

技術情報別冊

和歌山県工業試験場報告

昭和61年度

県政史第五卷

昭和 62 年 10 月

和歌山県工業試験場

和歌山県工業試験場報告(61年度)

正 誤 表

		吸水性 (mm)	誤	正
P. 44 表 3	末処理綿ブロード	—	75	75
	Ar	1.06	103 →	91
		2.08	104 →	92
		3.80	106 →	—
		4.24	107 →	—
P. 45 表 4	末処理綿ブロード → 末処理綿金巾			
P. 45 表 5	末処理綿ブロード → 末処理 E/C ブロード			

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) 地域フロンティア技術開発事業	4
(4) 移動工業技術大学事業	5
(5) マイコン技術	6
(6) 技術情報	6
(7) 繊維部	6
(8) 染色部	6
(9) 化学部	7
(10) 食品部	7
(11) 木材工業部	8
(12) 機械金属部	8
(13) 高分子部	8
(14) 皮革分場	9
2 依頼試験、技術相談、技術指導	10
3 研究会、講習会、講演会、見学会	15
4 技術者の養成	20
III 試験研究備品購入一覧表	21

試験、研究、調査報告編

高分子相間移動触媒の合成とその有機反応への応用に関する研究（概要）	23
前田育克 谷口久次 前田龍一	
芳香族エーテル類の合成反応（概要）	25
谷口久次 野村英作 前田龍一	
芳香族アルデヒド類の合成（概要）	27
野村英作 谷口久次 前田龍一	

芳香族アゾ化合物の合成に関する研究（概要）	29
小畑俊嗣 谷口久次 前田龍一	
耐久性難燃加工剤の開発	31
久保田静男 前田龍一	
ホルムアルデヒドの生物学的除去	34
池本重明 前田龍一	
ニット編成条件に関する研究（Ⅰ）	36
—編成時における給糸量と編地密度の相関性—	
繊維部 山本芳也 柳 貴代	
低温プラズマによる綿繊維の加工	42
染色部 久保田静男 野村英作 田村禎男	
キトサンのフィックス剤への応用	47
染色部 久保田静男 田村禎男	
醸造用水調査	50
食品部 山西妃早子 南 広己	
酒造米調査	54
食品部 山西妃早子 南 広己	
清酒分析調査	55
食品部 高辻 渉 山西妃早子 南 広己	
梅果汁の利用に関する研究	56
—梅果汁の酢酸発酵試験—	
食品部 中内道世 南 広己	
高品質下地塗料による工程の省略化	58
木材工業部 浦野健三	
位置のデジタル表示装置の開発	60
機械金属部 古田 茂 中村 嵩 林 健太郎 岡本良作	
鉄鋼，鑄鉄中における炭素硫黄分析法の確立	63
機械金属部 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文 田口義章	
ボタンの製品化技術の向上	65
高分子部 伊藤 修 前田育克 山口和三 内田昌宏	
革の染色に関する研究 Ⅳ	73
皮革分場 下林則夫 元吉治雄 石原矩武	
フッ素はっ水剤による耐水性床ペロアの試作	75
皮革分場 石原矩武 下林則夫 元吉治雄 由良好史	
床ペロアによるバケツの試作	79
皮革分場 石原矩武 下林則夫 元吉治雄 由良好史	
動的耐水試験方法に関する並行試験	80
皮革分場 元吉治雄	
ウェットブルーの実用化試験 Ⅵ	82
皮革分場 元吉治雄 石原矩武	
クロムリサイクル試験 Ⅲ	84
皮革分場 由良好史	
非クロム系革の鞣し処方の改良（要旨）	88
皮革分場 元吉治雄 由良好史 下林則夫 石原矩武	
革の脂肪分とクロム含有量の測定方法に関する検討（要約）	89
皮革分場 下林則夫	

総 括 編

I 総 説

1 沿革

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

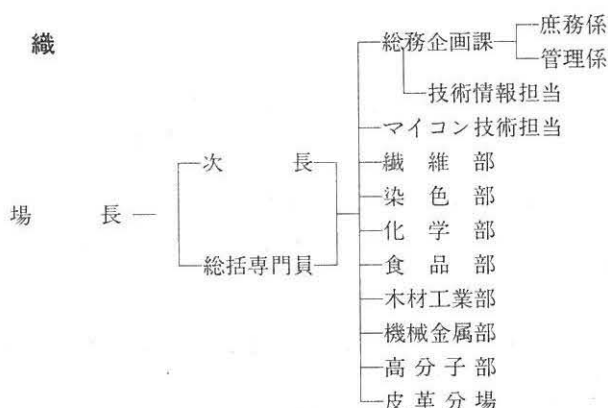
2 敷地と建物

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、予算決算及び会計、職員の身分服務、人事、文書の収受発送編さん保存、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、技術情報誌の発行、技術情報の調査研究、技術情報の検索及び指導相談。
マイコン技術	マイクロコンピュータ技術に関するソフト、システム機器の開発及び指導相談。
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、しょう油、みその試験研究、食品加工の試験研究、技術相談指導、依頼分析。
木材工業部	デザイン研究、木製品生産技術（加工、接着、塗装）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、溶接試験研究と JIS 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、鉄鋼分析、依頼試験。
高分子部	高分子合成、プラスチック及びゴム物性、合成樹脂の成形加工実地指導、依頼試験、移動相談、プラスチック成形技能検定。
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、分析、試験、鑑定。

(3) 職員現況

(昭和62年6月1日現在)

区分	場長	次長	総括専門員	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	1			5									1	8
技術吏員			1	3		2	6	5	7	5	3	7	4	5	48
現業技能員					1		1					1			3
	1	1	1	3	6	2	7	5	7	5	3	8	4	6	59

(4) 職員名簿

(昭和62年6月1日現在)

所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名
場 次 長	岡 弘	研究補助業務員	柳 貴 代	技 師	平 田 重 俊
長 中 尾 充		染 色 部		機 械 金 属 部	
総 括 専 門 員	小 川 幸 夫	部 長	田 村 禎 男	部 長	松 原 康 雄
マイコン技術		副 部 長	久保田 静 男	副 部 長	岩 鶴 昭
専 門 技 術 員	藪 内 武	技 師	中 岡 元 信	"	中 村 嵩
専 門 研 究 員	岡 本 良 作	"	大 萩 成 男	専 門 研 究 員	林 健 太 郎
技 師	前 田 裕 司	"	野 村 英 作	技 師	永 坂 博 文
総 務 企 画 課		化 学 部		"	田 口 義 章
課 長	崎 山 祐 助	部 長	前 田 龍 一	"	古 田 茂
主 事	中 川 静 枝	副 部 長	沢 田 俊 彦	ボ イ ラ ー 技 士 研 究 補 助 員 兼 務	大 久 保 保
"	坂 口 迪 子	専 門 研 究 員	中 岡 忠 治	高 分 子 部	
"	生 駒 泰 男	"	谷 口 久 次	部 長	内 田 昌 宏
"	南 紗 代	技 師	三 原 英 子	技 師	山 口 和 三
用 務 員	中 前 一 枝	"	新 山 茂 利	"	前 田 育 克
技 術 情 報		"	小 畑 俊 嗣	"	伊 藤 修
専 門 技 術 員 技 術 情 報 主 任 兼 務	高 橋 弘 一	食 品 部		皮 革 分 場	
専 門 技 術 員	酒 井 宏 直	部 長	南 広 己	分 場 長	石 原 矩 武
織 維 部		副 部 長	中 内 道 世	副 分 場 長	谷 正 博
部 長	神 前 寿	技 師	池 本 重 明	主 事	秋 元 恵 美 子
副 部 長	上 川 二 三 雄	"	山 西 妃 早 子	技 師	由 良 好 史
技 師	坂 崎 実	木 材 工 業 部	高 辻 涉	"	元 吉 治 雄 夫
"	角 谷 秀 昭	部 長	浦 野 健 三	"	下 林 則 夫
"	松 山 浩	技 師	北 口 功		
"	山 本 芳 也				

4 予算の執行状況

昭和61年度

(収入の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	収 入 済 額
国 庫 支 出 金	70,536	70,536
使用料及び手数料	30,740	34,499
財 産 収 入	1,400	1,627
一 般 財 源	512,545	507,938
そ の 他	42,937	42,937
計	658,158	657,537

(支出の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	支 出 済 額
人 件 費	381,928	382,409
物 件 費	73,477	72,761
設 備 費	194,558	194,370
そ の 他	8,195	7,997
計	658,158	657,537

II 事業内容

1 業務の概要

(1) 国庫補助事業等の概要

昭和61年度は次の諸項目について国庫補助事業等を行った。

ア) 巡回技術指導事業

(ア) 一般巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	2	機械金属工業	13
染色工業	5	高分子工業	11
化学工業	15	その他	4
食品工業	4	合計	62
木材工業	8		

(イ) 簡易巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	43	機械金属工業	23
染色工業	10	高分子工業	13
化学工業	8	その他	1
食品工業	65	合計	173
木材工業	10		

(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	1	高分子工業	5
染色工業	5	合計	15
機械金属工業	4		

イ) 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

- 1 コンパウンドニードルによる編成技術 (指定テーマ)
- 2 CAD 技術システム (指定テーマ)
- 3 技術情報
- 4 機器分析
- 5 醸造技術
- 6 木製品塗装技術
- 7 溶接技術
- 8 ボタン加工技術の向上

(イ) 全国技術指導研究会参加 1名

(ウ) 中小企業技術指導員養成研修

バイオテクノロジー (6ヶ月) 1名

ウ) 技術情報事業

技術情報誌発行 10回 (No. 127~136)

和歌山県工業試験場報告発行 1回

エ) 地域技術活性化事業費 (地域フロンティア技術開発) 補助事業

化成品のファインケミカル化技術開発

オ) 技術指導施設費補助金事業

マイクロコンピュータ利用技術開放試験室

(2) 技術アドバイザー指導事業

75企業、394日間

(3) 地域フロンティア技術開発事業

プロジェクトチーム

前田龍一 沢田俊彦 上川二三雄 久保田静男

中岡忠治 谷口久次 三原英子 岡本良作

新山茂利 池本重明 前田育克 小畑俊嗣

野村英作

「化成品のファインケミカル化技術開発」のテーマで、本県化学業界を対象に3ヶ年 (59年度~61年度) 計画で実施した。

付加価値の高いファインケミカルズの製造技術研究として、中核技術研究開発で「高機能性触媒を利用したファインケミカルズの製造技術研究」を行った。

応用技術開発として、和歌山精化工業(株)をはじめ県内8企業が実施した。

研究開発支援事業として、工業試験場内に「フロンティア開放試験室」を設置し、59年度は、CHN コーダー (元素分析計) とフーリエ変換赤外分光光度計、60年度は、フーリエ変換核磁気共鳴装置、ガスクロマトグラフ質量分析計、熱分析計、61年度は、ESCA、蛍光X線分析装置を購入して、企業の研究開発の促進に寄与している。

ア) 高分子相間移動触媒の合成とその有機合成への反応に関する研究

シクロヘキセンへのジクロロカルベン付加反応における種々の三級アミン担持ポリスチレンゲルの触媒効果と、その繰り返し利用について検討した。

イ) ホルムアルデヒドの生物学的除去

ホルムアルデヒドを効率よく除去するために、分解菌を固定化したバイオリクターによる連続除去を検討した。

ウ) 芳香族エーテル類の合成反応

各種芳香族エーテル類の合成に関して、低温で安価な条件下で高収率、高選択的な反応を行う触媒を見出した。

エ) 芳香族アゾ化合物の合成に関する研究

ベンゼンジアゾニウム塩と1-ナフトールのアゾカップリング反応における種々の相間移動触媒と塩基の効果について検討した。

オ) 芳香族アルデヒド類の合成

Reimer-Tiemann 反応において、ポリエチレングリコール類のパラ選択性について検討を行い、4-ヒドロキシペンズアルデヒドを高選択的に得る方法を開発した。

カ) 耐久性難燃加工剤の開発

リン素系ハロゲン系を有する化合物を綿布に処理し、低温プラズマを利用して、耐久性難燃加工を行った。耐久性難燃加工に関して、特許2件出願中である。

(4) 移動工業技術大学事業

本事業は、工科系大学の存在しない本県に大学の代替として、科学技術知識の向上、研究開発成果の向上、技術図書館等の機能を持つ移動工業技術大学を設置し、中小企業の技術力の育成、研究開発力の強化を図ることを目的に実施した。

本年度は、県内5地域で技術セミナーを、下記のとおり行った。

1 昭和61年9月11日(木)

和歌山市(紀ノ国会館) 参加者 92名

商品開発とデザイン

1) 新商品開発の考え方

大阪芸術大学助教授 大槻一夫氏
浪速短期大学助教授

2) コンピュータ・グラフィックスの活用

(株)コンピュータ・グラフィックスシステム
代表

関 浄氏

3) コンピュータ・グラフィックス(SDS-380)の機能について

(株)島精機製作所 及川成昭氏
小森進治氏
井口典子氏

2 昭和61年10月3日(金)

田辺市(田辺商工会議所) 参加者 103名

食品加工技術

1) 国立試験研究機関の技術交流推進について

工業技術院 大阪工業技術試験所
技術交流推進センター

所長 田畑三郎氏

2) 食品加工の基礎と品質管理

大阪大学 名誉教授 市川邦介氏

3) パッケージを中心とした商品開発の事例

トッパン印刷(株) TIC 事業部
企画課長 亀谷立二氏

4) 最近の調味料について

味の素(株) 中央研究所 食品開発研究所
副部長 土肥由長氏

3 昭和61年10月16日(木)

高野口町(紀州繊維センター) 参加者 26名

最新の技術

1) 国立試験研究機関の技術交流推進について

工業技術院 大阪工業技術試験所
技術交流推進センター

所長 田畑三郎氏

2) 最近のFA(工場自動化)の傾向

近畿大学 理工学部 経営工学教室
教授 東本暁美氏

3) 新しい繊維と流行

京都工芸繊維大学 繊維学部

教授 内山 生氏

4) 染色仕上加工の現状と今後の展開

京都工芸繊維大学 工芸学部

教授 寺主一成氏

4 昭和61年12月3日(水)

海南市(海南商工会議所) 参加者 63名

最新の技術

1) 国立試験研究機関の技術交流推進について

工業技術院 大阪工業技術試験所
技術交流推進センター

所長 田畑三郎氏

2) 最近の新素材(金属及びセラミック)について

大阪大学 工学部 溶接工学教室

教授 向井喜彦氏

3) 最近の新素材(プラスチック)について

呉羽化学工業(株)調査部

次長 吉井詢二氏

4) 最近のFA(工場自動化)の傾向

近畿大学 理工学部 経営工学教室

教授 東本暁美氏

5 昭和62年1月26日～2月10日までの毎週(月、火)の6日間

和歌山市(和歌山商工会議所) 延 432名

連続公開講座

1) 脚光をあびる製品染め

和工試 染色部 部長 田村禎男

2) 色彩設計におけるトーン概念について

京都工芸繊維大学 工芸学部

染色工芸学科 教授 寺主一成氏

3) 最近のプラスチック

和工試 高分子部 技師 山口和三

4) 官能検査-SD法と因子分解

京都工芸繊維大学 繊維学部

高分子学科 教授 内山 生氏

5) 有機合成における最近の話題から

和工試 皮革分場 技師 野村英作

6) 石油、石炭とC₁化学

大阪大学 工学部 応用精密化学教室

教授 園田 昇氏

- 7) 金属疲労について
和工試 機械金属部 副部長 中村 嵩
- 8) 生産工程の自動化技術
近畿大学 理工学部 経営工学教室
教授 東本暁美氏
- 9) マイコン応用機器事例発表
和工試 マイコン担当
専門研究員 岡本良作
- 10) 画像処理技術の金属組織と破面解析の応用
大阪大学 工学部 溶接工学教室
教授 向井喜彦氏
- 11) 人工酵素について
和工試 化学部
専門研究員 谷口久次
- 12) おいしい水を求めて ―排水処理―
大阪大学 名誉教授 市川邦介氏
- 6 昭和62年2月27日(金)～28日(土)の2日間
新宮市(新宮木材共同組合)参加者 75名
木材製材業振興の展望
- 1) 木材塗装及び表面処理技術の現況
和工試 木材工業部
副部長 浦野健三
- 2) 木材製材業振興の展望
千葉大学 工学部 建築学科
教授 成田寿一郎氏
- 3) 木材製品の技術向上に関する交流会
和工試 木材工業部 部長 小川幸夫
副部長 浦野健三
技師 平田重俊

(5) マイコン技術

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

ア) マイコン利用によるメリヤス針検査修正装置の実用化研究

前田裕司 岡本良作 藪内 武

メリヤス針の微小な曲がりの内複雑な曲がり形態に対しても対応できるような、アルゴリズムの検討を行った。

イ) データ収集システムのソフト開発(依託開発)

岡本良作 藪内 武

企業よりの依託により、データ収集システムのソフト改造を実施した。

ウ) 部品検査システムのソフト開発(依託開発)

前田裕司 藪内 武

企業よりの依託により、部品検査システムのメカニズムの改良とソフト開発を実施した。

(6) 技術情報

中小企業における技術情報の必要性が重要視されてきたので、これに対処するため、本年度も技術情報の収集、オンライン検索及び提供業務を行った。

61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	雑誌 8 単行本 75
	交換図書、寄贈誌	1,200冊
情 報 提 供	調査	35件
	閲覧	84件
	複写	55件
	オンライン検索	41件
指 導 相 談	情報の検索及び提供等	45件
	技術情報	10回
出 版 事 業	和歌山県工業試験場報告	1回
	事業推進計画	1回
巡 回 指 導	一般巡回	12社
	簡易巡回	14社
ネットワーク業務	事業団との連絡	10回
	JICST との連絡	6回
講習会・講演会・見学会	技術情報講習会等	3回
会議・研究会	情報推進研究会	1回
	JICST 研究会	5回
	ニューメディア研究会	12回

(7) 繊維部

本県繊維業界を一層発展活性化のために、製編織技術向上、新商品開発支援及び製品の品質管理技術の確立を重点として、次の事業を実施した。

ア) 製編織自動化システムの開発(SDS 応用)

角谷秀昭 松山 浩、上川二三雄

ニット、織物編組織のパターン画像処理解析を行う。特にパイル織物デザイン高度化事業のパターン、メーキングについて効果が得られた。

イ) 新商品開発研究

神前 寿 上川二三雄 坂崎 実

角谷秀昭 松山 浩

新商品の企画立案(素材選択、カラー、デザイン)及び現物サンプルの試編を行った。

ウ) 繊維製品の品質管理

上川二三雄 坂崎 実

商品開発及び管理体制確立の向上を目的として素材の物性と応用について研究を行った。

エ) 実地指導及び巡回技術指導

オ) 依頼試験及び技術相談

(8) 染色部

染色整理業を主対象として、次の事業を行った。

ア) 泡染色仕上げの試験

田村 慎男 谷 正博

58年度国補事業（開発研究）の継続として試験用泡加工試験機による各種受託実験。

イ) 染料吸着微生物の検索

中岡 元信

各種合成染料を選択的に吸着する微生物を河川土壌等より検索し、染色排水処理での染料の回収の可能性を検討する。調査及び基礎試験

ウ) 測色技術の繊維加工への応用

大萩 成男 谷 正博 田村 慎男

染色加工工程のFMS化のための色彩管理技術の検討。地域システム技術開発事業実施のための予備試験及び調査

エ) プラズマを用いる加工法

久保田 静男

プラズマによる繊維表面改質と繊維の難燃加工法の検討。

オ) 実地指導及び巡回技術指導

カ) 受託試験及び技術相談

(9) 化学部

染顔料中間体を主体としてきた、本県化学業界は、多品種少量生産が特徴であるが、近年ファインケミカル化の方向を目指す傾向が強い。当業界は、その伝統と高い技術を認められて、59年度より3ヶ年計画の「地域フロンティア事業」に指定されている。

化学部の研究、指導は、この「地域フロンティア事業」を中心に実施した。

他の事業内容は次のとおりである。

ア) 高速液体クロマトグラフによる有機化合物の不純物の定量 (II)

新山 茂利 前田 龍一

染顔料及び医薬品の原料となるナフタレン誘導体合成過程における生成物を高速液体クロマトグラフを用いて分析するための条件を前年度に引き続き検討した。

逆相分配で分析できることがわかり迅速に分析することができ、品質管理も容易にでき、品質向上に寄与した。

イ) テフロン容器を用いた染顔料及び中間体試料の酸分解法

沢田 俊彦

テフロン容器を用いた有機化合物中の微量金属分析の前処理法の検討を行った。染顔料及び中間体等の有機化合物の試料は千差万別で加熱分解中、圧力上昇により容器の変形、爆発の可能性のものもあり、特に注意する必要がある。多量の試料を分解する場合、予備分解を行った。試料量0.5g以下におさえ分解を行えば、分解時間が短く危険性がなかった。試料は少量のた

め、原子吸光では微量金属の検出感度が不足するので一滴法、フレイムレス原子吸光分析法で定量を行った。

ウ) 化成品の熱的特性について (II)

中岡 忠治

通常の熱分析装置及び酸素を加圧した高圧示差熱分析装置を用い化成品の熱特性を調べた。

融点に関しては大きな差は認められなかったが分解開始温度については、酸素加圧条件の方が予想以上に低かった。

(10) 食品部

清酒の消費量は、昭和55年以来毎年減少し続けているが、61年度は7年ぶりに前年比4.5%増と上昇に転じた。なかでも二級酒は前年比8.9%増と大幅に伸び純米酒、吟醸酒などの付加価値の高い製品や生酒・生貯蔵酒は夏向き商品として清酒業界活性化の期待を担っている。

また厚生省が加工食品の栄養表示指導の方針を打ち出しており、各食品加工業者は製品の品質に対する自覚が高まるとともに品質管理技術が一層重要なものとなってきている。

次に昭和61年度における県内醸造製品の動向を示す。

清 酒

年度 項目	昭和60BY	昭和61BY	増減	前年対比
製成(ア20%) 数量(kℓ)	9,346.6	9,822.0	+475.4	105.0%

しょうちゅう乙類

年度 項目	昭和60BY	昭和61BY	増減	前年対比
製成(ア25%) 数量(kℓ)	57.0	44.0	-13.0	77.2%

しょうゆ

年度 項目	昭和60BY	昭和61BY	増減	前年対比
製成数量(kℓ)	3,532	3,519	-13.0	99.6%

主な業務内容は次のとおりである。

ア) 地下水調査

山西 妃早子 南 広己

地下水の変動予知のため和歌山市内3ヶ所（雑賀屋町、本町、中之島）の井戸水を定期的に分析調査を行った。

イ) 酒造米調査

山西 妃早子

61BYに県内酒造場に入荷した原料米の内、主なものの試料を採取し、粒形、千粒重、ふるい別、水分、硬度を調査した。

ウ) 清酒分析調査

高辻 渉 山西 妃早子 南 広己

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

エ) 梅果汁の利用に関する研究

中内道世 高辻 渉

梅果汁より果実酢を製造する諸条件を検討した。

オ) 耐酸性酵母の利用

池本重明 高辻 渉 山西妃早子

中内道世 南 広己

梅果汁より分離したP-1酵母の育種と同定

カ) 実地指導及び巡回技術指導

キ) 技術アドバイザー事業

ク) 技術相談及び指導

ケ) 依頼試験

(11) 木材工業部

住宅関連産業である木製品製造業界は、住宅の量的充足と建て替え需要の増加を背景にした消費者ニーズの多様化、高級化に照準を合わせ、商品の企画・開発及び新技術研究、生産システムなど各部門で新しい試みに取り組んでいるのが現状である。この現状に対応するため、商品開発に対する技術支援を目標として、次の業務を実施した。

ア) デザイン情報の収集及び提供

小川幸夫 北口 功

住宅関連産業に関するデザインの市場動向及び技術情報を収集し、相談業務、指導業務を通じて提供した。

イ) コンピュータグラフィックス活用に関する業務

北口 功

カラーシミュレーションにおけるCGの調色機能が、微妙な質感を有する素材の表現において、原稿表現と合せての可能性を検討した。

ウ) 木材乾燥におけるマイコンの応用

平田重俊

木材人工乾燥における含水率の遠隔測定を行うため、マイコンの応用技術を研究し、実験装置を試作。木材乾燥装置で実用試験を実施中である。

エ) 高品質下地塗料による塗装工程の省力化

浦野健三

木材及び木質材料の塗装の良否は下塗り塗膜形成によって左右される。ポリウレタン系樹脂塗料の表面張力を減少させて、塗面のヌレを良くし、多孔質材には目止まり性、研磨性を兼ねた透明微細結晶粉を混入することにより塗装工程の短縮と異種塗料の上塗りが可能になった。

オ) 木質材料の難燃化技術(難燃剤の選択)

浦野健三

ハロゲン系、リン系、ホウ素系の3種を試験対象として選択したが、ハロゲン系は毒物危険性が高いので除外、リン系、ホウ素系の2種で複合処理による難燃

化を進めている。

(12) 機械金属部

本県の地場産業は内外需要に応えるべく染色整理機械、大手企業の下請関連、精密機器製造と幅の広い分野となっている。

しかし、最近の円高による影響で各関連企業は受注量が激減し、これに対処するために新技術の導入、新製品の開発等、日夜努力を重ねている。

当部としても、これら産業振興のため高付加価値製品の開発を行うべく新素材の開発、先端技術、高精密加工技術等の導入を図り業界のニーズに応えるための技術開発を行っている。

主な業務は次のとおりである。

ア) 鉄鋼、鋳鉄中の炭素硫黄分析法の確立

永坂博文 中村 嵩 田口義章

鋳物溶解現場での簡易資料採取による炭素硫黄の分析特性を調べ真値の推定法を確立した。

イ) 熱処理による溶接部の性質に関する研究

岩鶴 昭 中村 嵩 大久保 保

溶接部の粒界腐食の感受性について各種条件にて試験し、溶接時の最適熱処理法の見出しを試みた。

ウ) 加工精度及び形状精度向上のための技術普及事業

林 健太郎 松原康雄 古田 茂

加工部品の寸法及び形状の精度を計測するため、三次元測定機を導入し、各種測定法の修得をした。

エ) マイコン利用による位置のデジタル表示装置の開発

古田 茂 林 健太郎

ロータリエンコーダで位置検出をし、ボードコンを利用してデジタル表示するように、ハード、ソフトの開発を行った。

オ) ロールシャフトの設計、施行に関する研究

中村 嵩 松原康雄 岩鶴 昭

大久保 保

ロールシャフトの破損原因を究明し、その対策としての設計施行法の調査研究を行った。

カ) 各種依頼試験と鉄鋼分析

キ) 巡回技術指導及び実地指導

ク) 振動騒音測定と防止対策

ケ) JIS 溶接技術検定試験と競技会

コ) 技術講習会、講演会、見学会

サ) 技術相談と技術情報の提供

(13) 高分子部

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

ア) ボタンの製品化技術の向上(その2)

山口和三 内田昌宏

不飽和ポリエステル樹脂を原料として造られたワイ

シャツ（ドレスシャツ）に使用されるボタンは、JIS S 4025によって規定されている。本年度の試験項目は、

- 1 寸法 1) ボタンの外径、2) ボタン穴の寸法、
3) ボタンあなの間隔
- 2 耐洗たく性試験
- 3 耐アイロン性試験
- 4 耐漂白剤試験
- 5 ボタンあなの強度試験
- 6 サンシャインウェザーメーターによる耐候性試験

ボタンの種類は、ポリボタンが15点、カゼインボタンが2点であった。ポリボタンは全試料規格に適合していたが、カゼインボタンは耐アイロン性、耐洗たく性の変退色に難があった。

イ) 高分子材料試験技術共同研究

山口和三 伊藤 修

昭和61年度の共同研究は、1) 引張弾性率、2) 熱機械分析、3) 熱分解ガスクロマトグラフ分析を取りあげられたが、和工試においては、引張弾性率と熱分解ガスクロマトグラフ分析に参加した。参加機関数は、引張弾性率が28機関、熱分解ガスクロマトグラフ分析が24機関であった。引張弾性率は前年度に引き続き、硬質塩化ビニル板、FRP板から機械加工によって作成した試料片を用いて曲げ弾性率及び引張弾性率を測定した。熱分解ガスクロマトグラフ分析（PGC）はポリマー試料としてPS、AS、ABSを用いて装置や測定条件の異なる熱分解ガスクロマトグラム（パイログラム）の集積を目的に行った。

ウ) 天然高分子の改質技術に関する研究

伊藤 修 山口和三 内田昌宏

天然高分子（カゼイン）に合成高分子（メタクリル酸メチル）をグラフト反応して得られたフィルム物の性を調べた。

エ) 移動相談事業

オ) 巡回技術指導

カ) 技術アドバイザー指導事業

キ) 技術振興事業

ク) 技術相談及び指導

ケ) 依頼試験

(14) 皮革分場

和歌山地区の皮革業界は、素材提供型であり円高やNICSの追上げ等の外的要因による低迷が長く続いている。その中で、他社にない革、NICSでは技術的に生産できない革等高度な生産技術の開発研究が進められている。また、新しいファッション素材として若いデザイナーたちに見直されており、ファッション製品への展開も技術的に重要な課題となっている。

