉エキスについてそれらの試験をしたところ、ほとんど検出できなかった。そこで、 β -Glucosidase (Sigma社製)を添加して試料中にシアン配糖体として存在しているAmygdalinをシアン化水素とベンズアルデヒドに分解した後、衛生試験法の雑豆中のシアン化合物の分析法のうち、まず最も簡便なピクリン酸紙による試験を行った。

2-1 β -Glucosidaseの反応

試料0.05 gに対してクエン酸緩衝液(pH5.9) 20ml添加し、37℃で1時間反応を行う。³⁾⁴⁾

2-2 β -Glucosidase添加適量試験

Amygdalin (Aldyich社製)170 μ g(CNとして10 μ g)の入った β -Glucosidase反応容器に0.01、0.02、0.03、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、1、2、3、5、10、20、30、50 mgの β -Glucosidaseをおのおの添加して、分解反応について試験した結果、0.05~0.1mg添加で十分であることがわかった。そこで試験には十分な余裕をもって5 mgを使用することにした。

2-3 ピクリン酸反応

β -Glucosidase反応終了の後、酒石酸でpH3にし55℃で1時間加温する。シアンが含まれていればピクリン酸紙は黄色から赤褐色に変る。⁴⁾

2-4 検出限界試験

ピクリン酸反応容器の中にCN⁻として0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 μ gのKCN標準溶液を添加して、シアンの検出限界を試験した結果、0.5 μ g添加でわずかに変色するが確認は難しい、1 μ gが検出限界である。

3 梅肉エキス製品中のシアン含有量の調査

2の試験方法に従って梅肉エキス製品(市販されているも含む)7点についてシアン含有量を調査した結果を表1に示す。

表1 梅肉エキス製品中のシアン含有量

梅肉エキス	1	2	3	4	5	6	7
CN ⁻ (mg/g)	0.2	0.05	0.02	0.14	0.05	0.02	0.2
酸(クエン酸として)%	52.4	48.1	54.7	50.1	49.6	51.2	49.6
Brix	80.1	81.2	81.2	80.2	81.0	77.2	81.5

なお、シアンの急性毒性として60~120 mgが致死量といわれている。従って上記製品の場合、通常の摂取量(約1~2 g/1日)であれば毒性に関してはほとんど影響がないと思われる。

4 おわりに

ピクリン酸紙比色法は、元来定性試験法であるため正確な定量試験としては十分でない。そこで現在、 β -Glucosidase反応によりシアン化水素生成の後、クロロミンTで塩化シアンとし、それをヘッドスペース法によりガスクロで定量する方法を検討中である。

参考文献

- 1) 田中康夫ら; 第38回日本食品衛生学会講演要旨 A-28 ('79) 日本衛生学会
- 2) 島田幹夫; 化学と生物 14 [10] 686-694 ('76)
- 3) 鈴木幸雄ら; 農化 44 [4] 157-164 ('70)
- 4) 日本薬学会編; 衛生試験法注解 449-452 ('80)

しょうゆの分析調査

食品部 富岡 登、南村妃早子

1 目 的

県内しょうゆ工場の技術指導参考のため昨年度に引き続き市販品、こいくち本醸造（特級）8点、こいくち

（上級）25点、こいくち（標準）15点、うすくち14点について分析調査を行った。その結果の平均値を次表に示す。

種 別	年 度	調査点数	食塩(%)	無塩可溶性固形分(%)	全窒素(%)	色 度	アルコール(%)	備 考
こいくち本醸造(特級)	昭56	8	17.12	23.32	1.62	4.5	1.90	
	昭55	10	17.23	21.18	1.65	4.0	1.84	
こいくち(上級)	昭56	25	17.08	17.81	1.51	3.7		
	昭55	26	17.37	17.35	1.51	5.8		
こいくち(標準)	昭56	15	17.56	15.40	1.34	4.2		
	昭55	18	17.90	15.05	1.39	4.0		
うすくち	昭56	14	17.28	13.24	1.15	28.0		
	昭55	14	18.35	13.03	1.14	28.0		

2 結 果

同種類のしょうゆのそれぞれの分析項目を比較すると、いずれも食塩は減少の傾向、無塩可溶性固形分は

増加の傾向を示しているが、全窒素は余り変化していない。食塩の減少は世相を反映したものと思われるが防かび等の変質に関しては十分注意せねばならない。

新製品開発に伴う耐候性樹脂塗料の塗装性能試験

木材工業部 浦野健三

1. はじめに

天然木外部建具製品は、従来、高級品として取扱われてきたが、自然環境が厳しく、変色、割れ、腐れなどの木材固有の欠点が原因で、耐久性や表面の美観が問題となり、木製外部建具としての利用状況は低迷状態にある。そこで、生産性向上と需要拡大を図るにはまず第一に耐候性能の向上が必要となる。

屋外の温湿度の高低差の厳しい環境条件が製品を劣化させる原因となるのでその厳しい環境にも耐える高品質を維持するため、塗膜及び樹脂シートの耐候性能について、実用試験を行った。

2. 供試材

- 塗装（2種）—ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂
- 樹脂シート（4種）—ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、メタクリル酸樹脂、
- 積層板（1種）—フェノール樹脂積層板
- 素地（1種）—ヒバ材（アメリカ産）

3. 試験片の製作

- 塗装方法—刷毛塗り塗装
- 塗装工程 ①、素地調整#240 研磨紙(3M社) ②、刷毛塗り塗装 ③、研磨#240 ④、刷毛塗り塗装 ⑤、吹付塗装（乾燥塗膜厚サ50 μ 調整）
- シート圧着加工 ①、素地調整#240 ②、エチレン酸ビ接着剤吹付 ③、110℃真空接着（真空プレス 3M社製） 各樹膜厚サ50 μ
- 試験片数 各試料1条件5枚製作
- 形状 70×150×厚サ10mm
- 試料調整 裏面アルミニウムペイント5回刷毛塗り塗装（バックシール）

4. 試験方法

促進耐候試験条件は、昭和54年7月15～20日、12～14時の晴天直射日光下無風状態時の黒色表面平均温湿度、大気温度より30～35℃高い温度、湿度20～25%を採用した。

測色はアダムス・ニコカーソン系により、計算式で色差 ΔE を算出した。光沢度は60°鏡面光沢度計で測定し、下記公式により光沢残存率を求めた。

$$\text{光沢残存率} = \frac{\text{各促進耐候試験後Gs(60°)の値}}{\text{試験前Gs(60°)の値}} \times 100$$

試験機

①、促進耐候試験機 (Ci65×W サンシャイン・キセノン兼用型ウェザオメーター (アトラス社製))

ブラックパネル温度 83±1℃

槽内湿度 63±1℃

槽内湿度

22%

スプレーサイクル

120分中18分間スプレー

水質

純水PH6.5～7.0

②、測色、光沢度計 (SMカラーコンピューター SM-3-CH スガ試験機)

5. 実験結果及び考察

○促進耐候試験による表面の経時的変化

サンシャインウェザオメーターで1000時間照射した。塗装試料とシート圧着試料の劣化傾向の色差及び光沢残存率を図1、2、3、4に示す。

① 促進耐候試験による色の変化

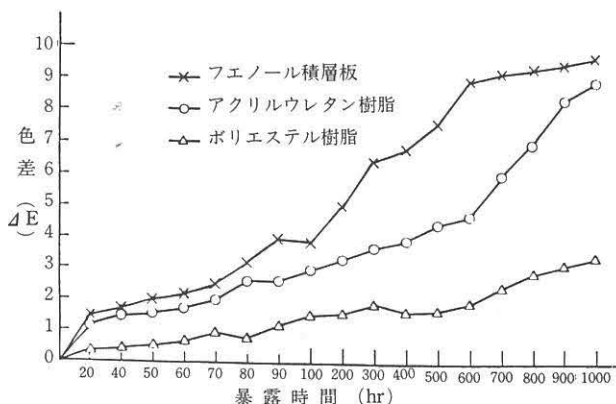


図1 刷毛塗り塗装試料の促進暴露時間と色差の関係

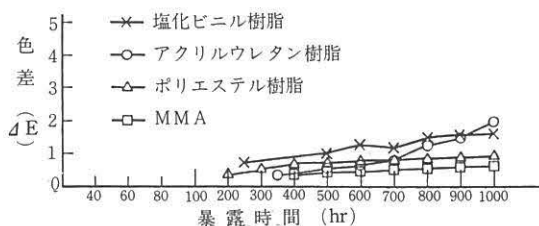


図2 樹脂シート圧着試料の促進暴露時間と色差の関係

塗装試料とシート圧着試料の色差による関係は、図1、2に示したとおり、シート圧着試料の色差変化が非常に小さく、塗装試料が短時間の照射で著しく変色した。中でもアクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂は小さく、フェノール積層板は150時間照射後より変色及び劣化がはげしく、300時間照射後に導管、春材部に白く斑点が現われた。

これは塗膜の厚さの相違が雰囲気温度変化によって

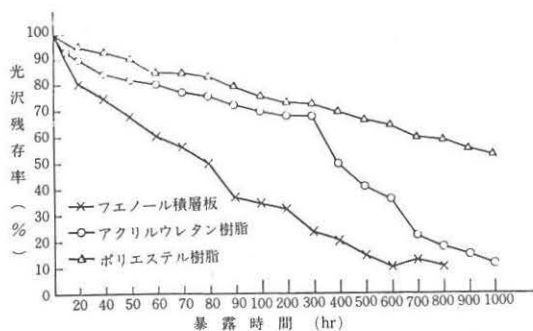


図3 刷毛塗り塗料試料の促進暴露時間と光沢残存率の関係

塗膜疲労となつてあらわれ、塗膜形成を透して素地に直接水分、光、温度を与えるものと考えられる。

アクリルウレタン樹脂では耐変色性能は良いが、いくらか黄変した。その原因は硬化剤の配合比が大きいくほど著しく、TDIが光酸化による変色と思われる。

シート圧着試料は全般的に変色が小さいが、その試料の中で塩化ビニル樹脂の表面光沢劣化が起き、これが変色として測色されたものと考えられる。その原因は吸脱湿環境の高温低温の繰り返しで白化となった結果であると思われる。

ポリエステル樹脂はメタクリル酸樹脂より若干劣る面はあるが、変色は少なく、密着性も非常に良好な結果が得られた。しかし、わずかな変色は膜を透して木材素地が光によって変色したものと思われる。

② 光沢の経時変化

塗装試料とシート圧着試料を比較すると、全般的に塗装試料は著しく光沢低下した。

フェノール樹脂積層板は、照射と同時に光沢劣化が始まり、80時間照射後で表面にチョーキングが起き、200時間照射後で割れがあらわれた。

ポリエステル樹脂及びアクリルウレタン樹脂は比較的に緩やかに光沢が低下する傾向にあるが、アクリルウレタン樹脂は300時間を過ぎると急激に低下した。こ

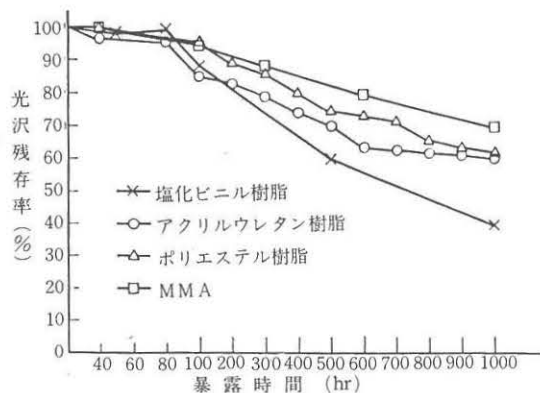


図4 樹脂シート圧着試料の促進暴露時間と光沢残存率の関係

れは促進耐候試験における熱の条件が厳しすぎたためと思われる。

また、シート圧着試料の光劣化速度は緩やかに変化する傾向は、樹脂によって差が見られるが、光照射よりもスプレーによる作用が最も強く影響を受けることが原因と認められる。

アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂は光沢の変化が比較的小さかった。塩化ビニル樹脂は200時間照射後より光沢低下傾向に進んだ。

塗装試料とシート圧着試料との劣化差の原因は、皮膜の密度の相違とスプレーの繰り返しによって収縮膨張が促進されるとともに、部分的に膜厚が異なるので、光沢劣化が早くなったためと思われる。シート圧着試料の膜厚は同じであり、その物自体の物性は十分発揮している。

6 おわりに

木材の耐候性能を高めるには、まだ多くの究明しなければならない点があるが、塗装を施すより、シート圧着加工法が最良の方法であると思われる。

今後、更に、摩耗、接着、膜厚、屋外、暴露など各試験による研究と細部の検討を進めて行きたい。

木材除湿乾燥装置における実務的性能調査

木材工業部 平田重俊

1 はじめに

今日、ヒートポンプの利用による木材乾燥が脚光を浴び、木材乾燥の無人化がヨーロッパ圏では今世紀半ばから進められてきている。

現在の日本国内における木材乾燥は自然乾燥と熱風・蒸気乾燥が主流であるが、除湿乾燥は通常の方法保管庫に乾燥装置を設置できる簡単な方法であり、日本国内の木材利用産業の生産プロセスを変える可能性を秘めている。

だが、今日までの人工乾燥における経験を、木材除湿乾燥にそっくりそのまま使用することはできない。

これからは、木材除湿乾燥の乾燥スケジュールの確立とそれに付随するノウハウの作成こそ急務とされているが、ここでは現在和歌山県内で作動しているまったく違った機構を持つ2種類の木材除湿乾燥装置の性能について検討を行った。

2 調査A 木工機械販売店K社の木材除湿乾燥装置

2-1 乾燥装置の概要

試験を行った除湿乾燥装置は、第1図に示すような鉄骨構造の乾燥室とオランダK社製HB-10型ヒートポンプ式除湿機からなっている。

乾燥室の大きさは、間口5m、奥行4m、高さ3mであり、1回当りの乾燥量は10m³である。建物の軸組みは鉄骨であり、壁面及び天井は厚さ25mmのリフランボードAL（片面アルミ箔）を2枚重ねとし、表面は厚さ12mmラワンベニヤ、裏面はグラスウールで被覆している。扉は幅2.5cmの観音開き2枚組よりなり、壁面と同じ構造である。

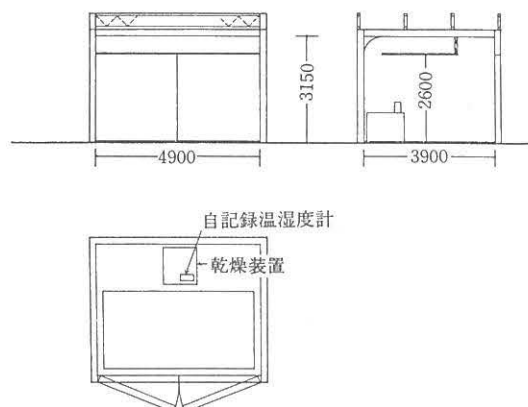


図1 乾燥室の概要

除湿装置は、乾燥室内に設置されており、それと室内空気の循環をはかる送風装置の2機構より構成されている。

2-2 試験方法

2-2-1 供試材

試験に用いた樹種は、アメリカ産のホワイトファーで、耳つき板である。幅寸法は平均幅を示す。なお、長さ4000mmの原板から表1に示すとりのサンプルボードを作った。

表1 供試材寸法

(mm)

試験片No.	板 厚	幅	長 さ
1	24	122.5	200
2		153	
3		330	
4		156	
5		213	
6		239.5	
7		347	
8		204	
9		342	
10		294.5	
11		298.5	
12		240.5	
13		275	
14		347	
15		164.5	
16		352	

2-2-2 試験材の設置

試験片No.の奇数番号は風下側に偶数番号は風上側に試験材の両木口は銀ニスによりエンドコーティングして、設置した。

含水率は、ほぼ1日おきに試験材の重量を測定し、試験終了後に絶乾法により含水率を求め、それにより各測定時の含水率を算出した。

2-2-3 乾燥室内の温湿度変化測定

乾燥室内の温湿度測定のために、第1図中に示すところに自記録温湿度計を設置した。

2-3 試験結果

2-3-1 乾燥室の温湿度測定

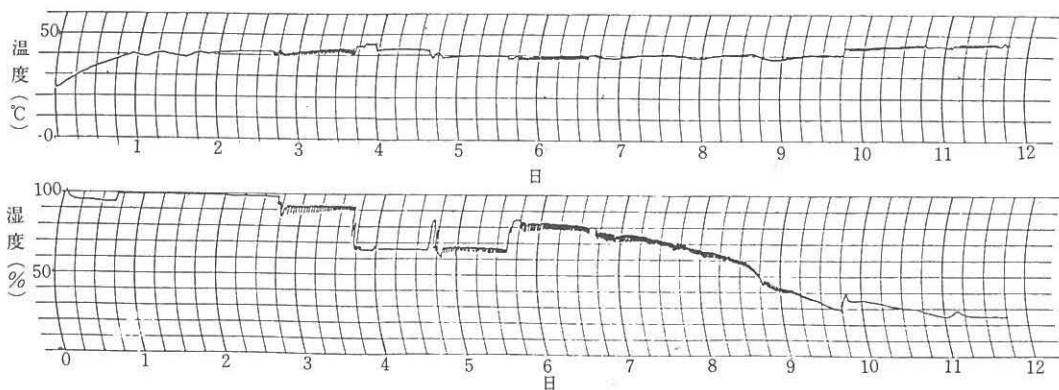


図2 乾燥装置内の温・湿度変化

乾燥室の温湿度の経時の変化は第2図に示す。

乾燥初期(開始後0～64時間)の装置に内蔵されている補助ヒーターによる加熱時には、最高40℃ 100%を示した。

乾燥中期(開始後64～136時間)は、温湿度条件を40℃90%、40℃70%と段階的にセットした部分である。

乾燥末期(開始後136～282時間)は、温度を40℃一定とし、除湿回路を稼動させたため湿度は徐々に低下を示した。

2-3-2 含水率測定

乾燥経過を第3図、第4図に示す。3-1に述べたように、乾燥初期、中期、末期に除湿乾燥装置の稼動状態による変化が顕著に表われている。乾燥装置の稼動は11.75日で終了しているが、約1日間乾燥後の養生を実施した。

風上、風下側の乾燥むらを測定したが、第1表に示したように寸法(幅)の違う多くの材料の含水率変化に、最終日にはあまり差違は認められなかった。

3. 調査B 木製住宅用部品製造業S社の木材除湿乾燥装置

3-1 乾燥装置の概要

試験を行った除湿乾燥装置は、第5図に示すようなこの装置に変更するまでは熱風蒸気乾燥室として使用していた乾燥室と、和歌山県のQ社製の除湿装置からなっている。

乾燥室の大きさは、間口4m、奥行10m、高さ4mである。

除湿装置は、乾燥室の側面に設置されている。

乾燥室内の空気循環は、乾燥室の側壁面に大型ファン1基設置され、乾燥室からみて排気方向に回転し、除湿装置に向かって循環を行う。

また、補助熱源は、この乾燥室の隣りに、これと同じ大きさの熱風蒸気乾燥機も稼動しているため、この乾燥室の伝導熱を利用している。

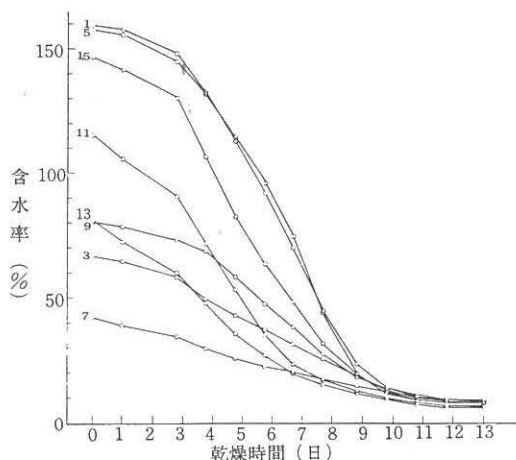


図3 乾燥装置内の設置位置(風下)による試験片の含水率変化

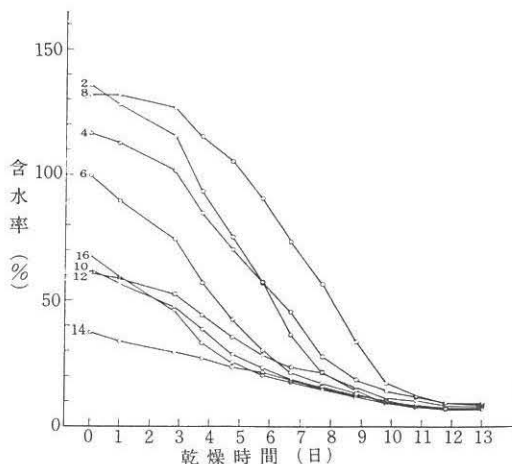


図4 乾燥装置内の設置位置(風上)による試験片の含水率変化

さらにこの除湿乾燥装置は、設置されているS社の生産管理上、面縁材タモ（ $t 27 \times w 40 \times l 900\text{mm}$ ）を1日間で、天然乾燥によりあらかじめ落された含水率から、平衡含水率にまで下げるように設計されている。

3-2 試験方法

3-2-1 供試材

試験に用いた樹種はタモで、天然乾燥にてすでに低含水率になっている厚さ27mm、幅40mm、長さ900mmの角材である。

3-2-2 試験材の設置

試験片は、第5図に示すとおり設置し、風上風下、上中下段の乾燥の傾向を測定した。

乾燥前と乾燥後の含水率は、各試験片から5個ずつサンプルをその状態のとき切り取り、絶乾法により、含水率を求めた。

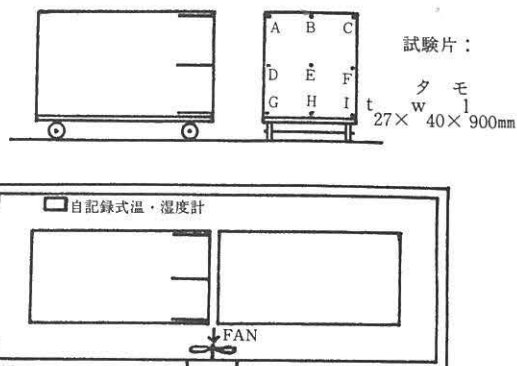


図5 試験機及び試験片の設置位置

3-2-3 乾燥室内の温湿度変化

乾燥室内の温湿度測定のために、第5図中に示すところに自記録温湿度計を設置した。

3-3 試験結果

3-3-1 乾燥室の温湿度測定

乾燥室の温湿度の経時的変化は、第6図に示す。乾燥時間が1日という短期間であるため傾向は、 36°C 30%一定となった。

3-3-2 含水率測定

乾燥室内の試験片の設置位置における乾燥むらを判別するために第7図を示した。まず、風下、風上による含水率の差は、約1%未満で、上中下段による含水率変化の差は、上段と中下段の間に約1%強であった。

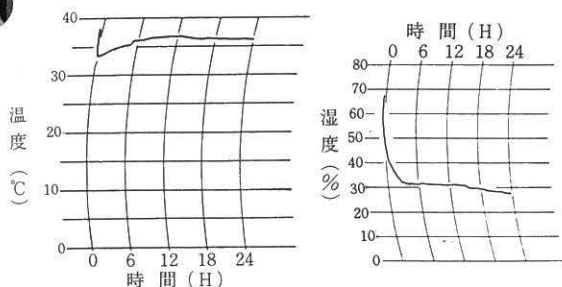


図6 乾燥装置内の温・湿度変化

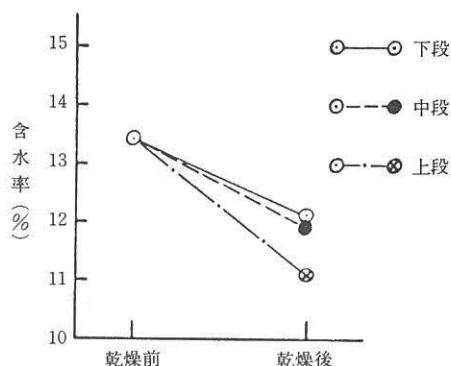
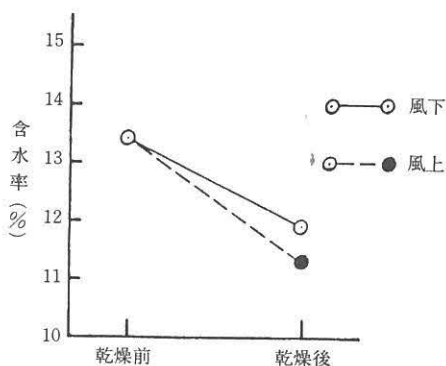


図7 乾燥装置内の設置位置による試験片の含水率変化

4 まとめ

本調査は、2機種の外製・日本製、また媒材の違う装置の乾燥性能について検討したが、実務に使用しているので、これ以上細部にわたる調査が出来なかつ

たため、完全な形として、示すことが出来なかつた。

しかし、省エネルギーの観点からもヒートポンプ利用による除湿乾燥は、木材のみならず各種材料の乾燥に利用できる画期的な方法であると思われる。

バーミキュラ黒鉛鑄鉄の実用研究

機械金属部 田口義章 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博丈

要 旨

バーミキュラ黒鉛鑄鉄の実用化を、図るべくNi添加量による引張強さ、硬度（焼入硬度も含む）等機械的性質について、究明すると共に製品化への研究を行う。

1 はじめに

Fe-Siの炉前接種¹⁾ 2)による、バーミキュラ黒鉛鑄鉄の実用化試験については、すでに報告⁴⁾したが、今回は、Mn、Si量を一定としてNi添加による機械的性質等について報告する。

Mn、0.6~0.8wt%、Si、2.6~2.7wt%を目標として、これに黒鉛化促進元素である、Niを添加し組織を微細化することによって機械的性質の向上を図り、切削性の良好な高強度の鑄鉄を目的として、その最適条件を求めると共に、焼入性についても検討を加えた。

2 試験方法

溶湯には、目標に従ってMn、及びNiを添加し、トリベにて、Fe-Siを炉前接種した。

焼入硬度は、試料のバラツキをなくするために、同

一試験片を焼入れ前と熱入れ後の硬度を測定した。

焼入条件は、850℃±10℃で1時間保持後、油冷した。

溶解には、サイリスタ式高周波誘導溶解装置、定量分析は、クーロマチック[®] C、分析装置及び蛍光X線分析装置を使用した。

鑄型は、生型を使用し、試験片は、JIS-G-5501による鑄放し径、30mmの丸棒を鑄造し、8号試験片で引張試験を行った。

3 試験結果

試料の機械的性質及び分析値を表1に、Ni量と引張強さ、抗析荷重の関係を図1に示し、Ni量と硬度の関係を図2に表わした。

引張強さ及び抗析荷重は、Ni量の増加に従って強くなっている。又、硬度も同様に硬くなっている。

項目 番号	機 械 的 性 質						分 析 値 (wt%)					
	Ni目標値 (wt%)	引張強さ (kg/mm ²)	抗析荷重 (kg)	たわみ (mm)	硬 度 (H B)	焼入硬度 (H B)	Ni	C	Si	Mn	P	S S
1	0	32	1,595	10.0	223		0.06	2.71	2.67	0.682	0.085	0.022
2	0.5	36	1,575	10.0	241		0.54	2.74	2.72	0.676	0.109	0.021
3	1.0	37	1,600	10.0	255		1.03	2.70	2.69	0.677	0.085	0.021
4	1.5	37	1,645	9.5	255		1.47	2.71	2.66	0.665	0.110	0.015
5	2.0	41	1,650	9.0	262		1.96	2.69	2.70	0.659	0.086	0.023
6	2.5	42	1,660	9.0	269		2.43	2.70	2.71	0.659	0.080	0.020
7	3.0	41	1,520	9.5	269		2.89	2.71	2.66	0.659	0.086	0.020
8	3.00	40	1,590	7.0	239	429	2.91	2.74	2.38	0.654	0.080	0.027
9	3.25	41	1,770	8.5	239	416	3.18	2.76	2.38	0.660	0.106	0.027
10	3.50	41	1,970	8.5	248	415	3.39	2.70	2.35	0.648	0.106	0.026
11	3.50	43	1,765	8.5	250	415	3.37	2.74	2.43	0.670	0.084	0.029
12	3.70	36	1,420	7.0	255	439	3.54	2.71	2.39	0.654	0.079	0.027
13	4.00	44	1,655	8.0	284	420	3.86	2.71	2.40	0.668	0.090	0.026

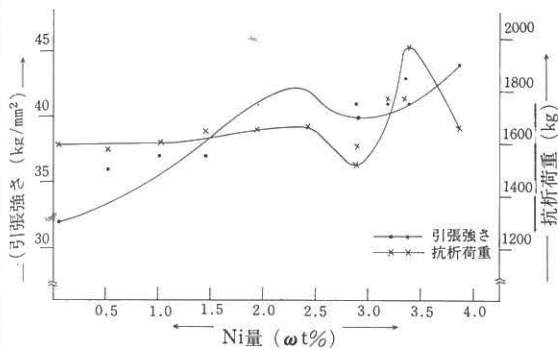


図1 Ni量と引張強さ、抗析荷重との関係



写真1 Ni 2.91%の組織
倍率200倍 腐食液：5%ピクリル

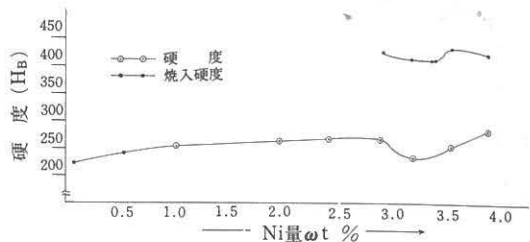


図2 Ni量と硬度との関係

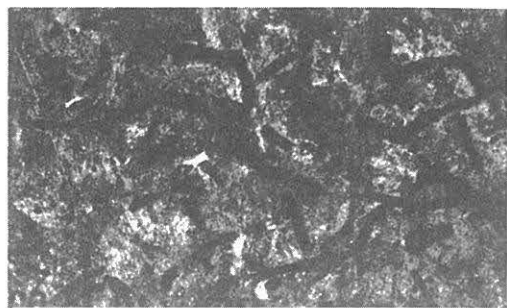


写真3 Ni 3.37%の組織
倍率200倍 腐食液：5%ピクリル



写真2 Ni 3.18%の組織
倍率200倍腐食液：5%ピクリル

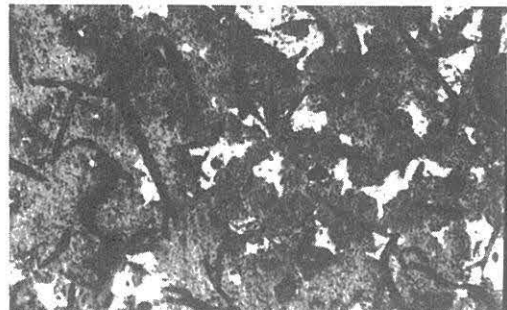


写真4 Ni 3.86%の組織
倍率200倍 腐食液 5%ピクリル

顕微鏡写真による組織試験の結果を、写真1、Ni 2.91%の組織、写真2、Ni：3.18%組織。写真3、Ni：3.37%の組織、写真4、Ni：3.86%の組織を示す。

4 結果に対する考察

- 1) Ni量と引張強さの関係は、図1に示す如くNi量の増加に従って強度が上昇し、Ni量3.86%、引張強さ44kgf/mm²が、最強の値を示した。
- 2) Ni量と抗析荷重の関係は図1に示す如くNi量の増加に従って強度が上昇し、Ni量3.39%、抗析荷重、1,970kgfの強さを示した。

3) Ni量のたわみ量の関係は、表1に示す如くNi量の増加に従って、たわみ量は減少している。

4) Ni量と硬度の関係は、図2に示す如くNi量の増加に従って硬度(H_B)は硬くなりNi量3.86%、硬度(H_B)284で最も硬くなっている。

5) Ni量と焼入硬さ(H_B)は、図2に示す如くNi量による変化が認められなかったが、焼入硬さ(H_B)415~439と焼入性が良好であった。

6) 組織

顕微鏡写真No.1、2、3、4より、基体組織は、パーライト組織であり、セメントタイトの析出は、Ni量が、増加す

るに従って増えている。

7) 切削性

鑄鉄の切削性³⁾は、成分、組織、鑄肌の状態によって変わってくるが、強度、硬度から見て、Ni量3.54%までは、切削性が良好であるがNi量3.86%になると、強度、硬度が高くなり、組織から見てもセメントタイトの析出が増加しているし、切削性としては、良好ではなかった。

以上の結果から、組織及び切削性を考えて、Ni量3.37%で、引張強さ43kgf/mm²、抗析荷重、1765kgf、硬度(HB)250という良い結果が得られた。
本溶解条件では、これ以上のNi量を添加すると、

引張強度及び抗析荷重は、高くなり、硬度も硬くなるが、セメントタイトの析出が増加して切削性が悪くなり実用化は、困難であるように思われる。

溶解及び定量分析に使用した装置は、自転車振興会から競輪収益の一部である設備拡充補助金の交付を受けて購入したものである。

参考文献

- 1) 加山、中村 “鑄鉄の材質” 日本鑄物工業会編
- 2) 松田公扶 “特殊鑄鉄鑄物” 日刊工業新聞
- 3) 阿部 鳥取 “鋼鑄物・鑄鉄鑄物” 日本鉄鋼協会
- 4) 岩鶴ら “和歌山県工業試験場報告昭和55年度

研削切断の条件適正化のための基礎研究

機械金属部 林健太郎 古田 茂

要 旨

鋼管類を切断するにあたり、被削材回転方式の定荷重研削切断法の条件適正化のため、鋼板の切断試験により、砥石周速度、荷重、研削比、切断能力、切断可能領域の関係を調査して、適正な切断条件を推測した。

1 はじめに

鋼管、丸棒等を用いた機械部品の前加工として切断するには、ノコ盤、高速切断機、あるいは旋盤やガスなどによる切断方法がとられているが、軸との直角度、平坦度、加工能率、再仕上の必要性、などが問題となっている。

そこで精密で高能率が期待できる被削材回転方式の定荷重研削切断法の適正な切断条件を見付けるため、本年は、定荷重で鋼板を切断し、砥石周速度、単位面積当りの垂直荷重（以後砥石圧力と呼ぶ）を変化させた時の研削比、切断能力、切断可能領域について検討を行った。

2 方 法

市販されている高速切断機の中心軸に重心が一致するようにバランス錘をつけ、定荷重用錘にて一定の切断荷重が得られるように改造した装置（図1）を用いて、表1の条件にて切断試験を行った。

切断試験片は、砥石の真下に長手方向を上下に位置させ、砥石と切断試験片とが接触した時より、定荷重にて切込を開始し、切断に要する時間をそれぞれの条件で測定した。

周速は砥石径400mm、とした時の値で、プーリーを交換する事により変化させた。

一定砥石圧力にするため、次式により荷重を設定し

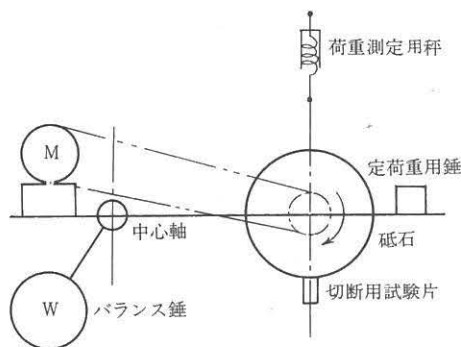


図1 装置の概要

表1 研削切断の条件

切断砥石	レジンイド砥石 A36S max 3800m/min (寸法:405×3.0×25.4)
被削材	SS41 帯鋼板 (HB 128~131) (寸法:4.5×25)
砥石周速度	1710、2280、3000、3630 m/min
砥石圧力	0.1、0.3、0.6、1.0 kg/mm ²
切断様式	乾式、定荷重、被削材固定