ア) 零細皮革産業技術指導事業

今年度は、染色技術、クロムリサイクル技術、キチ

ンキトサンの仕上げへの応用、商品の付加価値づくり、靴の製造から皮革への注問、そして台湾の皮革事情というテーマで巡回技術指導を行った。

JALFICに委託した海外皮革情報調査の報告会を、2回行った。

製品試作は、5点行い、展示会を行った。

イ) 染色に関する研究 IV

下林則夫 元吉治雄 石原矩武

反応基のみが異なる4種類の反応性染料を合成及び精製し、各種の条件（染色温度：30℃、50℃；染色時間：15分、30分、60分）で精製クロム鞣皮粉を染色し、反応基の違いが染色性及び染色堅ろう性に及ぼす影響について検討した。

ウ) フッ素はっ水剤による耐水性床ペロア革の試作とバケツの試作

石原矩武 下林則夫 元吉治雄 由良好史

床ペロアの高度利用をはかるため、エマルジョンタイプのフッ素系はっ水剤ではっ水加工するための条件について検討を行った。また、はっ水効果をみるため、はっ水加工した床ペロアでバケツを試作した。

エ) 動的耐水試験方法に関する並行試験

元吉治雄

革の動的耐水試験の試験機にはバリーベネトロメーターと東洋精機（株）製動的耐水度試験機がある。公設皮革試験研究機関が備えているのはいずれか一方であり、各機関間で試験条件や結果の解釈につき合意を図る必要がある。同種の革より採取した試料を用いて、並行試験を行い測定値の変動について検討した。

オ) ウェットブルーの実用化実験

元吉治雄 石原矩武

通産省の補助事業として（社）日本タンナーズ協会が実施している試験で、今年で5年目である。今年度はフランス、アメリカ及びオーストラリアよりウェットブルーを輸入した。和歌山地区からA社が参加し、ヌバックと型押革を試作した。これらの製品革について化学分析と物理試験を行い検討を加えた。

カ) クロムリサイクル試験

由良好史 石原矩武

昭和60年度に引き続き、（社）日本タンナーズ協会が実施したものである。

当分場では、この試験に参加した地元タンナーに協力するため、クロム含有量、比重、pHの測定により工程管理を行い、さらに製品革についても、在来法で得られた革と比較を行った。

キ) 非クロム系革の鞣し処方の改良

元吉治雄 由良好史 下林則夫 石原矩武

日本皮革技術協会との共同研究である。今年度は、ナッパタイプとアッパタイプの非クロム系革の問題点

の改良を目的として、鞣し処方の新たな検討を行った。

ク) 革の脂肪分とクロム含有量の測定方法に関する検討

下林則夫

革の脂肪分とクロム含有量の測定値は、顔料や塗膜等により影響されることが考えられる。そこで公設皮革試験研究機関及び日本皮革技術協会と協力し、その測定方法について検討した。

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
マ イ コ ン 技 術	件	165 件	477 件
織 維 部	556	855	466
染 色 部	1,568	791	533
化 学 部	1,405	141	104
食 品 部	1,179	58	673
木 材 工 業 部	542	269	444
機 械 金 属 部	63,488	537	458
高 分 子 部	1,169	190	1,553
皮 革 分 場	786	1,533	3,537
合 計	70,693	4,539	8,245

(2) 各部内訳

マイコン技術

技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
マイコンシステム	124	マイコンシステム	400
マイコンソフト	13	マイコンソフト	20
電 子 回 路	9	電 子 回 路	20
セ ン サ ー	8	セ ン サ ー	15
電 子 計 測	8	電 子 計 測	18
そ の 他	3	そ の 他	4
合 計	165	合 計	477

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
摩 耗 試 験	17	原 糸 ・ 素 材	80	メリヤス編成技術	188
寸法、質量、密度測定	28	製 編 織 技 術	288	織 物 製 織 技 術	63
光学顕微鏡写真撮影	11	品 質 管 理	203	織物、メリヤス組織	36
電子顕微鏡写真撮影	11	新 商 品 開 発	44	繊維製品品質管理	60
顕微鏡による鑑定	7	メリヤス、織物組織	86	特 許 出 願	23
薬品による鑑定	6	準 備 機	52	新 商 品 開 発	21
物理物性試験	223	そ の 他	102	そ の 他	75
糸引張強さ及び伸び率	2				
糸より数及び縮率	1				
引張強さ及び伸び率	6				
編 目 長	8				
ローソンFAXによる編	31				
試験前処理	12				
加工布の性能試験	2				
電子顕微鏡試験	44				
成績書等	147				
合 計	556	合 計	855	合 計	466

染 色 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
寸法、質量、密度測定	1	染 料 ・ 顔 料	18	染 料 ・ 顔 料	5
化 学 分 析	49	糊 料 ・ 仕 上 加 工 剤	56	糊 料 ・ 仕 上 加 工 剤	69
化学物性試験(C)	1	染 色 助 剤	45	染 色 助 剤	16
機 器 分 析(A)	3	糊 拔 ・ 精 練 ・ 漂 白	36	糊 拔 ・ 精 練 ・ 漂 白	29
顕微鏡による鑑定	5	浸 染 ・ 捺 染	63	浸 染 ・ 捺 染	62
薬品による鑑定	15	仕 上 加 工	72	仕 上 加 工	72
物理物性試験	1	染 色 堅 ろ う 度	105	染 色 堅 ろ う 度	23
試験前処理	134	染 色 用 水	18	染 色 用 水	8
染色堅ろう度試験	1,109	排 水 処 理	80	排 水 処 理	142
染色整理試験	11	染 色 機 械	51	染 色 機 械	27
加工布の性能試験	55	不 上 が り 原 因	234	不 上 が り 原 因	71
成績書等	184	そ の 他	13	そ の 他	9
合 計	1,568	合 計	791	合 計	533

化 学 部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
化 学 分 析	709	用 水 ・ 廃 水	9	製 造 分 析	21
化学物性試験(A)	56	無 機 化 合 物	15	公 害 防 止	4
化学物性試験(C)	56	有 機 化 合 物	35	試 験 分 析	79

分析前処理(A)	4	品質管理	30		
分析前処理(B)	24	試験分析	52		
機器分析(A)	44				
機器分析(B)	37				
光学顕微鏡写真撮影	5				
成績書等	470				
合 計	1,405	合 計	141	合 計	104

食 品 部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
化 学 分 析	2	酒 類	13	酒 類	400
化学物性試験(C)	9	しょう油、みそ、食酢	12	しょう油、みそ、食酢	32
機 器 分 析(A)	22	水 ・ 排 水	7	水 ・ 排 水	194
機 器 分 析(B)	7	その他、食品及び薬品	26	その他、食品及び薬品	47
しょう油及びアミノ酸液の分析	280				
食 酢 類 分 析	14				
酒 類 分 析	77				
み そ 分 析	5				
醸造用水試験(定性)	102				
醸造用水試験(定量)	231				
醸造細菌酵母試験(定性)	71				
醸造細菌酵母試験(定量)	1				
食品添加物試験(定性)	45				
食品添加物試験(定量)	10				
一 般 食 品 試 験	93				
成 績 書 等	210				
合 計	1,179	合 計	58	合 計	673

木材工業部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
摩 耗 試 験	3	デ ザ イ ン	45	デ ザ イ ン	78
机・いす繰返し衝撃	10	加 工 技 術	48	加 工 技 術	74
建 具 品 質	4	塗 装 技 術	79	塗 装 技 術	121
材 料	38	接 着 技 術	25	接 着 技 術	51
接 着 強 度	1	試 験 方 法	50	試 験 方 法	82
紙管・ダンボール耐圧	4	そ の 他	22	そ の 他	38
環 境 試 験	18				
含 水 率	3				
キャスター荷重走行	5				
キャスター耐荷重	4				
キャスター車輪振れ	1				
塗 膜 ・ 物 性 試 験	191				

塗膜化学性状試験	41				
塗膜・浸せきはく離試験	7				
塗膜・一般塗装試験	9				
耐 候 試 験	160				
成 績 書 等	43				
合 計	542	合 計	269	合 計	444

機械金属部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
金属・引張試験	10,394	金属材料	104	鋳物技術	32
金属・曲げ試験	659	非鉄金属材料	52	機械工作	73
金属・硬さ試験	7	鋳物技術	31	溶接技術	136
金属・衝撃試験	2	溶接技術	100	染色整理機械	25
金属・圧縮試験	6	機械工作	58	産業機械	39
金属・長さ、角度	1	産業機械	24	熱処理技術	28
金属・マクロ試験	1	機械設計	19	自動化、省力化	91
金属・蛍光X線分析	120	自動化、省力化	48	精密測定技術	12
金属・鉄鋼炭素分析	28	メカトロ技術	63	そ の 他	22
動釣合 (100kg以下一面修正)	3	そ の 他	38		
動釣合 (100kg以下二面修正)	6				
動釣合 (100kg以上二面修正)	10				
コンクリート試験	38,408				
骨 材 試 験	137				
成 績 書 等	13,706				
合 計	63,488	合 計	537	合 計	458

高分子部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
物 理 試 験	319	合 成	8	合 成	80
摩 耗 試 験	2	分 析	44	分 析	430
機 器 分 析(A)	51	成 形 材 料	17	成 形 材 料	181
硬さ試験(ディロメーター)	4	成 形 加 工	19	成 形 加 工	227
硬さ試験(バーコル)	274	二 次 加 工	8	二 次 加 工	80
耐 熱 試 験	1	物 質 性	53	物 質 性	415
試 料 加 工	274	品 質 管 理	10	品 質 管 理	113
溶 出 試 験	85	廃棄物の有効利用	5	廃棄物の有効利用	5
材質試験(Pb・Cd)	36	そ の 他	26	そ の 他	22
材質試験(塩ビ)	5				
電子顕微鏡試験	84				
成 績 書 等	34				
合 計	1,169	合 計	190	合 計	1,553

皮革分場

依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
機器分析(A)	2	準備工程	21	鞣	96
顕微鏡による鑑定	3	鞣	74	染色	123
染色堅ろう度試験	15	染色	106	仕上げ	90
物性測定	250	仕上げ	183	皮革製品	105
耐水度	3	皮革製品	150	化学分析	1,216
吸水度	2	副廃物利用	20	物理試験	1,884
液中熱収縮温度	92	化学分析	358	その他	23
染色摩擦堅ろう度	55	物理試験	621		
耐熱	2				
耐寒	4				
厚さ	50				
化学分析	183				
水分	30				
脂肪	40				
耐溶剤	2				
ユープコシ	2				
成績書等	51				
合計	786	合計	1,533	合計	3,537

3 研究会、講習会、講演会、見学会

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61. 9. 12	講 演 会 見 学 会	花 王(株) 和歌山研究所	1. 企業における研究開発について 花王(株)和歌山研究所 所長 角田裕三氏 2. 和歌山研究所、和歌山工場見学	88名
62. 3. 18	講 演 会 見 学 会	京 都 市 長 岡 京 市	1. (株)島津製作所 三条工場 各種製品について 工場見学 2. 立石電機(株) 中央研究所 立石電機の研究開発推進について 研究所見学	46名

マイコン技術

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61. 7. 17	C A D 講 習 会	和 工 試	1. 最近の CAD の動向について 富士通(株) システム課員 塩沢清和氏 2. ユーザから見た CAD の使用実例 大阪酸素工業(株) 課長 水野克輔氏	36名

技 術 情 報

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
62. 1. 28	技 術 情 報 講 習 会	紀 ノ 国 会 館	1. オンラインデータベース活用法 神戸国際情報システム(株) 代表取締役 白岩謙一氏 2. 日本の特許情報 一主題調査と権利調査一 武田薬品工業(株) 特許部調査課 課長 服部恭平氏	60名

織 維 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.10.21	見 学 会	和 歌 山 市	1. (株)島精機製作所 2. ノーリツ鋼機(株)	18名
61.10.28 } 31	全 国 織 維 技 術 展	大 阪 市 国際見本市会館	試 作 品 132点 協 力 作 品 300点 (内和歌山県内企業協力作品 15点)	

61.11.28	全国巡回 デザイン展	高野口町 紀州繊維センター	出品点数 112点	
62.2.20 } 21	技術研修会	大阪市 池田市	先進地視察 関西システムラボラトリー ダイハツ工業(株)	19名
62.3.25	メリヤス技術 講習会	和工試	コンパウンドニードルによる編成技術 最近のメリヤス編機とその活用法 ニットエンジニアリング(株) 代表取締役 伊藤 暁氏	32名

染 色 部

年月日	名 称	開催場所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.6.27	技術研修会	京 都 市 染 織 試 験 場	染色加工講演会 染色第百二十委員会	16名
61.10.29	見 学 会	大 阪 市 国際見本市会館	全国繊維技術展	10名
61.11.12	見 学 会	大 阪 市	ESTA トータルファッション展	9 名
61.11.21	技術研修会	大 阪 市 なにわ会館	染色加工講演会 染色第百二十委員会	10名
61.12.17	技術研修会	和 歌 山 市	製品染めについて 和工試 田村禎男	8名
62.2.16	技術研修会	紀州繊維工業(協)	1. 製品染めについて 2. 排水処理技術 和工試 田村禎男 中岡元信	13名
62.2.24	技術研修会	紀ノ国会館	テキスタイルプリントの進展 チバガイギー社 W. バデチャ氏	22名

化 学 部

年月日	名 称	開催場所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.6.20	技術講演会	和 歌 山 市	相関移動触媒について (財)相模中央化学研究所 工学博士 木村芳一氏	37名
62.1.27 } 28	機器分析技術 講習会	和 工 試	1. 蛍光X線の理論と応用 (株)リガク 分析技術グループ グループ長 河野久征氏 2. ESCA (X線光電子分析)の 理論と応用 (株)島津製作所 応用技術部 京都分析センター主任 田辺道穂氏	30名

食 品 部

年 月 日	名 称	開催場所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.7.4	清 酒 管 理 講 習 会	酒 造 組 合	生酒の貯蔵と管理について 酒造組合連合会 今井 武氏 和工試 南 広己	28名
61.9.19	清酒品質管理 講 習 会	同 上	清酒の出荷管理について 大阪国税局 鑑定官室 太田剛雄 桑原健治	32名
62.1.5	酒 造 研 究 会	同 上	新酒酎酒と今後の酒造管理 和工試 南 広己	8名
62.1.10	同 上	伊 那 酒 造 組 合	新酒酎酒と今後の酒造管理 和工試 南 広己	7名
62.2.10	土産品審査会	紀 ノ 国 会 館	和歌山県優良土産品審査	30名
62.2.26	清酒研究会 (精米部会)	酒 造 組 合	61年度の酒米調査と今後の検討 和工試 南 広己 山西妃早子	15名
62.2.28	酒 造 研 究 会	同 上	新酒酎酒と清酒ろ過について 和工試 南 広己	8名
62.3.6	清酒鑑評会	同 上	酎酒審査	8名
62.3.9	清酒研究会 (酒造部会)	同 上	酎酒審査	17名
62.3.13	清酒研究会	同 上	酎酒競技会	57名
62.3.13	育 成 事 業 講 習 会	同 上	1. 業界の現況 酒造組合連合会 今井武氏 2. 61年度清酒研究会出品酒調査報告 和工試 高辻 渉	57名

木 材 工 業 部

年 月 日	名 称	開催場所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.11.13) 14	建 具 製 図 講 習 会	和 歌 山 県 建 具 事 業 協 同 組 合	建具製図法 和工試 小川幸夫 北口 功	19名
62.2.15	家具デザイン 講 習 会	海南商工会議所	デザイン開発と製造 現場のギャップ (株)ワイエスデザイン 吉川博教氏	20名
62.3.6	木製品塗装 技術講習会 (育成事業)	和 工 試	木製品塗装技術 玄々化学工業(株) 牛田幸雄氏	24名

機械金属部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.4.6 7.13 10.5	溶 接 技 術 講 習 会	和 工 試 日 高 総 訓 校 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及び申込上の注意 2. 検定試験と溶接棒 3. 実技指導 和工試 職員	15名 32名 18名
61.4.11	説 明 会	和 工 試	エアープラズマ溶接機説明 (株)ダイヘン	82名
61.5.10 ~11	検 定 試 験	和 工 試	JIS 溶接技術検定試験	89名
61.5.23 31 6.1	溶 接 技 術 競 技 会	東 燃、住 金 海 南 工 作 和 工 試	昭和61年度和歌山県溶接技術競技会	36名
61.6.2 23	同 上 審 査 会	和 工 試	試験片外観審査 曲げ・X線・総合審査	8名
61.7.13	検 定 試 験	日 高 総 訓 校	JIS 溶接技術検定試験	112名
7.20	同 上	田 辺 市	同 上	42名
61.8.2 ~3	同 上	和 工 試	同 上	118名
61.8.23	同 上	鉄 骨 製 缶(共)	同 上	35名
61.8.25	同 上	田 辺 市	同 上	52名
61.11.5	見 学 会	大 阪 市	大阪ガス'86工業フェア	42名
61.11.7	検 定 試 験	春 本 鉄 工	JIS 溶接技術検定試験	26名
61.11.8	同 上	和 工 試	同 上	95名
61.11.9	同 上	住 友 金 属	同 上	75名
62.1.17	同 上	日 高 総 訓 校	同 上	104名
62.1.24	同 上	和 工 試	同 上	98名
62.1.25	同 上	鉄 骨 製 缶(共)	同 上	19名
62.2.12 13	講 演 会	紀ノ国会館	現場における計測技術について (株)三豊製作所 取締役部長 木村昌祐氏	25名 27名
62.3.10 3.17 3.24 3.31	講 演 会	紀ノ国会館	機械加工の自動化技術 組立ての自動化技術 計測の自動化技術 検査・保守の自動化技術 近畿大学 理工学部 経営工学科 教授 東本暁美氏	78名 67名 60名 31名
62.3.25	育 成 事 業 溶 接 技 術 講 習 会	鉄 構 工 業(協) 連 合 会	溶接材料の合理的な選び方 大阪産業大学 工学部 教授 小川清六氏	28名
62.3.28 ~29	検 定 試 験	和 工 試	JIS 溶接技術検定試験	118名

高 分 子 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.7.9 } 11	技 能 検 定 講 習 会	和 工 試	1. 射出成形加工技術ならびに成形機について 日精樹脂工業(株) 細川 稔氏 2. 射出成形基礎技術 プラスチック加工技術協会 綾井英二氏	13名
61.7.14 ~19	技 能 検 定	和 工 試	実技試験	11名
61.9.5	技 能 検 定 講 習 会	和 工 試	1. 成形加工技術全般について プラスチック加工技術協会 綾井英二氏 2. 射出成形機関係について 和工試 山口和三 3. 樹脂関係について 和工試 前田育克	15名
62.3.6 3.13 3.18 3.27	講 習 会	紀南文化会館他	プラスチックの基礎と応用講座 和工試 内田昌宏 山口和三 前田育克 伊藤 修	10名
62.3.31	技 術 普 及 講 習 会	田辺商工会議所	1. 成形加工技術の最近の話題と当該業界の活路開拓について プラスチック加工技術協会 綾井英二氏 2. 複合強化エンジニアリングプラスチックの現状と将来展望について 大工試 相馬 勲氏	22名
62.3.31	移 動 相 談	同 上	ボタンの物性検討会 (JIS 試験ならびに耐久性評価について) 和工試 山口和三	22名

皮 革 分 場

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
61.10.30	報 告 会	皮革産業会館	皮革ファッション情報調査報告会(I) JALFIC 代表 筒井重勝氏 (零細皮革産業技術指導事業)	19名
61.11.11	皮 革 技 術 講 習 会	皮革産業会館	ミモザアルミニウム鞣 南阿ワットル輸出振興会	24名
11.12	相 談 会	皮 革 分 場	日本駐在技術員	3名
	相 談 会	皮 革 分 場	西川圭二氏	3名

61.12.11	皮革技術講習会	皮革産業会館	皮革の貿易と各国の動き (社)タンナーズ協会	27名
12.12	相談会	皮革分場	業務部長 出口公長氏	3名
62.2.16	シンポジウム	皮革分場		3名
		和歌山東急イン	1. 省クロム・非クロムなめし実用化の展望 光陽産業(株) 山野法生氏 石川民夫氏 (株)ニッピ 中沢昭治氏 2. 床革のはっ水加工 和工試 石原矩武	41名
62.2.26	皮革技術講習会	皮革産業会館	皮革の楽しさ	21名
2.27	相談会	皮革分場	東京 YMCA デザイン研究所	3名
	相談会	皮革分場	革工芸課 主任教授 安藤洋子氏	3名
62.3.10	皮革技術講習会	皮革産業会館	中国の皮革事情	25名
3.11	相談会	皮革分場	国際協力事業団研修事業部	4名
	相談会	皮革分場	研修監理員 萩原長一氏	2名
62.3.27	報告会	皮革産業会館	皮革ファッション情報調査報告会(II) JALFIC 代表 筒井重勝氏 (零細皮革産業技術指導事業)	21名

4 技術者の養成

パソコン応用技術者研修(中期)

- 1 期 間 61.9.1～10.13(週4回)
- 2 参加人員 27名(修了26名)
- 3 研修内容
 - ① BASIC プログラムの基礎
 - ② 通信関係(RS 232C, GPIB)のソフト開発について

品質管理技術者研修(短期) 2地域

- 1 期 間 61.10.22～11.6(和歌山市)
61.11.8～12.2(田辺市)
- 2 参加人員 16名(修了 15名)和歌山市
20名(修了 20名)田辺市
- 3 研修内容
 - ① 品質管理概論
 - ② 統計の考え方
 - ③ TQC の実施法
 - ④ パソコン利用による品質管理実習

技術研修受入

研 修 目 的	氏 名	派遣会社名	期 間
清酒一般分析	嵐 重利	天長島村酒造(株)	61.7.21～1ヶ月間

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
フロンティア 事業	原子吸光分光光度計	1	㈱島津製作所 AA-670 フレーム/フレームス兼用 測定波長範囲 190~900nm 高速二周波数同時測光方式	6,150,000
	アミノ酸分析装置	1	㈱島津製作所 アミノ酸分析システム AP-II型 O-フタルアルデヒドを用いた 蛍光検出法 カラム強酸性陽イオン 交換樹脂	7,870,000
	蛍光X線分析装置	1	理学電機㈱ システム3370S X線管 Rh, サイドウインド 検出器 SC, F-PC 測定元素範囲 ${}^9\text{F} \sim {}^{92}\text{U}$	29,000,000
	X線光電子分析装置	1	㈱島津製作所 ESCA-850 X線源 円錐状アノード(材質 Mg) 走査範囲 0~1150eV 電子エネルギーアナライザー 阻止電場ハイパス形	34,423,000
	サンシャイン ウェザーメーター	1	スガ試験機 WEL-6XS HC-B サンシャイン、 キセノン兼用型	7,980,000
	導 電 率 計	1	京都電子工業㈱ CM-117 測定範囲 $0.1\mu\text{s}/\text{cm} \sim 1000\text{ms}/\text{cm}$	240,000
	旋 光 度 計	1	堀場製作所 SEPA-200 光源ナトリウムランプ 589nm	2,000,000
	分 子 量 測 定 装 置	1	コロナ電気㈱ 117型 分子量測定範囲 60~20,000	2,500,000
	油 分 測 定 装 置	1	堀場製作所 OCMA-220 測定方式 溶媒抽出-非分散型赤外 線吸収 測定レンジ 0~20PPm, 0~50PPm	519,000
	低周波発生装置	1	日本高周波 発振周波数 20KHz 低周波出力 400W	2,000,000
	高温ジッカー	1	大栄科学精機製作所 HPJ-500 ロール動幅50cm, 布長9m 最高使用圧力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$	2,000,000
	B 型 粘 度 計	1	東京計器 B 8 H型	340,000
	恒 温 恒 湿 器	1	東洋科学産業 AE-214型	620,000
	オ ー ト ス チ ル	1	ヤマト.オートスチル WG-35 逆浸透後蒸留	500,000

	低温循環恒温槽	1	ラウダ RM-20 温度範囲 -15~100℃ 精度 ± 0.01℃ 槽内 300×350×160mm	490,000
マイコン技術	オシロスコープ	1	ソニーテクトロニクス 2467型 4 ch. 350MHz	3,091,000
	メモリースコープ	1	ソニーテクトロニクス 2430型 2 ch. 150MHz	2,411,000
	ロジックアナライザー	1	ソニーテクトロニクス 1241型 24ビット	3,031,000
	ノイズシミュレータ	1	ノイズ研究所 INS-420型	1,152,800
	FFTシグナルアナライザー	1	岩通 SM2701	4,182,000
	X Y プロッター	1	ヒューレットパッカード 7550 A	870,000
機械金属部	X線マイクロアナライザー	1	日本電子(株) JXA-8600 S 型 分析元素範囲 $_{5}\text{B} \sim _{92}\text{U}$ 測定波長範囲 0.087~9.3nm 40~300,000X倍SEM	55,000,000
	三次元測定機	1	三豊製作所 FJ 704型 処理装置 Mp 550 測定範囲 700×450×300	28,000,000

(注)

機械金属部備品 (X線マイクロアナライザー、三次元測定器) は日本自転車振興会の $\frac{1}{2}$ の補助により設置
その他の備品は国補

試驗、研究、調查報告編

THE UNIVERSITY OF CHICAGO



高分子相間移動触媒の合成とその有機反応 への応用に関する研究(概要)

前田育克 谷口久次 前田龍一

1 緒 言

有機化学反応における触媒の役割は重要で、生産性コスト、商品価値等に影響を及ぼすものである。その中でも、相間移動触媒は色々な面で注目を集めている。¹⁻³⁾

一般に、工業的に使用されている触媒は、第四級アンモニウム塩に代表される低分子量のものが主で、高分子量のものに関しては研究段階であると考えられる。⁴⁻⁶⁾

しかし、高分子相間移動触媒にも大きな利点が考えられ、研究も盛んになりつつある。その1つとして、触媒のリサイクル利用がある。第四級アンモニウム塩は、高アルカリ存在下では、アンモニウム塩の種類により種々の物質に分解されることが報告されている。⁷⁾

我々は、合成した高分子相間移動触媒の中で、なるべく触媒活性のすぐれているものを選び、相間移動条件を変化させるなどして触媒のリサイクル利用を可能にすることを試みた。また、ポリスチレンゲルを異なる条件で合成し、ゲルの中に含まれる第四級アンモニウム塩濃度と触媒活性の変化についても検討した。

2 研究成果の概要

2-1 高分子相間移動触媒の合成

この研究では、ポリスチレンゲルを合成するところから始めた。スチレンとクロロメチルスチレン含量の異なる3種類のポリスチレンゲルを合成した。その比は、2:1、1:1、1:3 (モル比) である。

懸濁重合法によりゲルを合成した。用いた懸濁剤はポリビニルアルコールとドデシル硫酸ナトリウム (S DS) である。乾燥後、60~100メッシュと100~200メッシュのものをふるいわけして四級化試料とした。合成したポリスチレンゲルの電子顕微鏡写真を図1に示した。得られたゲルに対し、5種類のアミンを用いて、第四級アンモニウム塩として担持した。用いたアミンは、トリ-*n*-ブチルアミン (TBA)、トリ-*n*-オクチルアミン (TOA)、トリ-*n*-デシルアミン (TDA)、トリ-*n*-ドデシルアミン (TDDA) 及び、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン (TMEA) である。四級化後、Volhard法にて、触媒中の塩素イオンを分析し、第四級アンモニウム塩の濃度とした。この分析の結果、第四級アンモニウム塩の濃度とゲル中のクロロメチルスチレン含量との関係は、TBA、TOA では、クロロメチルスチレン含量の増加に伴ない直線的に増加したに対し、TDA と TDDA では、

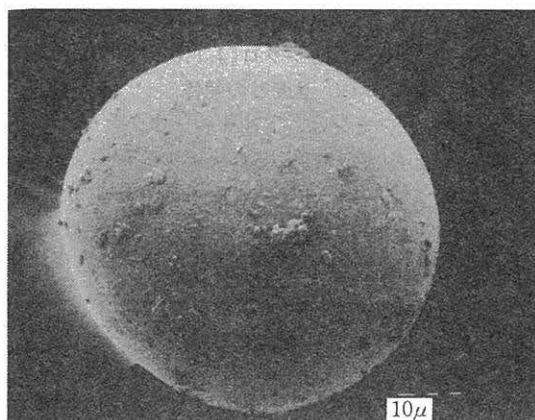
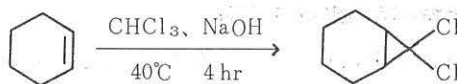


図1 スチレン-クロロメチルスチレン
ジビニルベンゼン共重合体の電子顕微鏡写真

クロロメチルスチレン含量の変化に対し、大きな依存を示さず、ほぼ一定の濃度であった。

2-2 高分子相間移動触媒の触媒活性

合成された触媒を下に示したシクロヘキセンへのジクロロカルベン付加反応に適用した。用いた触媒の



量は、第四級アンモニウム塩濃度で1ミリモル当量である。

図2に TOA を担持したときの第四級アンモニウム塩濃度と収率の関係を示した。触媒中の第四級アンモニウム塩濃度の変化に対し、収率は大きく変化し、極大点が存在することが認められた。またクロロメチルスチレン含量からみると、33.3%のゲルがもっともよく、次いで50%、75%となった。これらのことは他の報告にも⁸⁾みられることで、触媒中の触媒能力基の濃度をあまり大きくしても、触媒作用の低下が認められた。この原因として、反応系中での触媒の膨潤と反応基との相互作用の低下が考えられる。また、他のアミンを担持した場合にも、ほぼ、同様な結果が得られた。

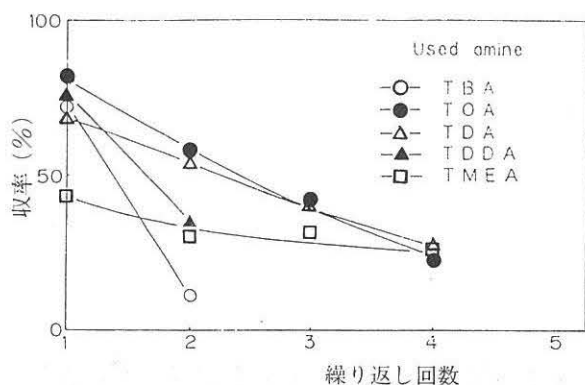


図2 7.7-ジクロロビシクロ[4.1.0]ヘプタンの収率と触媒中の Cl^- 濃度との関係

(用いたアミンは、トリ-n-オクチルアミン)

2-3 高分子相間移動触媒の繰り返し特性

各々のアミンを担持した高分子相間移動触媒の中で最も触媒活性に富んでいるものに対し、反応後、水洗し、風乾し、再度、ジクロロカルベン付加反応に適用し、繰り返し使用試験を行った結果を図3に示した。

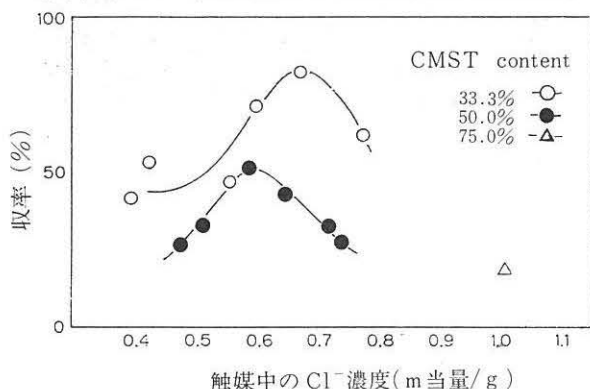


図3 7.7-ジクロロビシクロ[4.1.0]ヘプタンの収率と繰り返し回数との関係

5種類のアミンを担持した触媒の繰り返し特性は、TBA、TDDAに比べ、TOA、TDA、TMEAの方が優れていることが認められた。中でも、TMEAに関して

は、初期の収率こそ、他のものに比べ低いものの、繰り返し使用後の収率の低下度が大変小さく、高アルカリ存在下でも、第四級アンモニウム塩の分解が小さいものと推測される。このことは、TMEA中に含まれているエーテル結合とアミンとが、高アルカリ存在下でも、その分解を抑制する効果があるものと推定される。

D. Landini らによると、第四級アンモニウム塩は、ナトリウム塩などを加えると高アルカリ存在下でも、その分解が大きく抑制されると報告している。⁽⁸⁾

今回の繰り返し試験条件に7gの塩化ナトリウムを加えて実験を行った結果、1回目の収率は、あまり大きな変化はなかったものの2回目の収率は大きく減少し、むしろ、塩化ナトリウムの添加は逆効果であった。そこで、我々は、反応系中のアルカリ濃度を低下させることなくして水酸基の濃度を低下させれば、アリカリによる第四級アンモニウム塩の分解がおさえられるものと考え、相間移動条件から、水の添加量を変える試みを行った。詳しいデータは省略するが、第四級アンモニウム塩の分解がおさえられ繰り返し使用への可能性を得た。

参考文献

- 1) Starks, C. M. : J. Amer. Chem. Soc. **93**, 195 (1971).
- 2) Starks, C. M. et al ; J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3613 (1973).
- 3) Makosza, M. et al ; Tetrahedron Let. 4659 (1969).
- 4) M.Tomoi, Warren T.Ford : J.Amer.Chem.Soc. **103**, 3821 (1981).
- 5) M.Tomoi, Warren T.Ford : J.Amer.Chem.Soc. **103**, 3828 (1981).
- 6) S. L. Regen, J. J. Besse : J. Amer. Chem. Soc. **101**, 4059 (1979).
- 7) Dario Landini, et al : J. Org. Chem. **51**, 3187 (1986).
- 8) S.L. Regen; J. Am. Chem. Soc., **98**, 6270(1976).