た。

荷重＝設定砥石圧力×砥石厚×板厚

砥石はドレッシング後使用し、切断回数は80回、又は、砥石減寸法が 395mmまでの早い方とし、切味が極端に低下したと判断した場合には試験を中止した。

3 結 果

上記のような周速と砥石圧力の組合せのもとに、切断試験を行った結果、条件によっては途中で切止む事が生じた。図2はこの経過をプロットしたものである。試験では周速にほとんど関係なく砥石圧力が 0.3kg/mm²以下で切止みが生じ、0.6kg/mm²以上では試験が続行できた。又、0.1kg/mm²では完全な目こぼれ型研削であり、適正な砥石圧力は0.6kg/mm²位と推測された。

図3・1、3・2は砥石圧力、周速を基準とした研削比である。ここでは研削比を（切断面積／砥石減面積）とした。砥石圧力が高くなる程、研削比は低くなり、適正と思われる圧力0.6kg/mm²では、周速2000~2500m/minで最低となり、周速が速くなれば、研削比も高くなる傾向にあった。

図4.1、4.2はドレッシング直後の切断能力である。切味が低下していない時には、切断荷重及び周速にほぼ比例する事が判明した。切断能力は、切断面積／切断時間とした。

又、経済的な切断条件を簡易に求めるため、単位切断面積当りの費用Aを次式により算出した。

$$A = \frac{\text{砥石費}}{\text{研削比}} + \frac{\text{時間費}}{\text{切断能力}}$$

図5は、仮に砥石費、時間費を0.015円/mm²、0.5円/秒とした時の切断コストである。これより砥石圧力が0.4~0.7kg/mm²の範囲で、周速は速い方が経済的であると推測された。

4. おわりに

定荷重型研削切断では、適正な圧力範囲が存在し、切断能力は、周速と荷重より定まる事がわかった。

そこで、定荷重被削材回転方式で、パイプを切断する場合の目安として、パイプ回転数と切断荷重より、砥石圧力を計算して、逆に適正回転数を推測した。

図6は計算にて推定した砥石圧力である。但し条件は次の通りとした。砥石寸法400×3.0mm、パイプ径100mm、砥石周速3000m/min、切断荷重4.05、8.1、13.5kg切断能力を36、72、120mm²/秒、その他試験時と同条件とする。経済圧力0.4~0.7kg/mm²では、荷重8kgで、回転数25~75rpmが適正であると推測される。

この方式の場合、切味が低下した時には、接触弧が短くなり、砥石圧力が増加して切味が改復する。反対に目こぼれ型研削のように研削能力が大きい場合、接

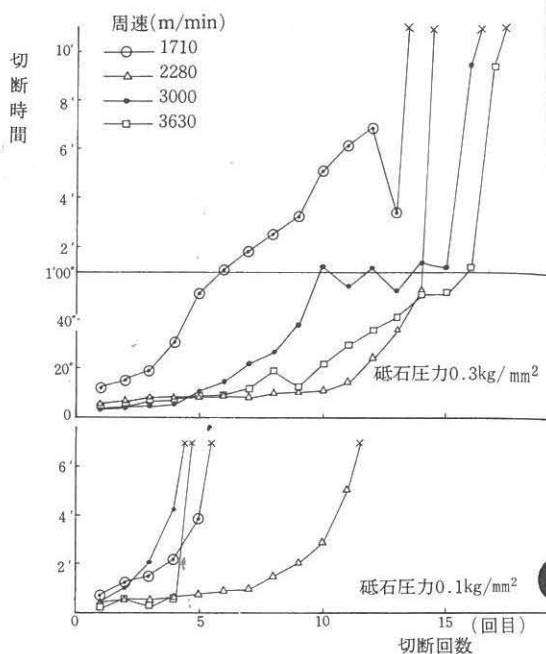


図2 切断時間の変移

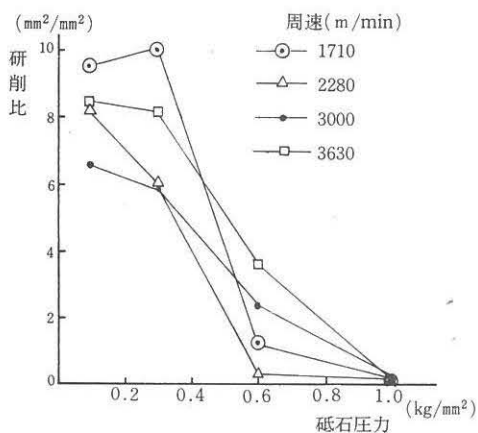


図3-1 研削比と砥石圧力の関係

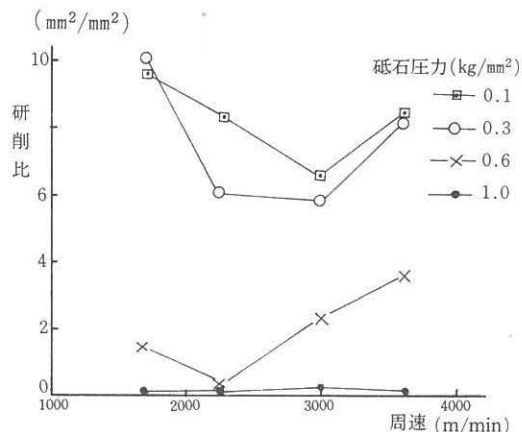


図3-2 研削比と周速の関係

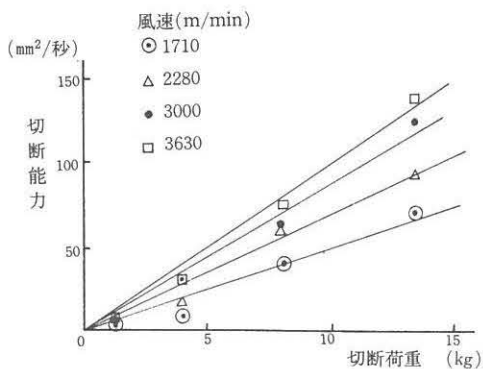


図4-1 切断能力と荷重の関係

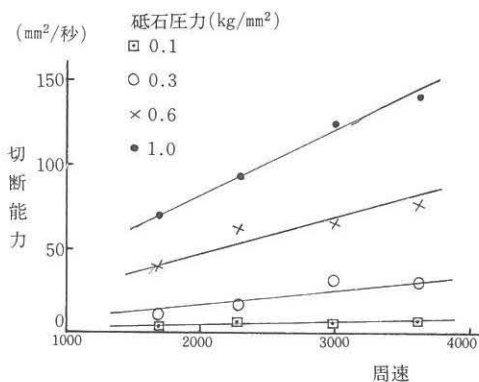


図4-2 切断能力と周速の関係

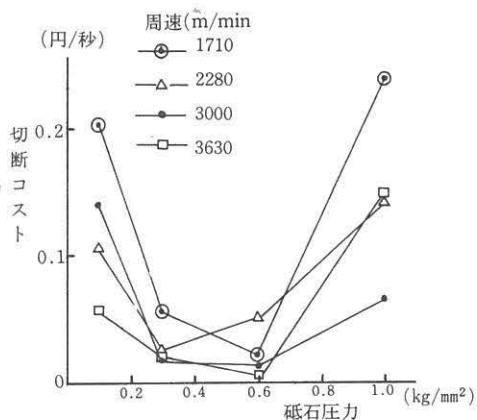


図5 切断コスト

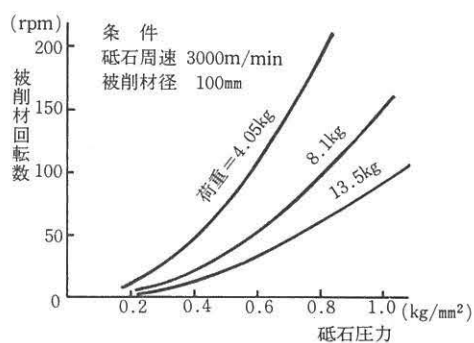


図6 砥石圧力の推定

触弧が長くなり、圧力が減少して、研削比がよくなると考えられる。このことは安定した研削切断の可能性

を意味しており、今後この方式の研究を進めていきたい。

天然高分子の改質に関する研究 カゼインへのメタクリル酸メチルのグラフト共重合

高分子部 伊藤 修 内田昌宏 山口和三

要 旨

セリウム(Ⅲ)イオンを開始剤としてメタクリル酸メチルをカゼインにグラフト共重合させた。得られたグラフト共重合物は、赤外分光分析により、カゼインにメタクリル酸メチルがグラフトしていることがわかった。また、グラフト共重合の開始剤濃度・モノマー濃度・カゼイン濃度の影響についても検討した。その結果、グラフト効率、開始剤、カゼイン濃度にかかわらず約90%であった。グラフト率は、開始剤・モノマー濃度の増加とともに増加するが、カゼイン濃度の増加とともに減少した。

1. 緒 言

最近、種々の高分子材料に要求される物性が多様化し、単一ポリマーでは、その要請に合致する物性を兼備することが困難になってきた。そこで、複合材料に見られるように、種々のポリマーどうし、あるいは無機物との組合わせによって高度の物性を有するポリマー材料を生み出そうとする研究がさかに行なわれている。

以上のような性質をもつポリマーとして、グラフト及びブロック共重合体がある。そういう意味から、グラフト及びブロック共重合はポリマーの複合化の基本的手段として基礎的研究の対象であるばかりでなく、樹脂・繊維あるいは塗料などあらゆる高分子の応用分野にわたって、さかんに研究されている。¹⁾

一方、近年おこった世界的なオイルショックの影響により、省資源という観点から天然高分子の有効利用が考えられる。このような考え方から、天然高分子の化学的修飾の手段としてのグラフト共重合は、基礎的及び応用面において興味がある。

天然高分子のグラフト共重合の研究が、絹・羊毛などの繊維蛋白質、天然ゴムまたはセルロースについて行われている。²⁾ しかし、グラフト共重合による一般の蛋白質の改質は少ない。

このような観点から、われわれは蛋白質としてカゼインを用いて、メタクリル酸メチルによるグラフト共重合を行い、得られた結果を報告する。

2 実 験

2-1 試 薬

カゼインは市販品をさらに精製せずに用いた。メタクリル酸メチル(MMA)は常法通り精製し、使用直前にもう一度減圧蒸留したものを用いた。開始剤として用いた硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム(CAN)は、市販一級品を50℃付近で減圧乾燥して用いた。

2-2 グラフト共重合

重合管に所定量のカゼインを入れ、MMA、CAN水溶液、蒸留水を加えた。重合管をドライアイス-メタノール寒剤の中に浸し、窒素置換、脱気をくりかえし十分に脱気した後、重合管を封じた。この封管を一定温度の浴に浸し、所定時間振とうした。

重合終了後、重合管を開封し、内容物をメタノールに投入し、重合体を沈殿させた。このようにして得られた沈殿物をろ過し、減圧下で乾燥して、粗グラフト体を得た。この粗グラフト体をアセトンで24時間、ソックスレー抽出を行い、ホモポリマーとグラフト重合体に分離した。得られたポリマーは赤外分光分析に供した。

結果は次のように定義した式から算出した。

$$\text{全重合率(\%)} = \frac{\text{重合したモノマー量(g)}}{\text{モノマーの量(g)}} \times 100$$

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフトモノマー量(g)}}{\text{幹ポリマーの量(g)}} \times 100$$

$$\text{モノマーのグラフト効率} = \frac{\text{グラフトしたモノマーの量(g)}}{\text{重合したモノマー量(g)}} \times 100$$

3 結果と考察

3-1 グラフト共重合

セリウム(Ⅳ)イオンを開始剤として、水溶液中でMMAをカゼインにグラフト共重合させて得られた重合物のアセトン可溶部・不溶部及びカゼインのIRを図1～3に示す。

図1から、アセトン可溶部のIRはMMAホモポリマーである。また図2から、アセトン不溶部のIRは、カゼインの吸収に基づくピークとポリMMAの

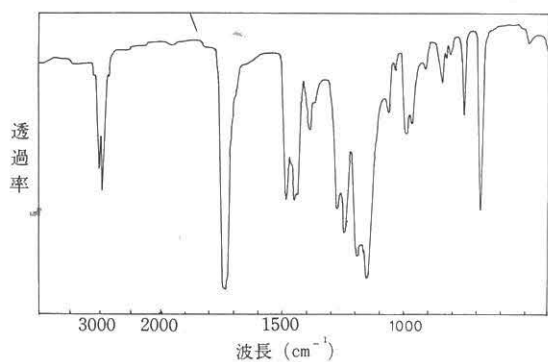


図1 アセトン可溶部グラフトコポリマーの赤外吸収スペクトル

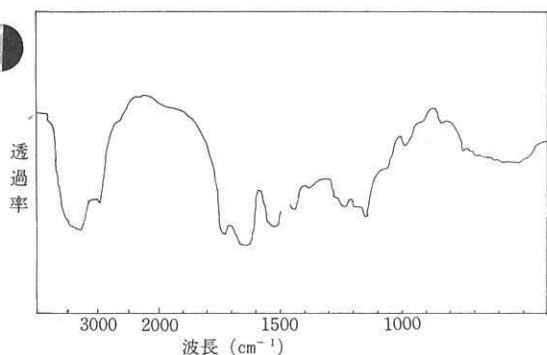


図2 アセトン不溶部グラフトコポリマーの赤外吸収スペクトル

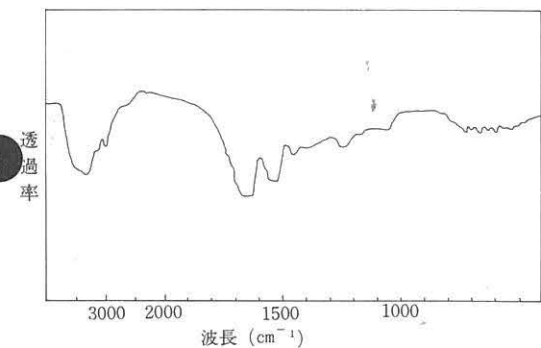


図3 カゼインの赤外吸収スペクトル

カルボニル基に基づく、 1730cm^{-1} の吸収ピークが見られる。このことから、アセトン不溶部はカゼイン-MMAグラフト共重合体であることがわかる。

3-2 開始剤濃度の影響

40°C でのカゼインへのMMAの重合に対するCAN濃度の影響について検討した。その結果を図4に示す。

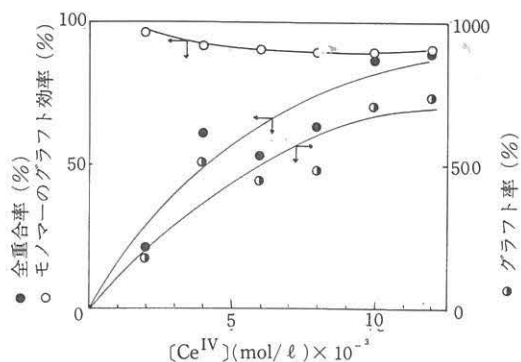


図4 グラフト共重合における開始剤濃度の影響
カゼイン0.2g、水8cc、MMA2cc、 40°C 8時間

この図から、グラフト効率は、CAN濃度の増加と共に減少し、 $[\text{Ce}^{IV}]$ が $5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 以上で約90%と高い値を示している。一方、全重合率・グラフト率はCAN濃度の増加と共に増加している。

3-3 カゼイン濃度の影響

40°C でのCANによるMMAの重合に対するカゼイン濃度について検討した。その結果を図5に示す。

図5から、グラフト効率は、カゼイン濃度の増加と共に増大している。これに反して、グラフト率は低下している。一方、全重合率は、カゼイン量0.3gのところで、最大値を示している。

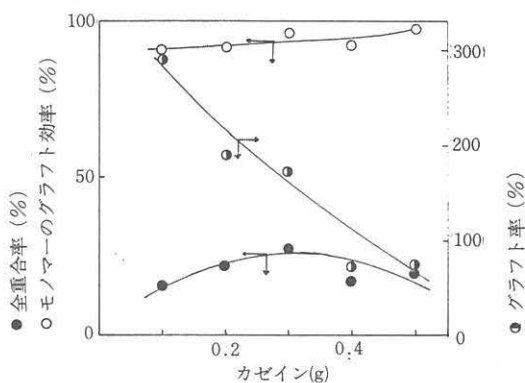


図5 グラフト共重合におけるカゼイン濃度の影響
 $[\text{CAN}] = 5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 、水8cc、MMA2cc、 40°C 4時間

これらのことは、カゼイン量が多くなりすぎると、生長ラジカルまたはカゼイン上にできた一次ラジカルとの相互作用または結合が容易に起こりやすくなり、その結果、活性なラジカル濃度が減少し、重合が抑制

されるものと考えられる。

3-4 モノマー濃度の影響

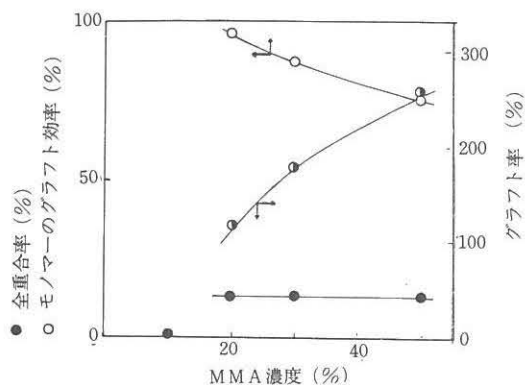


図6 グラフト共重合におけるMMA濃度の影響
 $[\text{CAN}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、カゼイン0.2g、40℃4時間
 40℃でのCANによるMMAの重合に対するモノマー濃度の影響について検討した。その結果を図6に示

す。

この系においてモノマー濃度が10%以下のところでは重合物は得られないが、それ以上のモノマー濃度では、重合が進行し、全重合率は一定の値を示した。一方、グラフト効率は、モノマー増加と共に減少するが、逆にグラフト率は増大していることがわかる。

これらのことは、ある一定のモノマー濃度以上ではモノマーの増加と共に、ホモポリマー及びグラフトポリマーの生成量が増加していることを示している。

以上のことから、蛋白質であるカゼインへのMMAのグラフト共重合は、セルロース・でんぷんと同様にセリウム(IV)イオンを開始剤として用いた時、グラフト重合物が得られることがわかったので、今後、種々の条件下で、天然高分子のグラフト共重合による改質を検討していきたい。

参考文献

- 1) 井手文雄、"グラフト重合とその応用"、高分子刊行会 (1976)
- 2) 高分子学会編 "高分子反応" (1978) P.147

クロム革の染色性に及ぼす

中和、再鞣、染色方法の影響

皮革分場 石原矩武 由良好史

要 旨

クロム革の染色性に及ぼす中和、再鞣、染色方法の影響について検討を行い、染色性は中和に芳香族スルホン酸塩を使用した場合、そして再鞣に白革用の合成タンニンを使用した場合にそれぞれ低下する。しかし、染色性は、再鞣、染色方法を変化させることにより高めることが可能であることを認めた。

1 はじめに

製革方法の合理化などによりクロム鞣まで同一の処理を行い、その後の工程、中和、再鞣、染色、加脂、乾燥などを变化させ多様な目的に応じた革を製造する必要性が高まってきた。

ここで重要な問題の一つとしてクロム革の染色性が挙げられ、この染色性は、中和、再鞣、染色条件により大きな影響を受ける。

今回は、同一条件で調製されたクロム革の染色性を高めることを目的とし、中和剤及び再鞣剤の種類、さらに再鞣、染色方法を変化させて得られた染色革の色味、K/S及び残存染料濃度から検討を行った。

なお、残存再鞣剤濃度についても併せて検討した。

2 実験方法

2-1 供試革

供試革は、厚さ1.5mm、クロム含有量3.5%、灰分10.0%、pH3.6の成牛革を5×10cm²の大きさに裁断し、2枚1組として用いた。

2-2 中和剤及び再鞣剤

実験に用いた中和剤は4種類、再鞣剤は5種類で、それらの記号と主成分を併せて表1に示した。以後、中和剤と再鞣剤は、表1の記号で記述する。

表1 実験に使用した中和剤と再鞣剤

種類	記号	主 成 分
中和剤	I	0.5%ギ酸ナトリウム+0.5%重炭酸ナトリウム
	II	リン酸塩の混合物
	III	有機塩と無機塩の混合物
	IV	芳香族スルホン酸塩
再鞣剤	I	置換型鞣剤
	II	白革用鞣剤
	III	アニオン性樹脂鞣剤
	IV	合成樹脂ポリマー鞣剤
	V	ワットルエキスポ末

中和剤II、III及びIVの使用量は、2%とし、中和剤Iの使用量は表1のとおりである。なお、中和浴のpHは、Iが約5、IIが約4.5、IIIが約6、そしてIVが約3.6であった。

再鞣剤は、各々単独で4%使用した。

2-3 再鞣、染色方法

実験に用いた染料は、C.I.アシッドブラウン106と165の2種類で、使用量0.5%とした。

再鞣、染色方法は、5種類の方法とし、その概略を図1に示した。ただし、染色を2回に分けて行う再鞣、染色方法D及びEの場合、染料は初めにその使用量の%終りに残りの%を使用した。

これとは別に、対照革として、中和剤Iで中和しただけで染色、加脂したものを調製した。

いずれの場合にも、浴比は供試革重量に対して200%とし、また最終処理浴のpHはギ酸で3.5~3.8にないように調整した。

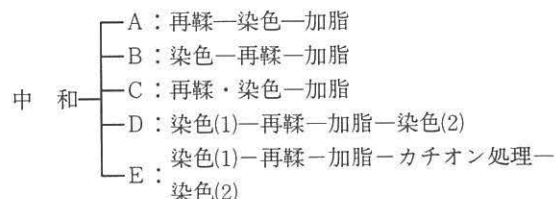


図1 再鞣・染色方法の概略

2-4 染色革の色味、色差及びK/Sの測定法

染色革の色味は、測色色差計によりL、a、bを測定して求めた。また対照革との色差もL、a、b法により求めた。

染色革のK/Sは、積分球反射装置を用い、最小反射率を示す波長における反射率Rを測定し、次式により求めた。なお、測定波長は、C.I.アシッドブラウン106による染色革が438nm、C.I.アシッドブラウン165による染色革が430nmであった。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

2-5 残存再鞣剤濃度及び残存染料濃度の測定方法
残存再鞣剤濃度は、再鞣、染色方法A、B及びCにおける再鞣残液をろ過し、そのろ液の紫外外部吸収を測定して求めた。

測定波長は、再鞣剤によって異なり、Iが227nm、IIが226nm、IIIが191.2nm、Vが203.6nmであった。

なお、再鞣剤IVは紫外外部吸収スペクトルに特性がなく測定できなかった。

残存染料濃度は、再鞣、染色方法A、B及びCにおける染色残液をろ過し、そのろ液の吸光度を測定して求めた。測定波長は、C.I.アシッドブラウン106が438nm、C.I.アシッドブラウン165が430nmであった。

なお、再鞣、染色方法Bの場合には、再鞣浴中に溶出した染料濃度も測定した。

3 結果及び考察

C.I.アシッドブラウン106及び165による染色革の明度と対照革との色差の測定結果をそれぞれ表2と表3に示した。

染色革の明度は、いずれの染料においても対照革よりも高くなることを認めた。また、当然のことであるが、明度が高いものほど対照革との色差も大きくなった。

中和に中和剤IVを用いた染色革の明度は、再鞣剤の種類、染料の種類さらに再鞣、染色方法の違いにかか

わらず、他の中和剤によるものに比較して高くなる傾向を認めた。

再鞣に再鞣剤IIを用いた染色革の明度は、中和剤の種類、染料の種類さらに再鞣、染色方法の違いにかかわらず、他の再鞣剤によるものに比較して高くなる傾向を認めた。

染色革の明度は、いずれの中和剤、再鞣剤及び染料においても再鞣、染色方法A＜C＜D＜B＜Eの順に低くなる傾向を認めた。

C.I.アシッドブラウン106及び165による染色革のK/Sの測定結果をそれぞれ表4と表5に示した。

染色革のK/Sは、中和剤の種類、再鞣剤の種類、染料の種類さらに再鞣、染色方法の違いにかかわらず、対照革よりも小さくなることを認めた。

中和に中和剤IVを用いた染色革のK/Sは、再鞣剤の種類、染料の種類さらに再鞣、染色方法の違いにかかわらず他の中和剤によるものよりも小さくなる傾向を認めた。

再鞣に再鞣剤IIを用いた染色革のK/Sは、中和剤の種類、染料の種類さらに再鞣、染色方法の違いにかかわらず、他の再鞣剤によるものよりも小さくなる傾向を認めた。

染色革のK/Sは、中和剤の種類、再鞣剤の種類さらに染料の種類にかかわらず再鞣、染色方法E＞B＞D

表2 染色革の明度(L)及び対照革との色差(ΔE) C.I.アシッドブラウン 106の場合

中和剤	再鞣剤	再 鞣 ・ 染 色 方 法									
		A		B		C		D		E	
		L	ΔE	L	ΔE	L	ΔE	L	ΔE	L	ΔE
対 照 革		24.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	I	53.9	33.5	38.6	16.5	52.5	31.9	44.5	23.6	38.3	17.2
	II	59.3	39.1	39.9	16.1	53.7	32.6	43.0	23.8	36.9	16.3
	III	44.9	23.2	37.0	14.7	44.0	22.4	42.7	22.4	37.5	15.9
	IV	52.1	31.1	30.2	9.7	43.0	22.5	37.8	16.2	34.7	13.1
	V	40.6	18.9	33.2	10.3	39.2	17.5	34.7	12.3	31.9	9.2
II	I	59.0	38.5	43.4	21.5	53.2	32.4	48.3	26.7	39.5	18.2
	II	63.7	42.4	39.6	17.3	56.9	35.8	45.4	24.7	39.5	18.3
	III	63.7	30.2	39.6	17.9	47.3	26.1	48.9	28.4	40.7	19.1
	IV	51.8	30.7	37.8	16.0	42.1	21.3	39.5	17.7	38.1	16.5
	V	45.5	24.7	38.9	16.9	45.0	23.7	37.1	14.6	34.2	11.6
III	I	48.0	26.0	43.4	21.7	49.0	27.1	47.2	25.2	39.0	17.2
	II	66.9	44.3	43.9	22.1	58.3	35.9	46.1	24.9	39.1	17.9
	III	51.7	29.9	45.2	23.5	46.9	25.4	43.1	22.0	39.3	18.2
	IV	63.3	39.5	42.1	20.3	45.9	24.3	43.1	21.3	39.1	17.8
	V	47.4	25.1	39.7	17.1	47.8	24.8	39.8	17.0	35.5	13.0
IV	I	57.5	35.8	55.6	34.2	54.6	33.0	56.8	35.2	45.2	23.8
	II	63.0	42.1	54.9	33.2	64.0	43.1	53.3	31.7	47.0	26.0
	III	58.6	37.0	55.9	34.6	53.6	32.6	51.9	30.6	43.6	22.8
	IV	58.4	36.9	53.9	32.5	53.3	32.5	54.4	32.4	44.5	23.6
	V	57.4	35.8	51.8	29.2	55.7	33.3	53.7	31.2	39.8	17.5

表3 染色革の明度 (L) 及び対照革との色差 (ΔE) C.I. アシッドブラウン165の場合

中和剂	再鞣剂	A		B		再 鞣 染 色 方 法 C		D		E	
		L	ΔE	L	ΔE	L	ΔE	L	ΔE	L	ΔE
对 照 革		15.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	I	43.6	29.2	22.8	9.0	38.2	24.5	26.2	12.1	21.5	6.8
	II	52.5	40.0	22.4	8.7	44.2	30.2	25.8	12.1	19.7	5.5
	III	26.9	13.4	20.5	6.8	26.7	9.2	23.5	9.9	19.3	5.2
	IV	35.1	21.4	20.6	7.0	21.3	8.4	20.8	7.1	18.6	4.2
	V	27.9	13.7	20.6	5.6	26.1	11.9	21.0	7.1	19.4	4.9
II	I	48.8	34.8	23.5	10.2	40.6	26.7	29.1	29.1	22.8	8.7
	II	53.5	40.3	24.1	10.6	36.8	23.3	29.7	29.7	21.8	7.7
	III	28.2	14.5	22.3	8.9	20.5	7.1	23.9	23.9	19.7	5.2
	IV	28.0	14.4	21.6	8.1	21.8	8.8	22.8	22.8	19.3	4.9
	V	29.0	15.2	23.0	9.1	29.6	16.0	25.0	25.0	21.7	7.2
III	I	43.4	29.9	21.3	8.0	36.2	22.7	25.9	25.9	20.2	6.0
	II	55.5	42.5	25.1	10.8	44.6	30.2	27.7	27.7	19.6	5.7
	III	28.4	15.0	22.7	9.1	24.5	11.4	22.8	22.8	19.3	5.2
	IV	36.1	22.2	22.0	8.2	22.7	9.7	24.0	24.0	18.6	4.7
	V	26.1	12.1	21.2	6.8	28.6	14.5	23.4	23.4	20.2	6.0
IV	I	54.2	40.6	38.2	24.3	53.4	39.5	40.2	40.2	24.5	11.2
	II	61.7	48.3	42.4	28.0	57.7	43.6	44.8	44.8	30.4	17.1
	III	34.8	21.3	37.3	23.5	34.4	21.0	32.8	32.8	21.4	7.8
	IV	45.0	31.3	34.1	20.5	34.3	20.6	35.1	35.1	23.0	9.3
	V	44.3	30.5	34.3	20.1	46.5	32.7	37.8	37.8	23.2	9.3

表4 染色革のK/S (1)
C.I. アシッドブラウン106の場合

中和剤	再鞣剤	A	再鞣・染色方法			
			B	C	D	E
対 照 革		21.2	—	—	—	—
I	I	3.6	7.0	3.8	5.9	8.1
	II	2.6	5.7	3.1	6.0	9.4
	III	4.8	7.7	5.4	7.2	8.5
	IV	3.7	13.8	7.7	8.1	10.6
	V	6.4	9.5	7.7	9.4	8.1
II	I	2.5	5.3	3.6	3.8	7.6
	II	1.5	6.1	2.7	4.3	7.1
	III	3.7	7.2	4.5	5.2	6.6
	IV	3.4	8.8	7.6	6.2	8.5
	V	5.2	7.1	5.5	7.0	10.1
III	I	3.6	5.1	3.7	3.9	8.1
	II	0.9	5.0	1.8	4.9	7.6
	III	2.9	5.1	4.1	6.1	7.6
	IV	1.2	6.0	4.5	5.7	8.1
	V	3.3	5.1	2.6	5.2	7.4
IV	I	2.2	2.4	2.8	2.9	5.5
	II	1.7	2.4	1.6	3.3	4.6
	III	2.1	2.5	3.1	2.4	6.8
	IV	2.1	2.9	2.5	2.4	6.3
	V	1.8	2.8	1.8	1.9	6.0

表5 染色革のK/S (2)
C.I. アシッドブラウン165の場合

中和剤	再鞣剤	A	再鞣・染色方法			
			B	C	D	E
対 照 革		19.8	—	—	—	—
I	I	2.3	8.8	3.1	7.5	9.7
	II	1.8	9.0	1.9	7.4	12.2
	III	6.6	11.2	9.4	8.8	12.9
	IV	3.7	10.4	9.7	11.8	13.3
	V	5.4	10.1	6.6	12.2	11.8
II	I	1.6	7.2	2.6	7.1	9.7
	II	1.4	6.3	3.5	5.5	10.9
	III	6.0	9.2	10.9	10.1	12.2
	IV	6.1	9.7	9.7	11.2	12.9
	V	5.2	7.8	5.3	8.1	9.9
III	I	2.6	10.1	3.8	8.3	11.8
	II	1.4	6.6	1.7	6.0	12.2
	III	6.6	9.4	8.1	10.4	12.9
	IV	3.4	8.6	9.4	10.9	14.2
	V	6.7	9.4	5.4	9.0	12.9
IV	I	1.3	3.2	1.4	3.5	9.4
	II	0.9	1.9	0.8	2.0	8.6
	III	4.1	3.4	4.7	5.0	10.9
	IV	1.9	4.1	4.2	4.4	9.7
	V	2.1	3.7	2.0	3.4	10.1

表6 残存染料濃度及び再鞣浴中に溶出した染料濃度 (mg/l)

中和剤	再鞣剤	C.i. アシッドブラウン106				C.i. アシッドブラウン165			
		A	B	C	B1*	A	B	C	B1*
I	I	127.5	30.3	83.5	44.7	162.9	5.9	48.3	20.3
	II	253.1	26.4	184.4	65.0	460.0	5.5	181.1	31.0
	III	96.3	26.4	62.8	38.7	192.2	5.5	153.7	27.9
	IV	38.6	21.4	24.3	8.3	329.1	4.1	83.1	31.2
	V	43.0	30.3	42.0	7.9	182.6	5.9	72.3	34.5
II	I	123.4	50.9	135.3	82.9	290.7	24.6	227.7	20.5
	II	270.6	41.5	368.8	113.1	487.7	21.0	126.4	71.6
	III	176.8	41.5	145.9	65.0	403.6	21.0	106.7	89.8
	IV	146.9	51.3	45.4	17.6	385.6	14.9	104.3	15.4
	V	54.7	50.9	83.8	15.5	389.2	24.6	180.2	65.1
III	I	71.9	34.4	88.9	—	189.2	8.2	36.3	11.7
	II	177.5	27.7	88.5	55.6	289.5	7.3	118.3	37.1
	III	86.1	27.7	64.1	52.8	182.6	7.3	56.2	26.1
	IV	65.8	22.6	36.4	7.3	160.4	8.2	71.5	14.0
	V	56.3	34.4	35.9	—	166.4	8.2	54.4	13.1
IV	I	195.6	39.4	225.6	—	490.1	99.7	371.2	61.3
	II	397.5	28.7	193.8	84.5	604.2	86.5	245.6	78.7
	III	159.7	28.7	181.9	74.2	428.8	86.5	191.6	57.1
	IV	131.3	27.9	71.4	29.7	397.6	80.2	256.4	70.9
	V	136.9	39.4	173.1	—	494.8	99.7	264.3	65.8

× B1は、再鞣・染色方法Bで再鞣浴中に溶出した染料濃度

>C=Aの順に小さくなる傾向を認めた。

なお、K/Sは明度との間に、明度が高くなるとK/Sが小さくなるという負の相関性を有していることも認めた。

以上の結果から、染色革の色味は、中和剤Ⅳを用いた場合、再鞣剤Ⅱを用いた場合にそれぞれ他に比較して淡くなるといえる。

このことは、中和剤Ⅳが芳香族スルホン酸塩を主成分とするもので均染効果を有しており、再鞣剤Ⅱが漂白効果を有していることから、それぞれの効果が表われたものと考えられる。

しかし、中和剤Ⅳを使用する場合でも、あるいは再鞣剤Ⅱを使用する場合でも、革の染色性は再鞣・染色方法を変化させることにより高めることが可能であることも明らかとなった。