芳香族エーテル類の合成反応(概要)

谷口久次 野村英作 前田龍一

1 目 的

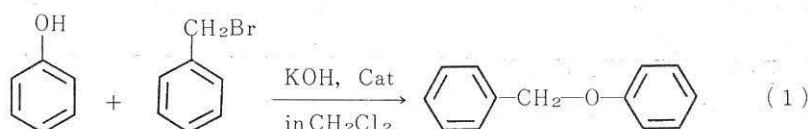
種々の高機能性樹脂(例, 耐熱性樹脂)製造に用いる原料の中に各種の芳香族エーテル類がある。これらは医薬, 農薬, 染料料の中間体にもなり得るものである。

芳香族エーテル類の合成においては, 一般に高温(150–250℃)を必要とするため, 時には爆発等の危険をとまなう。そこで, それらの製造に関して, (i) 反応温度を下げて安全な工程にする, (ii) でき得るか

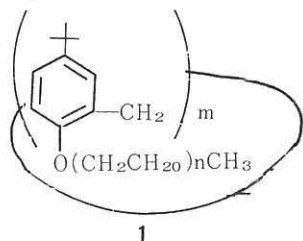
ぎり安価な触媒を用いる, (iii) 安価な溶媒中で製造する, (iv) 収率を向上させることを目的として研究を行った。とりわけ, エーテル合成に用いる触媒について検討した結果, 新規に合成したカリクスアレン誘導体がエーテル生成の触媒となることを見出した。ここにその成果を報告する。

2 研究成果の概要

2-1 ベンジルフェニルエーテルの合成



フェノールと臭化ベンジルからジフェニルエーテルを合成する際に各種の触媒を用いた。結果を表1に示



す。触媒としてカリクスアレン誘導体(1)を用いるとベンジルフェニルエーテルの生成において四級アンモニウム塩と同程度かそれ以上の触媒作用を示すことがわかる。また, p-トープチルカリクス[6]アレンそれ自身では触媒作用のないことがわかった。1は, カリクスアレンにポリエチレングリコールを導入したものである。そこで, ポリエチレングリコールジエチルエーテルも式(1)の触媒になるか検討した結果, これは1に及ばないことがわかった(表1)。

表1 臭化ベンジルとフェノールの反応

No.	Cat	温度/℃	時間/h	収率/%
1	1	40	3	100
2	PEG-DEE 456	40	3	80
3	KOH/BTAC/Al ₂ O ₃	40	20	100
4	KOH/Al ₂ O ₃	12	72	47
5	KOH	40	20	30

BTAC: ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド

PEG-DEE: ポリ(エチレングリコール)ジエチルエーテル

2-2 ジフェノキシメタンの合成

塩化メチレンの中に水酸化カリウムとフェノールを入れ, 触媒を加えてかきまぜるとジフェノキシメタンが生成した。結果を表2に示す。

式(2)の反応においても1はジフェノキシメタンの優れた触媒になることがわかった。また, 四級アンモニウム塩を触媒とし, 塩化メチレン-水の二相系で反応

を行うとジフェノキシメタンがほとんど生成しないことがわかった。ところが, 四級アンモニウム塩と水酸化カリウムをアルミナに含浸させたものを触媒として用いた場合には相当な収率でジフェノキシメタンが生成した。ポリエチレングリコール(分子量600)を用いた場合でも少量の生成物が得られた(表2)。

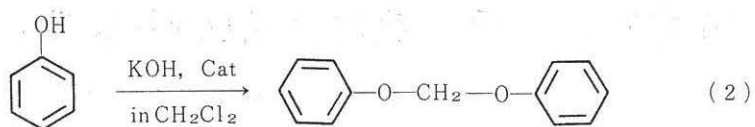


表2 フェノールとジクロロメタンの反応

No.	Cat	温度/℃	時間/h	収率/%
1	1	40	24	100
2	p-t-ブチルカリクス〔6〕アレンメチルエーテル	40	24	12
3	PEG-DEE-456	40	24	85
4	PEG-600	30	195	23
5	SiO ₂ -PEG-200(8.4%)	40	24	0
6	KOH/Al ₂ O ₃	12	24	0.3
7	KOH/BTAC in H ₂ O	40	24	0.8
8	KOH/BTAC/Al ₂ O ₃	40	24	86

BTAC：ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、

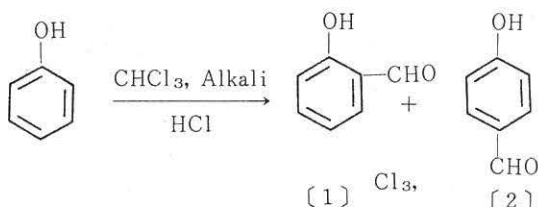
PEG-DEE：ポリ(エチレングリコール)ジエチルエーテル

芳香族アルデヒド類の合成(概要)

野村英作 谷口久次 前田龍一

1 緒 言

フェノールにクロロホルムをアルカリ水溶液中で作用させると、サリチルアルデヒド〔1〕と4-ヒドロキシベンズアルデヒド〔2〕の混合物が得られる(R-eimer-Tiemann 反応)。



上記の反応によって得られる化合物はともに、医薬、農薬、染料中間物として工業的に非常に重要である。特に、〔2〕は抗ガン剤、液晶材料として重要性が増している。ところが、この反応は安価な原料を用い、比較的簡単な操作で目的物が得られるという特徴を持っているにもかかわらず、低収率であり、しかもオルト体とパラ体の生成比が約3:1の混合物で得られる。¹⁾

このため、収率及び選択性の向上に向けて、四級ア

ンモニウム塩を中心とする相間移動触媒²⁾、第三級アミン³⁾、シクロデキストリン^{4,5)}を用いた報告がなされているが、いずれも多くの問題点を含んでいる。

我々は、これまで、ポリエチレングリコール類がオルトとパラの生成比を大幅に逆転させ、パラ体を高選択的に合成する新しい方法を見出した。ポリエチレングリコール類は、相間移動触媒として多くの有機反応に利用され、アルカリ中での高安定性、毒性がないなどの利点を有するため、工業的に有用である。⁶⁾

2 研究成果の概要

2-1 ポリエチレングリコール(PEG)の触媒効果

50% NaOH 及び KOH の水溶液において、PEG を添加した場合としない場合について調べた結果を表1に示した。いずれのアルカリ金属水酸化物を用いた場合においても、PEG 600の添加によって収率が向上した。また、〔2〕の〔1〕に対する生成比、fp/fo は NaOH では約13倍、KOH でも約4倍に増加し、パラ選択性が飛躍的に向上することを認めた。⁷⁾

表 1

Alkali	PEG 600/g	変化率/%	収率/%	fp/fo
NaOH	0	53	26	0.33
NaOH	10	47	29	4.32
KOH	0	44	20	0.99
KOH	10	48	29	2.96

反応条件：フェノール(10mmol), CHCl_3 (30mmol), 50%アルカリ水溶液(20g),

イソプロピルエーテル(10ml), 50°C, 1時間。

分 析：ガスクロマトグラフィ(TENAX GCカラム, 2m)

2-2 アルカリ水溶液の濃度

KOH 水溶液の濃度の変化に対する〔2〕と〔1〕の収率及びfp/foへの影響を調べた結果を図1に示した。KOH 水溶液の濃度の増加で〔2〕の収率が向上することが認められた。一方、〔1〕の収率はKOH 水溶液の濃度が30%の時をピークに以後徐々に低下する。この結果、fp/foはKOH 水溶液の濃度の増加に伴って直線的に増加することが認められた。また、NaOH 水溶液の濃度変化に対してもほぼ同様の結果が得られた。これらのことから、アルカリ水溶液の濃度の増加に伴って、パラ選択性が向上することが明らかとなった。

2-3 反応時間及び温度

反応時間に対する収率の変化を調べた結果、PEG

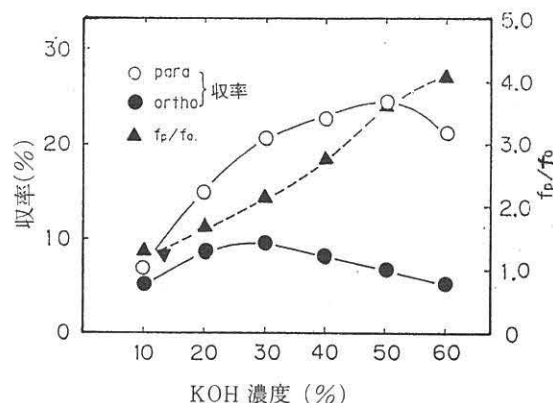


図1 アルカリ濃度変化に対する収率とfp/foの変化

600の添加は、反応を加速し、収率の向上をもたらすことを認めた。また、反応は1時間程度で完結し、それ以上は進行しない。

さらに、反応温度について検討を加えた結果、40～60℃では変化率及び収率ともに大きな変化は認められなかった。fp/foの値は反応温度が高くなるにつれて大となり、60℃のとき最大となった。

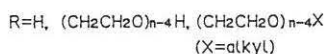
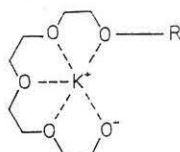
2-4 PEG-アルカリ水溶液の二相系での反応

上記の反応では、不活性有機溶媒を用いた有機溶媒相-PEG相-アルカリ水溶液相の三相系であった。

しかし、有機反応においてはできるだけ単純な系で行った方が溶媒などの分解物による生成物の汚染を防ぐことができる。そこで、我々は、不活性有機溶媒を用いないPEG相-アルカリ水溶液相の二相系において検討を行った。その結果、三相系での反応と同様の効果が得られることが明らかとなった。PEG 以外に PEG モノメチルエーテル (PEGMME) と PEG ジエチルエーテル (PEGDEE) についてもその効果を調べた。PEG 及び PEGMME はともにパラ選択性を向上させる効果が認められた。PEGDEE については、変化率及び収率を著しく低下させることが認められた。これらの結果は、PEG 末端の水酸基が反応に大きく関与していることを示唆している。

2-5 反応機構

PEG 及びそれらのエーテル類は、アルカリ金属カチオンを取り込み、クラウンエーテルと類似した錯体を



形成する。PEG 類が相間移動触媒として数多くの有機反応に触媒するのは上記の錯体形成能に由来してい

ると考えられている⁸⁾。しかし、R-T反応において、PEG 類がパラ選択性を向上させることを説明することは、これだけでは不十分である。そこで、我々は、PEG 相中におけるフェノール及び水酸イオンの分配を調べた結果、フェノールはほとんど PEG 相中に存在すること、及び水酸イオンは PEG 相中に 1 mmol/ml 程度存在することをつきとめた。このことは、反応が PEG 相中で進行することを示唆している。さらに、我々は、PEG によるパラ選択性の向上について検討を加え、アセタールを経る新しい反応機構を解明した。⁹⁾

3 おわりに

以上、R-T反応において、PEG が変化率及び収率を増加させるとともに、パラ選択性を大幅に向上させることを見出した。さらに、選択率は PEG の平均分子量、アルカリ水溶液の濃度、温度などによって影響されることを明らかにした。また、PEG は非常に安定な物質で、分解などによる生成物の汚染がない、毒性がない、安価である等の特徴を有しており、工業的にすぐれた触媒となるものと考えられる。

参考文献

- 1) Wynberg H., Chem. Rev., **60**, 169 (1960).
- 2) 特開昭58-41834.
- 3) Y. Sasson and Y. Yonovich, Tetrahedron Lett., 3753 (1979).
- 4) M. Ohara and J. Fukuda, Pharmazie, **33**, 467 (1978).
- 5) M. Komiyama and H. Hirai, J. Am. Chem. Soc., **105**, 2019 (1983). 特開昭58-55442.
- 6) 野村, 和工試技術情報, No. 138~141 (1987).
- 7) 野村, 谷口, 前田, 日化第52春季年会講演予稿集 II, P917 (1986).
- 8) Y. Kimura and S. L. Regen, J. Org. Chem. **47**, 2493 (1982). ibid., **48**, 195 (1983).
- 9) 野村, 谷口, 前田, 日化第54春季年会講演予稿集 II, P915 (1987).

(特許出願中)

芳香族アゾ化合物の合成に関する研究(概要)

小畑俊嗣 谷口久次 前田龍一

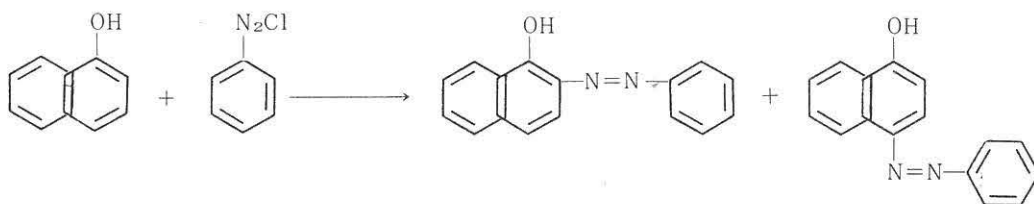
要 旨

1-ナフトールとベンゼンジアゾニウムクロリドのアゾカップリング反応を、水-有機溶媒の二相系で行うと、従来の水-相系反応に比較して、1-ナフトールの2位にジアゾカップリングした2-フェニルアゾ-1-ナフトールの生成比が増加した。また、水相に塩基として水酸化ナトリウムを加えると、1-ナフトールの4位にカップリングした4-フェニルアゾ-1-ナフトールの生成比が増加し、総収率も塩基を用いない場合の約二倍になった。

1 緒 言

従来の製品より付加価値の高い新染料、新顔料を合成する目的で、水相-有機溶媒相の二相系におけるフェノール類と芳香族ジアゾニウム塩のアゾカップリン

グ反応の研究を進めている。フェノール類として1-ナフトール、芳香族ジアゾニウム塩としてベンゼンジアゾニウムクロリドについてのアゾカップリング反応を検討した。



1-ナフトール ベンゼンジアゾニウム塩 2-フェニルアゾ-1-ナフトール 4-フェニルアゾ-1-ナフトール

図1 1-ナフトールとベンゼンジアゾニウム塩酸塩のジアゾカップリング反応

従来、図1の反応は水を溶媒として行われており、1-ナフトールの4位にジアゾニウム塩がカップリングした4-フェニルアゾ-1-ナフトール（以下4体と略す）が主生成物で、1-ナフトールの2位にアゾカップリングした2-フェニルアゾ-1-ナフトール（以下2体と略す）はわずかに生成するだけであった。

ところが、この2体は、4体に比べて安定であり、またキレートを作りやすいので、金属キレート染料としての利用も見込まれる¹⁾。さらに、2体の類似体であるオルトアゾフェノール類を還元することにより簡単に得られるオルトアミノフェノール類は、蛍光染料の

原料として利用されている。これらのことから、2体の高選択的かつ高収率な合成方法を確立することは、工業的にも有用である。

そこでわたしたちは、図1の反応における2体の選択率、2体と4体の総収率に対する種々の反応条件、触媒や有機溶媒の影響について、前年度に引き続き、検討した。

2 研究成果の概要

今回は、水相-有機相の比と2体の収率の関係と、反応に対する温度の影響について示す。

2-1 水相-有機相の比と2体の収率

表1 ジアゾカップリング反応に対する水とベンゼンの比の影響^{a)}

実験	水の量/ml	ベンゼンの量/ml	ベンゼン/水の比	収率/% ^{b)}
1	50	50	1	37.7
2	50	75	1.5	17.9
3	50	100	2	9.8

a) 反応条件：0.014 mol ベンゼンジアゾニウム塩酸塩

0.014 mol 1-ナフトール 2~7℃ 4時間

b) 2-フェニルアゾ-1-ナフトール 高速液体クロマトグラフ使用

表1に、ベンゼンを有機溶媒とした場合の、水相－有機相の比と2体の収率の関係を示す。反応時間4時間において、ベンゼンの量が多くなると、2体の収率は低下し、ベンゼンの量が水の1.5倍になると収率は約2分の1、2倍になると4分の1と、ベンゼン：水の比の2乗に比例して減少することがわかった。

2-2 反応温度

一般に、反応温度が高くなりすぎると、総収率は低下するが、2体選択性は、上昇する。以下に、3種類の溶媒を有機相に用いた場合の、総収率と2体選択性に対する温度の影響を示す。反応は、水相とそれぞれの溶媒の二相系で塩基を使用せず、反応温度0℃（ベンゼンの場合は4℃）、10℃、20℃、30℃前後のそれぞれの温度で行った。

2-2-1 ベンゼン－水の二相系反応

総収率は、20℃前後が最も高く約30%に達する。

2体選択性は温度とともに上昇し、30℃で約80%となった。また、反応の初期の段階では、4体の生成を検出できなかった。

2-2-2 ジクロルエタン－水の二相系反応

総収率は、0℃前後が低いが、10℃以上ではあまり変化せず、35%前後である。

2体選択性は、10℃以上で約70%となりあまり変化しない。

2-2-3 ジクロルメタン－水の二相系反応

総収率は、10℃が最も高く45%以上となり、0℃、20℃で約40%となる。30℃では40%以下に低下する。

2体選択性は、30℃で約90%に達し、今回使用した溶媒中では、最も高い値を示した。

耐久性難燃加工剤の開発

久保田静男 前田龍一

1 はじめに

消防法、建築基準法によって、高層ビル、地下街、ホテル、病院等のカーテン、カーペット、壁装材等の難燃化が法規制されている。そしてホテル、病院等の寝具類について難燃化するよう消防庁より通達が出され、行政指導が行われている。なお京都市火災予防条例の改正（昭和59年12月13日公布、施行）により上記の寝具類の難燃規定が施行されている。また神戸市では昭和61年3月28日付で火災予防条例を改正し（昭和61年4月1日施行）、高齢者、身体不自由者等の寝具類は難燃製品を使用するよう努めなければならないと規定されている。

一方、厚生省の「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」により、トリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド、トリス（2, 3-ジプロモプロピル）ホスフェート（TBPP）、ビス（2, 3-ジプロモプロピル）ホスフェート、ホルムアルデヒドが規制されている。

TBPPは従来よりポリエステル繊維の難燃化剤として用いられてきたが毒性のため上記のごとく昭和53年11月1日より使用禁止になっている。そして現在プロバン加工（テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムサルフェート）、ピロバテックスCP（N-メチロールジメチルホスホノプロピオンアミド）が綿の耐久性難燃加工剤として用いられているが、前者はアンモ

ニアキュアを行うため特殊な装置が必要であり、反応染料では変色があるためバット染料を用いなければならない。そしてホルムアルデヒドが遊離発生し、強度低下は少ないが、風合は硬くなる。後者ではトリメチロールメラミンを併用するため加工布より多量のホルムアルデヒドが遊離発生する。そして反応染料は使用できるが強度低下特に引裂強度の低下が大きい等の欠点がある。¹⁾

以上のような法規制により、また高付加価値製品を製造することからも、現在耐洗たく性、耐ドライクリーニング性等の耐久性のある、そして加工が簡単で毒性のない繊維用難燃加工剤の開発が急がれている。特に和歌山地方の捺染工場ではふとん地等の寝装品のプリント製品が大量に生産されているためにこのような耐久性難燃加工法の開発が急務である。

昭和59年度は水系でCe^{IV}イオンによるビス（2-クロロエチル）ビニルホスホナート-アクリルアミド-塩化ビニリデン等のグラフト共重合により綿繊維に耐洗たく性、耐ドライクリーニング性のある耐久性難燃加工ができることを報告した²⁾。そして昭和60年度は反応染料の反応基であるクロロ-1, 3, 5-トリアジニル基を反応基として用いた難燃加工剤（2-クロロ-4, 6-ビス（ジ-2-クロロエトキシ）ホスフィニル-1, 3, 5-トリアジン等）による綿繊維の難燃加工について報告した³⁾。

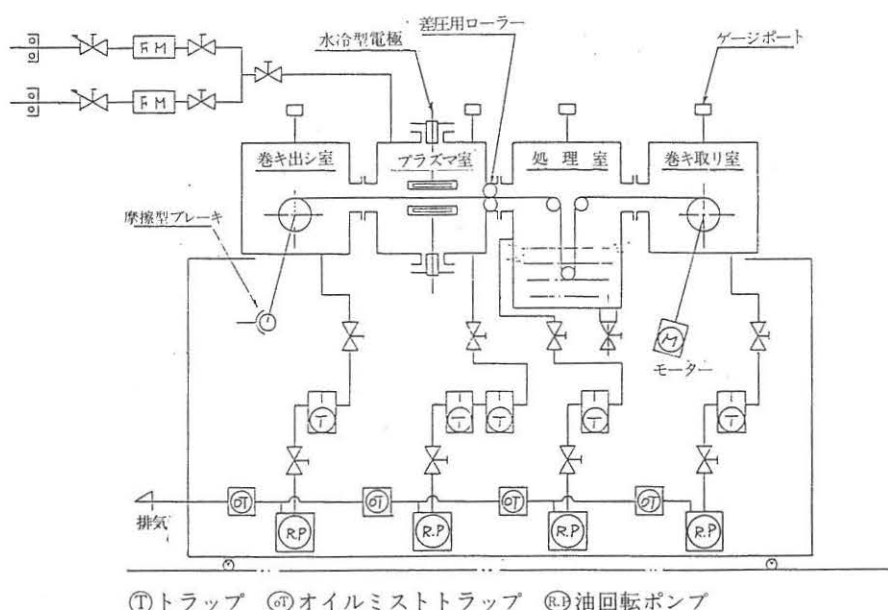


図1 プラズマ連続処理装置

本年度は低温プラズマによる繊維の難燃加工について報告する。

2 実 験

プラズマ連続処理装置は英光社製容量結合平行平板型装置を用いた(図1,写真参照)。そして周波数13.56 MHz のラジオ波を用いてグロー放電させた。上下電極の大きさは10cm×10cm, 電極間距離25mmで、その間を幅10cm, 長さ数mの布を通し処理した。処理ガスは窒素及び空気を用いた。

処理布は綿ブロード(目付120.3^g/m²), 綿サテン(目付129.3^g/m²)を用いた。加工布の難燃性試験は、スガ試験機製 ON-1 D型燃焼性試験機を用いて酸素指数法(JISK 7201-1976)により行った。

3 結果と考察

綿ブロードをアミノホスファゼン三量体-塩化アンモニウム混合物(Cl⁻ 38.3%より、アミノホスファゼン含有量42.3%) 20%水溶液に浸漬した後、風乾し、これを2度繰り返した。その後、空気1.0 Torr, 放電電



写真 プラズマ連続処理装置

力150W, 処理速度(2回処理)表側5分/10cm, 裏側6分/10cmで低温プラズマ処理を行った。そして処理後65℃の湯で5分間洗い、乾燥した。処理中の布温度はサーモペーパーによれば75~80℃であった。処理結果を表1に示す。

表1 アミノホスファゼンの綿ブロードへの低温プラズマ処理^{a)}

試料	付着量 ^{a)}	処理後の重量	LOI	5回洗たく ^{c)} 後のLOI
1	25.9	原布より2.2%減少	—	22.8
2	24.1	原布より1.4%減少	25.4(18.1 ^{b)})	22.8

a) 空気1.0 Torr, 放電電力150W, 処理時間表側5分, 裏側6分

b) 原布のLOI

c) 中温(60℃)ワッシャー法

表1より、低温プラズマ処理条件が強すぎたため、原布より重量が減少したが、LOIは25.4(原布18.1)と増加し難燃性が付与された。

綿サテンにファイロール76〔ビス(2-クロロエチル)ビニルホスホナート(CEVP)のオリゴマー〕, ファイロール76-アクリルアミド(AAm), CEVP, CEVP-

AAm, アミノホスファゼン(AP)(42.3%) -塩化アンモニウム, AP, クロロホスファゼン, トリマー(3 PNC), クロロホスファゼン, テトラマー(4 PNC)を付着させ、窒素プラズマ(1.5 Torr, 150W)により処理した。その結果を表2に示す。

表2 窒素プラズマによる綿サテンの難燃加工^{a)}

難燃化剤		付着率 (%)	処理時間 (分)	照射後の付着率 (%)	LOI	洗たく後のLOI ^{b)}
ファイロール76	50%メタノール中	97.5	4.8	4.0	21.9	18.9
ファイロール76	25%					
AAm	25%メタノール中	88.8	4.9	30.5	32.0	30.7
CEVP	50%メタノール中	80.7	3.8	19.2	23.7	21.5
CEVP	40%					
AAm	20%メタノール中	119.7	4.3	17.0	24.6	22.4
AP-NH ₄ Cl	50%水中	93.9	3.8	6.9	28.5	24.1
AP	33%水中	44.4	4.8	7.2	30.7	23.7
3 PNC	14%アセトン中	35.3	1.8	1.0	18.9	18.4
4 PNC	14%THF中	36.7	2.0	1.0	24.1	21.5

a) 窒素1.5 Torr, 放電電力150W, プラズマ照射後65℃×5分湯洗い

b) 中温(60℃)ワッシャー法5回洗たく後

表2よりファイロール76-AAmでは洗たく性のある難燃性が付与された。そしてAP-NH₄Cl, APでは耐洗たく性は不十分であった。

なお、現在耐久性難燃加工剤に関して2件特許出願中である。

参考文献

- 1) 久保田静男, 染色工業, **32**, 74 (1984); 繊維加工, **37**, 2 (1985).
- 2) 久保田静男ら, 繊維学会誌, **43**, 263 (1987).
- 3) 久保田静男ら, 繊維学会昭和61年度年次大会研究発表会講演要旨集, P.14 (1986.5) 東京.