C.I.アシッドブラウン106及び165の染色残液中の残存染料濃度並びに再鞣・染色方法Bにおける再鞣浴中に溶出した染料濃度の測定結果を併せて表6に示した。

残存染料濃度は、いずれの染料においても中和剤、再鞣剤及び再鞣・染色方法の影響を受けることが認められた。

残存染料濃度は、いずれの染料においても中和剤、再鞣剤及び再鞣・染色方法の影響を受けることが認められた。

すなわち、いずれの染料においても残存染料濃度は

再鞣・染色方法A及びCで、中和剤Ⅳ>Ⅱ>Ⅰ>Ⅲの順に低くなった。

また、残存染料濃度は、再鞣・染色方法A及びCで、再鞣剤Ⅱを用いた場合に他に比較して高くなった。

さらに、再鞣・染色方法Bにおいて、残存染料濃度はC.I.アシッドブラウン106の場合に中和剤Ⅱ>Ⅰ=Ⅲ=Ⅳとなり、165の場合に中和剤Ⅳ>Ⅱ>Ⅰ=Ⅲとなった。

再鞣・染色方法Bにおける残存染料濃度は、A及びCに比較して低くなった。

また、この場合、再鞣浴中への染料の溶出が認められ、その濃度は中和剤Ⅳの場合及び再鞣剤Ⅱの場合にそれぞれに比較して高くなる傾向を認めた。

以上の結果から、染料のクロム革への吸着量は、中和剤によって変化し、さらに再鞣によって低下するといえる。

また、染色後に再鞣を行う場合でも、染料は再鞣浴中に溶出し、その量も中和剤及び再鞣剤によって変化することが明らかになった。

染色革のK/Sと残存染料濃度の関係について、C.I.アシッドブラウン106を用い再鞣・染色方法Aの場合を図2、同じく再鞣・染色方法Bの場合を図3、同じく再鞣・染色方法Cの場合を図4、そしてC.I.アシッドブラウン165を用い再鞣・染色方法Aの場合を図5、同じく再鞣・染色方法Bの場合を図6、再鞣・染色方法Cの場合を図7にそれぞれ示した。

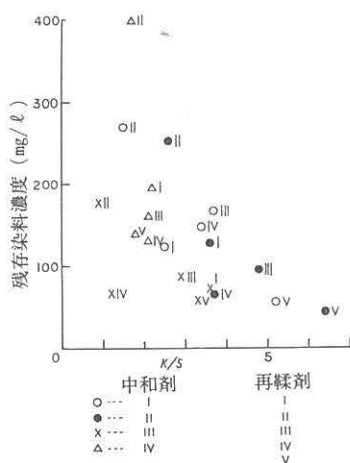


図2 残存染料濃度とK/Sの関係 (1)

C.I. アシッドブラウン106、再鞣・染色方法 A

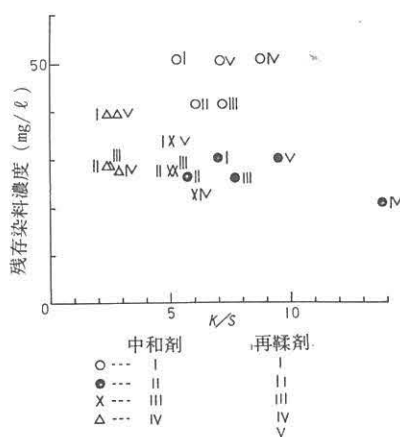


図3 残存染料濃度とK/Sの関係 (2)

C.I. アシッドブラウン106、再鞣・染色方法 B

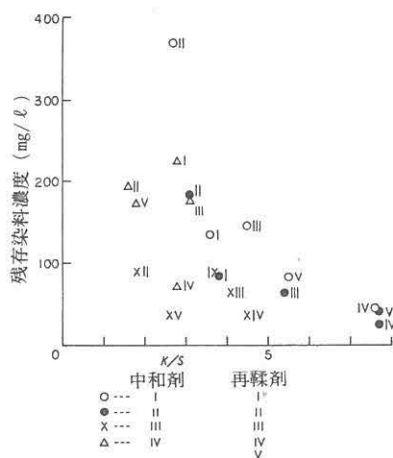


図4 残存染料濃度とK/Sの関係 (3)

C.I. アシッドブラウン106、再鞣・染色方法 C

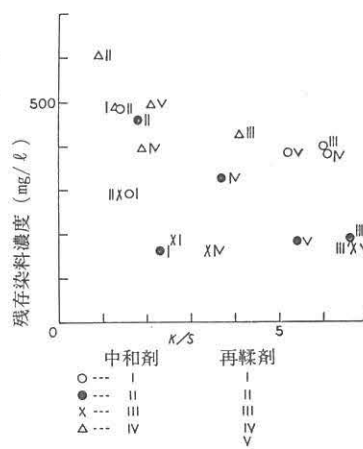


図5 残存染料濃度とK/Sの関係 (4)

C.I. アシッドブラウン165、再鞣・染色方法 A

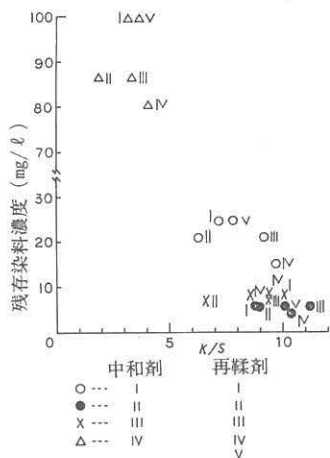


図6 残存染料濃度とK/Sの関係 (5)

C.I. アシッドブラウン165、再鞣・染色方法 B

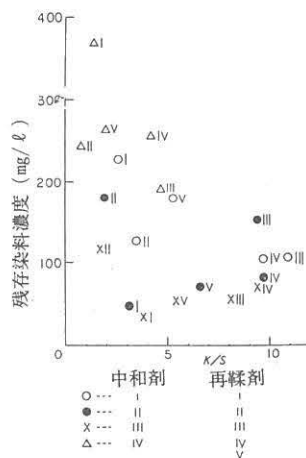


図7 残存染料濃度とK/Sの関係 (6)

C.I. アシッドブラウン165、再鞣・染色方法 C

表7 残存再鞣剤濃度 (%)

中 和 剤	再鞣剤	再鞣・染色方法		
		A	B	C
I	I	0.2	0.1	0.1
	II	0.4	0.4	0.4
	III	0.8	0.9	0.8
	IV	—	—	—
	V	0.4	0.4	0.4
II	I	0.5	0.5	0.5
	II	0.5	0.4	0.5
	III	0.8	0.9	0.9
	IV	—	—	—
	V	0.3	0.2	0.2
III	I	0.2	0.2	0.2
	II	0.5	0.4	0.4
	III	0.7	0.8	0.8
	IV	—	—	—
	V	0.1	0.1	0.1
IV	I	0.3	0.3	0.3
	II	0.7	0.5	0.6
	III	0.9	0.8	0.9
	IV	—	—	—
	V	0.2	0.1	0.3

いずれの場合にも染色革のK/Sが大きくなるほど残存染料濃度が低くなるという相関性が認められた。

また、中和剤Ⅳを使用した場合に他の中和剤に比較してK/Sが小さく、残存染料濃度が高くなることが明らかに示された。

残存再鞣剤濃度の測定結果を表7に示した。

残存再鞣剤濃度は、再鞣剤によって異なり、Ⅰが、0.1～0.5%、Ⅱが0.4～0.7%、Ⅲが0.7～0.9%、Ⅴが0.1～0.4%の範囲でそれぞれ変化した。これらの濃度は、再鞣浴比 200%、再鞣剤の使用量 4%に基づいて計算すると再鞣剤の55%～95%が消費されたことを示す。

また、残存再鞣剤濃度は、再鞣剤とそれ以前に用いた中和剤の組合せによって変化することを認めた。

すなわち、再鞣剤Ⅰの残存再鞣剤濃度は、中和剤Ⅰ

の場合に他に比較して低く、これとは逆に中和剤Ⅱの場合に他に比較して高くなった。

再鞣剤Ⅱの残存再鞣剤濃度は、中和剤Ⅳの場合に他に比較して高くなる。

再鞣剤Ⅲの残存再鞣剤濃度は、中和剤による差がない。

再鞣剤Ⅴの残存再鞣剤濃度は、中和剤Ⅲの場合に他に比較して低くなり、これとは逆に中和剤Ⅰの場合に他に比較して高くなった。

なお、残存再鞣剤濃度は、再鞣、染色方法による差がなかった。

以上の結果から、残存再鞣剤濃度は、再鞣剤の種類によって異なり、さらに中和剤によっても変化することが明らかとなった。

ただし、今回の実験では、中和剤を単独で使用し、中和浴pHを調整していない。次回の実験では、中和浴pHを一定にした場合について検討を行う予定である

4 まとめ

クロム革の染色性に及ぼす中和、再鞣、染色方法の影響について、中和剤 4 種類、再鞣剤 5 種類、染料 2 種類を使用し、さらに再鞣、染色方法を 5 通りに変化したせ、得られた染色革の色味、色差、K/S及び残存染料濃度から検討し、併せて残存再鞣剤濃度についても検討した結果は、以下のとおりである。

- 1) 染色革の色味は、中和に均染効果のある芳香族スルホン酸塩を使用した場合、そして再鞣に漂白効果のある白革用の再鞣剤を使用した場合に淡くなる。
- 2) しかし、これらを使用した場合でも、再鞣、染色方法を変化させることによりクロム革の染色性は高めることができる。
- 3) 染料のクロム革への吸着量は、中和剤によって変化したし、さらに再鞣によって低下する。
- 4) 染色革のK/Sと残存染料濃度の間には、K/Sが大きいものほど残存染料濃度が低くなるという関係がある。
- 5) 残存再鞣剤濃度は、再鞣剤の種類によって異なりまた中和剤による影響を受ける。

再鞣剤がクロム鞣革の機械的性質に及ぼす影響

(2)再鞣処理に関する応用的研究

皮革分場 宝山大喜

要 旨

14種類の再鞣剤を使用し、ウェットブルーの厚さ及び再鞣剤の使用量を変化させて再鞣処理を行い、それらの再鞣革の性状を機械的性質から検討しウェットブルーへの再鞣効果を比較した。

その結果再鞣革の厚さは再鞣処理により増加した。他の機械的性質はシェーピングの厚さ、再鞣剤の種類とその使用量によってそれぞれ差異が認められるが、全般的に再鞣剤の使用量が高い場合に物性に与える影響が大きかった。

1 はじめに

前報において¹⁾、9グループ、25種類の再鞣剤についてウェットブルーへの再鞣効果を検討した。その結果再鞣革の機械的性質は、再鞣剤の種類によりそれぞれ異なった特徴がみられた。また、他の化学分析値及び官能検査における品質においても同じような結果が得られた²⁾。

これらの試験結果から、良好な性質を示した再鞣剤13種類とグルタルアルデヒドを加え、前報¹⁾と同じ方法により調製されたウェットブルーを使用し、これらのシェーピングの厚さを1.2mmと1.8mmに調整し、再鞣剤使用量を2%と10%、(グルタルアルデヒド鞣剤は1.3及び5%)とし、再鞣処理を行い、その再鞣革の機械的性質を比較し、再鞣剤の種類とその使用量及びシェーピングの厚さの影響を検討した。

2 実験方法

2-1 ウェットブルーの調製

2-1-1 原料皮

北米産塩蔵ステア・ハイド(Armour Hereford, 24~25kg/枚)608枚を用いた。

2-1-2 ウェットブルーの製造条件

前報¹⁾に基づきウェットブルーを調製したが、クロム鞣直後のクロム革の分析値は下記のとおりであった。

〔第1回のウェットブルーの分析値〕

水分：46.8~50.2%，脂肪分：2.8~3.8%，全灰分：6.8~7.8%，酸化クロム：2.4~2.6%，皮質分：71.4~72.3%，液中熱収縮温度：99.8~100.1℃，pH 3.1~3.2

〔第2回のウェットブルーの分析値〕

水分：50.8~52.6%，脂肪分：3.5~4.5%，全灰分：6.6~7.7%，酸化クロム：2.4~2.5%，皮質分：70.1~72.3%，液中熱収縮温度：99.8~100.1℃，pH 3.1~3.3

2-2 代表的な再鞣剤による再鞣処理方法

前記2-1-2の方法により調製されたウェットブルーの再鞣実験は、ウェットブルーの厚さを1.2mmと

1.8mmの2通りとし、再鞣剤の種類を下記の14種類としその使用量を2%と10%の2通りとし計56通りの実験を行った。そしてこれらにコントロール8ロットを加えた。

すなわち、ウェットブルーの再鞣時期のずれによる誤差を考慮し、同時期処理グループごとに再鞣剤を使用しない処理を行った。そしてウェットブルーの第一回目調製したものは、グループIからグループVIII-Aに、第2回目のものは、グループVIII-CからグループXの再鞣実験及びコントロールに用いた。

再鞣剤の種類は、14種類であるが、前回の実験結果から選んだ9グループ13種類に今回グルタルアルデヒド鞣剤を加えた。なお、グループの番号及びI-AからIX-Cは前回の表示と一致する。

グループI 分子量の比較的小さな補助鞣剤：I-A

グループII 置換型鞣剤(充填性あり)：II-B

グループIII 置換型鞣剤(充填性あり白革に使用)：III-A

グループIV クロム塩混合鞣剤：IV-A

グループV 樹脂鞣剤(アニオン性)：V-B

グループVI 樹脂鞣剤(カチオン性)：VI-A

グループVII 合成樹脂ポリマー鞣剤：VII-B

グループVIII 鉱物鞣剤：クロム鞣剤、VIII-A、ジルコニウム鞣剤、VII-C、アルミニウム鞣剤VIII-D

グループIX 植物タンニン：ワットル IX-A、ケブラチョ IX-B、チェストナット IX-C

グループX グルタルアルデヒド鞣剤：X-A

再鞣処理は、90cm×160cmの木製ドラム(8rpm)を用い各々の試験に半裁ウェットブルー8枚を用いた。処理方法は原則として水洗、中和、再鞣(または再鞣、中和)、染色、加脂の順に行い、処理のばらつきを小さくするために水洗は蓋閉め洗いとした。

そして中和剤は重炭酸ナトリウム、染料はバイゲナールブラウンCR、加脂剤はマルセル粉末石けん、硫酸

化鯨油、生牛脚油を使用した。

染色は温度50℃で行い、染色後のpHを3.5~3.8 になるようギ酸で調整し、そして加脂終了時の温度は41~48℃、pHは3.5~3.85の範囲となるように調整した。なお、%はシェービング重量に対する値で示した。

次に再鞣処理方法は、コントロールの方法を基準とし、再鞣剤の種類により処理方法の一部を変更した。

(1) コントロールの処理方法(実験No.1、2、19、20、41、42、59、60)

各コントロールの処理は次の条件で行った。なお、シェービング厚さ1.2mm、1.8mmのロット共に同様の条件で行った。

水洗：300% 水(20℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(20℃) 5分間回転 水切り

中和：200% 水(20℃)

1.5% 重炭酸ナトリウム(1:10に溶解)
60分間回転 水切り

水洗：300% 水(50℃) 10分間回転 水切り

染色：200% 水(50℃)

0.5% バイゲナールブラウンCR(1:20に溶解) 30分間回転

0.5% ギ酸(1:10に希釈) 10分間回転

加脂：100% 水(50℃)

0.15% マルセル石けん

1.5% 硫酸化鯨油

1.5% 生牛脚油(1:10に希釈、乳化)
30分間回転

0.2% ギ酸(1:10に希釈) 10分間回転

(2) グループⅠの処理方法(実験No.3~6)

再鞣剤Ⅰ-Aは、10%水溶液で pHが8.85と高いため、中和を必要としないので、中和なしに再鞣、染色加脂を行った。この際、ギ酸による pHの調整なしに目的の pHが得られた。

水洗：300% 水(24~27℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(30℃) 5分間回転 水切り

再鞣：200% 水(35℃) 2又は10% 再鞣剤Ⅰ-A
60分間回転 水切り

水洗：300% 水(50℃) 10分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

(3) グループⅡの処理方法(実験No.7~10)

再鞣剤Ⅱ-Bは、分子量が大きいことから、浸透促進のため短浴で重炭酸ナトリウムを同時に使用し、処理時の pHを調整した。

水洗：300% 水(25~26℃) 5分間回転 水切り

中和・再鞣：15% 重炭酸ナトリウム—混合
2又は10% 再鞣剤Ⅱ-B—20分間
80% 水(26℃) 40分間回転 水切り

水洗：300% 水(50℃) 10分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

(4) グループⅢの処理方法(実験No.11~14)

再鞣剤Ⅲ-Aを用い、グループⅡの処理方法と同様に行った。

(5) グループⅣの処理方法(実験No.15~18)

再鞣剤Ⅳ-Aは10%溶液で pH2.5と低い値であるが、浸透促進のため短浴で行った。

水洗：300% 水(40℃) 5分間回転 水切り

再鞣：2又は10% 再鞣剤Ⅳ-A 30分間回転

80% 水(35℃) 60分間回転 水切り

2% 再鞣剤使用で pH3.4~3.5

10% 再鞣剤使用で pH3.0~3.15

中和：200% 水(30℃)

1.5% 重炭酸ナトリウム(1:10に溶解)

60分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

(6) グループⅤの処理方法(実験No.21~24)

再鞣剤Ⅴ-Bはアンイオン性樹脂再鞣剤であることから、前処理としてクロム革の表面荷電を陰イオン性とするため、オロタンSNを併用した。

水洗：300% 水(40℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(50℃) 5分間回転 水切り

中和：100% 水(50℃)