ホルムアルデヒドの生物学的除去(概要)

池本重明 前田龍一

1 目 的

ホルムアルデヒドは低濃度で強力な殺菌作用をあらわす物質で、人体にとっても有毒である。一方化学工業の分野では各種の合成素材として重要な物質である。このホルムアルデヒドが最終製品に残留したり、ホルムアルデヒド含有廃液として環境を汚染することは製品の品質を向上させるうえで、また公害対策上重大な問題である。そこで今までにホルムアルデヒドを分解する微生物を自然界から検索し、それらについて諸条件について検討した。本年度はさらに効率よく除去する目的で固定化菌体によるバイオリアクターを用いた連続処理を試みた。

2 研究成果の概要

多くの分解菌の中から比較的迅速に分解する1菌株(No.38-51菌株)を選び、以下の実験に供した。この菌株はまだ未同定であるが形態的観察、培養所見からかび、酵母などの菌類に属するものと考えられる。

2-1 固定化菌体によるホルムアルデヒドの分解

効率よくホルムアルデヒドを除去するために、固定化菌体による分解を試みた。菌体を固定化することによって連続分解が可能で、またより高い濃度でも分解できる可能性がある¹⁾。現在固定化には多くの方法が用

いられているが²⁾、今回用いた担体は固定化操作が簡便で、温和な条件下で行え、活性の低下が少ないアルギン酸である。

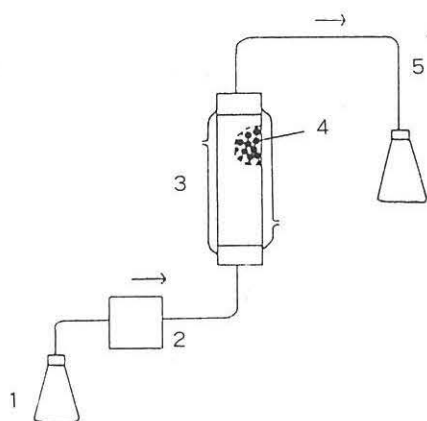
1) 回分法による除去

固定化菌体を使ってバッチ法による分解についてみると、2mg/mlのホルムアルデヒドを1日で0.02mg/mlほどに分解し、非常に短時間に分解されることがわかった。またその分解された培地に新しくホルムアルデヒドだけを添加しても同じように分解され、この操作を3回繰り返しても分解活性は低下しなかった。またその添加量が3.5mg/mlの高濃度でも分解した。

2) リアクターによる連続除去

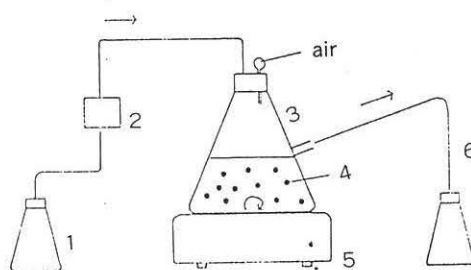
充てん層型カラムリアクター(図1)、攪拌型リアクター(図2)の2種類のリアクターを用いて連続運転による除去を試みた。充てん層型リアクターは容量約30mlで流量は6ml/hr、攪拌型リアクターは約800ml、25ml/hrである。0.1%ホルムアルデヒド含有培地を連続的に流した。それらの結果を図3、4に示す。

これら2種類のリアクターについては条件が異なり直接比較はできないが、今後リアクターの形や担体の種類の検討により、さらに効率よくホルムアルデヒドを除去できるものとする。



1. 培地 2. チューブポンプ
3. リアクター 4. 固定化菌体
5. 分解物排出

図1 充てん層型カラムリアクター



1. 培地 2. チューブポンプ 3. リアクター
4. 固定化菌体 5. スターラー 6. 分解物排出

図2 攪拌型リアクター

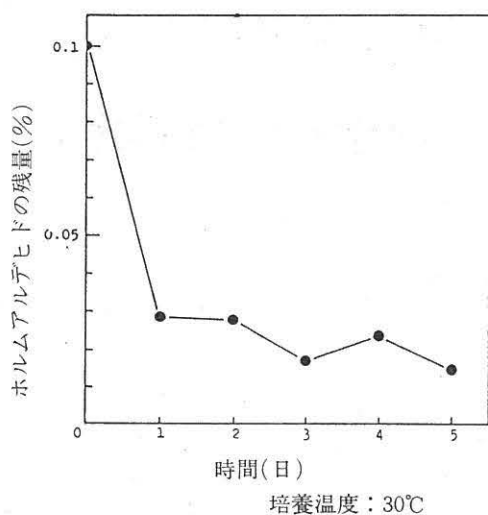


図3 充てん層型カラムリアクターによるホルムアルデヒドの分解

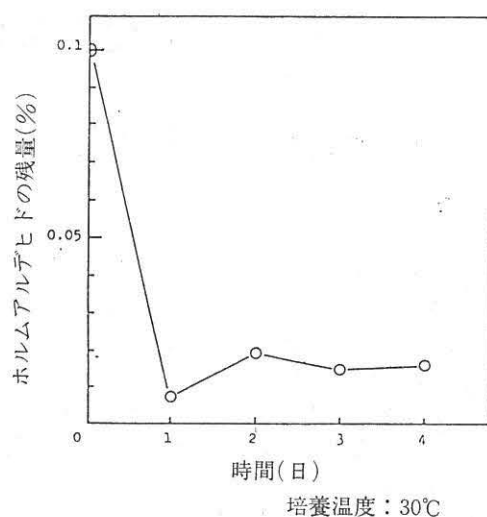


図4 攪拌型リアクターによるホルムアルデヒドの分解

参考文献

- 1) A. M. Anselmo, et al., Biotechnol. Lett., 7, 889 (1985).
- 2) 福井三郎編: “バイオリアクター” 講談社, 1985, P.12.

ニット編成条件に関する研究(I)

—編成時における給糸量と編地密度の相関性—

繊維部 山本芳也 柳 貴代

1 目 的

ニット生地編成の際、要求密度に合った生地を編み立てるための機械調整が最も重要であり、ニット技術者らはこの調整に多くの時間を費やしているのが現状である。編成技術の合理化をすすめる際、まず給糸量とループ長との関係を把握することが肝要である。現在、多くの編機はIRO テープに代表される積極糸送り出し量調整装置を備えており、編地密度の調整は糸の送り出し量の調整(IRO テープのプーリーの径を調整)ののち、下げカム、巻きとり張力の調整等を実施している。

ループ長と密度の関係については古くから多くの研究者¹⁾により求められているが、特に Munden²⁾、Doyle³⁾等の研究が有名である。Munden は糸が完全弾性棒であれば、編目状に曲げた時、編目は隣接する編目と最もエネルギー的に安定する形で交錯すると仮定した。ここでウェール密度をW、コース密度をC、ループ長を ℓ 、そして単位面積当りの編目数をNとすると、

$$W = K_w / \ell$$

$$C = K_c / \ell$$

$$N = C \times W = K / \ell^2 \text{ となり、}$$

$$K = K_c \times K_w \text{ (} K, K_c, K_w \text{ は比例定数) の}$$

関係が成り立つとされている。また、Nutting⁴⁾らは、本理論は振り剛性、曲げ剛性の比が一定の場合に限り成立するとしている。筆者らは単給糸筒編機を用いて給糸長さを変化させることにより編成された編地におけるループ長及び編地密度の変動を記録し、給糸長さと編地密度の相関関係を求めることにより Munden の理論の妥当性を検討するとともに、給糸長管理により編地の密度を制御できるか否かについて実験した。

2 実験方法

2-1 試料編地

I) 編機

機種	ローソン F.A.K. 試験編機	
給糸口	1 口	
釜径	5 inch	
回転数	20 r.p.m.	
ゲージ	48 G,	54 G
針本数	200本,	220本

II) 使用糸

綿コマ糸	29.3s/1	41.7s/1
撚り数	188.2 / 10"	227.3 / 10"

III) 編組織

シングルニット (天竺編)

本編機におけるフィーダー径が I.R.O. テープに相当するものであり、このフィーダー径を変えて給糸量を任意に変化させるものであり試料はフィーダー径の目盛を最少4.4とし、0.2ずつ増加させ最大6.8までの範囲内でそれぞれ密度の異なった編地を30 s/1, 40s/1糸でそれぞれ48 G, 54 Gにて各300 コース以上編成し合計52点作成した。フィーダー径を0.2ずつ増させ給糸量と給糸テンションをヤーンレングスメーター及びピンテンションメーターにて測定し記録した。なお、編成速度による給糸量の変動を防ぐため速度は1分間20回転と定めた。

2-2 測定項目

i) 100ウェール間の糸長

各試料につき、100ウェールを数え、印をつけ荷重7gfによりその長さを測定した。1試料につき5本測定し平均値を求めた。

ii) 1平方インチ内のコース数及びウェール数

同一でない場所において数回測定しその平均値を求めた。

i), ii)とも編成後24時間常温で放置しリラックスした状態で測定したものである。

3 結果及び考察

各試料についてのループ長、コース密度、ウェール密度等を表1に示した。図1～図3は48 G, 30 s/1の試料について $1/\ell$ とC (1mm間のコース数)との関係、 $1/\ell$ とW (1mm間のウェール数)との関係、及び $1/\ell^2$ とN (1mm²内の編目数)との関係を示したものであり、これらの直線の勾配がすなわち K_c , K_w , K の値である。表2は全試料の K_c , K_w , K の値を算出してまとめたものである。ループ長とコース密度、ウェール密度及び編地密度との関係は各試料とも高い相関性(相関関係0.9以上)を示した。なお全試料を通じて給糸張力は3～5gfであった。Mundenの理論によると $K = K_c \times K_w$ の関係が成り立ち、また多くの研究者によって K は20前後、 K_c は5前後、 K_w は4前後になるといわれ

表1 編立後24時間後

ゲージ	番 手	ファイダー径	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8
48 G	30/1	糸送り量(cm/r)	71	75	80	84	87	92	95	100	104	107	111	116	119
		100w間の長さ(cm)	38.2	40.1	42.3	44.8	46.6	48.7	50.8	52.9	55.0	57.4	59.8	61.8	64.0
	40/1	C(個数/inch)	30	28	26	24	23	23	21	19	19	18	17	16	16
		W(個数/inch)	31	30	29	28	28	28	28	28	26	26	25	25	24
54 G	30/1	糸送り量(cm/r)	66	69	72	76	81	85	90	96	100	105	108	111	117
		100w間の長さ(cm)	38.5	40.0	42.5	44.7	46.9	49.1	51.2	53.3	55.4	57.6	59.8	62.0	64.3
	40/1	C(個数/inch)	27	25	23	22	20	19	18	18	17	17	16	16	15
		W(個数/inch)	31	30	29	29	29	29	29	28	28	27	26	26	24
54 G	30/1	糸送り量(cm/r)	70	74	78	83	86	90	93	97	100	105	108	112	115
		100w間の長さ(cm)	34.6	36.5	38.3	40.4	42.4	44.4	46.2	48.1	50.2	52.0	54.1	56.2	58.2
	40/1	C(個数/inch)	35	32	29	26	24	23	22	21	20	19	18	17	17
		W(個数/inch)	31	31	30	29	29	29	29	29	28	28	28	27	26
54 G	30/1	糸送り量(cm/r)	73	76	80	84	89	92	96	101	104	108	112	117	122
		100w間の長さ(cm)	34.4	36.4	38.4	40.2	42.4	44.1	46.1	48.2	50.1	52.3	54.2	56.3	58.0
	40/1	C(個数/inch)	33	30	27	26	24	24	22	20	20	19	18	18	17
		W(個数/inch)	36	35	36	36	35	35	34	34	33	32	31	31	30

表2 定数 Kc, Kw, K(編立後)

定数	試料	48 G、30/1	48 G、40/1	54 G、30/1	54 G、40/1	平 均
Kc (相関係数)		5.262 (0.995) C = 5.262/ℓ - 0.212	4.268 (0.986) C = 4.268/ℓ - 0.09	5.928 (0.988) C = 5.928/ℓ - 0.397	5.091 (0.992) C = 5.091/ℓ - 0.228	5.137
Kw		2.285 (0.959) W = 2.285/ℓ + 0.618	1.979 (0.959) W = 1.979/ℓ + 0.708	1.390 (0.938) W = 1.390/ℓ + 0.824	1.956 (0.903) W = 1.956/ℓ + 0.892	1.903
K		18.444 (0.995) N = 18.444/ℓ + 0.16	15.296 (0.994) N = 15.296/ℓ + 0.226	17.927 (0.993) N = 17.927/ℓ + 0.143	18.643 (0.995) N = 18.464/ℓ + 0.264	17.578

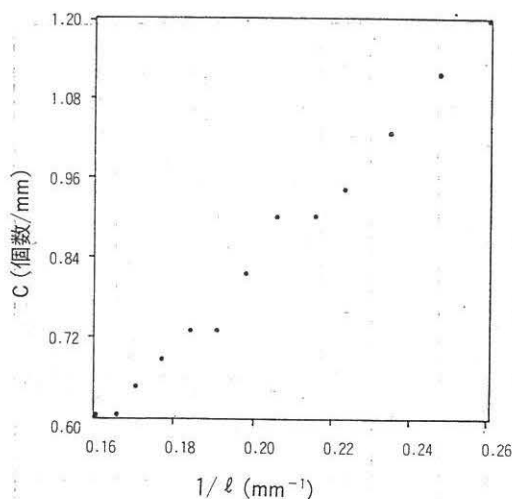


図1 $1/\ell$ と C (個数/mm) との関係 (48G, 30s/1)

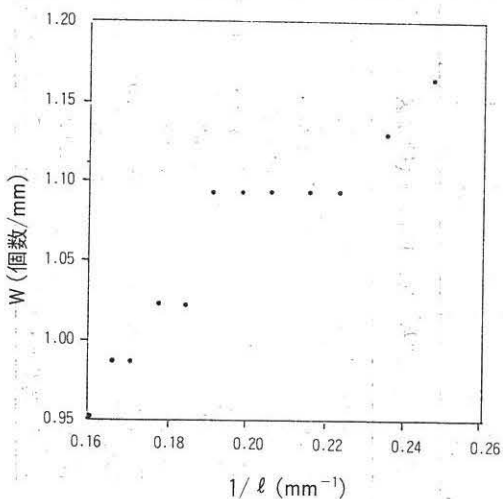


図2 $1/\ell$ と W (個数/mm) との関係 (48G, 30s/1)

ている。しかしながら表2を見てわかるように本実験においては同関係があてはまらず、全試料に関して K の値は K_c と K_w の積よりもいずれの場合もはるかに大きくなる。また K_c についてはバラツキがあるものの $K_c = 5$ 前後の関係になっているが K_w に関してはいずれの値も4より小さく K_w は2前後という小さい値である。 K についても同様に20よりも小さい値となっている。同氏によるとピアノ線のような完全弾性棒状のものが完全リラックス状態において編目形状はループの長短にかかわらず皆相似形となり同関係が見いだせると言っている。

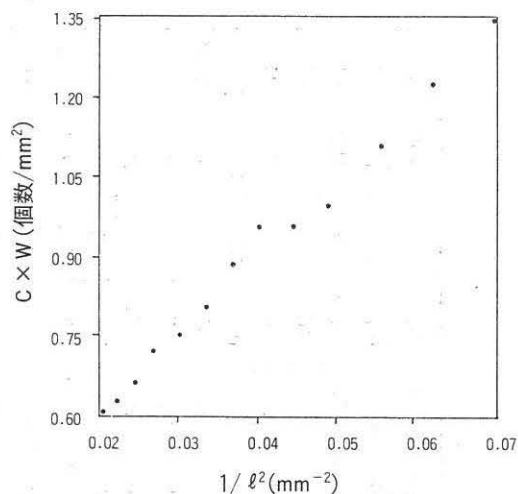


図3 $1/\ell^2$ と $C \times W$ (個数/mm²) との関係 (48G, 30s/1)

る。しかしながら本実験の目的は編成時の給糸量と編地密度との関係を求めるものであり、糸は完全リラックス状態になっておらず編機において編成される場合、編機のゲージが固定されているため給糸量に変化を与えてもウェール方向に制限があり表2の K_w 値が4より小さくなりおのずと K 値も20を下まわる値となるのではないかと推測される。果たして編目が相以形となっているかどうかを見るため編目形状を示すと考えられる値 w/c について調べてみた。図4に48G, 30s/1試料の C と W の関係を例示した。また表3に全試料分の w/c 比を示した。同図、同表から w/c 値は各試料ご

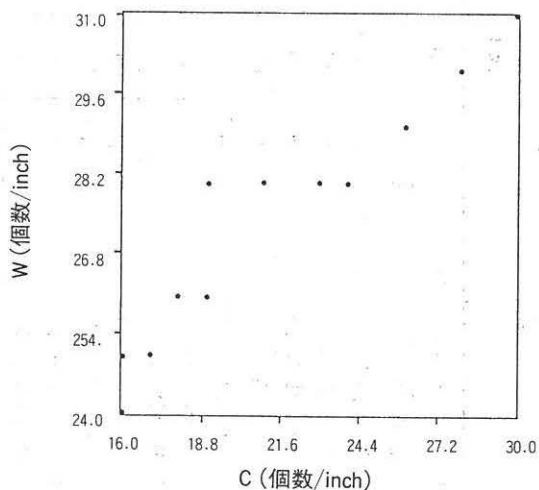


図4 w/c (48G, 30s/1)

表3 ウェール、コース密度比

試料	48G、30/1	48G、40/1	54G、30/1	54G、40/1
ウェール コース密度比				
W/C	1.271	1.443	1.234	1.470

表4 浸漬、乾燥後

ゲージ	番 手	ワイヤー径	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8
48 G	30/1	糸送り量(cm/r)	71	75	80	84	87	92	95	100	104	107	111	116	119
		100w間の長さ(cm)	38.0	39.0	42.0	44.5	46.6	48.5	50.5	52.6	55.0	57.5	59.7	61.6	63.9
		C(個数/inch)	34	32	30	28	27	25	23	22	22	22	19	19	17
		W(個数/inch)	34	33	32	32	30	30	30	30	26	24	23	23	23
54 G	40/1	糸送り量(cm/r)	66	69	72	76	81	85	90	96	100	105	108	111	117
		100w間の長さ(cm)	38.4	39.8	42.2	44.5	46.4	48.6	50.7	52.9	54.5	57.0	59.1	60.8	63.3
		C(個数/inch)	30	29	29	26	25	23	21	20	20	19	19	18	17
		W(個数/inch)	35	33	31	30	30	30	30	29	27	27	25	22	20
54 G	30/1	糸送り量(cm/r)	70	74	78	83	86	90	93	97	100	105	108	112	115
		100w間の長さ(cm)	34.5	36.1	38.1	40.1	42.0	43.9	45.9	47.9	50.0	51.5	53.8	55.9	57.9
		C(個数/inch)	37	34	31	29	28	26	24	23	22	22	21	21	20
		W(個数/inch)	35	34	33	31	30	30	29	29	29	29	26	25	24
54 G	40/1	糸送り量(cm/r)	73	76	80	84	89	92	96	101	104	108	112	117	122
		100w間の長さ(cm)	34.2	35.7	38.0	39.6	41.7	43.5	45.6	47.1	49.3	51.5	53.0	55.1	57.4
		C(個数/inch)	37	34	30	30	29	26	24	22	22	22	20	20	20
		W(個数/inch)	37	36	35	34	32	31	31	31	29	27	27	27	26

表5 定数 Kc, Kw, K(浸漬、乾燥後)

定数	試料	48 G、30/1	48 G、40/1	54 G、30/1	54 G、40/1	平 均
Kc (相関係数)		5.835 (0.991)	5.287 (0.988)	5.548 (0.961)	5.746 (0.982)	5.604
		C = 5.835/l - 0.212				
Kw		4.296 (0.938)	4.503 (0.917)	3.269 (0.961)	3.767 (0.987)	3.959
		C = 4.296/l - 0.112				
K		25.716 (0.992)	24.004 (0.992)	22.066 (0.994)	24.168 (0.994)	23.988
		C = 25.716/l - 0.012				

とにバラツキが認められ編目形状は相似形をとっていないと言える。よって筆者らは編成時においては単に前述の関係が成り立たず

$$W = Kw / \ell + \alpha$$

$$C = Kc / \ell + \beta$$

$$\text{よって } K \geq Kc \times Kw$$

等の関係があるのではないかと考える。

そこで編地試料を浸漬、乾燥させた場合編地がリラックスな状態に近づき前述の関係が成り立つのではなかろうかと考え、全試料を0.5%の固形洗たく石鹼液(40℃)に1時間浸漬し同温で45分間水洗し、常温で自然乾燥後に再度測定した。表4はその結果を示すものである。図5～図7に48G, 30s/1の試料について示した。表5は全試料分の定数値をまとめたものであ

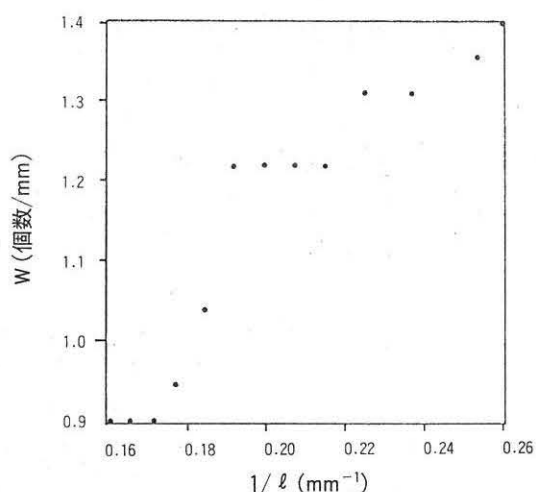


図6 $1/\ell$ と W (個数/mm) との関係(48G, 30s/1)

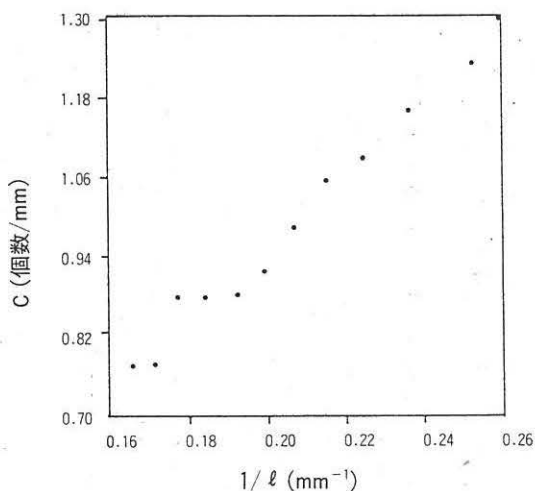


図5 $1/\ell$ と C (個数/mm) との関係(48G, 30s/1)

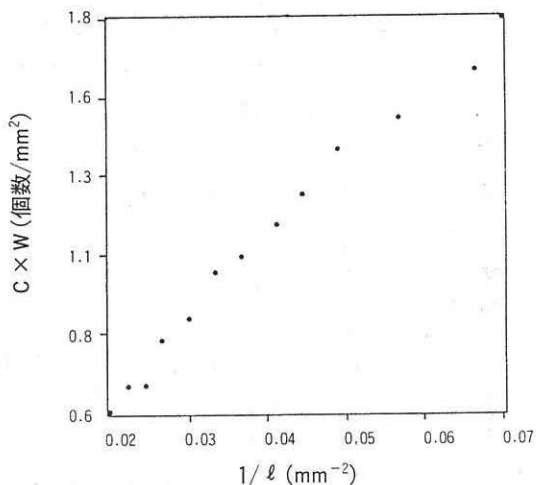


図7 $1/\ell^2$ と $C \times W$ (個数/mm²) との関係(48G, 30s/1)

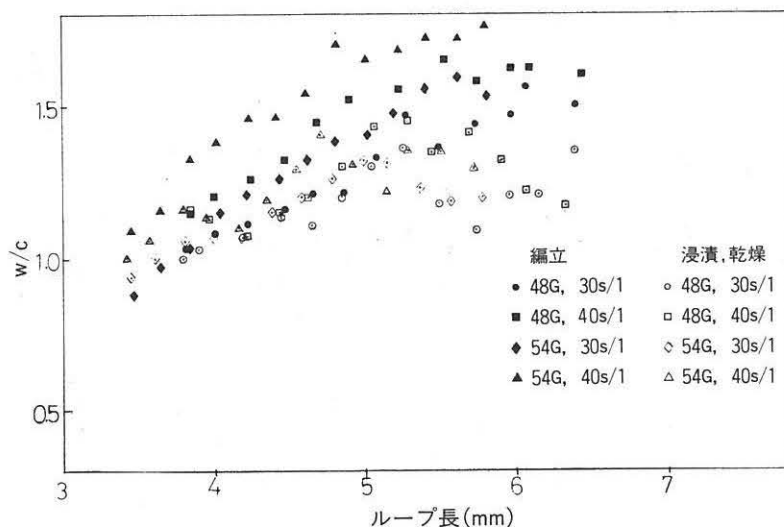


図8 ループ長と w/c との関係

り、54 G, 30 s/1 と 40 s/1 の Kw 値は多少低いものの Kc, K 値はほぼ理論通りの値をとり、また $K = Kc \times Kw$ の関係も同様に成立していることがわかる。編立後と浸漬乾燥後のループ長と w/c との関係を比較したものが図 8 である。同図より浸漬乾燥後の方が編立後のものよりも全体的に w/c 値が低く、かつ全体のバラツキ幅も小さくなっており安定した編地になっていることがわかる。理論に近い値をとったのはこれらの理由からであると言える。

4 結 語

単給糸筒編み機を使って給糸量と編地密度の関係を調べた結果以下のことを明らかにすることができた。

- 1) 編成時における給糸量と編地密度の関係は糸番手、ゲージにより差異があるものの強い相関関係がある。
- 2) 編地密度は給糸量により制御できる。
- 3) 仕上げ加工または水等の緩和により編地密度は変化する。

- 4) Munden 氏の理論は緩和前の状態では適応し難い。
- 5) 充分緩和した場合 Munden 氏の理論に近くなる。

以上の結果、編地密度を要求通り編成する場合使用する糸、番手、ゲージ等を考慮して給糸張力を決定し、給糸張力を管理するとともに仕上げ処理によるウェール、コース密度を考慮する必要がある、それらの関連性を数値的に把握することが肝要であると同時に今後の課題である。

参考文献

- 1) 例えば馬淵伸明; 大阪府立繊維技研報告 No. 15 (1982).
- 2) D. L. Munden; J. Text. Inst. 150, T 448~471 (1959-7)
- 3) P. J. Doyle; J. Text. Inst. 44, P. 561
- 4) Nutting, Leaf; J. Text. Inst. 55, P. 45 (1964).