1% 重炭酸ナトリウム

1% オロタンSN 60分間回転

再鞣：中和終了後、45~50℃になるように液を加温し、同浴に添加

2又は10% 再鞣剤Ⅴ-B 60分間回転
水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

(7) グループⅥの処理方法(実験No.25~28)

再鞣剤Ⅵ-Aはカチオン性荷電が強いので、染色の均一性を計るため、荷電調整及び分散剤として、オロタンSNを用いて後処理を行った。

水洗：300% 水(30℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(40℃) 5分間回転 水切り

再鞣：100% 水(35℃)

2又は10% 再鞣剤Ⅵ-A 60分間回転
水切り

中和：100% 水(25℃)

1% オロタンSN 10分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準じて行ったが、ギ酸による pHの調整をしないで所定の pHとなった。

(8) グループⅦの処理方法(実験No.29~32)

再鞣剤Ⅶ-Bは、アニオン性合成樹脂ポリマー再鞣剤であるので、グループⅤに準じ、クロム革の表面荷電を陰イオン性にするためオロタンSNを使用した。

水洗：300% 水(35℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(35℃) 5分間回転 水切り

中和：200% 水(35℃)

2% オロタン S N

0.5% 重炭酸ナトリウム 60分間回転
水切り

水洗：300% 水(45℃) 3分間回転 水切り

再鞣：100% 水(40℃)

2%又は10% 再鞣剤Ⅶ-B 60分間回転 水切り
染色、加脂はコントロールに準ずる

(9) グループⅦの処理方法

Ⅶ-A (クロム鞣剤) の場合 (実験No.33~36)

この再鞣剤は10%溶液で pH2.5と低く、前処理なしで再鞣を行い、結合を効果的にするため、浴から革を出し、馬掛けして一夜放置後、次の工程に移った。

水洗：300% 水(40℃) 5分間回転 水切り

再鞣：100% 水(40℃)

2又は10% クロム鞣剤 (Ⅶ-A)

0.28% 重炭酸ナトリウム 90分間回転

馬掛け、一夜放置

水洗：300% 水(30℃) 10分間回転 水切り

中和：200% 水(30℃)

1.5% 重炭酸ナトリウム 60分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

Ⅶ-C (ジルコニウム鞣剤) の場合 (実験No.37~40)

この再鞣剤は10%水溶液で pH0.6と低く、前処理なしで行ったが、吸収効果を考慮して、分割して添加した。

水洗：300% 水(30℃) 5分間 水切り

再鞣：浴なし

再鞣剤使用量2%の場合

1% ジルコニウム鞣剤 (Ⅶ-C) 15分間

1% ジルコニウム鞣剤 (Ⅶ-C) 75分間

再鞣剤使用量10%の場合

3% ジルコニウム鞣剤 (Ⅶ-C) 30分間

3% " 30分間

4% " 90分間

馬掛け、一夜放置

水洗：300% 水(30℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(30℃) 5分間回転 水切り

中和：重炭酸ナトリウムの使用量は、再鞣剤使用量2%の場合に1.5%、10%の場合に1.9%であった。

200% 水(30℃)

1.5% 又は 1.9% 重炭酸ナトリウム(1:10に溶解) 60分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

Ⅶ-D (アルミニウム鞣剤) の場合 (実験No.43~46)

この再鞣剤は10%水溶液で pH3.84であった。前処理なしで再鞣を行った。

水洗：300% 水(30℃) 10分間回転 水切り

水洗：300% 水(30℃) 5分間回転 水切り

再鞣：浴なし

2又は10%アルミニウム鞣剤 (Ⅶ-D, 1:3に希釈) 90分間回転

馬掛け、一夜放置

水洗：300% 水(30℃) 2分間回転 水切り

中和：200% 水(30℃)

1.5% 重炭酸ナトリウム(1:10に希釈) 60分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

(10) グループⅨの処理方法 (Ⅸ-A ワットル：実験No.47~50、Ⅸ-B ケブラチヨ：実験No.51~54、Ⅸ-C チェストナット：実験No.54~58)

このグループは、植物タンニンであるが、充填性が強く、浸透が比較的遅いと考えられるので、高 pH で短浴で処理した。

水洗：300% 水(24℃) 5分間回転 水切り

中和・再鞣：

1.5% 重炭酸ナトリウム

2又は10%再鞣剤 20分間回転

80% 水 40分間回転

0.9% (再鞣剤2%使用時) 又は

1.0% (再鞣剤10%使用時)

ギ酸 $\frac{1}{2}$ 添加 10分間回転

$\frac{1}{2}$ 添加 20分間回転

染色、加脂はコントロールに準じて行ったが、ギ酸による pH の調整を行わなかった。

(11) グループⅩの処理方法 (実験No.61~66)

このグループにグルタルアルデヒド鞣剤 (純度50%、Ⅹ-A) を当てた。この鞣剤は低 pH において効果的に結合するので、再鞣処理の前にギ酸で pH を3.0以下とした。再鞣剤の使用量は、一般に多く用いられていないので1、3、5%とした。

水洗：300% 水(30℃) 10分間回転 水切り

再鞣：200% 水(30℃)

0.5% ギ酸(1:10に希釈) 5分間回転

1,3 又は5%グルタルアルデヒド鞣剤(1:3に溶解) 60分間回転 水切り

中和：200% 水(30℃)

1% ギ酸ナトリウム(1:10に溶解) 20分間回転

0.5% 重炭酸ナトリウム(1:10に溶解) 40分間回転 水切り

染色、加脂はコントロールに準ずる。

以上の中和、再鞣、染色及び加脂における温度と pH を表1に示した。なお、加脂工程以降の処理は、すべての実験革を次の条件で同一処理を行った。

水絞り、真空乾燥(70℃、2分30秒間、逆圧0.5気圧)、吊下げ乾燥(60℃、5時間)、味付け(水分26~28%)、パイブレーションステッキング(中程度2回)、ネット張乾燥(45℃)、トリミング、計量。

表1 中和・染色・加脂終了時の溶液のpHと温度

実験No.	再 鞣 剤 種 類	再 鞣 剤 使用量%	シェービング 厚さ, mm	中 和 終 了		終 了		加 脂 終 了	
				pH	温度℃	pH	温度℃	pH	温度℃
1	コントロール(1)	—	1.2	6.6	29	3.5	37	85	3.85
2		—	1.8	6.25	29	3.6	44	—	3.85
3	I 1 - A	2	1.2	—	—	3.5	44	—	3.8
4		10	1.2	—	—	3.8	43	—	3.85
5		2	1.8	—	—	3.5	45	—	3.5
6		10	1.8	—	—	3.8	46	—	3.85
7	II - B	2	1.2	5.9	28	3.85	42	—	3.8
8		10	1.2	5.15	27	3.8	42	—	3.75
9		2	1.8	5.85	29	3.8	45	—	3.8
10		10	1.8	5.1	28	3.8	46	—	3.8
11	III - A	2	1.2	6.25	27	3.7	43	—	3.8
12		10	1.2	6.1	26	3.8	44	—	3.8
13		2	1.8	6.25	28	3.7	45	—	3.75
14		10	1.8	6.5	27	3.75	46	—	3.8
15	IV - A	2	1.2	5.9	35	3.7	—	—	3.8
16		10	1.2	4.55	35	3.6	—	—	3.75
17		2	1.8	5.95	36	3.6	—	—	3.75
18		10	1.8	4.4	36	3.65	—	—	3.7
19	コントロール(2)	—	1.2	6.6	25	3.8	43	—	3.8
20		—	1.8	6.6	26	3.8	45	—	3.8
21	V - B	2	1.2	5.2	38	3.7	—	—	3.65
22		10	1.2	5.35	39	3.8	—	—	3.7
23		2	1.8	5.35	42	3.6	—	—	3.75
24		10	1.8	5.3	42	3.6	—	—	3.7
25	VI - A	2	1.2	—	—	3.65	—	—	3.7
26		10	1.2	—	—	3.6	—	—	3.65
27		2	1.8	—	—	3.5	—	—	3.55
28		10	1.8	—	—	3.5	—	—	3.5
29	VII - B	2	1.2	4.75	37	3.6	—	—	3.7
30		10	1.2	3.6	33	3.8	—	—	3.55
31		2	1.8	4.9	39	3.55	—	—	3.75
32		10	1.8	4.7	34	3.65	—	—	3.7
33	VIII - A	2	1.2	6.3	28	3.65	—	—	3.7
34		10	1.2	5.55	33	3.6	—	—	3.8
35		2	1.8	6.25	29	3.65	—	—	3.8
36		10	1.8	5.5	34	3.5	—	—	3.7
37	VIII - C	2	1.2	5.55	28	3.7	—	—	3.8
38		10	1.2	3.65	31	3.4	—	—	3.45
39		2	1.8	5.5	29	3.6	—	—	3.6
40		10	1.8	3.6	32	3.5	—	—	3.4
41	コントロール(3)	—	1.2	6.3	26	3.8	40	—	3.75
42		—	1.8	6.4	27	3.6	43	—	3.7
43	VIII - D	2	1.2	6.2	29	3.8	—	—	3.7
44		10	1.2	4.8	29	3.8	—	—	3.7
45		2	1.8	6.15	32	3.7	—	—	3.8
46		10	1.8	4.6	30	3.75	—	—	3.8
47	XI - A	2	1.2	5.7	30	3.65	44	—	3.8
48		10	1.2	5.65	24	3.55	41	—	3.6
49		2	1.8	5.7	30	3.6	45	—	3.7
50		10	1.8	5.75	35	3.45	45	—	3.5
51	XI - B	2	1.2	6.1	25	3.75	43	—	3.8
52		10	1.2	6.0	23	3.75	41	—	3.8
53		2	1.8	6.1	26	3.65	44	—	3.75
54		10	1.8	6.1	24	3.75	43	—	3.75
55	XI - C	2	1.2	6.1	23	3.65	41	—	3.65
56		10	1.2	5.4	23	3.7	41	—	3.65
57		2	1.8	6.1	24	3.6	43	—	3.65
58		10	1.8	5.7	25	3.6	44	—	3.65
59	コントロール(4)	—	1.2	6.4	22	3.6	41	—	3.8
60		—	1.8	6.4	23	3.6	40	—	3.8
61	X - A	1	1.2	4.15	32	3.65	44	—	3.75
62		3	1.2	4.35	31	3.8	41	—	3.6
63		5	1.2	4.6	32	3.7	43	—	3.5
64		1	1.8	4.15	33	3.8	45	—	3.7
65		3	1.8	4.25	32	3.6	43	—	3.6
66		5	1.8	4.45	32	3.7	43	—	3.7

2-3 再鞣革の機械的性質測定法

2-1 及び 2-2 により調製した試料革528枚について官能検査を終えた後、前報¹⁾と同じ方法により機械的性質を測定した。

2-4 測定値の処理方法

半裁革内での W_1 、と W_2 の部位における母平均の差は厚さ等の機械的性質において危険率5%以下で有意差が認められた。

したがって各試験における測定値は、半裁革ごとに平均値を求め、この値を代表値として繰り返し数を8とした。それ以外は前報と同じ方法により、コントロール試料革と各々の再鞣革との平均値の差の検定を行った。

3 結果及び考察

シェーピングの厚さ1.2mm及び1.8mmのウェットプルーのコントロール試料革及び再鞣革の機械的性質の平均値及び危険率5%以下での信頼限界を図1～図8に示した。

また、コントロール試料革との測定値の比較については前報¹⁾と同じ方法で行い、その結果を表2に示した。

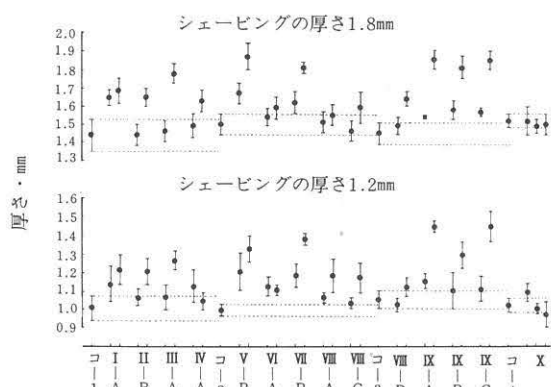


図1 クロム革の厚さに及ぼす再鞣剤の種類とその使用の影響

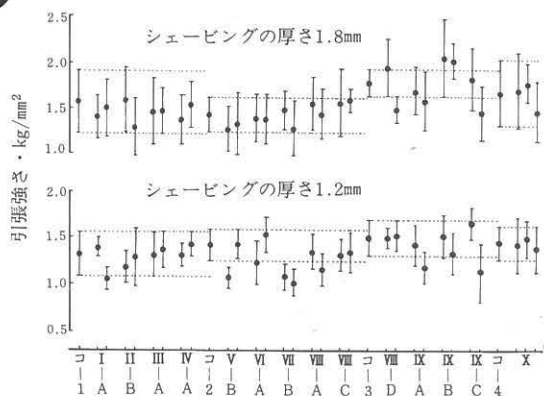


図2 クロム革の引張強さに及ぼす再鞣剤の種類とその使用量の影響

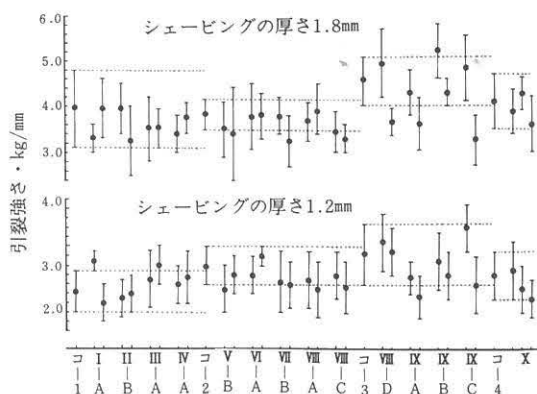


図3 クロム革の引張強さに及ぼす再鞣剤の種類とその使用量の影響

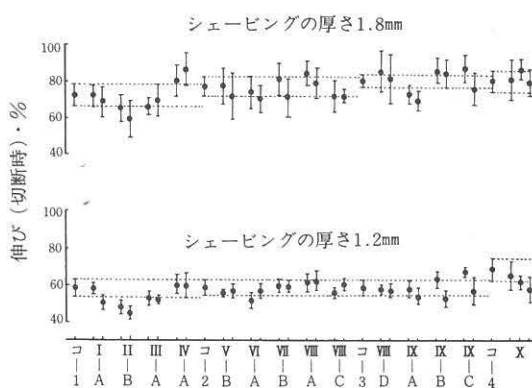


図4 クロム革の伸びに及ぼす再鞣剤の種類とその使用量の影響

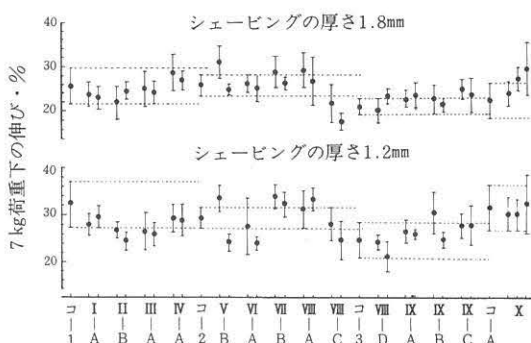


図5 クロム革の7kg荷重下の伸びに及ぼす再鞣剤の種類とその種類とその使用量の影響

A 再鞣剤の種類の影響

クロム鞣革の厚さ及び鞣剤の使用量に関係なく、再鞣処理を行うことにより機械的性質の測定値を増加させ、有意差が認められる再鞣剤は、再鞣革の厚さにおいて1-A、V-B、VI-B、IX-A、IX-B及びIX-Cであり、逆に機械的性質を低下させ有意差が認められる再鞣剤は、切断時の伸びでII-B及びIII-A、5mm高時の荷重でVII-Bであった。

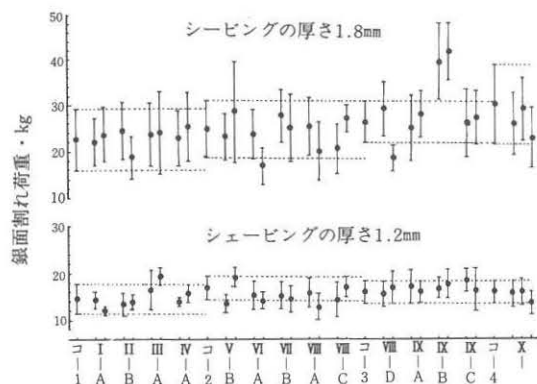


図6 クロム革の銀面割れ荷重に及ぼす再鞣剤の種類とその使用量の影響

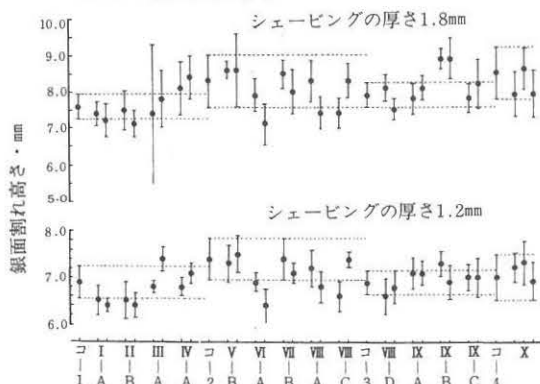


図7 クロム革の銀面割れ高さに及ぼす再鞣剤の種類とその使用量の影響

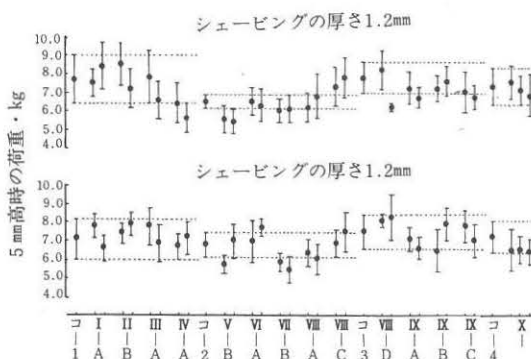


図8 クロム革の5mm高時の荷重に及ぼす再鞣剤の種類とその使用量の影響

再鞣処理を行っても機械的性質に影響がみられない再鞣剤は、引張強さにおいてIII-A、IV-A、VI-A、VII-A、VIII-C、IX-A及びX-A、引裂強さでVI-A及びVIII-A、切断時の伸びでV-B、VII-B、VIII-A及びVIII-C、7kg荷重下の伸びでI-A、VIII-D及びIX-A、銀面割れ荷重でVI-A、VII-B、VIII-C、IX-A及びX-A、銀面割れ高さでIX-A、IX-C及びX-A、5mm高時の荷重でIII-A、VIII-C、IX-A