低温プラズマによる綿繊維の加工

染色部 久保田静男 野村英作 田村禎男

要 旨

空気、酸素及びアルゴンの低温プラズマにより綿繊維を処理した。低温プラズマ処理により綿繊維は減量し、風合は柔らかくなり、吸水性は向上した。また空気、酸素プラズマ処理により防汚性が付与された。ESCAより、酸素、空気プラズマ処理により、綿繊維の表面はC-H結合<C-O結合、アルゴンプラズマ処理によりC-H結合>C-O結合と改質されていることが分かった。

1 はじめに

綿繊維をセルラーゼ酵素により減量加工して風合、吸水性を改良する研究が報告されている。¹⁻⁵⁾そしてポリエステル、アクリル、ナイロン、絹の窒素、酸素プラズマによる重量減少速度の研究、ナイロン6等の空気、窒素プラズマによる変化に関する研究⁷⁾が行われ、また空気プラズマによるポリエステル繊維の減量加工が、カ性ソーダによる加工と比較し、検討されている。⁸⁾しかし低温プラズマによる綿繊維の重量減少について詳しい研究が行われていないので、本研究では綿繊維の空気、酸素及びアルゴンプラズマによる減量加工を検討したところ興味ある結果が得られたので、詳しく報告する。

2 実 験

処理布は常法により精練漂白した綿ブロード(120.3 g/m²)、綿ブロード染色布(Remazol Brill Blue R)(109.5 g/m²)、綿巾巾(98.7 g/m²)、ポリエステル/綿(65/35)混紡ブロード(108.2 g/m²)を用いた。

プラズマ処理装置は英光社製容量結合平行平板型装置を用いた。(本誌P.31参照)。そして周波数13.56 MHzのラジオ波を印加しグロー放電させ、上下電極の大きさ10cm×10cm、電極間距離25mmで、その間を幅10cm、長さ数mの布を通し処理した。処理ガスは空気、酸素、アルゴンを用いた。

加工布の減量率は次式により求めた。

$$\text{減量率(\%)} = \frac{\text{原布の重さ(g)} - \text{加工後の布の重さ(g)}}{\text{原布の重さ(g)}} \times 100$$

加工布の剛軟度はハンドルオメーター法、吸水性はバイレック法、水分率はJISL 1096 6.9、防汚性(汚れの落ち易さ)は日本化学繊維協会規格JAFATM-104(1982)ダイヤペースト法、引裂強さはベンジュラム法によって試験した。加工布の染色性はDiamira Brill. Blue R及びKayaras Supra Blue FFRLを染色し、日立カラーアナライザー307によって測色し、K/S値を求めた。結晶化度は理学電気製X線回折装置ガイガーフレックス2028型により求め、ESCAは島津X線光電子分析装置850型により測定した。走査型電

子顕微鏡観察には日立製作所製S-530型を用いた。

3 結果と考察

3-1 低温プラズマによる処理

綿ブロードを空気圧1.0 torr、放電電力120Wでプラズマ処理した(図1)。処理時間が増すにつれて減量率は増加した。初期速度は少し遅いが、減量率約5%以上では、減量率は処理時間に比例して増加する。

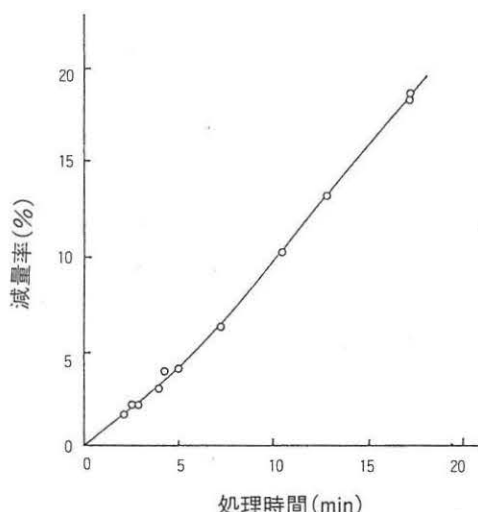


図1 空気プラズマ処理による綿ブロードの減量率
(空気1.0 torr、放電電力120W)

空気プラズマ処理による綿ブロードの減量速度の放電電力依存性を図2に示す。図2より、1.0 torrの空気プラズマによる綿ブロードの処理において、放電電力を100, 120, 150, 200Wと増すと、減量速度は順次0.87, 0.98, 1.30, 1.80%/分と増加した。120~200Wの間では、放電電力と減量率は比例関係にある。

綿ブロードのプラズマ処理において、放電電力は120Wと一定で、酸素、空気及びアルゴンのガス圧を変化させた。その結果を図3に示す。図3より減量速度は酸素>空気>アルゴンプラズマと順に小さくなった。

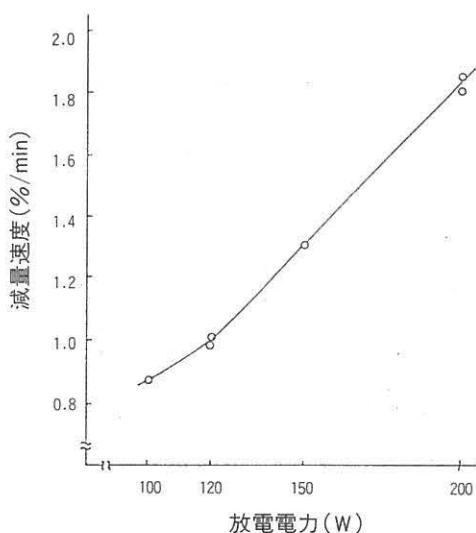


図2 空気プラズマ処理綿ブロードの減量速度に及ぼす放電電力の影響
(空気 1.0 torr)

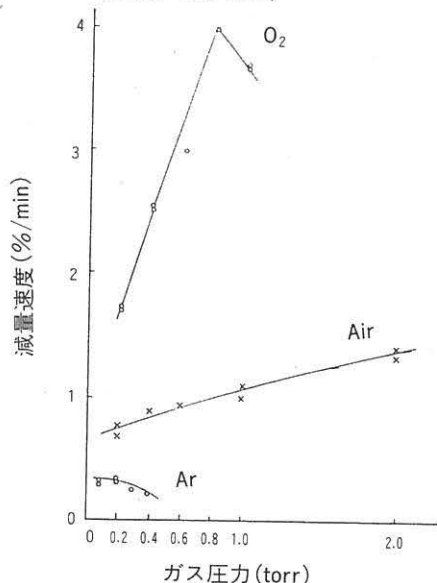


図3 綿ブロードの減量速度に及ぼすガス圧の影響
(放電電力 120W)

酸素では0.8 torr 付近で減量速度は最大となり、アルゴンでは0.2 torr が最適圧であった。そして空気では0.2から2 torr の範囲では、圧が増すにつれて減量速度が増した。ガス圧に最適値が存在するのは、低圧ではガス分子を活性化するのに十分な放電電力があり、ガス分子の大部分が活性化され、ガス圧すなわち分子数が増すにつれて活性化分子が増え減量速度は増加する。しかし最適圧以上ではガス分子全体に十分な放電電力が与えられないので、圧が増すにつれて活性化が不十分となり、その結果減量速度が低下すると考えられる。^{6,7)}

3-2 処理布の物性

綿ブロードを空気プラズマにより減量加工すると剛軟度が低下し、風合が柔らかくなった(図4)。図4より、13%程度の減量で剛軟度は原布の約半分に低下した。

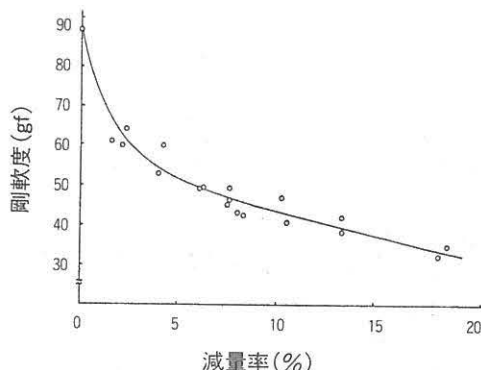


図4 綿ブロードの減量率に対する剛軟度のプロット

空気プラズマにより処理した綿ブロードの性質を表1に示す。表1より、減量率が増すにつれて綿繊維が細くなり、毛管現象による吸水性は増加した。しかし水分率は逆に減少し、そして反応染料、直接染料の染色性は減少した。反応染料の染色性の低下はセルラーゼ処理においても報告されている。結晶化度は増加していることから、空気プラズマにより非晶部分が結晶部分よりも多くエッチングされ、そのため染色性及び水分率が低下すると思われる。そして防汚性(汚れの落ち易さ)は増加した。防汚性は吸水性増加、後にESCAで示すように繊維表面の親水化及び走査型電顕写真で分かるように表面の平滑化によって増加すると思われる¹⁰⁾。そして引裂強度保持率は、セルラーゼ処理では11%減量して50%と低下する⁴⁾が、プラズマ処理の場合18.69%減量でタテ73.8%、ヨコ77.0%と強度低下は少なかった。

綿ブロード染色布を空気プラズマにより処理した結果を表2に示す。表2より処理時間が増すにつれて、減量率が大きくなり、剛軟度は低下した。そしてエッチングにより表面染色濃度は減少し色は淡くなった。アミノシリコン樹脂を染色布に処理した後、空気プラズマを照射すると、処理時間とともに減量率は増加し、剛軟度は樹脂加工原布ではソフナーの効果により低下し、そして低減量率では少し増加するが、3%以上の減量率ではさらに低下する。そして色濃度は、アミノシリコン樹脂の低屈折率のために樹脂加工原布では濃くなり、¹¹⁾そして低減量率ではさらに濃色となり、減量率8.49%でも退色は起らなかった。

アルゴン及び酸素プラズマによる綿ブロードの加工結果を表3に示す。表3よりアルゴン、酸素とも減量率が増すと吸水性が増し、水分率は減少した。後に示

表1 空気プラズマにより処理した綿ブロードの性質^{a)}

減 量 率	吸水性	水分率	引裂強度保持率		K／S	結晶化度	防汚性 ^{d)}		
			(%)				(級)		
			タテ	ヨコ			水洗濯	ドライクリ ーニング	
末処理綿ブロード	75	7.67	840gf	610gf	8.97 ^{b)}	8.95 ^{c)}	39.50	2－3	2－3
2.22	91	7.47	84.5	94.3	6.32	7.74			
6.33	100	7.13	83.3	85.2	5.14	7.01		3	3
10.22	103	7.03	81.0	82.0	5.01	6.51			
13.27	105	6.92	78.0	82.0	4.54	6.18			
18.69	110	6.89	73.8	77.0	4.44	5.70	42.28		

a) 空気1.0 torr, 放電電力120W

b) 反応染料, Diamira brill. blue R

c) 直接染料, Kayaras supra blue FFRL

d) 日本化学繊維協会規格 JAFATM-104 (1982) ダイヤペースト法

表2 空気プラズマによる綿ブロード染色布の処理^{a)}

処理時間 (分)	染色布	2.0	3.5	4.5	8.3	19.0	樹脂加工布 ^{b)}	2.0	3.4	4.5	7.0	7.4
減量率(%)	—	0.90	3.71	5.17	11.80	25.77	—	0.32	2.30	3.34	7.35	8.49
剛軟度(gf)	40.2	37.1	34.8	31.4	29.1	18.0	31.4	33.1	33.2	31.5	29.0	28.3
K/S	11.38	10.21	10.13	9.70	9.29	7.58	11.86	11.93	12.01	12.09	11.58	11.78

a) 空気1.0 torr, 放電電力120W

b) アミノシリコン樹脂水溶液0.9%

1ディップ, 1ニップ, 絞り率75%, その後乾燥

表3 アルゴン及び酸素プラズマによる綿ブロードの処理

ガス	減量率 (%)	吸水性 (mm)	水分率 (%)	防汚性 (級)	
				水洗濯	ドライクリーニング
未処理綿ブロード	—	75	7.67	2-3	2-3
Ar	1.06	103	7.38		
	2.08	104	7.34		
	3.80	106	7.14		
	4.24	107	7.13	2-3	2-3
	14.36	116	7.19		
O ₂	17.46	118	7.14		
	21.99	118	7.07	3-4	3-4
	22.68	119	7.05		

すように ESCA から、酸素プラズマにより繊維表面に C-O 結合が多くなり、アルゴンプラズマでは C-H 結合が多くなっていることが分かった。酸素プラズマと空気プラズマの結果(表1 参照)を比較すると、同

じ減量率では酸素プラズマの方が吸水性、水分率も大きい。そして酸素プラズマ処理により防汚性が良くなったが、アルゴンプラズマ処理では防汚性は改善されなかった。

空気プラズマによる綿金巾の処理結果を表4に示す。表4より、減量率22.0%でも引裂強度保持率はタテ76.5%、ヨコ76.0%と良く、強度低下は少なかった。

空気プラズマによるポリエステル/綿(65/35)混紡ブロードの処理結果を表5に示す。表5より減量率増加とともに、風合は柔らかくなり、吸水性は増加した。そして水分率は減少した。防汚性は水洗たくにおいて向上した。

表4 空気プラズマによる綿金巾の処理^{a)}

処理時間 (min)	減量率 (%)	引裂強度保持率 (%)	
		タテ	ヨコ
未処理綿ブロード	—	680 gf	500 gf
5	11.2	94.1	80.0
11	22.0	76.5	76.0

a) 空気1.0 torr, 放電電力120W

表5 空気プラズマによるE/C(65/35)ブロードの処理^{a)}

処理時間 (min)	減量率 (%)	剛軟度 ^{b)} (gf)	吸水性 (mm)	水分率 (%)	防汚性 ^{c)} (級)	
					水洗濯	ドライ クリーニング
未処理綿ブロード	—	58.9	103	2.59	2	3-4
6.8	4.40	51.8	138	2.53		
8.6	5.94	49.4	143	2.41		
9.2	6.78	43.7	143	2.36		
13.4	11.14	38.1	146	2.21		
25.2	16.70	27.9	146	2.03	3	3-4

a) 空気1.0 torr, 放電電力120W

b) ハンドルオメーター法(スロット巾10mm, 試料10cm×10cm)

c) 日本化学繊維協会規格 JAFATM-104(1982)ダイヤベースト法

プラズマ処理綿ブロードのESCAの結果を図5に示す。図5よりC_{1s}のピークは未処理綿繊維ではC—O結合とC—H結合の2つに分かれる。そして酸素、空気プラズマ処理ではC—H結合のピークよりC—O結合のピークが大きくなり、アルゴンプラズマ処理ではC—O結合のピークよりC—H結合のピークが大きくなった。このことより酸素、空気プラズマにより—OH基等が増え、表面が親水化されていることが分かる。なおC_{1s}のピークは1本しか表われずC=O二重結合は検出できなかった。そして空気プラズマ処理繊維のESCAには窒素のピークは表われなかった。一方アルゴンプラズマ処理では、iN-Out 経験則(Nは固相にとどまるし、Oは気相に出て行く傾向)^{7,12)}により、繊維表面の酸素原子はたたき出されている。

プラズマ処理綿金巾の走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。図6.aの未処理綿繊維では表面のマイクロフィグリルの管構造によるしわが観察される。図6.bの空気プラズマにより11.2%減量した綿繊維ではエッチングにより表面のしわがほとんど無くなっている。図6.cの空気プラズマにより22.0%減量した綿繊維では表面に穴があいているのが観察される。

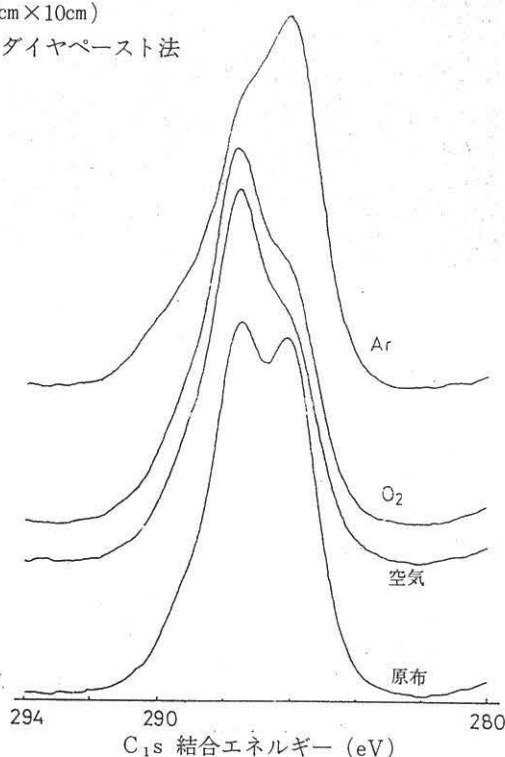
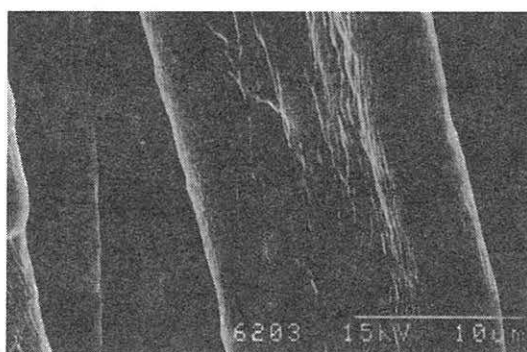
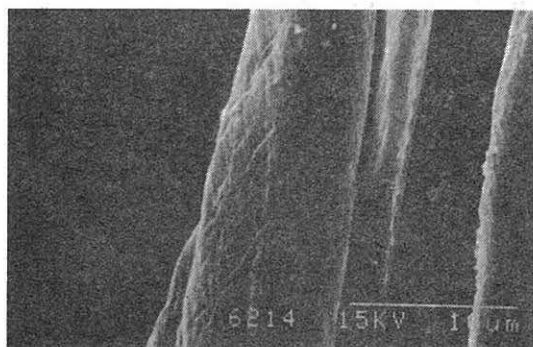


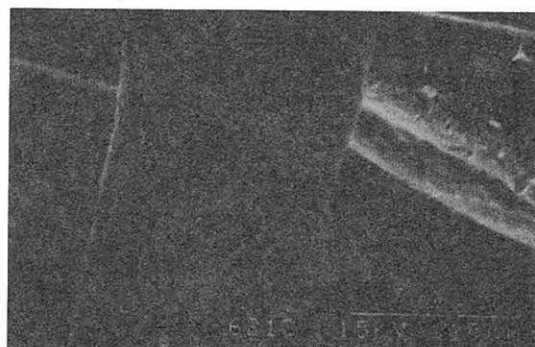
図5 プラズマにより処理した綿繊維のESCA



a 未処理綿繊維



b 11.2%減量綿繊維



c 22.0%減量綿繊維

図6 プラズマ処理綿繊維の走査型電子顕微鏡写真

付記

大和紡績(株)播磨研究所江守孝三主任研究員に共同研究者として本研究の一部実験を行って頂きました。感謝致します。

本研究は第33回高分子研究発表会(神戸)(1987.7)において発表した。

参考文献

- 1) 藤重昇永, 特公昭52-48236.
- 2) 平島義郎, 村上道明, 特開昭58-54082.
- 3) 京極與壽郎, 川上景子, 堀川公子, 早坂順子, 帝国学園紀要 9号, P.31 (1983).
- 4) 山岸政昭, 昭和60年度静岡県浜松繊維工業試験場報告, 第24号, P.54 (1986).
- 5) P. Kassenbeck, Text. Res. J., 40, 330 (1970).
- 6) T. Hirotsu, Y. Hamanaka, K. Mizoguchi, Y. Suda, 繊維学誌, 41, T-300 (1985).
- 7) 安田武, 奥野温子, 高分子論文集, 38, 701(1981).
- 8) 安田武, 奥野温子, 吉田恭子, 繊維学誌, 42, T-11 (1986).
- 9) K. Brederbeck, Melliand Textilber, 60, 1027 (1979); ibid, 59, 137, 648(1978); Textilber, 13, 270, 498(1978).
- 10) 砺波宏明ら編集, 「新染色加工講座11仕上加工I」, P.250 (1972) 共立出版, 東京; 増田俊郎, 塩沢和男著, 「新版繊維加工技術」, P.310(1976) 地人書館, 東京.
- 11) 水島春男, 染色工業, 28, 339 (1980).
- 12) 安田弘次, 高分子, 26, 783 (1977).

キトサンのフィックス剤への応用

染色部 久保田静男 田村禎男

要 旨

キトサンの酢酸塩を反応染料捺染綿サテンのフィックス剤として検討した。キトサン酢酸塩を綿サテン捺染布に処理すると酸加水分解堅ろう度、水堅ろう度、摩擦（乾、湿）堅ろう度が向上した。

1 はじめに

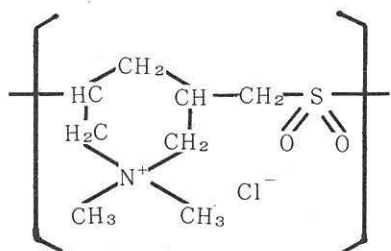
反応染料の湿潤堅ろう度は、本質的には非常に優れたものであるが、そのためには染色後のソーピングにより繊維から未反応の染料を完全に除去する必要がある。しかし、実際には未反応の染料を完全に除去することは困難であり、濃色染めや低浴比染色機使用の場合は特に難しい。そのため、実際にはソーピング不十分を補う目的でフィックス処理が行われている¹⁾。

フィックス剤には次のようなタイプがある。

・ジシアンジアミド系—染色物の洗たく堅ろう度の向上には有用であるが、処理時に変色があり、耐光堅ろう度の低下が大きい。ただし廉価である。

ポリエチレンポリアミンとジシアンジアミドとの共縮合物—洗たく堅ろう度の向上には優秀であるが、やや処理時の変色、耐光堅ろう度の低下がある。

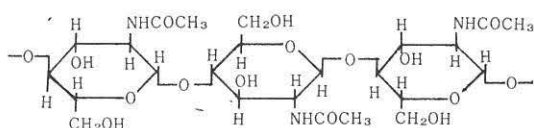
ポリカチオン型—例えばジメチルジアリルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体（ポリアミンスルホン）—処理時の変色、耐光堅ろう度低下が少ない。しかし近年問題になっている塩素堅ろう度が悪くなる。現在では塩素堅ろう度も良く、しかも吸水性に富み、脱フィックスが比較的容易である製品が市販されている²⁾。



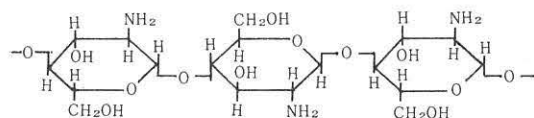
キチン質は高分子多糖類であり、セルロースと類似の構造を持ち、カニ、エビ、オキアミ等の甲殻類、昆虫の外殻、菌類、細胞壁等にカルシウム、蛋白質の複合体として存在する。キチン(chitin)はB-1,4'-poly-N-acetyl-D-glucosamine、キトサン(chitosan)はB-1,4'-poly-D-glucosamineで、次式の構造をしている。

キトサンはキチンの強アルカリによる脱アセチル化物であるが、天然に存在するキチンでも完全にはアセ

キチン



キトサン



チル化されておらず、フリーのアミノ基が約10%程度存在する。

キトサンの染色工業への利用の研究としてキトサン処理による未成熟綿の染色性の改善³⁾がある。すなわちキトサンを綿繊維に前処理すると未成熟綿と成熟綿の差なく直接染料により染めることができる。

本研究ではキトサン酢酸塩を反応染料のフィックス剤として検討した。

2 実験

キトサンは新日本化学(株)製キトサンLC及びキトサンK-50を氷酢酸：キトサン=1：1の割合で水に溶解して使用した。各キトサンの性状は次の通りです。キトサンLC：0.5%水溶液の粘度212 cps、分子量9～10万、脱アセチル化度88%、灰分0.3%、キトサンK-50：1%水溶液の粘度30 cps、分子量16,000、脱アセチル化度90%、灰分0.3%。

試験布は綿サテン反応染料フラットスクリーン捺染布の水洗上がりNo.1、No.2及び綿サテン反応染料ロータリースクリーン捺染布の水洗上がりNo.3、No.4を用いた。

処理はキトサンK-50 0.5%水溶液を試験布に1デイツプ、1ニップ、ピックアップ79.9%、100℃×3分

乾燥した。同様にキトサン LC 0.1%水溶液はピックアップ82.7%、キトサン LC 0.05%水溶液はピックアップ87.3%、里田化工(株)製フィックス剤 FixFX × 1%水溶液はピックアップ88.4%で処理した。

染色堅ろう度試験は次の方法で行なった。耐光試験 JISL 0842-1971, カーボンアーク, 20時間照射, 摩擦試験(乾, 湿) JISL 0849-1971, 6.2, 洗たく試験 JISL

0844-1986 A-2号(50℃×30分), 水試験 JISL 0846-1967 B法(25℃×16時間), 酸加水分解試験 酢酸 1%で汗試験(JISL 0848-1978) A法と同様に試験する, 37℃×4時間。

3 試験結果

試験布No.1 (フラットスクリーン捺染布、大柄なベージュ系)の結果を表1に示す。

表1 キトサンの染色堅ろう度に及ぼす効果

試料	堅ろう度	1%酢酸			水試験（B法）			摩 擦		洗 た く			耐 光 カーボン アーク
		変退色	汚 染		変退色	汚 染		乾	湿	変退色	汚 染		
			綿	ウール		綿	ウール				綿	ウール	
原布		4－5	3－4	3	4－5	4	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	3
Fix FX 1%		4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4
キトサン LC 0.1%		4－5	4－5	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4
キトサン LC 0.05%		4－5	4－5	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	3

キトサン LC 0.1%処理では、原布より酸加水分解堅ろう度、水堅ろう度、摩擦堅ろう度、洗たく堅ろう度、耐光堅ろう度が向上した。そして市販フィックス剤より、水試験の綿汚染が半級悪く4級であるが他は同じ効果を示した。そして耐光堅ろう度は原布より1級良

く4級であった。またキトサン LC 0.1%処理において、150℃×3分熱処理しても変色はなかった。

試験布No.2 (フラットスクリーン捺染布、大柄な青系)の結果を表2に示す。

表2 キトサンの染色堅ろう度に及ぼす効果

堅ろう度 試料	1 %酢酸			水試験 (B法)			摩 擦		洗 た く			耐 光 カーボン アーク
	変退色	汚 染		変退色	汚 染		乾	湿	変退色	汚 染		
		綿	ウール		綿	ウール				綿	ウール	
原布	4－5	3－4	3	4－5	4	4－5	4－5	3－4	4－5	4－5	4－5	3
Fix FX 1%	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－4	4－5	4－5	3
キトサン LC 0.1%	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	3
キトサン LC 0.05%	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	3

キトサン LC 0.05%処理により原布より水堅ろう度等が向上した。そして市販フィックス剤より摩擦(湿)が4級と半級低い他は同じ効果を示した。

試験布No.3 (ロータリースクリーン捺染布、金粉柄の赤系)の結果を表3に示す。

表3 キトサンの染色堅ろう度に及ぼす効果

堅ろう度 試料	1%酢酸			水試験（B法）			摩 擦		洗 た く			耐 光 カーボン アーク
	変退色	汚 染		変退色	汚 染		乾	湿	変退色	汚 染		
		綿	ウール		綿	ウール				綿	ウール	
原布	4－5	3	2－3	4－5	3	3－4	4	3	4－5	4－5	4－5	5
Fix FX 1%	4－5	4－5	3－4	4－5	4－5	4－5	4－5	3－4	4－5	4－5	4－5	5
キトサンK-50 0.5%	4－5	4－5	3				4－5	3－4				5
キトサンLC 0.1%	4－5	3－4	3	4－5	3－4	4－5	4－5	3－4	4－5	4－5	4－5	4
キトサンLC 0.05%	4－5	3	2－3	4－5	3－4	4－5	4	3	4－5	4－5	4－5	4

キトサンK-50 0.5%処理布は原布より堅ろう度が向上した。酸加水分解堅ろう度の綿汚染が3級と市販フィックス剤の3-4級より半級低い他は良好であり、

耐光堅ろう度も低下しなかった。

試験布No.4 (ロータリースクリーン捺染布、金粉柄の青系)の結果を表4に示す。

表4 キトサンの染色堅ろう度に及ぼす効果

試料	堅ろう度	1%酢酸			水試験（B法）			摩 擦		洗 た く			耐 光 カーボン アーク
		変退色	汚 染		変退色	汚 染		乾	湿	変退色	汚 染		
			綿	ウール		綿	ウール				綿	ウール	
原布		4－5	3	2－3	4－5	4	4－5	4	3	4－5	4－5	4－5	5
Fix FX 1%		4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	5
キトサンK-50 0.5%		4－5	4－5	3－4				4－5	3－4				5
キトサンLC 0.1%		4－5	4	3	4－5	4－5	4－5	4－5	4	4－5	4－5	4－5	5
キトサンLC 0.05%		4－5	3－4	2－3	4－5	4	4－5	4	3－4	4－5	4－5	4－5	5

キトサンK-50 0.5%処理により酸加水分解堅ろう度、摩擦堅ろう度は原布より向上した。そして耐光堅ろう度の低下もなかった。しかし市販フィックス剤より効果はやや劣った。

表1-4の結果より、キトサンのポリカチオンはフィ

ックス剤として有用であることが分かった。

参考文献

- 1) 漆山武雄, 加工技術, **22**, 79 (1987).
- 2) 森田力, ibid., **22**, 82 (1987).
- 3) J. A. Rippon, JSDC, **100**, 298 (1984).

醸造用水調査

食品部 山西早妃子 南 広己

1 はじめに

醸造用水として重要な仕込水を確保するため、和歌山市内の各酒造場が使用している酒造組合内、新、旧井戸の水質調査を経時的に行い、前報^{1) 2) 3) 4)}に続き昭和59年以後、3年間の水質変化について検討した。

2 実 験

2-1 分析方法

国税庁所定分析法(201)による。ただし定性分析は、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ と性状の観察、色、濁、臭味について行った。

2-2 分析値

表1に酒造組合の旧井戸、表2に新井戸の分析結果を示す。

2-2-1 平均値

Cl^- 、有機物、硬度(CaO)の分析値を便宜上、4月～10月の7ヶ月を前期、11月～3月の5ヶ月を酒造期として比較をした。

表3に旧井戸の年度及び各期の平均値、表4に新井戸の年度及び各期の平均値を示す。

3 考 察

3-1 旧井戸

3-1-1 昭和59年度

外観は無色透明、異臭味なし、 NO_3^- は多量、 NO_2^- は10月と12月に不検出のほかは痕跡～微量、 NH_4^+ は不検出であった。

定量分析では、 Cl^- は19.5～23.1ppm、 PO_4^{3-} は0.4～0.8ppm、 Fe^{3+} は0.01未満～0.01ppm、有機物は0.79～1.11ppm、硬度(ドイツ硬度、CaO)は5.0～6.5mg/100mlであった。

3-1-2 昭和60年度

外観は無色透明、異臭味なし、 NO_3^- は多量、 NO_2^- と NH_4^+ は不検出であった。

Cl^- は19.0～24.6ppm、 PO_4^{3-} は0.3～0.7ppm、 Fe^{3+} は9月・10月と2月に許容限度の0.02ppmであったが他は0.01未満～0.01ppmであった。有機物は0.63～1.11ppm、硬度は4.8～6.4mg/100mlであった。

3-1-3 昭和61年度

外観は無色透明、異臭味なし、 NO_3^- は12月に少量であったが他は多量、 NO_2^- は4月と1月に痕跡であったが他は不検出、 NH_4^+ は不検出であった。

Cl^- は22.6～29.7ppmであるが、4月から増加の傾向を示し、酒造前期の平均値は28.04、酒造期も24.88ppmと前年度と比較してやや増加している。 PO_4^{3-} は

0.3～0.6ppm、 Fe^{3+} は0.01未満～0.015ppm、有機物は0.48～1.26ppm、硬度は4.5～6.9mg/100mlであった。

3-2 新井戸

3-2-1 昭和59年度

外観は無色透明、異臭味なし、 NO_3^- は多量、 NO_2^- は1月と3月は痕跡他は不検出、 NH_4^+ は不検出。

Cl^- は18.5～31.8ppm、 PO_4^{3-} は0.3～0.5ppm、 Fe^{3+} は0.01未満～0.01ppm、有機物は0.79～1.11ppm、硬度は6.2～9.0mg/100mlであった。

3-2-2 昭和60年度

外観は無色透明、異臭味なし、 NO_3^- は多量、 NO_2^- 、 NH_4^+ は不検出。

Cl^- は20.0～29.7ppm、 PO_4^{3-} は0.3～0.5ppm、 Fe^{3+} は0.01未満～0.01ppm、有機物は0.48～1.11ppm、硬度は6.0～9.0mg/100mlであった。

3-2-3 昭和61年度

外観は無色透明、異臭味なし、 NO_3^- は7月と1月は少量、他は多量、 NO_2^- と NH_4^+ は不検出。

Cl^- は4月に特異的に高い値を示したが、以後安定しており、酒造前期の平均値は31.70ppm、酒造期は33.47ppmである。旧井戸同様、やや増加の方向で変動している。 PO_4^{3-} は0.3～0.5ppm、 Fe^{3+} は0.01ppm未満、有機物は0.78～1.26ppm、硬度は5.2～8.9mg/100mlの範囲であり、酒造前期、特に4～5月に高く、酒造期に低い値を示すが、3年間で徐々に減少してきている。

4 むすび

旧井戸の NO_2^- は、昭和59年度に数回検出された。判定基準としては痕跡は0.01ppm以下、微量で0.01～0.02ppmである。60年度は不検出で、61年度は2度、痕跡であったものの良い状態である。

Fe^{3+} は、61年度に0.02ppmと許容限度値を示したがその他は良好。 Cl^- は61年4月より増加の傾向を示している。

新井戸は、旧井戸に比べ Cl^- が高く、また旧井戸同様、61年4月より増加し、約33ppmである。硬度も変動してきているが、逆に減少している。

参考文献

- 1) 和歌山県工業試験場年報 昭和51年度
- 2) 和歌山県工業試験場報告 昭和52年度
- 3) 和歌山県工業試験場報告 昭和55年度
- 4) 和歌山県工業試験場報告 昭和58年度

表1 旧 井 戸

採 水 年 月 日	性 状		定 性 分 析			定 量 分 析								備考
	外 観	臭 味	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	ppm Cl ⁻	ppm PO ₄ ³⁻	ppm Fe ³⁺	ppm 有機物 KMnO ₄ 消	ppm Mg ²⁺	ppm Ca ²⁺	ppm CaCO ₃	mg/100ml CaO	
59. 4.13	無色透明	なし	多	痕	不	20.5	0.4	0.01	0.79	10.2	25.6	105.6	5.9	
5.10	"	"	"	"	"	23.1	0.4	0.01未	0.63	10.6	28.8	115.5	6.5	
6. 8														
7.13														
8.24	"	"	多	痕	不	20.5	0.7	0.01未	0.95	9.3	20.1	88.4	5.0	
9.14	"	"	"	"	"	19.5	0.8	0.01未	1.11	10.3	20.1	92.4	5.2	
10.18	"	"	"	不	"	20.5	0.7	0.01未	1.11	9.3	21.0	90.4	5.1	
11.15														
12. 5														
12.19	"	"	多	不	不	21.0	0.75	0.01未	1.11	9.8	22.6	96.5	5.4	
60. 1. 8	"	"	"	痕	"	21.5	0.8	0.01	1.11	9.3	24.2	98.5	5.5	
1.24	"	"	"	微	"	23.1	0.7	0.01未	0.95	9.8	24.2	100.5	5.6	
2. 8	"	"	"	"	"	22.6	0.8	0.01未	1.11	9.8	22.6	96.5	5.4	
2.21	"	"	"	痕	"	22.0	0.75	0.01未	0.95	10.7	25.8	108.5	6.1	
3.20	"	"	"	"	"	21.5	0.7	0.01未	1.11	10.3	24.2	102.5	5.7	
4.19	"	"	"	不	"	20.5	0.6	0.01未	0.95	9.8	22.6	96.5	5.4	
5.17	"	"	"	"	"	20.5	0.5	0.01未	0.95	19.0	24.2	98.5	5.5	
6.14	"	"	"	"	"	23.1	0.6	0.01未	1.11	10.3	29.0	114.5	6.4	
7.20	"	"	"	"	"	20.0	0.7	0.01未	0.79	7.8	21.8	86.4	4.8	
8.23	"	"	"	"	"	19.5	0.75	0.01未	0.95	9.3	19.3	86.4	4.8	
9.20	"	"	"	"	"	23.6	0.3	0.02	0.95	8.8	26.6	102.5	5.7	
10.18	"	"	"	"	"	24.6	0.4	0.02	0.79	9.8	25.0	102.5	5.7	
10.30	"	"	"	"	"	24.6	0.5	0.01	0.95	7.8	22.6	88.4	5.0	
12. 4	"	"	"	"	"	23.6	0.7	0.01	0.63	7.8	22.6	88.4	5.0	
12.20	"	"	"	"	"	21.5	0.7	0.01未	0.79	7.3	22.6	86.4	4.8	
61. 1. 9	"	"	"	"	"	23.1	0.6	0.01	0.63	8.8	27.4	104.5	5.9	
1.23	"	"	"	"	"	21.5	0.6	0.01未	0.95	8.3	24.2	94.4	5.3	
2. 6	"	"	"	"	"	21.0	0.6	0.02	0.95	9.3	24.2	98.5	5.5	
2.20	"	"	"	"	"	21.0	0.7	0.02	1.11	8.3	22.6	90.4	5.1	
3. 7	"	"	"	"	"	19.0	0.7	0.01未	0.95	10.3	24.2	102.5	5.7	
4. 4	"	"	"	痕	"	26.7	0.5	0.01未	1.26	11.2	30.6	122.6	6.9	
5.22	"	"	"	不	"	25.6	0.4	0.015	0.48	13.2	25.8	118.6	6.6	
7. 1	"	"	"	"	"	27.7	0.4	0.01	1.11	9.8	25.0	102.5	5.7	
7.18	"	"	"	"	"	29.7	0.3	0.01未	1.11	12.2	25.0	112.5	6.3	
8.22	"	"	"	"	"	28.2	0.3	0.01未	0.95	8.8	26.6	102.5	5.7	
9.17	"	"	"	"	"	28.7	0.4	0.01	1.26	9.8	25.8	104.5	5.9	
10.24	"	"	"	"	"	29.7	0.4	0.01未	1.26	12.7	25.8	116.5	6.5	
11.26	"	"	"	"	"	24.1	0.6	0.01未	0.63	9.3	20.1	88.4	5.0	
12. 3	"	"	少	"	"	22.6	0.5	0.01未	0.95	7.8	19.3	80.4	4.5	
12.18	"	"	多	"	"	23.6	0.6	0.01未	0.79	7.8	24.2	92.4	5.2	
62. 1. 8	"	"	"	痕	"	25.1	0.6	0.01	0.95	9.8	25.8	104.5	5.9	
1.23	"	"	"	不	"	24.6	0.4	0.01未	1.11	9.8	24.2	100.5	5.6	
2. 6	"	"	"	"	"	25.6	0.6	0.01未	1.11	9.8	25.8	104.5	5.9	
2.19	"	"	"	"	"	24.8	0.6	0.01未	0.78	9.3	25.0	100.5	5.6	
3. 5	"	"	"	"	"	24.8	0.5	0.01未	0.78	8.8	24.2	96.5	5.4	
3.23	"	"	"	"	"	28.7	0.4	0.01未	0.95	8.8	30.6	112.5	6.3	

表2 新 井 戸

採 水 年 月 日	性 状		定 性 分 析			定 量 分 析								備考
	外 観	臭 味	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	ppm Cl ⁻	ppm PO ₄ ³⁻	ppm Fe ³⁺	ppm 有機物 KMnO ₄ 消	ppm Mg ²⁺	ppm Ca ²⁺	ppm CaCO ₃	mg/100ml CaO	
59. 4.13	無色透明	なし	多	不	不	25.1	0.4	0.01未	0.79	18.9	35.1	165.3	9.3	
5.10	"	"	"	"	"	31.3	0.3	0.01未	0.79	20.3	37.5	177.3	9.9	
6. 8	"	"	"	"	"	31.8	0.4	0.01未	0.95	17.4	32.8	153.4	8.6	
7.13	"	"	"	"	"	27.7	0.4	0.01未	0.95	13.6	27.2	123.5	6.9	
8.24	"	"	"	"	"	30.8	0.4	0.01未	0.95	14.6	29.0	132.6	7.4	
9.14	"	"	"	"	"	27.7	0.4	0.01	0.95	16.1	33.0	148.7	8.3	
10.18	"	"	"	"	"	29.7	0.3	0.01未	1.11	19.5	33.0	162.8	9.1	
11.15	"	"	"	"	"	27.7	0.4	0.01未	0.79	19.0	32.2	158.7	8.9	
12. 5	"	"	"	"	"	27.7	0.4	0.01未	0.63	15.6	27.4	132.6	7.4	
12.19	"	"	"	"	"	27.2	0.4	0.01未	0.95	14.6	26.6	126.6	7.1	
60. 1. 8	"	"	"	"	"	25.6	0.4	0.01未	0.79	14.6	22.6	126.6	7.1	
1.24	"	"	"	痕	"	22.6	0.4	0. 1未	0.79	12.2	25.0	112.5	6.3	
2. 8	"	"	"	不	"	21.5	0.5	0.01未	0.63	13.7	24.2	116.5	6.5	
2.21	"	"	"	"	"	18.5	0.4	0.01未	0.63	14.6	24.2	120.6	6.8	
3.20	"	"	"	痕	"	20.5	0.4	0.01未	0.63	18.1	33.8	158.7	8.9	
4.19	"	"	"	不	"	20.0	0.4	0.01未	0.79	18.6	33.8	160.7	9.0	
5.17	"	"	"	"	"	22.6	0.4	0.01未	0.79	18.6	33.8	160.7	9.0	
6.14	"	"	"	"	"	28.2	0.4	0.01未	0.95	18.1	34.6	160.7	9.0	
7.20	"	"	"	"	"	27.2	0.4	0.01未	0.79	12.2	29.8	124.6	7.0	
8.23	"	"	"	"	"	29.7	0.4	0.01未	1.11	17.6	33.0	154.7	8.7	
9.20	"	"	"	"	"	24.6	0.4	0.01未	0.95	11.7	23.4	106.5	6.0	
10.18	"	"	"	"	"	23.6	0.3	0.01未	0.63	13.2	21.8	108.5	6.1	
10.30	"	"	"	"	"	24.6	0.4	0.01未	0.79	11.7	21.8	102.5	5.7	
12. 4	"	"	"	"	"	21.5	0.5	0.01未	0.48	12.7	23.4	110.5	6.2	
12.20	"	"	"	"	"	23.6	0.4	0.01未	0.79	11.2	22.6	102.5	5.7	
61. 1.19	"	"	"	"	"	24.1	0.5	0.01	0.79	14.2	21.8	112.5	6.3	
1.23	"	"	"	"	"	25.6	0.4	0.01未	0.79	13.2	24.2	114.5	6.4	
2. 6	"	"	"	"	"	22.6	0.4	0.01未	0.95	12.7	24.2	112.5	6.3	
2.20	"	"	"	"	"	26.7	0.4	0.01未	1.11	16.1	21.8	120.6	6.8	
3. 7	"	"	"	"	"	28.7	0.4	0.01未	0.95	14.2	25.0	120.6	6.8	
4. 4	"	"	"	"	"	50.2	0.3	0.01未	1.26	16.1	37.1	158.7	8.9	
5.22	"	"	"	"	"	27.2	0.4	0.01未	0.79	12.7	25.8	116.5	6.5	
7.11	"	"	"	"	"	29.7	0.5	0.01未	1.11	9.8	21.0	92.4	5.2	
7.18	"	"	少	"	"	31.8	0.4	0.01未	1.11	12.2	20.1	100.5	5.6	
8.22	"	"	"	"	"	24.6	0.5	0.01未	0.95	11.7	19.3	96.5	5.4	
9.17	"	"	"	"	"	28.7	0.5	0.01未	1.11	12.7	19.3	100.5	5.6	
10.24	"	"	多	"	"	29.7	0.5	0.01未	1.58	14.6	19.3	108.5	6.1	
11.26	"	"	"	"	"	36.9	0.4	0.01未	0.79	14.6	21.0	112.5	6.3	
12. 3	"	"	"	"	"	36.9	0.3	0.01未	0.79	12.7	22.6	108.5	6.1	
12.18	"	"	"	"	"	35.4	0.4	0.01未	0.79	14.2	23.4	116.5	6.5	
62. 1. 8	"	"	"	"	"	31.8	0.5	0.01未	0.95	15.6	20.1	114.5	6.4	
1.23	"	"	少	"	"	29.7	0.5	0.01未	1.11	12.7	21.8	106.5	6.0	
2. 6	"	"	多	"	"	34.9	0.4	0.01未	0.79	14.6	21.8	114.5	6.4	
2.19	"	"	"	"	"	32.7	0.5	0.01未	0.78	13.2	21.0	106.5	6.0	
3. 5	"	"	"	"	"	29.2	0.4	0.01未	0.78	11.7	22.6	104.5	5.9	
3.23	"	"	"	"	"	33.7	0.4	0.01未	0.79	12.7	24.2	112.5	6.3	

表3 旧井戸の年度平均値

年度	Cl ⁻ ppm	有機物 ppm	mg/100ml CaO
59	21.44	0.99	5.58
60	21.81	0.90	5.37
61	26.26	0.97	5.81
各期の平均値			
59. 4～10月	20.82	0.92	5.54
11～3月	21.95	1.06	5.62
60. 4～10月	22.05	0.93	5.41
11～3月	21.53	0.86	5.33
61. 4～10月	28.04	1.06	6.23
11～3月	24.88	0.89	5.49

表4 新井戸の年度平均値

年度	Cl ⁻ ppm	有機物 ppm	mg/100ml CaO
59	26.36	0.82	7.90
60	24.89	0.84	7.00
61	32.69	0.97	6.20
各期の平均値			
59. 4～10月	29.16	0.93	8.50
11～3月	23.91	0.73	7.38
60. 4～10月	25.06	0.85	7.56
11～3月	24.69	0.84	6.36
61. 4～10月	31.70	1.13	6.19
11～3月	33.47	0.84	6.21

酒 造 米 調 査

食品部 山西妃早子 南 広己

1 目 的

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

2 結果及び考察

測定結果を表1に示す。

3年連続の豊作となり、性状も全般的に良好である。

酒造好適米の五百万石は産地間のバラツキなく大粒で粒揃いもよく、厚みのある良質米である。粗たんぱく質は3年間^{1,2)}で漸次減少している。

福の花は、大粒で良好、粗たんぱく質は例年より少なかった。

山田錦の性状は昨年並みですが、吟醸酒ブームで入荷量は少なかった。

香川産オオセトは、水分12.6%と低く、硬度が8.75kgと硬い。県内産日本晴は、水分13.1%、形状は例年並みで良好、徳島産はやや小粒であった。島根産日本

晴は、硬度、粗たんぱく質が低い。粗たんぱく質は、品種別で平均すると、オオセト、日本晴は3年間でむしろ増加している。

今年初めて入荷した品種は、県内産大空、太刀風、秋田産アキヒカリである。太刀風は日本晴と類似した性状をもっている。秋田産アキヒカリは小粒で粗たんぱく質が多い。

香川産こがねまさり、北海道産みちこがねも入荷された。

昭和61年産米は、全般的に大粒で、粗たんぱく質含量は、酒造好適米は少なく、一般米で多かった。今後産地別で分析調査する方針です。

最後に、分析に御協力いただいた深瀬、山口両氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 和歌山県工業試験場報告 昭和59年度
- 2) 和歌山県工業試験場報告 昭和60年度

表1 61BY 酒 造 米 調 査

種 別			玄 米													
品 種	産 地	等級	水分	千粒重	粒 形				篩 別				1.8mm 未 満	kg 硬 度	青 米 含有率	粗タン パク質
					A 長さmm	B 巾 mm	C 厚さmm	A×B×C	2.4mm	2.2mm	2.0mm	1.8mm				
五 百 万 石	福井県		14.3	26.53	5.44	3.39	2.24	41.31	0.2	70.8	24.9	4.1	0	5.32		6.28
〃	〃	2	14.3	26.72	5.40	3.36	2.37	43.00	0.7	66.5	29.4	3.3	0.1	5.53		6.40
〃	兵庫県	2	14.7	26.65	5.41	3.34	2.29	41.38	1.5	81.5	14.5	2.4	0.1	4.81		6.90
〃	〃	3	14.0	26.83	5.28	3.35	2.28	40.33	1.7	80.0	15.2	2.9	0.2	5.70		6.62
福 の 花	伊都郡	2	15.5	26.13	5.46	3.34	2.27	41.40	0.7	64.1	30.3	4.2	0.7	4.66		6.43
〃	〃	3	14.2	26.73	5.30	3.34	2.30	40.71	0.5	82.5	14.6	2.0	0.4	4.82		6.76
山 田 錦	兵庫県	1	14.3	28.07	5.67	3.30	2.30	43.04	0.1	66.0	31.2	2.6	0.1	4.61		6.29
〃	〃		14.8	27.43	5.71	3.22	2.19	40.27	0	46.7	51.8	1.5	0	5.67		6.41
た か ね 錦	兵庫県	2	13.9	24.36	5.17	3.10	2.10	33.66	0.2	35.2	53.2	11.3	0.1	5.13		6.51
日 本 晴	和歌山	1	13.2	23.79	5.46	3.03	2.09	34.58	0	12.0	65.7	20.3	2.0	7.78		7.41
〃	日高郡	1	13.3	23.24	5.36	2.90	2.07	32.18	0	9.2	76.2	14.2	0.4	8.55		7.58
〃	〃		12.9	23.80	5.40	3.03	2.09	34.20	0	11.2	66.0	20.8	2.0	7.67		7.29
〃	島根県	1	13.7	23.17	5.45	3.01	2.09	34.29	0	15.1	67.0	17.5	0.4	6.50		6.87
〃	徳島県	1	12.2	22.49	5.27	3.01	2.06	32.68	0	0.8	54.5	44.4	0.3	7.70		7.48
〃	〃	2	12.6	22.94	5.40	2.95	2.11	33.61	0	2.3	58.4	33.2	6.1	7.72		7.88
金 南 風	兵庫県	1	14.4	23.70	5.57	3.11	2.11	36.55	0	4.2	66.9	28.7	0.2	7.22		6.28
〃	〃		15.1	23.46	5.24	2.99	2.03	31.81	0	3.4	66.0	30.4	0.2	7.13		6.32
〃	〃	1	14.2	23.98	5.33	3.05	2.10	34.14	0	9.6	73.7	16.6	0.1	7.88		6.22
オ オ セ ト	香川県		12.3	25.62	5.65	3.05	2.11	36.36	0	22.6	62.1	15.1	0.2	8.76		8.30
〃	〃	1	12.9	25.03	5.53	3.10	2.14	36.69	0	18.4	69.9	11.4	0.3	8.74		7.50
大 空	伊都郡		13.5	22.66	5.13	3.03	2.08	32.33	0.1	66.7	19.3	13.8	0.1	7.53		6.51
太 刃 風	和歌山	1	14.0	23.74	5.42	3.00	2.13	34.63	0.1	40.8	52.6	6.4	0.1	6.36		7.15
こがねまさり	香川県		13.1	22.80	5.35	3.07	2.09	34.33	0	2.0	58.8	38.9	0.3	8.70		7.70
アキヒカリ	秋田県		14.0	21.27	5.06	2.96	2.14	32.05	0	29.1	60.0	10.8	0.1	6.76		8.97
みちこがね	北海道	1	15.4	22.85	5.33	3.11	2.20	36.47	0	37.85	51.9	10.2	0.05	7.62		7.74
一 般 米	和歌山	1	13.7	23.22	5.36	3.00	2.13	34.25	0	17.5	71.8	9.8	0.9	6.81		7.11
特 自	北海道	1	14.8	22.00	5.13	3.05	2.13	33.33	0	18.4	66.4	15.1	0.1	6.55		7.29

清 酒 分 析 調 査

食品部 高辻 渉 山西妃早子 南 広己

1 はじめに

昭和61酒造年度の清酒研究会及び清酒鑑評会において、酎酒審査した清酒の一般分析を行い、清酒品質管理指導の資料とする。

2 方 法

2-1 試料

○ 清酒研究会

普通酒A(アルコール添加量150ℓ/白米1000kg程度)

20点

普通酒B(アルコール添加量250ℓ/白米1000kg以上)

10点

吟醸・本醸造(精米歩合60%以下のもので本醸造仕込)

17点

吟醸・純米酒(精米歩合60%以下のもので純米仕込)

12点

本醸造(精米歩合60%以上のもので本醸造仕込)

8点

純米酒(精米歩合60%以上のもので純米仕込)

10点

増醸酒 13点

○ 清酒鑑評会 101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) グルコースは、YSI—モデル27シュガーアナライザーによる。

3) pHはpHメーターによる。

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。

本年度の日本酒度は辛口傾向である。アルコール分、アミノ酸度は例年に比べ低い値を示した。他の成分については例年とほぼ同じ値であったが、普通酒Aの直糖が低い値を示した。

清酒鑑評会の分析結果の平均値を表2に示す。

試料は酎酒審査により、上・中・下に区分し各10点について分析した。日本酒度は全般に辛口傾向を示し、アルコール分、直糖、グルコース、酸度、甘辛度、濃淡度は昨年に比べ低い値を示した。着色度は逆に高くなっているが、今年度はアンバーグラスを用い、色をマスクして審査を行った結果である。

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	グル コース	酸 度	アミノ 酸 度	pH	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
普 通 酒 A	+2.4	17.85	2.9	2.5	1.49	1.87	4.47	9.68	-0.36	-0.32
普 通 酒 B	-1.10	17.92	3.5	3.1	1.43	1.67	4.37	8.06	0.06	-0.29
吟醸・本醸造	+4.32	17.51	2.9	2.6	1.37	1.12	4.21	11.1	-0.41	-0.64
吟醸・純米酒	+2.04	17.25	2.8	2.4	1.63	1.56	4.27	12.1	-0.48	-0.05
本 醸 造	+1.44	18.28	3.1	2.7	1.54	1.81	4.40	6.00	-0.34	-0.22
純 米 酒	+1.20	17.27	2.7	2.3	1.73	2.03	4.36	7.86	-0.53	0.17
増 醸 酒	-7.73	18.27	5.1	4.5	1.25	1.03	4.25	5.77	0.87	-0.33

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	グル コース	酸 度	アミノ 酸 度	pH	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
上	+3.65	17.32	2.9	2.5	1.35	1.08	4.24	16.2	-0.31	-0.65
中	+3.95	17.33	2.7	2.3	1.38	1.32	4.32	14.3	-0.38	-0.62
下	+3.30	17.49	2.9	2.6	1.38	1.65	4.40	13.1	-0.32	-0.60
平 均	+3.63	17.38	2.8	2.5	1.37	1.35	4.32	14.5	-0.34	-0.62

梅果汁の利用に関する研究

—梅果汁の酢酸発酵試験—

食品部 中内道世 南 広己

1 目 的

昨今における消費の多様化、製品の高付加価値化傾向に対処すべく、新製品の開発を行うため、県の特産品である梅及び梅果汁を原料としたヘルシー感覚の新しい果実酢を作るための試験を行った。

2 試験方法

酢酸発酵試験は、300ml容三角フラスコに、150mlの各培養液を入れ、37℃で静置発酵を行った。

発酵助剤（有機物）には、味、香りともに、比較的淡泊な物を、また無機塩類は、酸性リン酸カリ、リン酸アンモニウムを使用した。

梅果汁は、県内梅加工場より、種酢は、県内造酢工場より提供受けたものを使用した。

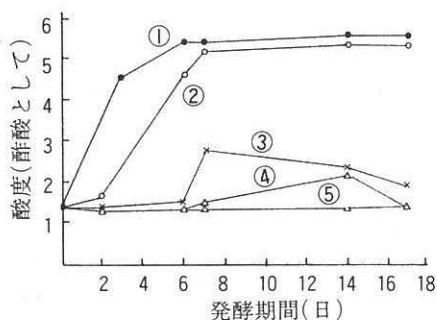
3 試験と結果

1) 酢酸発酵条件の検討

種酢の使用率を発酵液全量の「10%」、「15%」、発酵助剤（有機物）を固形分として「1%」、「2%」、無機塩類を「添加」、「無添加」の、L₈型直交表（3因子2水準）に割りつけて発酵試験を行った後、分散分析をした。

発酵初期では、種酢と発酵助剤（有機物）の使用量の差は酢酸生成に影響を与えた（有意水準5%で、発酵助剤（有機物）、種酢の順に有意）が、無機塩類については、「添加」「無添加」の差はみられなかった。

発酵末期では、上記3因子とも、有意差はみられな



①	梅果汁	0 %	……クエン酸として	0 %
②	〃	4.2%	……	0.13%
③	〃	8.4%	……	0.27%
④	〃	16.8%	……	0.54%
⑤	〃	39.5%	……	1.27%

図1 梅果汁使用による酢酸発酵

かった。

また、交互作用は、発酵初期、末期ともに効果はみられなかった。

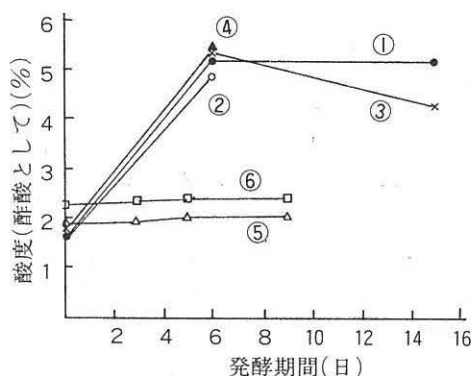
なお、試験液に、梅果汁アルコール発酵液（Ume Wine）を使用した場合も同様な結果であった。

2) 梅果汁使用による酢酸発酵

梅果汁に、所定のアルコールを使用して、酢酸発酵したところ、図1に示すように、果汁として8.4%（クエン酸として0.27%）以上使用すると発酵阻害がみられた。

3) クエン酸、リンゴ酸添加による酢酸発酵

クエン酸、リンゴ酸を添加して、酢酸発酵させたところ、図2、図3に示すように、クエン酸、リンゴ酸ともに約0.5%以上添加すると、梅果汁を使用した場合と同様、発酵阻害がみられた。

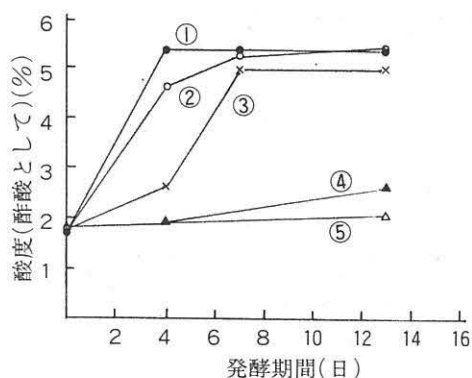


①	クエン酸	0 %
②	〃	0.1 %
③	〃	0.15%
④	〃	0.2 %
⑤	〃	0.5 %
⑥	〃	1.0 %

図2 クエン酸添加による酢酸発酵

4) 梅果汁アルコール発酵液（Ume Wine）使用による酢酸発酵

I) Ume Wineを使用して酢酸発酵したところ、表1に示すように、Ume Wineの使用量が多くなる程発酵期間が長くなるなど、上記試験と同様の発酵阻害がみられた。



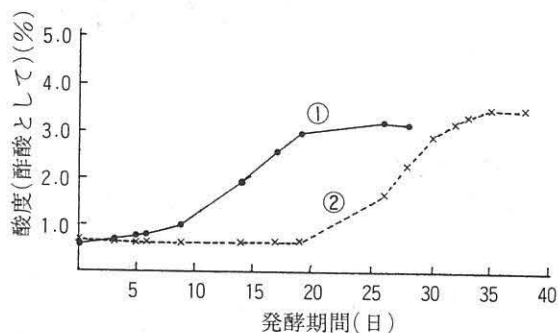
- ① リンゴ酸 0 %
 ② " 0.1 %
 ③ " 0.2 %
 ④ " 0.5 %
 ⑤ " 1.0 %

図3 リンゴ酸添加による酢酸発酵

また、得られた酢酸発酵液を、種酢として使用する、いわゆる再仕込法では、発酵期間はさらに長くなったが、クエン酸として0.6%含有する試験液も発酵した。

表1 Ume Wine 使用量と酢酸発酵期間

Ume Wine 中の酸度 (クエン酸として)(%)	0.09	0.18	0.27	0.36
発酵期間 (日)	5	6	8~12	9~14



- ① クエン酸として 0.12%
 ② " 0.24%

図4 Ume Wine 使用における酢酸発酵

II) 前述までのフラスコ試験(全量150ml)に替わって、全量8ℓでの発酵試験を行った。

図4に示すように、フラスコ試験に比較して、相当発酵期間が長くなったが、これは、発酵液量に対する表面積比が約1/5程度に小さくなったためと思われる。

以上の試験の結果、Ume Wineを使用した酢酸発酵液は、清涼感があり、味、香りとともに良好であったが、発酵が、Ume Wineの使用量、つまりクエン酸等の含有量に制約されるため、現在、それら有機酸が多量含む培地でも発酵阻害のない酢酸菌について検討中である。

高品質下地塗料による工程の省略化

木材工業部 浦野健三

1 研究の目的

最近の塗料は合成樹脂の発達とともに、種類も多く複雑である。そこで塗装の合理化を推進するために適した塗装方法も考えなければならない。複雑な組織を持つ、木材塗装に要求される要素は、保護と木材の持つ自然の美しさである。木理、色彩、柔らかさなどがあげられる。これらの仕上りは、商品価値を左右する。美しいと感じさせるために必要な塗膜の平滑性色彩、光沢透明性が重要である。