IX-B及びIX-Cであった。

B シュービングの厚さと再鞣処理の効果

再鞣処理に用いたウェットブルーのシュービングの厚さの影響について検討すると次のごとくである。

ウェットブルーのシュービングの厚さが1.2mmよりも1.8mmの場合に再鞣処理の影響を受ける条件は仕上り革の厚さにおいてIV-Aの使用量10%の場合であり引張強さでII-Bの使用量10%、V-Bの10%、VIII-Dの2%及びIX-Bの2%と10%、引裂強さでI-Aの使用量2%、III-Aの2%と10%、IV-Aの2%、V-Bの2%と10%、IX-Bの2%及びIX-Cの10%切断時の伸びでIV-Aの使用量10%、VIII-Dの2%及びX-Aの3%、7kg荷重下の伸びでIV-Aの使用量2%、V-Bの2%、VII-Bの2%、VIII-Aの2%、IX-Cの2%及びX-Aの5%、銀面割れ荷重でII-Bの使用量10%、VI-Aの10%、VIII-Dの10%及びIX-Bの2%と10%、銀面割れ高さでIV-Aの使用量10%、VIII-Aの10%、VIII-Dの10%及びIX-Bの2%と10%、5mm高時の荷重でI-Aの使用量10%、II-Bの2%、IV-Aの2%と10%、V-Bの2%と10%及びVI-Aの10%の場合であった。

ウェットブルーのシュービングの厚さが1.8mmよりも1.2mmの場合に影響を受ける条件は、厚さでIV-Aの使用量2%及びX-Aの10%、引張強さでI-Aの使用量10%、VII-Bの2%及びIX-Cの10%、引裂強さでI-Aの使用量10%、II-Bの2%及びIX-Aの10%、切断時の伸びでVI-Aの使用量2%、IX-Bの10%及びX-Aの5%、7kg荷重下の伸びでII-Bの使用量2%と10%、II-Aの2%と10%、V-Bの10%、VI-Aの2%と10%及びIX-Bの2%、銀面割れ荷重でI-Aの使用量10%、III-Aの10%、V-Bの10%、VIII-Aの10%及びIX-Cの2%、銀面割れ高さでI-Aの使用量2%と10%、II-Bの2%と10%、III-Aの10%、V-Bの10%、VI-Aの10%、VII-Bの2%、VIII-Cの10%及びVIII-Dの2%、5mm高時の荷重でVIII-Aの使用量10%及びX-Aの5%の場合であった。

シュービングの厚さに関係なく影響がみられる条件は、厚さでII-Bの使用量10%、III-Aの10%、VIII-Aの10%、VIII-Cの10%及びVIII-Dの10%、引張強さでV-Bの使用量2%及びVIII-Bの10%、引裂強さでII-Bの使用量10%、VIII-Dの2%、IX-Cの2%及びX-Aの5%、切断時の伸びでI-Aの使用量10%、IX-Aの10%、IX-Bの2%及びIX-Cの2%、7kg荷重下の伸びでVIII-Cの使用量10%、銀面割れ高さのVIII-Cの使用量2%、5mm高時の荷重でVIII-Aの使用量2%及びVIII-Dの2%と10%となった。

C 再鞣剤の使用量の効果

鞣剤の使用量の機械的性質に及ぼす影響について検

表2 代表的な再緑剤による再緑草の機械的性質のコントロール試料草との比較

再 緑 剤	再 緑 剤 使用量(%)	厚 1.2mm	さ 1.8mm	引 張 強 さ 1.2mm	引 張 強 さ 1.8mm	切 断 時 の 伸 び 1.2mm	切 断 時 の 伸 び 1.8mm	7kg荷重下の伸び 1.2mm	7kg荷重下の伸び 1.8mm	銀 面 割 れ 荷 重 1.2mm	銀 面 割 れ 荷 重 1.8mm	銀 面 割 れ 高 さ 1.2mm	銀 面 割 れ 高 さ 1.8mm	高 時 の 荷 重 1.2mm	高 時 の 荷 重 1.8mm
コントロール(1)															
I - A	2	○	○		×					×		×			
	10	○	○	×		×	×		×		×		×	○	
II - B	2					×	×		×		×		×		○
	10	○	○		×	×	×	×	×		×		×		
III - A	2					×	×	×	×		○				
	10	○	○		×	×	×	×	×				○		
IV - A	2	○	○		×			×						×	
	10		○					×					○		×
コントロール(2)															
V - B	2	○	○	×	×				○					×	
	10	○	○			×		×		○		○		×	
VI - A	2	○	○				×		×					×	
	10	○	○					×			×		×	×	×
VII - B	2	○	○	×					○			○		×	×
	10	○	○	×	×					×			×	×	×
VIII - A	2		○						○					×	×
	10	○	○							×				×	
VIII - C	2													×	×
	10	○	○		×			×		×				×	
コントロール(3)															
VIII - D	2				○	○	○		○			×		○	○
	10	○	○								×		×	○	×
IX - A	2	○	○												
	10	○	○		×	×	×								
IX - B	2	○	○		○	○	○	○	○		○		○	○	
	10	○	○		○	×	×				○		○	○	
IX - C	2	○	○			○	○	○	○		○				
	10	○	○	×											
コントロール(4)															
X - A	1	○													
	3								○						
	5			×	×	×	×								

○：正の有意差の認められるもの ×：負の有意差の認められるもの

討すると次のごとくである。

再鞣剤の使用量が2%よりも10%の場合に再鞣革の機械的性質に影響を及ぼす条件は、仕上り革の厚さにおいて、シェービング厚さ1.2mmの場合のII-B、III-A、VIII-A、VIII-C及びVIII-Dであり、シェービング厚さ1.8mmの場合のII-B、III-A、IV-A、VIII-A、VIII-C及びVIII-Dである。引張強さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のI-A及びIX-C、厚さ1.8mmの場合のII-B及びVII-Bである。引裂強さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のI-A、IX-A及びX-Aであり、厚さ1.8mmの場合のII-B、VII-B及びX-Aである。切断時の伸びでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のI-A、IX-A及びX-Aであり、厚さ1.8mmの場合のI-A、IV-A及びIX-Aである。7kg荷重下の伸びでは、シェービングの厚さ1.2mmの場合のV-B及びVIII-Cであり、厚さ1.8mmの場合のVIII-C及びX-Aである。銀面割れ荷重では、シェービング厚さ1.2mmの場合のI-A、III-A、V-B及びVIII-Aであり、厚さ1.8mmの場合のII-B、VI-A及びVIII-Dである。銀面割れ高さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のIII-A、V-B及びVI-Aであり、厚さ1.8mmの場合のIV-A、VIII-A及びVIII-Dである。5mm高時の荷重では、シェービング厚さ1.2mmの場合のX-A、厚さ1.8mmの場合のI-A及びVI-Aとなった。

再鞣剤の使用量が10%よりも2%の場合に影響を及ぼす条件は、シェービング厚さ1.2mmの場合のIV-A及びX-A、引張強さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のV-B、厚さ1.8mmの場合のVIII-D、引裂強さでは、シェービングの厚さ1.2mmの場合のVIII-D及びIX-C、厚さ1.8mmの場合のI-A、IV-A、VIII-D及びIX-B、切断時の伸びでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のVI-A及びIX-C、厚さ1.8mmの場合のVIII-D、IX-B及びIX-C、7kg荷重下の伸びでは、シェービング厚さ1.2mmの場合IX-B、厚さ1.8mmの場合のIV-A、V-B、VII-B、VIII-A及びIX-C、銀面割れ荷重では、シェービングの厚さ1.2mmの場合のIX-C、銀面割れ高さでは、シェービングの厚さ1.2mmの場合のVII-B及びVIII-D、厚さ1.8mmの場合のVIII-C、5mm高時の荷重では、シェービング厚さ1.8mmの場合のII-B及びVIII-Aである。

再鞣剤の使用量が2%と10%の両方が再鞣革の機械的性質に影響を及ぼす条件は、引張強さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のVII-B、厚さ1.8mmの場合のV-B及びIX-B、引裂強さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のII-B、厚さ1.8mmの場合のIII-A、V-B、VIII-C及びIX-C、切断時の伸びでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のIX-B、7kg荷重下の伸びでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のII-B、III-A及びVI-A、銀面割れ荷重では、シェービングの厚さ

1.8mmの場合のIX-B、銀面割れ高さでは、シェービング厚さ1.2mmの場合のI-A、II-B及びVIII-C、厚さ1.8mmの場合のIX-B、5mm高時の荷重では、シェービング厚さ1.2mmの場合のVIII-A及びVIII-D、厚さ1.8mmの場合のIV-A、V-B及びVIII-Dであった。

以上の結果を要約すると、仕上り革の厚さは再鞣処理により同等あるいは増加の傾向を示し、全体に再鞣剤の使用量が多いほどその傾向が著しい。しかし、グルタルアルデヒドについてはこれらの傾向が認められず、仕上り革の厚さに及ぼす影響は少なかった。

引張強さについては、アニオン性樹脂鞣剤(V-B)及びアルミニウム鞣剤(VIII-D)のように再鞣剤の使用量が少ない場合に影響を受けるものもあるが、一般に使用量が多い場合に影響を受ける傾向がみられた。

引裂強さでは、引張強さよりも再鞣処理による影響が強く現われ、特に再鞣前のシェービング厚さの高水準の場合に著しかった。

切断時の伸びでは、置換型鞣剤(II-B、III-A)を使用した場合、及び分子量の小さい補助鞣剤(I-A)とワットル(IX-A)の使用量の高水準の場合に減少するものがあるが、アルミニウム鞣剤(VIII-D)及び植物鞣剤(IX-B、IX-C)のように再鞣剤の使用量の低水準の場合に増加するものもある。

7kg荷重下の伸びについては、シェービング厚さの高水準のクロム鞣革を再鞣剤の使用量の低水準で再鞣した場合に増加するものが多かった。また、シェービング厚さの低水準のクロム鞣革を置換型鞣剤(II-B、III-A)あるいはカチオン性樹脂鞣剤(VI-A)で再鞣した場合に減少した。

銀面割れ荷重では、鞣剤の使用量が多い場合に影響を受ける鞣剤が多かった。

銀面割れ高さでは、再鞣革の厚さが小革の厚さが小さい場合に、また鞣剤の使用量が多い場合に影響を受け易いように思われる。

5mm高時の荷重では、再鞣前のクロム鞣革の厚さが大きいものにクロム塩混合鞣剤(IV-A)、アニオン性樹脂鞣剤(V-B)を使用した場合、さらに合成樹脂ポリマー鞣剤(VII-B)およびクロム鞣剤による再鞣処理により減少する傾向がみられた。

4 まとめ

14種類の再鞣剤を用い、その使用量を2%と10%とし、シェービング厚さ1.2mmと1.8mmのウェットブルーを用いて56通りの再鞣試験を行い、得られた再鞣革の性状を機械的性質から比較検討した。

その結果、再鞣革の厚さは、再鞣処理により増加し再鞣剤の増量により増加する傾向がある。他の機械的性質に及ぼす再鞣処理の影響は、ウェットブルーのシェービングの厚さ、再鞣剤の種類とその使用量によってそれぞれ差異があり、傾向は明らかにできなかった。

が、全般的に再鞣剤の種類によって異なった影響を示し、その使用量の水準が高い場合に物性に与える影響が大きく、ウェットブルーのシェービングの厚さの影響は、個々の測定項目によって異なり、明らかでない。

この研究は昭和55年度通産省委託事業「クロム鞣革（ウェットブルー）の再鞣技術の研究」の一部で、第28回日本皮革技術協会研究発表会で発表した。

なお、本報でのクロム革及び再鞣革の調製は（株）ニッピで行ったものである。

参考文献

- 1) 昭和55年度和歌山県工業試験場報告，89—96
- 2) 昭和54年度通産省委託研究「クロム鞣革の再鞣技術の開発研究」報告書

革塗膜の耐溶剤性試験簡便法について

皮革分場 由良好史

要 旨

革塗膜の耐溶剤性試験に関する簡便法を確立する目的で製品革21種類、溶剤5種類を用いて3通りの試験方法で検討した結果は以下のとおりである。

- 1) 浸透法は外観判定により評価でき、また溶剤により塗膜に与える影響力に差がみられた。
- 2) 湿潤布による摩擦法は、変退色より木綿白布の汚染で判定するほうがよく、また使用する溶剤はトルエンが適していると思われる。
- 3) 滴下法は試験装置を必要としない簡単な方法として適している。

1 はじめに

製品革は、製靴工場や縫製工場で使用する接着剤や溶剤によって塗膜状態に変化の生じることがある。これは溶剤が塗膜のベースコートやトップコートを溶解あるいは軟化するためと考えられる。しかし、耐溶剤性試験は、各自各様で行われているのが現状であり、そのため試験結果に差異を生じ問題となることがある。

現在行われている塗膜の耐溶剤性試験方法は、次の3方法に大別することができる。

- 1) 浸漬法：革を溶剤に浸漬し、その後、外観判定及び摩擦試験を行う方法
- 2) 浸透法：革の裏面から溶剤を浸透し、その後、外観判定及び摩擦試験を行う方法
- 3) 湿潤布による摩擦法：JISK-6547・6・3の革の染色摩擦堅ろう度試験方法・有機溶剤試験に準じる方法

以上の3方法について製品革4種類、溶剤7種類を用いて予備試験を行った。浸漬法は供試革や溶剤の種類に関係なく塗膜に激しい変化を生じ、判定に差がなく実際のでないと思われる。浸透法及び湿潤布による摩擦法は供試革と溶剤の種類により塗膜の変化に差が見られ、耐溶剤性試験法として通用できるという結果を得た。なお、予備実験のとき、溶剤が塗膜に付着しただけで塗膜に変化が認められた。そこで溶剤を少量塗膜に滴下する方法（滴下法）も耐溶剤性試験法として検討する必要性が生じた。

今回の実験では浸透法、湿潤布による摩擦法及び滴下法で仕上方法の異なる供試革21種類、溶剤5種類を用いて塗膜状態の変化から耐溶剤性試験方法を検討した。

2 実験方法

2-1 供試革

供試革は、ウレタン仕上革4種類、カゼイン仕上革2種類及び硝化綿ラッカー仕上革15種類の計21種類である。仕上方法、色及び用途を表1に示した。また、供試革は15×2.5cmの大きさとし、2枚1組として用いた。

2-2 溶 剤

実験に用いた溶剤は、靴、鞆及び衣料用の接着剤、接着剤の希釈用溶剤及び靴の芯地浸漬用溶剤に多く含まれているn-ヘキサン、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンにJISK-6547・6・3に規定されている石油ベンジンを加え5種類とした。

2-3 試験方法

2-3-1 浸透法

浸透法は、溶剤を供試革の裏面から塗膜面まで十分に浸透する最少量(0.3ml)を滴下し、塗膜を上にして40℃で2時間乾燥した。その後、供試革の塗膜状態を観察して外観判定を行った。

外観判定で塗膜状態に変化がない、または少し変化があると評価された供試革は、JISK-6547・6・1の革の染色摩擦堅ろう度試験方法・乾燥試験に準じて摩擦試験を行った。ただし、クロックメーターによる摩擦回数は100往復とした。