ここでは、塗装効果を果すには、塗膜の研磨性、シール性、密着試験し実用的な塗装工程の省略とともに、付加価値を高め低質木材の活用を図る。

2 試験内容

再現性を得るために、中質繊維板を使用し、シール性、研磨性、目づまり、上塗料の密着性能をためし従来塗料塗装方法と比較して最も良い塗装条件を求める。

2-1 試験塗料組成

ポリウレタン樹脂	65	試料名 R-2
ステアリン酸	20	
チクソトロピー剤	5	
シリカ	10	

塗 装	ポリウレタン樹脂 R-2	汎用ポリウレタン樹脂 サンジグシイラー
配合比	A 液 100	A 液 100
	B 液 50	B 液 50
	シンナー 70	シンナー 70
塗布量	8 g/30cm	8 g/30cm
粘 度	15 秒	12 秒

2-2 塗装条件

ノズル口径 1.5mm, 空気圧 3.5K/cm²,
重力式吹付距離 250mm

2-3 塗膜乾燥条件

常温度 20℃～23℃, 湿度 65%RH

項目	試料名	ポリウレタン R-2	汎用ポリウレタン サンジグシイラー
指 触		10 min	20 min
硬 化		1.5 Hr	2.5 Hr
研磨可能時間(手)		1.5 Hr	2.5 Hr
" (機)		18 Hr	15 Hr
膜 厚		45 μ	35 μ

2-4 塗装工程

- ① 素地調整 #240 ドライサンジグ
- ② ポリウレタン下塗り吹付 1回
- ③ 塗膜研磨 #340 ドライサンジグ
- ④ ポリウレタン中塗り吹付 2回
ウェット (12時間空置)
- ⑤ 塗膜研磨 #400 ドライサンジグ

2-5 研磨性試験

試験機及び条件 ガードナー式アプレッションテスター

加重 250g 耐水研磨紙 溶融アルミナ AA

研磨回数 50ストローク 研磨角度 木理方向

素材表面は、極めて不安定な状態で毛羽、逆目、突起物を固めて研磨紙の切れから逃がさず容易に切取ることが目的である。目視判定であるが汎用サンジグシイラーは、研磨紙への研磨粉による目詰りにより切れ不足と無理な負荷が塗膜に熱をあたえて軟化する。R-2は目詰りはせず塗面肌が平滑になるので、研磨粉のふき取りは容易で、ふき残しも少ない。また、塗面の角は、オーバーサンドが起きにくい。

2-6 密着性 (クロスカット)

下塗りと上塗りとの密着度

下塗り \ 上塗り	アミノアルキッド	ポリウレタン	ラッカー	アクリル	ポリエステル
R-2	100	100	100	100	100
汎用ポリウレタン サンジグ	85	100	100	100	68

2-7 シール性

測定機: SE-4型表面あらさ測定機(小坂研究所製)

測定条件: 触針先端、ダイヤモンド製 5 μR

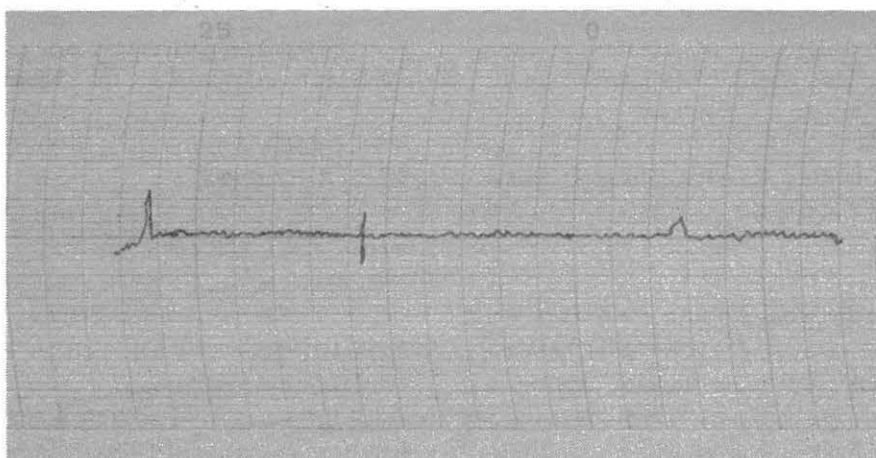
HA 倍率 1,000倍、ヨコ10倍

加重 0.4g

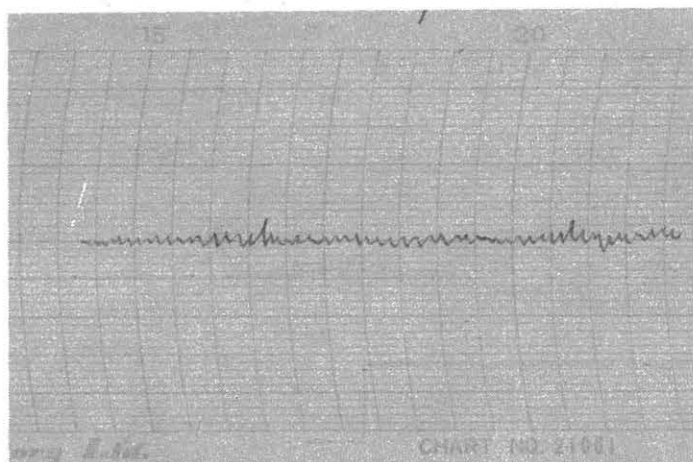
3 試験結果

塗料の表面張力を減少し素地への微細結晶体をブレンドにより非常に緻密で堅ろうな塗膜形成が得られ、オーバーサンド防止効果が得られた。塗装工程の省略と製品グレードアップがされる。

R-2



汎用ポリウレタンサンジング



一部製品に実用塗装試験として使用している。

位置のデジタル表示装置の開発

機械金属部 古田 茂 岡本良作 中村 嵩 林 健太郎

1 はじめに

最近、工作機械、成形機械、包装機械、ロボットなどの一般産業用機械をはじめ事務機器、家庭電器製品、自動車と、マイコン内蔵によるデジタル化への取り組みが盛んに行われている。

特に最近の電子回路システムは、マイコンを使うことが常識になってきている。以前のようにマイコンを使ったらどうかと考察する時間を省き、マイコンを使うとしてあとは何が必要かという発想で設計することも多くなってきているようである。

また、自動・省力化、メカトロニクス化のニーズが高まるにつれ自動制御システムで重要なウェイトを占める“位置決め”の用途が急速に拡大してきている。

そこで、工作機械等の送り装置の回転を、ロータリーエンコーダにより検出して、ボードコンにてデータ処

理をし、位置を表示する装置を開発した。

2 システムの概要

送り装置の送り速度を、MAX 10m/rev.、送り軸 4mm/rev. 程度を想定し開発した。

センサは、光学式インクリメンタルエンコーダを使用し、データ取り込みのインターフェイス IC - 8255 表示用 IC - 8279 で、 ± 5 桁 (MAX ± 999.99) の表示である。

開発方法として、パソコンによりテストプログラムを作成し、マイコンに RS - 232C でダウンロードし、ステッピングモータを駆動させる。そして、カップリングにより接続されたロータリーエンコーダからのパルスを利用して動作確認 (IC、ハード、ソフト等) を進めた。(図 - 1 参照)

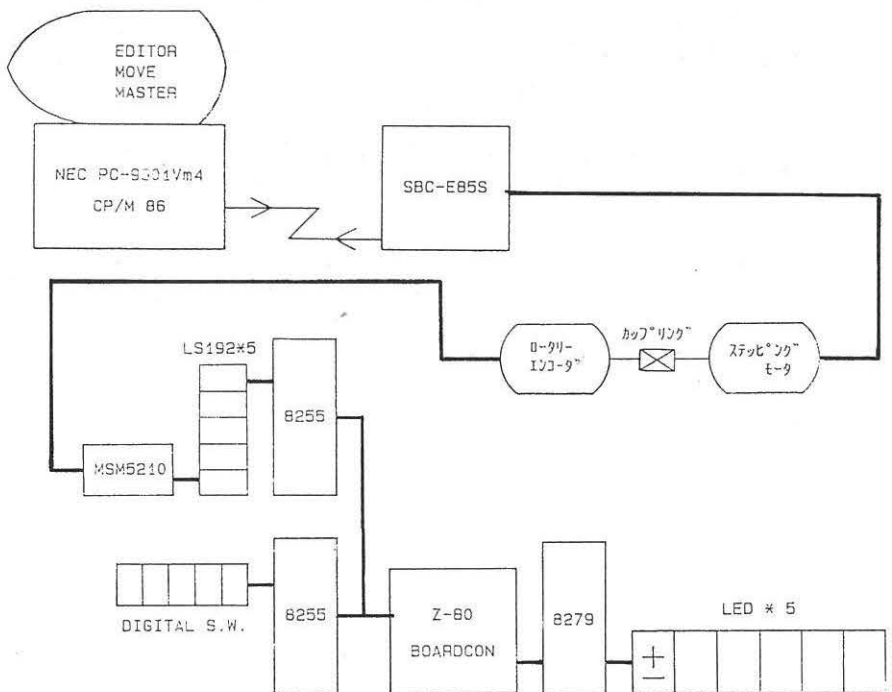


図 - 1

2-1 機能

1) 表示機能

正、負 5 桁を、1/100mm 精度で表示する

2) ゼロセット機能

任意の位置で表示値をゼロにする

3) 基準位置表示機能

基準位置 (前ゼロセット位置) からの距離を表示する

4) 機械誤差補正機能

デジタルスイッチにより、機械の幾何学的誤差データ (バックラッシュ等) を取り込めるようにする。

2-2 ハードウェアの構成

1) インクリメンタル形ロータリーエンコーダは、回転している間だけ回転角度に応じたパルスがシリアル

に出力されるタイプであり、A相とB相90°位相の異なる2つの出力パルス(SIN, COS 出力)が得られる。

2) ロータリエンコーダのパルスを弁別用ICに取り入れ、位相差を弁別しアップ、ダウンパルスを発生させる。また、この弁別用ICは、入力パルス数に対する倍及び分周数を選択することができる。

3) カウンタは、カウントアップとカウントダウンのカウント入力を別々に持っている同期式アップダウン10進カウンタで、弁別用ICからのパルスをカウントする。

4) カウンタ値を8255の、PA, PB, PCと各ポートの合計20ビット(4ビット×5桁)を入力に使い、ボードコンにデータを取り込んだ。

5) ボードコンの仕様について

※ マイクロコンピュータ LSI

Z-80 A

※ システムクロック

4 MHz (水晶は 8 MHz)

※ バス構成

STD-Z80 BUS 規格準拠

6) 表示部は、8ビットマイクロプロセッサと組み合わせでよく使用される、キーボードと表示装置のためのプログラム可能なインタフェース用IC 8279を、LEDには7セグメントのものを使用した。

7) Z80と8255の接続方法として、8080Aと同じ様に考えるとWR信号とIORQ信号の立ち上がりエッジがほとんど同時であるから、8255のタイミング条件を満足しなくなる。そこでIORQ信号を少し遅らせるように工夫した。

8) カウンタ値が正か負かどちらの領域であるか判別するため(データ処理に必要)カウンタの最上位桁のCARRYとBORROW信号を利用して、フリップフロップを使い8255のひとつのビットを領域判別に使った。

9) 機能を設けるために、押しボタンスイッチを2つ付けINT割り込みを使用した。この割り込みパルスは、チャタリング除去のためシュミット入力 LS 121

を使い、どちらのスイッチか判別できるように、8255の2つのビットを利用した。

2-3 ソフトウェアの構成

1) プログラムの開発は、マイクロコンピュータ開発支援装置 in-III M(ソフィアシステムズ社製)を使用し、まずデータ処理に必要な下記の演算サブルーチン名(3バイト精度)の作成から始めた。

※ Z80 AD

C, D, E, レジスタのデータと、HL レジスタに指定されたメモリ内のデータを加算する

※ Z80 SB

C, D, E, レジスタのデータから、HL レジスタに指定されたメモリ内のデータを引く

※ Z80 MU

C, D, E レジスタの内容を10倍して結果をC, D, E レジスタに残す

※ CHABIN

バイナリデータを、5桁のBCDデータに変換する

※ CHABCD

5桁のBCDデータを、バイナリデータに変換する

2) メインフローチャートについて

8255と8279を初期設定し8255からカウンタのデータ(BCD)を取り込み、各桁毎に並び替えをし、BINARYデータに変換する。そしてそのときの領域を判断し、正領域であればBINARYデータをBCDデータに変換して表示する。負領域ならば、(100000-DATA)としBCDに変換して表示する。

3) 割り込み処理(機能2, 3)について

INT割り込みのモード1を使い、スイッチが押されて割り込みが入るとどちらのスイッチか判別し、それぞれの処理ルーチンにジャンプする。

INT 1(ゼロセット機能)は、領域を判断しそのときのデータをメモリ(RAM領域)に格納する。

INT 2(基準位置表示機能)は、下記の様な6通りの処理をし、表示させることにした。

1 ゼロセットが+領域で、+方向の場合

2 ゼロセットが+領域で、-方向の場合

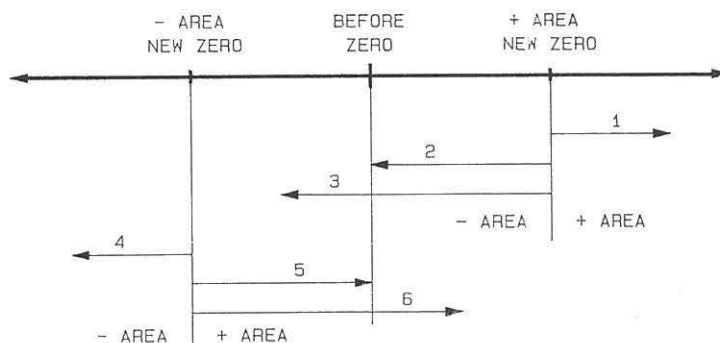


図-2

- 3 ゼロセットが+領域で、一方向で基準点を通過した場合
- 4 ゼロセットが-領域で、一方向の場合
- 5 ゼロセットが-領域で、+方向の場合
- 6 ゼロセットが-領域で、+方向で基準点を通過した場合（図-2 参照）

3 おわりに

目的の機能を持たせ表示することができたが、実際の工作機械に取り付け、精度、対ノイズ性等検討するまでには至らなかった。

今回の研究ではハードウェアを一応終えてから、ソフトウェアにはいってハードの手直しも同時に進めながらの作業であったが、システム設計にあたりもう少し

しハードとソフトのトレードオフ（かねあい）を確立し、考慮しておくべきであったと反省している。

また最近、弁別用 IC の様にパッケージ化された便利な専用 IC が市販されておりそれらを使用することにより、負担が軽減でき開発時間が短縮できると感じた。

最後に、お世話して頂いた大阪工業技術試験所はじめ、ご協力して頂いた皆様に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 額田忠之 “Z 80ファミリ・ハンドブック”
- 2) 西沢 昭 “Z 80上級プログラミング”
- 3) 坂巻佳寿美 “実戦的マイコン応用技術”
- 4) 坂巻佳寿美 “マイコン応用プログラミング”
- 5) 電波新聞社 “Z 80マイコンプログラムテクニック”

鉄鋼，鑄鉄中における炭素硫黄分析法の確立

機械金属部 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文 田口義章

1 目 的

炭素は、鑄鉄にとって重要な成分元素であり、これを高精度で迅速に分析する方法について、各方面で研究され発表されている。

今回、炭素・硫黄同時分析装置を用いて、燃焼法による機器分析を行うに当たり、手際良くバラツキの少ない分析結果を得るためのサンプリング方法について検討を行った。

2 試験方法

1) 高精度、高効率の分析を行うためのサンプリング形状、つまり塊状粒子、削粉、片状粒子の試料を各々採取し、試料の最適形状について検討を行う。

(a) 塊状粒子：現場にて溶湯を少量、鉄板に落下させて採取し、写真1のような塊状粒子（ $\approx \phi 3\text{mm}$ ）を用いる。

(b) 削粉：引張試験用の堰（ $\phi 30\text{mm} \times 250\text{mm}$ ）を用いて、旋盤で旋削した。

(c) 片状粒子：上記の堰を用いて、図1のように旋削した。

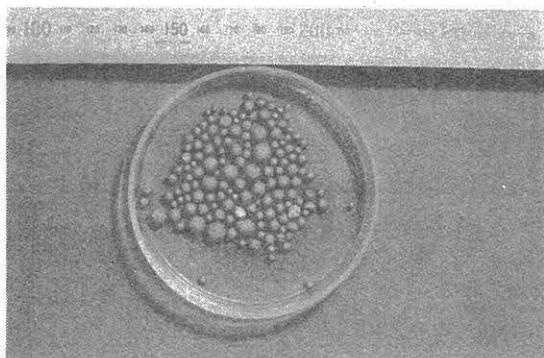


写真1：塊状粒子

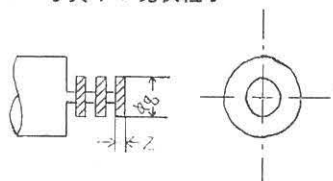


図1 片状粒子の形状

なお、削粉、片状粒子の採取場所は図2に示した。

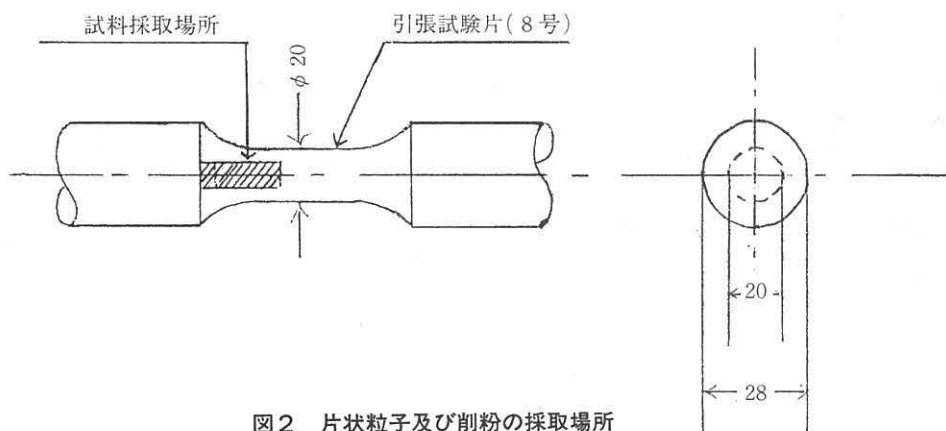


図2 片状粒子及び削粉の採取場所

2) 分析条件

(a) 分析重量： $\approx 0.5 \sim 0.6\text{gr}$

(b) 分析時間：30 sec

(c) 標準サンプル：JSS 鑄物用1種1号A(C:4.12)

(d) 助燃剤：レコセル

(e) 分析方法：機器分析

(f) 分析装置：LECO 社製、炭素・硫黄同時分析装置（C, S-244W型）

3 試験結果

1) 試験片の組織については、写真2：堰の黒鉛形状
写真3：塊状粒子の黒鉛形状を示した。

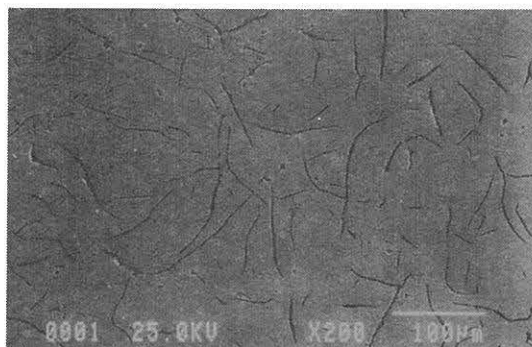


写真2：堰の黒鉛形状

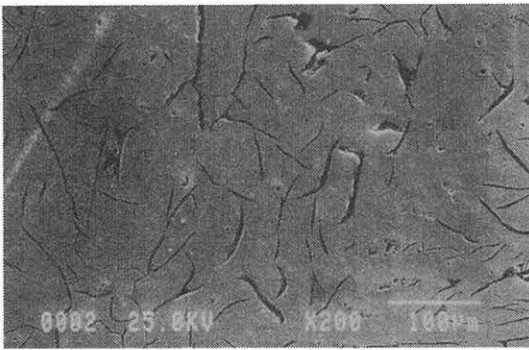


写真3：塊状粒子の黒鉛形状

2) 塊状粒子、削粉、片状粒子について同一条件で分析を行い、塊状粒子を基にした削粉、片状粒子の炭素量に対する関係は、図3、図4の如くである。また、その各々の関係式は、一次回帰計算によれば、 $y = 0.962x + 0.1188$ と $y = 1.018x + 0.0323$ となる。

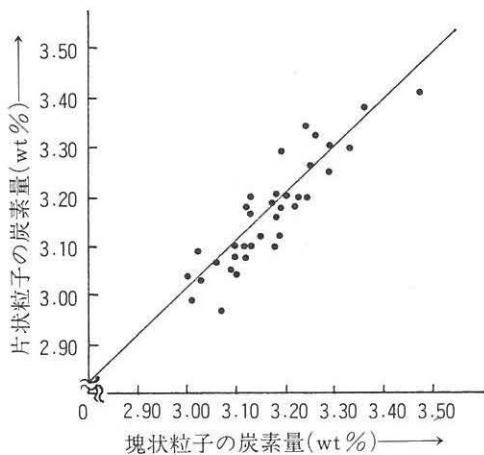


図3 塊状粒子と片状粒子の関係

4 考 察

1) 組織について

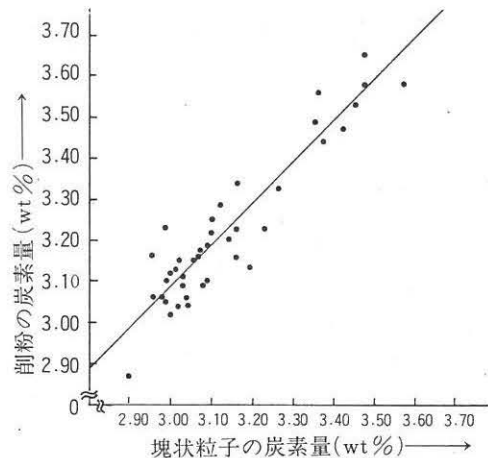


図4 塊状粒子と削粉の関係

写真2、3から、明らかなように黒鉛形状については両者とも、芋虫状が得られ、塊状粒子及び堰とも差異がないことが判明した。

2) 塊状粒子、削粉、片状粒子の分析値の関係について

塊状粒子と片状粒子の関係の分析値には、差異が認められなかった。

塊状粒子と削粉の関係は、0.1wt%の差が出ている。これは、削粉のサンプリング方法及び秤量の際、微細化された。炭素が多量に混入することが明らかになった。これを、対処する場合、8メッシュに試料調整を行うことにより、良い結果が得られる。

片状粒子と塊状粒子を考えて見ると、片状粒子は、機械加工をしなければならないのに対して、塊状粒子は、現場にて手際よく採取でき、迅速な分析が可能になる。

なお、機器分析に使用した装置は、日本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。

ボタンの製品化技術の向上

高分子部 伊藤 修 前田育克 山口和三 内田昌宏

1 はじめに

田辺地方の釧製造は明治30年代の中ごろ、農家の副業として始まってから85年の歴史をもつ、紀南地方の数少ない地場産業の1つである。昭和55年「産地中小企業臨時措置法」の産地指定を受けてから、ボタンの高級品の開発及びアクセサリーなどのボタンの素材を生かした製品の開発研究も積極的に進めている。

一方、ボタンに関してはボタン類の品質向上、評価方法の統一化を目的とした規格化が進み、昭和57年に不飽和ポリエステル樹脂を原料として造られたワイシャツボタンがJIS S 4025で規格化された。

そこで我々は昭和60年度より田辺地方のボタン業者と協力して、各種ボタンについてJIS規格に基づく試験を実施してきました。

ここでは、61年度の試験結果について報告します。

2 試験方法

2-1 ボタンの外径：マイクロメーターで測定

2-2 ボタンあなの寸法：ニコン万能投影機で10倍に拡大し、ノギスで測定

2-3 ボタンあなの間隔：同上

2-4 耐洗たく性試験：JIS S 4025 5.2

2-5 耐アイロン性試験：JIS S 4025 5.3

2-6 耐漂白剤性試験：JIS S 4025 5.4

2-7 ボタンあなの強度試験：JIS S 4025 5.5
ただし直径1.2mmの針金とナイロンテグスを用いた。

2-8 ボタンの重量：電子上皿天秤で測定

2-9 ボタンの耐候性試験：サンシャインウェザーメーターで120時間照射し、ボタンの外観の変化とボタンあなの強度試験を行った。

3 結果及び考察

表1と2にJISの規格値を示す。

表1 ボタンの寸法

単位 mm

項 目	種 類	寸 法	許 容 差
ボ タ ン の 外 径	16 号	10.0	+ 0.4 - 0.2
	18 号	11.5	+ 0.2 - 0.4
ボタンあなの寸法	16 号	1.7	+ 0.3 0
	18 号	1.8	+ 0.3 0
ボタンあなの間隔	16 号	当事者間の 協定による	+ - 0.1
	18 号		

表2 ボタンの性能

項 目	性 能	試験方法
耐 洗 た く 性	白布の汚染は、4級以上で、ボタンに割れ、欠け及び変形がなく、変色及びつやの消失が目立たないこと。	5.2
耐 ア イ ロ ン 性	白布の汚染は、4級以上で、ボタンに割れ、欠け及び変形がなく、変色及びつやの消失が目立たないこと。	5.3
耐 漂 白 剤 性	変退色は4級以上で、ボタンに割れ、欠け及び変形がなく、つやの消失が目立たないこと。	5.4
ボタンあなの強度 kgf {N}	4 {39} 以上	5.5

表3 試験結果

試料	穴数 個	外径		ボタンの外径 (mm)				ボタンあなの寸法 (mm)				ボタンあなの強度 (kgf)			
		mm		最大値	最小値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値
1 ポリボタン	4	10		10.24	10.01	0.23	10.10	1.72	1.65	0.07	1.68	13.6	7.5	6.1	9.5
2 ポリボタン	4	10		10.21	10.16	0.05	10.19	1.70	1.66	0.04	1.68	14.6	9.9	4.7	12.1
3 ポリボタン	2	10		10.26	10.17	0.09	10.22	1.95	1.82	0.13	1.88	12.6	11.0	1.6	11.6
4 ポリボタン	4	10		10.23	10.05	0.18	10.16	1.75	1.63	0.12	1.69	12.4	9.2	3.2	10.2
5 ポリボタン	4	10		10.36	10.17	0.19	10.26	1.82	1.78	0.04	1.80	16.4	11.6	4.8	14.5
6 ポリボタン	4	11.5		11.50	11.34	0.16	11.46	1.83	1.79	0.04	1.81	13.5	7.0	6.5	10.0
7 ポリボタン	4	11.5		11.42	11.35	0.07	11.40	1.87	1.80	0.07	1.85	16.3	8.0	8.3	12.6
8 カゼインボタン	4	11.5		11.43	11.30	0.13	11.38	1.68	1.65	0.03	1.66	13.5	13.1	0.4	13.3
9 ポリボタン	2	11.5		11.35	11.29	0.06	11.33	2.02	1.90	0.12	1.97	13.9	10.0	3.9	11.5
10 ポリボタン	4	11.5		11.44	11.17	0.27	11.33	1.88	1.81	0.07	1.84	11.0	6.7	4.3	8.4
11 ポリボタン	2	11.5		11.58	11.50	0.08	11.54	1.96	1.90	0.06	1.92	14.1	9.4	4.7	12.0
12 ポリボタン	4	11.5		11.50	11.24	0.26	11.40	1.83	1.77	0.06	1.80	13.7	9.4	4.3	10.9
13 ポリボタン	4	11.5		11.62	11.50	0.12	11.56	1.83	1.79	0.04	1.81	11.8	10.5	1.3	11.1
14 カゼインボタン	4	13		13.07	13.01	0.06	13.04	1.84	1.74	0.10	1.78	15.4	13.9	1.5	15.0
15 ポリボタン	4	15		15.26	15.23	0.03	15.24	2.07	2.01	0.06	2.04	17.7	16.4	1.3	16.9
16 ポリボタン	2	15		15.33	15.16	0.17	15.25	1.85	1.77	0.08	1.80	15.1	11.5	3.6	13.6
17 ポリボタン	4	19		19.27	19.14	0.13	19.19	2.17	2.10	0.07	2.13	16.3	9.3	7.0	12.1

表4 試験結果

試料	穴数 個	外径 mm	ボタンの重量 (g)				ボタンあなの間隔 (mm)				クラック発生時の強度 (kgf)			
			最大値	最小値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値
1 ポリボタン	4	10	0.165	0.159	0.006	0.162	0.89	0.73	0.16	0.82				
2 ポリボタン	4	10	0.173	0.165	0.008	0.171	0.84	0.79	0.05	0.82	9.6	7.0	2.6	8.1
3 ポリボタン	2	10	0.181	0.177	0.004	0.178	1.07	0.91	0.16	0.98	7.6	4.5	3.1	5.7
4 ポリボタン	4	10	0.163	0.157	0.006	0.161	0.89	0.75	0.14	0.83	6.6	3.7	2.9	5.2
5 ポリボタン	4	10	0.173	0.153	0.020	0.164	1.23	1.19	0.04	1.22	12.1	8.0	4.1	9.6
6 ポリボタン	4	11.5	0.232	0.197	0.035	0.213	1.01	0.68	0.33	0.90	9.7	6.3	3.4	7.4
7 ポリボタン	4	11.5	0.234	0.205	0.029	0.220	0.82	0.69	0.13	0.78	10.0	3.4	6.6	6.7
8 カゼインボタン	4	11.5	0.224	0.214	0.010	0.219	0.66	0.60	0.06	0.63	13.5	12.2	1.3	12.9
9 ポリボタン	2	11.5	0.236	0.225	0.011	0.228	1.23	1.01	0.22	1.08	10.7	4.1	6.6	5.9
10 ポリボタン	4	11.5	0.208	0.182	0.026	0.198	0.79	0.77	0.02	0.78	4.9	2.9	2.0	4.1
11 ポリボタン	2	11.5	0.221	0.196	0.025	0.214	1.40	1.36	0.04	1.37	9.8	5.8	4.0	8.3
12 ポリボタン	4	11.5	0.214	0.186	0.028	0.201	0.86	0.74	0.12	0.79	11.0	6.4	4.6	8.0
13 ポリボタン	4	11.5	0.219	0.204	0.015	0.208	0.85	0.74	0.11	0.80	10.0	6.3	3.7	7.5
14 カゼインボタン	4	13	0.326	0.310	0.016	0.317	0.98	0.80	0.18	0.88				
15 ポリボタン	4	15	0.438	0.422	0.016	0.431	0.86	0.76	0.01	0.82	9.7	8.3	1.4	8.8
16 ポリボタン	2	15	0.414	0.389	0.025	0.399	1.36	1.18	0.18	1.28	6.9	4.7	2.2	5.6
17 ポリボタン	4	19	0.742	0.724	0.018	0.734	1.06	1.00	0.06	1.03	11.7	5.8	5.9	9.1