なお、対照として溶剤処理しない供試革を用いた。

2-3-2 湿潤布による摩擦法

湿潤布による摩擦法は、JISK-6547・6・3に準じて行った。

なお、対照として乾燥木綿白布を用いた。

2-3-3 滴下法

滴下法は、供試革の塗膜に溶剤を1滴(0.05ml)滴下し、常温で1昼夜放置した後、塗膜状態を観察して外観判定した。

2-4 判定方法

外観判定は、供試革の塗膜状態を観察し以下のような3段階評価とした。

5：塗膜状態に変化がない。

3：塗膜状態に少し変化がある。

1：塗膜状態に激しい変化がある。

摩擦試験における変退色及び汚染の判定は、JIS L-0801・10の染色堅ろう度試験方法通則・判定に準じてグレースケールにより行った。

表1 実験に用いた供試革の色、用途及び仕上方法

供試革 No.	色※	用途	仕 上 方 法		
			インプレグ ネーション	ベ ー ス コ ー ト	ト ッ プ コ ー ト
1	Brown purple	家具		I アクリル系樹脂+カゼイン+顔料の水溶液 II アクリル系樹脂+カゼイン+ワックス+顔料の水溶液	速乾性ウレタン仕上
2	Dark red	家具		I アクリル系樹脂+カゼイン+顔料の水溶液 II アクリル系樹脂+カゼイン+ワックス+顔料の水溶液	硝化綿ラッカーに変性ウレタンの 混合液仕上
3	Brown	家具		I アクリル系樹脂+カゼイン+顔料の水溶液 II アクリル系樹脂+カゼイン+ワックス+顔料の水溶液	I 液型ウレタン仕上
4	Dark brown	衣料		水溶性ウレタン樹脂+顔料の水溶液 II 硝化綿の水溶性エマルジョン+染料の混合液	ウレタン樹脂+水溶性エマルジョン の混合液仕上
5	Black	袋物 甲靴		I カゼイン+ワックス+顔料の混合水溶液 II カゼイン+ワックス+顔料の混合水溶液	I カゼイン+ワックス+顔料の混合水溶液 II ホルマリンによるカゼイン系の固着
6	Black	甲靴		I カゼイン+顔料+染料の混合水溶液 I カゼイン+顔料+染料の混合水溶液	I カゼイン+顔料+染料の混合水溶液 II ホルマリンによるカゼイン系の固着
7	Dark orange	家具		I アクリル系樹脂+浸透剤の混合水溶液 II アクリル系樹脂+顔料の混合水溶液 III 硝化綿の水溶性エマルジョン+染料の混合液	硝化綿クリヤーの配合液仕上
8	Dark brown	袋物		I アクリル系樹脂+顔料の混合水溶液 II アクリル系樹脂+ワックスの混合水溶液 III 硝化綿の水溶性エマルジョン+染料の混合液	硝化綿クリヤーの配合液仕上
9	Reddish orange	袋物		I アクリル系樹脂の水溶液 II アクリル系樹脂+顔料の混合水溶液 III 変性ウレタンの溶剤性タイプ液	硝化綿クリヤーの配合液仕上
10	Dark orange	袋物		I カゼイン+顔料の混合水溶液 II カゼイン+顔料の混合水溶液 III アクリル系樹脂+カゼインの混合水溶液	硝化綿クリヤーの配合液仕上
11	Black	甲靴		I アクリル系樹脂+カゼイン+顔料の水溶液 II アクリル系樹脂+カゼイン+ワックス+顔料の水溶液	硝化綿ラッカー仕上
12	Dark red	家具		I アクリル系樹脂+カゼイン+顔料の水溶液 II アクリル系樹脂+カゼイン+ワックス+顔料の水溶液	硝化綿ラッカー仕上
13	Bluish black	衣料		アクリル系樹脂+顔料の混合水溶液	硝化綿ラッカー仕上
14	Yellowish orange	袋物		アクリル系樹脂+顔料の混合水溶液	硝化綿ラッカー仕上
15	Yellowish orange	衣料		アクリル系樹脂+顔料の混合水溶液	硝化綿ラッカー仕上
16	Red	床革		I ブタジエン樹脂+顔料の混合水溶液 II ブタジエン樹脂+顔料の混合水溶液	硝化綿ラッカー+染料の混合液仕上
17	Yellowish brown	床革		I ブタジエン樹脂+顔料の混合水溶液 II ブタジエン樹脂+顔料の混合水溶液	硝化綿ラッカー+染料の混合液仕上
18	Bluish black	袋物 甲靴	アクリル系樹脂 の水溶液+浸透 剤の混合液	アクリル系樹脂+顔料+ワックスの混合水溶液	硝化綿ラッカー+染料の混合液仕上
19	Black	袋物 甲靴	アクリル系樹脂 の水溶液+浸透 剤の混合液	アクリル系樹脂+顔料+ワックスの混合水溶液	硝化綿ラッカー+染料の混合液仕上
20	Dark brown	袋物		I カゼイン+アクリル系樹脂の混合水溶液 II カゼイン+アクリル系樹脂の混合水溶液	硝化綿ラッカー+染料の混合液仕上
21	Dark yellow orange	袋物 甲靴		アクリル系樹脂+カゼインの混合水溶液	硝化綿ラッカー+染料の混合液仕上

※：色の標準（財団法人 日本色彩研究所）

3 結果及び考察

3-1 浸透法

外観判定、摩擦した供試革の変退色及び木綿白布の汚染の判定結果を表2に示した。

石油ベンジンにより塗膜状態に少し及び激しい変化があった供試革は6種類、n-ヘキサンでは8種類、トルエンで6種類、酢酸エチルでは13種類、メチルエチルケトンでは15種類であった。この結果、溶剤の塗膜に対する影響力は、石油ベンジン、n-ヘキサン及びトルエンと酢酸エチル及びメチルエチルケトンの2つのグループに分けることができる。

石油ベンジン、n-ヘキサン及びトルエンについてはよく似た判定結果が得られ、塗膜状態に変化がない供試革が12種類、激しい変化があるもの5種類である。また、石油ベンジンとn-ヘキサンで変化がみられたもの1種類、n-ヘキサンで2種類、トルエンで1種類である。

酢酸エチル及びメチルエチルケトンについては塗膜状態に変化がない供試革が6種類、激しい変化があるもの10種類である。酢酸エチルで変化がなく、メチルエチルケトンで少しあるいは激しく変化したものがそれぞれ1種類、酢酸エチルで少し変化があり、メチルエチルケトンで激しく変化したものが2種類、そして酢酸エチルで激しい変化があり、メチルエチルケトンで少し変化したものが1種類である。

外観判定で塗膜状態に変化がない供試革及び少し変化があるものについての摩擦試験結果は、供試革及び溶剤の種類に関係なく対照と比べほとんど差がみられなかった。したがって、浸透法における摩擦試験は必要がないものと思える。

3-2 浸潤布による摩擦法

湿潤布による摩擦法の変退色及び木綿白布の汚染の判定結果を表3に示した。

変退色は、石油ベンジン及びn-ヘキサンで全く同

表2 浸透法による外観及び摩擦試験判定結果

供試革 No.	外 観 判 定					変 退 色						汚 染					
	B※2	H※3	T※4	E※5	M※6	C※1	B※2	H※3	T※4	E※5	M※6	C※1	B※2	H※3	T※4	E※5	M※6
1	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	4-5	5	3	4-5	4	3-4	4	4
2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	3-4	3-4	4	4	4-5
3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	3-4	4	4	3-4	3-4
4	1	1	1	1	1	5	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
5	5	3	5	5	3	5	5	5	5	5	4-5	3	3-4	3-4	3-4	3	3-4
6	5	5	3	1	3	5	5	5	5	—	5	3	4	3	3-4	—	3-4
7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4	4-5	4
8	5	5	5	5	1	5	4-5	4-5	4-5	4-5	—	3-4	3	3-4	3-4	3-4	—
9	5	5	5	3	1	5	4-5	5	5	4-5	—	3-4	3-4	4	4	3-4	—
10	1	1	1	1	1	5	—	—	—	—	—	3-4	—	—	—	—	—
11	5	5	5	3	1	5	5	5	5	4-5	—	3-4	3-4	3	3-4	3	—
12	5	3	5	1	1	5	5	5	5	—	—	4	4	4	4	—	—
13	5	5	5	1	1	5	4-5	5	5	—	—	3	3-4	3	3-4	—	—
14	3	1	5	1	1	5	5	—	5	—	—	2-3	2-3	—	2-3	—	—
15	1	1	1	1	1	5	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
16	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	5	4-5	4-5	2-3	2-3	2	2-3	2	2-3
17	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	4	5	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4
18	5	5	5	1	1	5	5	5	5	—	—	4	4-5	4	4-5	—	—
19	5	5	5	1	1	4	3-4	3	3-4	—	—	4	4-5	4	4-5	—	—
20	1	1	1	1	1	5	—	—	—	—	—	3-4	—	—	—	—	—
21	1	1	1	1	1	4	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—

※1：対照 ※2：石油ベンジン ※3：n-ヘキサン ※4：トルエン

※5：酢酸エチル ※6：メチルエチルケトン

外観判定の評価

5：変化がない 3：少し変化がある 1：激しい変化がある

じ結果が得られ、2種類の供試革を除いて4級以上である。したがって、これらの溶剤は、塗膜に対する影響力が小さいことを認めた。

トルエンにおける変退色は、4級以上の供試革が11種類、2-3級から3-4級のもの7種類、2級以下が3種類である。

酢酸エチル、メチルエチルケトンともに4級以上の供試革3種類、2-3級から3-4級のもの4種類、2級以下のもの11種類である。なお、酢酸エチルで2級、メチルエチルケトンでは3級の供試革が2種類、酢酸エチルで4級、メチルエチルケトンでは3級のものの1種類である。したがって、酢酸エチル及びメチルエチルケトンの塗膜に対する影響力はほとんど同じ傾向を示し、前の3種類の溶剤と比べて大きいことを認めた。

汚染は、石油ベンジン及びn-ヘキサンが同様な傾向を示し、全ての供試革で2-3級以上である。

トルエンでは2-3級から3-4級の供試革が16種類、2級以下のものが5種類である。

酢酸エチル及びメチルエチルケトンは同様な傾向を

示し、全ての供試革で2-3級以下で、そのうちいずれの溶剤でも2級以下となったものが17種類であった。この結果、石油ベンジン及びn-ヘキサンは、塗膜に対する影響力が小さく、これとは逆に酢酸エチル及びメチルエチルケトンは、影響力が大きかった。

変退色と汚染の判定結果を比較すると汚染のほうが低くなる傾向があり、供試革間の差が明瞭で革の塗膜の耐溶剤性を判定するのに適していると思われる。

3-3 滴下法

滴下法による外観判定結果を表4に示した。

石油ベンジン及びn-ヘキサンは、すべての供試革について全く同じ結果が得られ、塗膜状態に激しい変化のある供試革が2種類、少し変化のあるものが1種類で他のものについては変化がなかった。

トルエンでは塗膜状態に激しい変化のある供試革が3種類、少し変化のあるものが5種類、変化のないものが13種類である。

酢酸エチル及びメチルエチルケトンでは判定結果によく似た傾向がみられるが、これら2つの溶剤いずれでも塗膜に激しい変化がある供試革が11種類、変化が

表3 温潤布による摩擦法の判定結果

供試革 No.	変 退 色						汚 染					
	C※1	B※2	H※3	T※4	E※5	M※6	C※1	B※2	H※3	T※4	E※5	M※6
1	5	5	5	4	2	3	4-5	3-4	4	2	1	1
2	5	5	5	4-5	5	4-5	4-5	3-4	4	2-3	2	2
3	5	4-5	4-5	4-5	4	3	4-5	4	4	3	2	2-3
4	5	5	5	4	2	1-2	4	3	3-4	2-3	1	1
5	5	5	5	1	1	1	4-5	2-3	3-4	1	1-2	1
6	5	5	4-5	3-4	3-4	3-4	4	3-4	3-4	3	2-3	2-3
7	5	5	5	5	1	1	4	4	4	3-4	1-2	1-2
8	5	4-5	4-5	3-4	1	1	4	3-4	3-4	2-3	1	1
9	5	5	5	3	1	1	4	4	4-5	3	1	1
10	5	5	5	3	1	1	4	3-4	3-4	2-3	1-2	1
11	5	5	5	3	1	1	4-5	3-4	3-4	2	1	1
12	5	5	5	3	2	1	4-5	3-4	4	2-3	1-2	1-2
13	5	5	5	4-5	3	3	4	3	3-4	1-2	1	1
14	5	5	5	4-5	3	3	4	2-3	2-3	1	1	1
15	5	5	5	5	4-5	4-5	4-5	3-4	3-4	3	1-2	2
16	5	5	5	3-4	4	4	4	3	3-4	2-3	1	1
17	5	2-3	2-3	1-2	1	1	4-5	3	3-4	2-3	2	2
18	5	5	5	4-5	1	1	4-5	3	3-4	3	1	1
19	4	3-4	3-4	2	1	1	4-5	4	4	3	1	1
20	5	5	5	4-5	3-4	3-4	4-5	4	4	3	1-2	1-2
21	5	5	5	4	2	3	4-5	4	4-5	3	2-3	2-3

※1：対照 ※2：石油ベンジン ※3：n-ヘキサン ※4：トルエン
※5：酢酸エチル ※6：メチルエチルケトン

表4 滴下法による判定結果

供試革 No.	B※2	H※3	T※4	E※5	M※6
1	5	5	5	5	3
2	5	5	5	5	5
3	5	5	5	5	3
4	5	5	3	1	1
5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	3
7	5	5	5	1	1
8	5	5	5	1	1
9	5	5	5	1	1
10	5	5	5	1	1
11	1	1	1	1	1
12	5	5	5	5	1
13	5	5	5	1	5
14	5	5	5	1	5
15	5	5	5	5	1
16	5	5	3	5	1
17	5	5	3	1	1
18	3	3	1	1	1
19	1	1	1	1	1
20	5	5	3	1	1
21	5	5	3	1	1

※2、※3、※4、※5、※6は表3と同じ評価

5：変化がない

3：少し変化がある

1：激しい変化がある

ないものが2種類である。また、酢酸エチルで激しい変化があり、メチルエチルケトンで変化のないものが2種類、酢酸エチルで変化がなく、メチルエチルケトンで少しあるいは激しく変化のあるものが4種類である。

4 まとめ

耐溶剤性の簡便法として浸透法、湿潤布による摩擦法及び滴下法の3方法で試験を行った。その結果、以下の結果を得た。

1) 浸透法は、外観判定により評価できるので摩擦試験を行う必要がない。また、使用する溶剤は塗膜に与える影響力が大きいグループ（酢酸エチル及びメチルエチルケトン）と小さいグループ（石油ベンジン、n

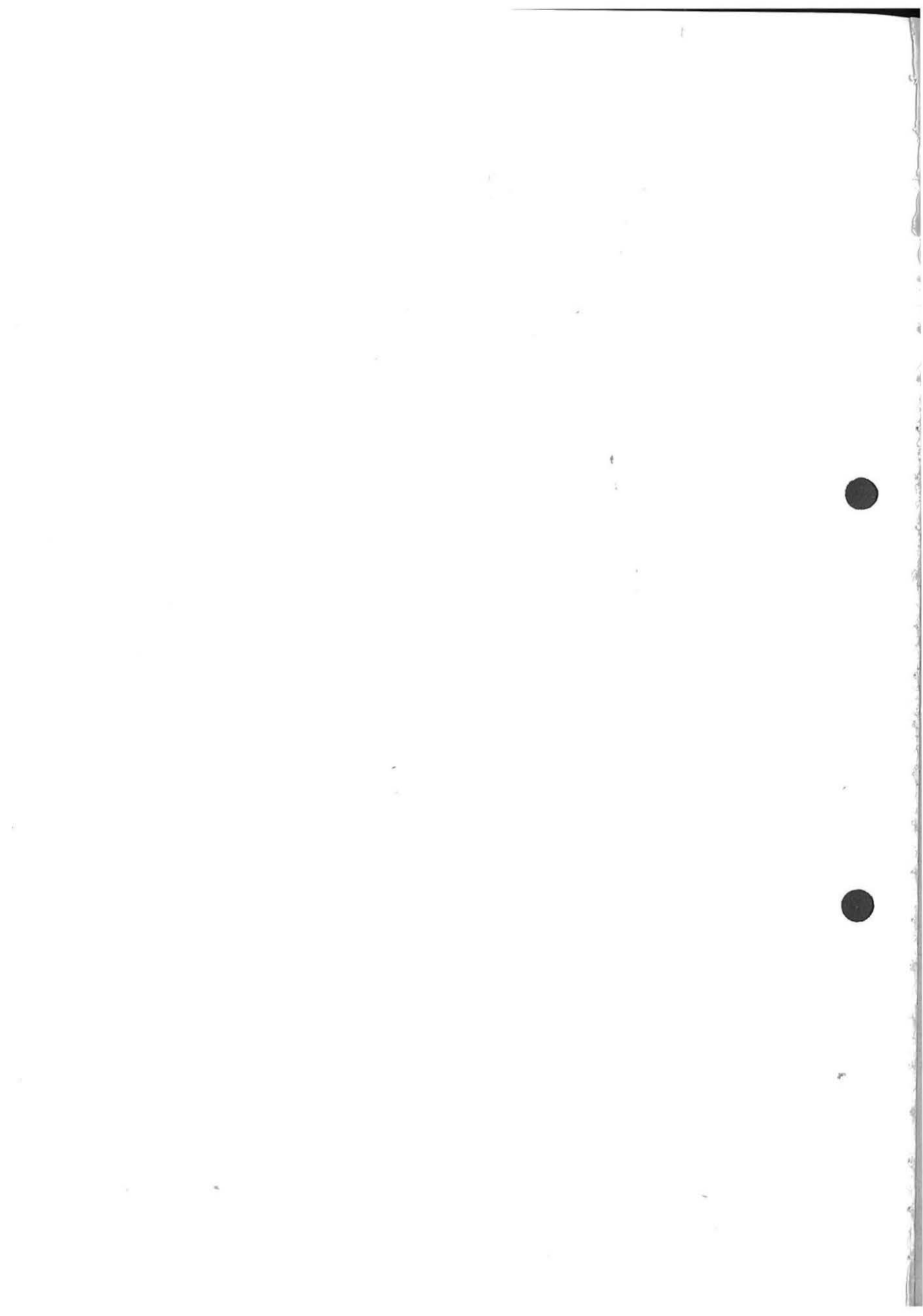
ヘキサン及びトルエン）に分かれる。

2) 湿潤布による摩擦法では革の変退色よりも木綿白布の汚染から判定するほうが供試革間の差が明瞭となる。使用する溶剤はトルエンが適していると思われる。

3) 滴下法は、供試革間の塗膜状態の変化に差があり、試験装置を必要としない簡単な試験方法である。

以上の結果、いずれの試験方法も革塗膜の耐溶剤性の判定に適しているといえる。ただし、革の用途、縫製工程の違いさらに試験目的に応じた試験方法及び溶剤の選択が必要である。

なお、本実験は公設皮革研究機関連絡会議の共同実験として行ったものであり、関係者諸氏に感謝します。



昭和57年 11月10日 印刷

昭和57年 11月15日 発行

和歌山県工業試験場報告

（昭和56年度）

発行所 和歌山県工業試験場

和歌山市小倉60

TEL (0734) 77-1271

発行人 桐 谷 俊 一

編集者 津 田 郁 太 郎

印刷所 藤井印刷株式会社