表3, 4, 5にそれぞれボタンの外径, ボタンあなの寸法, ボタンあなの強度, ボタンの重量, ボタンあなの間隔, クラック発生時の強度そして耐洗たく性試験, 耐漂白剤性試験, 耐アイロン性試験の結果を示す。ここでクラック発生時の強度はボタンあなの強度を測定中、途中で「プチッ」という音がして強度が一時低下した時の強度である。この結果よりJIS規格が適用される16号, 18号のポリボタンについてはこの規格値を満たしている。しかしカゼインボタンは耐洗たく性,

耐漂白剤性, 耐アイロン性に少々問題があると考えられる。その他のサイズのボタンもポリボタンは規格値を満たしている。表6, 7にボタンあなの強度におよぼす針金とナイロンテグスの影響を示す。ボタンあなの強度には明確な影響がみられないが、針金を使用した時にはクラックが発生しやすい。表8, 9にボタンの耐候性試験の結果を示す。ポリボタンは照射によって少々黄変し、強度も弱冠減少する傾向にある。

表5 試験結果

試料	穴数	外径	耐洗たく性			耐漂白剤性	耐アイロン性
	個	mm	変退色	綿	テトロン	変退色	変退色
1 ポリボタン	4	10	5	5	5	5	
2 ポリボタン	4	10	5	5	5	5	
3 ポリボタン	2	10	5	5	5	5	
4 ポリボタン	4	10	5	5	5	5	
5 ポリボタン	4	10	5	5	5	5	
6 ポリボタン	4	11.5	5	5	5	5	
7 ポリボタン	4	11.5	5	5	5	5	
8 カゼインボタン	4	11.5	3～4	5	5	4	
9 ポリボタン	2	11.5	5	5	5	5	
10 ポリボタン	4	11.5	5	5	5	5	
11 ポリボタン	2	11.5	4～5	5	5	5	
12 ポリボタン	4	11.5	5	5	5	3～4	
13 ポリボタン	4	11.5	5	5	5	5	
14 カゼインボタン	4	13	3～4	5	5	4	
15 ポリボタン	4	15	4～5	5	5	5	
16 ポリボタン	2	15	4～5	5	5	4～5	
17 ポリボタン	4	19	4	5	5	4～5	

現在、JIS規格は不飽和ポリエステル樹脂を原料として造られたワイシャツボタンのみに適用されているが、今後は他の樹脂性ボタンについても規格化される可能性がある。田辺地方においても樹脂性ボタン全般にわたり、試験を行いその結果を検討することによっ

て、より高級なボタンの製造技術が確立されていくと思われる。

最後に試験方法についてご指導いただきました皮革分場谷副分場長（元染色部）に深く感謝します。

表6 ボタンあなの強度におよぼす針金とナイロンテグスの影響

試料	穴数	外径	ボタンあなの強度 (kgf) (針金)				ボタンあなの強度 (kgf) (ナイロンテグス)			
	個	mm	最大値	最小値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値
1 ポリボタン	4	10	13.6	7.5	6.1	9.5	10.0	7.8	2.2	8.3
2 ポリボタン	4	10	14.6	9.9	4.7	12.1	10.6	7.5	3.1	8.6
3 ポリボタン	2	10	12.6	11.0	1.6	11.6	15.5	7.3	8.2	12.3
4 ポリボタン	4	10	12.4	9.2	3.2	10.2	10.8	6.3	4.5	8.2
5 ポリボタン	4	10	16.4	11.6	4.8	14.5	19.4	8.1	11.3	13.4
6 ポリボタン	4	11.5	13.5	7.0	6.5	10.0	13.2	10.6	2.6	11.9
7 ポリボタン	4	11.5	16.3	8.0	8.3	12.6	19.4	7.0	12.4	10.6
8 カゼインボタン	4	11.5	13.5	13.1	0.4	13.3	14.0	12.2	1.8	13.5
9 ポリボタン	2	11.5	13.9	10.0	3.9	11.5	15.6	9.6	6.0	13.6
10 ポリボタン	4	11.5	11.0	6.7	4.3	8.4	11.0	8.0	3.0	9.7
11 ポリボタン	2	11.5	14.1	9.4	4.7	12.0	18.0	14.8	3.2	16.4
12 ポリボタン	4	11.5	13.7	9.4	4.3	10.9	14.7	9.0	5.7	12.2
13 ポリボタン	4	11.5	11.8	10.5	1.3	11.1	14.0	8.7	5.3	10.5
14 カゼインボタン	4	13	15.4	13.9	1.5	15.0	12.3	11.5	0.8	11.9
15 ポリボタン	4	15	17.7	16.4	1.3	16.9	19.2	14.1	5.1	16.6
16 ポリボタン	2	15	15.1	11.5	3.6	13.6	18.5	15.9	2.6	16.9
17 ポリボタン	4	19	16.3	9.3	7.0	12.1	20.0	10.9	9.1	16.0

表7 クラック発生時の強度におよぼす針金とナイロンテグスの影響

試料	穴数 個	外径 mm	クラック発生時の強度 (kgf) (針金)			クラック発生時の強度 (kgf) (ナイロンテグス)		
			最大値	最小値	差	最大値	最小値	差
1 ポリボタン	4	10						
2 ポリボタン	4	10	9.6	7.0	2.6			
3 ポリボタン	2	10	7.6	4.5	3.1	5.7	3.5	2.2
4 ポリボタン	4	10	6.6	3.7	2.9	7.7	2.5	5.2
5 ポリボタン	4	10	12.1	8.0	4.1	11.6	6.0	5.6
6 ポリボタン	4	11.5	9.7	6.3	3.4			
7 ポリボタン	4	11.5	10.0	3.4	6.6			
8 カゼインボタン	4	11.5	13.5	12.2	1.3			
9 ポリボタン	2	11.5	10.7	4.1	6.6	6.7	4.9	1.8
10 ポリボタン	4	11.5	4.9	2.9	2.0	5.2	3.4	1.8
11 ポリボタン	2	11.5	9.8	5.8	4.0	12.6	9.8	2.2
12 ポリボタン	4	11.5	11.0	6.4	4.6	9.1	5.1	4.0
13 ポリボタン	4	11.5	10.0	6.3	3.7			
14 カゼインボタン	4	13						
15 ポリボタン	4	15	9.7	8.3	1.4	10.0	9.1	0.9
16 ポリボタン	2	15	6.9	4.7	2.2	7.6	5.7	1.9
17 ポリボタン	4	19	11.7	5.8	5.9			

表8 耐 候 性 試 験 結 果

試 料	穴 数 個	外 径 mm	ボタンあなの強度 (kgf) (未照射)				ボタンあなの強度 (kgf) (照射後)			
			最大値	最小値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値
1 ポリボタン	4	10	13.6	7.5	6.1	9.5	10.6	7.4	3.2	8.7
2 ポリボタン	4	10	14.6	9.9	4.7	12.1	15.4	10.7	4.7	12.5
3 ポリボタン	2	10	12.6	11.0	1.6	11.6	11.4	10.0	1.4	10.7
4 ポリボタン	4	10	12.4	9.2	3.2	10.2	9.6	5.7	3.9	7.4
5 ポリボタン	4	10	16.4	11.6	4.8	14.5	9.7	7.2	2.5	8.4
6 ポリボタン	4	11.5	13.5	7.0	6.5	10.0	9.6	6.2	3.4	7.3
7 ポリボタン	4	11.5	16.3	8.0	8.3	12.6	14.4	10.0	4.4	11.7
8 カゼインボタン	4	11.5	13.5	13.1	0.4	13.3	17.4	16.8	0.3	17.0
9 ポリボタン	2	11.5	13.9	10.0	3.9	11.5	12.2	9.4	2.8	11.1
10 ポリボタン	4	11.5	11.0	6.7	4.3	8.4	8.2	6.4	1.8	7.6
11 ポリボタン	2	11.5	14.1	9.4	4.7	12.0	7.5	6.9	0.6	7.2
12 ポリボタン	4	11.5	13.7	9.4	4.3	10.9	9.7	6.3	3.4	7.8
13 ポリボタン	4	11.5	11.8	10.5	1.3	11.1	10.0	6.9	3.1	8.9
14 カゼインボタン	4	13	15.4	13.9	1.5	15.0	19.6	18.8	0.8	19.1
15 ポリボタン	4	15	17.7	16.4	1.3	16.9	15.9	13.8	2.1	14.8
16 ポリボタン	2	15	15.1	11.5	3.6	13.6	10.7	7.8	2.9	9.2
17 ポリボタン	4	19	16.3	9.3	7.0	12.1	13.2	10.1	3.1	11.9

表9 耐候性試験の結果

試料	穴数	外径 mm	クラック発生時の強度 (kgf) (未照射)				クラック発生時の強度 (kgf) (照射後)			
			最大値	最少値	差	平均値	最大値	最小値	差	平均値
1 ポリボタン	4	10					4.7	3.8	0.9	4.2
2 ポリボタン	4	10	9.6	7.0	2.6	8.1	8.9	6.8	2.1	7.5
3 ポリボタン	2	10	7.6	4.5	3.1	5.7	4.4	3.0	1.4	3.6
4 ポリボタン	4	10	6.6	3.7	2.9	5.2	4.5	2.9	0.6	3.9
5 ポリボタン	4	10	12.1	8.0	4.1	9.6				
6 ポリボタン	4	11.5	9.7	6.3	3.4	7.4	4.4	3.1	1.3	3.8
7 ポリボタン	4	11.5	10.0	3.4	6.6	6.7				
8 カゼインボタン	4	11.5	13.5	12.2	1.3	12.9				
9 ポリボタン	2	11.5	10.7	4.1	6.6	5.9	5.6	4.1	1.5	5.1
10 ポリボタン	4	11.5	4.9	2.9	2.0	4.1	4.8	2.6	2.2	3.8
11 ポリボタン	2	11.5	9.8	5.8	4.0	8.3				
12 ポリボタン	4	11.5	11.0	6.4	4.6	8.0				
13 ポリボタン	4	11.5	10.0	6.3	3.7	7.5	8.3	5.2	3.1	6.6
14 カゼインボタン	4	13								
15 ポリボタン	4	15	9.7	8.3	1.4	8.8	8.5	6.2	2.3	7.6
16 ポリボタン	2	15	6.9	4.7	2.2	5.6	5.8	3.8	2.0	4.7
17 ポリボタン	4	19	11.7	5.8	5.9	9.1	8.7	7.4	1.3	8.2

革の染色に関する研究 IV

皮革分場 下林則夫 元吉治雄 石原矩武

〔目的〕 革の染色堅ろう性は、羊毛や絹などに比べて劣っており、これを向上させることが重要な課題となっている。革の堅ろう染色の1つとして、反応染料の利用に関する研究が多く報告されており、今までに種々の反応基が開発されている。反応染料は、発色母体に反応基を導入した分子であるため、反応基の種類が革への染色性や染色堅ろう性に影響を与えるものと考えられる。今回、反応基のみが異なる数種の反応染料を合成及び精製し、各種の条件で精製クロム鞣皮粉を染色して、反応基の違いが染色性及び染色堅ろう性に及ぼす影響について検討した。

〔方法〕 精製クロム鞣皮粉は既報¹⁾に従って調製した。この皮粉は、pH3、酸化クロム量4.3%(無水重量基準)であった。また染料は、既報²⁾のとおり、アントラキノン系化合物をカラーベース(以下Bと記す)として、これに反応基を導入したジクロロトリアジン型(以下Tと記す)、トリクロロピリミジン型(以下Pと記す)、ビニルスルホン型(以下Vと記す)の4種類を使用した。染色は、皮粉2gを用いて、ホウ酸ナトリウム/塩酸緩衝液(pH 8)とメタノールの同量混合液200ml

中で、染料100mgを添加して行った。染色温度は30℃、50℃とし、染色時間は15分、30分、60分とした。染色後、皮粉をろ過洗浄し、ろ液と洗液を合わせた溶液の吸光度から染色残液中の染料含有量を測定し、添加した染料量との差より吸着量を算出した。染色皮粉を乾燥した後、耐光性はFS-40サンランプを用いて8時間照射(50℃)/4時間湿潤(50℃)の繰り返しで120時間処理し、耐洗たく性は標準白布とともに0.2%ラウリル硫酸ナトリウム溶液50mlを用いて50℃で90分間処理した。いずれも処理前後の色調変化を色差計を用いて比較した。

〔結果と考察〕 4種類の染料の吸着率曲線を図1に示した。これにより、30℃で60分間染色した場合の吸着率は、染料Tが最も高く96%であり、次いでP(79%)、V(55%)、B(31%)の順であった。各染料とも、15分後には、ほぼ最高値に到達し、以後は水平な曲線を描いた。また、染色温度が50℃の場合にも、類似の吸着率曲線を示したが、染料P、V、Bの吸着率は30℃の場合に比べて低い値を示した。

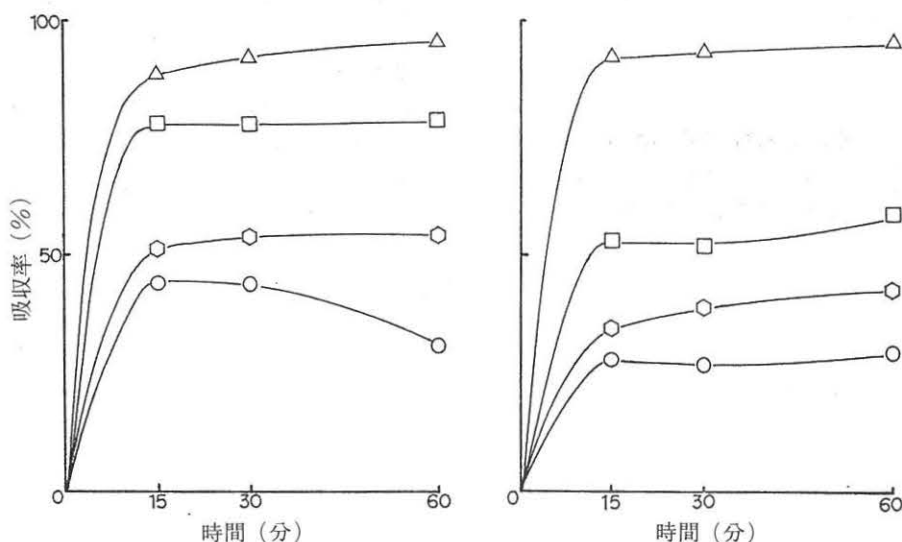


図1 各染料の吸着率曲線

左: 30℃, 右: 50℃

—○— 染料B, —□— 染料P

—△— 染料T, —●— 染料V

光照射による染色皮粉の変退色を測定し、表1に示した。染色温度が30℃及び50℃のいずれにおいても、120時間露光した後の色差値は、染料B、T、P、Vの

順に大きくなった。即ち染料BとTの変退色は比較的小さく、染料Vの変退色が最も大であった。

表1 光照射による染色皮粉の変退色

染料	処理時間 (hr)	色 調 の 変 化									
		30℃・60分間染色					50℃・60分間染色				
		L	a	b	ΔC	ΔE	L	a	b	ΔC	ΔE
B	0	18.5	-1.69	-12.6			19.5	-1.82	-12.1		
	120	19.3	-1.62	-6.48	-6.07	6.21	20.0	-1.60	-6.06	-5.93	6.03
T	0	18.7	0.09	-25.5			17.9	0.44	-26.6		
	120	19.3	-0.33	-16.9	-8.57	8.60	18.5	-0.31	-17.2	-9.38	9.43
P	0	21.3	-1.06	-24.1			23.0	-1.53	-24.1		
	120	21.9	-1.26	-12.2	-11.8	11.9	23.9	-1.51	-12.0	-12.1	12.2
V	0	23.4	4.25	-32.9			24.9	3.93	-33.2		
	120	25.7	0.83	-14.7	-18.4	18.6	27.6	0.63	-14.3	-19.1	19.4

C: メトリッククローマ

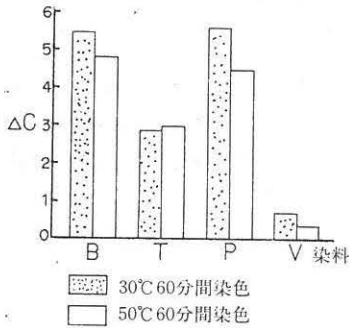


図2 洗たくによる木綿白布の汚染

洗たくによる木綿白布の汚染度合を測定し図2に示した。これにより、染色温度が30℃及び50℃のいずれ

においても、染料Vが最も汚染が少なく、次いで染料Tであり、染料PとBの汚染は最も顕著であった。しかし、染料の種類により汚染し易い対象物が異なるため、木綿白布だけでなく、ナイロンなど他の材料による白布についても調査することが必要である。

以上より、トリアジン型染料は、吸着率が最も高く、15分後には約90%が吸着した。また染色温度が30℃の場合にも、高い吸着率を示し、優れた染色性を示した。また、トリアジン型染料は、耐光性についても、ピリミジン型及びビニルスルホン型染料よりも優れており、耐洗たく性についても、良好な結果であった。

参考文献

- 1) 元吉ら, 和歌山県工業試験場報告(昭和59年度) P.75~76 (1985)
- 2) 下林ら, 和歌山県工業試験場報告(昭和60年度) P.74 (1986)

フッ素系はっ水剤による耐水性床ペロアの試作

皮革分場 石原矩武 下林則夫
元吉治雄 由良好史

要 旨

床ペロアのはっ水・防水性の向上を目的として、2種類のエマルジョンタイプのフッ素系はっ水剤の効果について検討した。その使用量は、キュアリングを温度130℃で30分間行えば、2%で十分であった。

1 目 的

クロム革に耐水性や耐洗たく性を付与するため、軽しにグルタルアルデヒドやジカルボン酸を使用する方法、加脂にテンサイドやリン酸エステル等を使用する方法、シリコン系やフッ素系のはっ水剤を使用する方法、さらにこれらを組み合わせる方法等が報告され、すでに実用化されているものもある。

フッ素系はっ水剤は、有機溶媒に希釈されるものが多く、ドラムでの使用が困難であった。しかし、近年になりエマルジョンタイプのフッ素系はっ水剤が市販されるようになり、ドラムでの使用が容易になった。また、このタイプのはっ水剤は、製造工程をほとんど変える必要がなく、使用による染色革の色調の変化が少なく、さらにはっ水加工後でもフッ素系の界面活性剤を使用することにより染色革の色調の修正が可能であるといわれている。

そこで、床ペロアの機能の向上を目的として、エマルジョンタイプの2種類のフッ素系はっ水剤の効果について、主にはっ水度、動的防水試験、吸水度、そして耐水度等の面から検討した。

2 試験方法

2-1 はっ水剤

はっ水剤は、フッ素系のノニオン性とカチオン性の2種類を使用した。

2-2 供試革

床ペロア用に、加脂、乾燥およびバフィングした厚さ1.8mmの床革を供試革とした。なお、各試験には、床革の背部と腹部から20cm×30cmの大きさの試験片を採取した。

2-3 はっ水加工方法

水戻し：乾燥床革重量を基準として（以下同じ）、1000%水（50℃）と2%アンモニアで30分間行った。染色：1000%水（50℃）と1%染料で45分間行い、ギ酸で浴pHが3.8-4.0になるように調整した。

はっ水加工：500%水（30℃）と所定量のはっ水剤を加え30分間。その後、1夜間平積みしてから室内に吊して乾燥した。次いで、キュアリングを所定の条件に従って行った。はっ水剤の使用量およびキュアリング

の条件をまとめて表1に示した。

表1 はっ水加工の要因と条件

要 因	条 件	
	1	2
はっ水剤の種類	ノニオン性	カチオン性
はっ水剤の使用量(%)	2	4
キュアリング温度(℃)	60	130
キュアリング時間(min)	30	60

なお、比較のためにはっ水剤を加えずにキュアリングを行わない床ペロア（対象1とする）と、はっ水剤を加えずに温度130℃で60分間キュアリングした床ペロア（対象2とする）の2種類を調製した。

2-4 耐水性の試験方法

はっ水度は、JIS・L・1092、5.2のスプレー試験により採点した。

動的防水試験は、シリンドー間隔40mm、圧縮率15%、屈曲回数60回/分の条件で行い、透水回数、1時間屈曲後の吸水率および透水量を測定した。なお、吸水率は、次式によって求めた。また、透水量は、試験機にセットした試験片の内側に4cm×12cmの重量既知のタオル地をおき、この布が吸収した水の重量を測定して求めた。

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W₁：試験前の重量

W₂：試験後の重量

吸水度と耐水度は、JIS・K・6550により測定した。ただし耐水度測定時の水柱高さは80cmとした。吸湿度は、JIS・K・6544により測定した。

2-5 空気透過度と染色摩擦堅ろう度の試験方法

空気透過度は、ショッパ型水空気透過度試験機を用い、空気が10ml透過するのに要する時間により求めた。

染色摩擦堅ろう度は、JIS・K・6547により、湿润試験での白布の汚染を判定した。

3 結 果

はっ水度の採点結果を表2に示した。

表2 はっ水度

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度 ℃	時間 min	使用量		使用量	
			2 %	4 %	2 %	4 %
背	60	30	70	70	80	80
		60	80	90	80	90
	130	30	100	100	90	90
		60	100	100	90	100
腹	60	30	70	70	80	80
		60	70	80	80	80
	130	30	100	100	90	90
		60	100	100	90	90
背	対象1		50			
	対象2		50			
腹	対象1		50			
	対象2		50			

はっ水度は、はっ水剤の使用量にかかわらず、はっ水加工により対象1、2よりも高くなり、特に130℃でキュアリングした場合ノニオン性ははっ水剤で100となった。

動的防水試験における透水回数、吸水率の測定結果を表3に、透水量の測定結果を表5に、それぞれ示した。

表3 動的防水試験における透水回数

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度 ℃	時間 min	使用量		使用量	
			2 %	4 %	2 %	4 %
背	60	30	313	434	1388	575
		60	161	387	1000	2100
	130	30	687	140	769	2180
		60	> 3600	373	> 3600	> 3600
腹	60	30	493	387	915	2170
		60	859	1208	620	778
	130	30	> 3600	1937	792	507
		60	792	> 3600	1202	> 3600
背	対象1		409			
	対象2		455			
腹	対象1		676			
	対象2		95			

透水回数は、はっ水加工したもので140回から3600回以上、対象1、2で95回から676回といずれもバラツキ

表4 動的防水試験における吸水率 (%)

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度 ℃	時間 min	使用量		使用量	
			2 %	4 %	2 %	4 %
背	60	30	53	49	47	39
		60	55	40	35	41
	130	30	29	23	23	17
		60	7	17	10	6
腹	60	30	61	39	32	45
		60	68	30	48	42
	130	30	13	23	32	11
		60	15	7	13	5
背	対象1		86			
	対象2		70			
腹	対象1		93			
	対象2		77			

表5 動的防水試験における透水量 (g)

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度 ℃	時間 min	使用量		使用量	
			2 %	4 %	2 %	4 %
背	60	30	3.6	2.5	4.4	1.0
		60	2.4	1.2	5.3	5.6
	130	30	1.2	0.7	4.0	0.7
		60	0	0.1	0	0
腹	60	30	8.0	0.9	6.9	0.3
		60	4.1	0.2	4.8	6.4
	130	30	0	0.3	0.9	0.0
		60	0.4	0	1.9	0
背	対象1		89.6			
	対象2		60.6			
腹	対象1		78.0			
	対象2		56.0			

が大であるため、明確な傾向が認められなかった。この原因として、血管等の細孔が革の表面から裏面まで貫通しておりそこから透水することが考えられる。

吸水率は、はっ水加工により対象1、2よりも減少し、特に温度130℃で60分間キュアリングした場合にこの傾向が著しいことを認めた。

透水量は、はっ水加工により対象1、2よりも減少し、特に温度130℃の場合キュアリング時間にかかわらずこの傾向が目立った。

動的防水試験において、はっ水剤の使用量が2%で

も、温度130℃で30分間キュアリングすることにより、4%使用時と差がなくなることを認めた。

なお、動的防水試験における透水回数、吸水率そして透水量の相互間の相関性は認められなかった。

吸水度の測定結果を表6に示した。

表6 吸水度 (%)

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度	時間	使用量		使用量	
	℃	min	2%	4%	2%	4%
背	60	30	47	55	40	39
		60	45	45	38	40
	130	30	25	23	23	20
		60	21	20	23	20
腹	60	30	80	56	32	42
		60	81	41	39	36
	130	30	25	26	26	21
		60	20	22	18	17
背	対象1		119			
	対象2		27			
腹	対象1		126			
	対象2		41			

吸水度は、キュアリング温度130℃の場合、対象2と差がなかった。しかし、キュアリング温度60℃の場合には、対象1よりも小さいが、対象2よりも大きくなることが認められた。

耐水度の測定結果を表7に示した。

表7 耐水度 (高さ80cm, Sec.)

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度	時間	使用量		使用量	
	℃	min	2%	4%	2%	4%
背	60	30	100	140	106	343
		60	160	20	84	27
	130	30	752	109	9	694
		60	153	68	542	23
腹	60	30	70	104	34	21
		60	8	85	31	*
	130	30	132	507	9	101
		60	19	78	165	165
背	対象1		16			
	対象2		10			
腹	対象1		5			
	対象2		12			

※高さ80cmに達するまでに水滴がみとめられた

耐水度は、はっ水加工により対象1, 2よりも時間が長くなる傾向が認められた。しかし、測定値のバラツキが大きく、はっ水剤の種類や使用量、あるいはキュアリング条件の違いによる差が見いだせなかった。

吸湿度の測定結果を表8に示した。

表8 吸湿度 (%)

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度	時間	使用量		使用量	
	℃	min	2%	4%	2%	4%
背	60	30	7.1	7.0	11.8	7.1
		60	7.2	7.3	7.5	7.4
	130	30	7.7	7.1	7.6	7.2
		60	7.5	7.5	6.9	6.8
腹	60	30	6.9	6.6	7.5	7.2
		60	7.1	6.5	7.1	7.4
	130	30	6.8	7.4	7.1	6.7
		60	7.3	7.4	7.1	6.9
背	対象1		7.0			
	対象2		7.5			
腹	対象1		6.7			
	対象2		6.8			

吸湿度は、はっ水加工したものと対象1, 2との間に差が認められなかった。このことにより、はっ水加工しても革の長所である吸湿性が失われまいと考えられる。

空気透過度の測定結果を表9に示した。

表9 空気透過度 (10ml, Sec.)

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度	時間	使用量		使用量	
	℃	min	2%	4%	2%	4%
背	60	30	10	12	11	32
		60	32	19	13	9
	130	30	64	21	11	49
		60	21	30	16	8
腹	60	30	13	10	13	10
		60	9	8	10	13
	130	30	7	26	15	10
		60	94	16	12	15
背	対象1		12			
	対象2		15			
腹	対象1		13			
	対象2		12			

空気透過度は、測定値のバラツキが大であるため、はっ水加工した革と対象1、2との間に差が見いだせなかった。

表10 湿潤摩擦堅ろう度（汚染 級）

部位	キュアリング		はっ水剤			
			ノニオン性		カチオン性	
	温度 ℃	時間 min	使用量		使用量	
			2%	4%	2%	4%
背	60	30	2	2	2	3
		60	2.5	3	2.5	3
	130	30	2	3	2.5	3
		60	2.5	3.5	2.5	3
腹	60	30	2	2	2	3.5
		60	2.5	2.5	2.5	3
	130	30	2	3.5	2.5	3
		60	2.5	3	2	2.5
背	対象1		2			
	対象2		2			
腹	対象1		2			
	対象2		2			

しかし、はっ水加工後も革の通気性が阻害されないことが認められた。

染色摩擦堅ろう度の湿潤摩擦における白布の汚染の判定結果を表10に示した。

白布の汚染は、はっ水剤を4%使用した場合に、対象1、2よりも向上することが認められた。この傾向は、カチオン性のはっ水剤で著しかった。

4 まとめ

床ペロアの機能の向上を目的として、エマルジョンタイプのノニオン性とカチオン性の2種類のフッ素系はっ水剤の効果について検討した結果は、以下のとおりであった。

- 1) ノニオン性およびカチオン性のフッ素系はっ水剤の効果は、はっ水度および動的防水試験における吸水率と透水量により明らかとなった。
- 2) いずれのはっ水剤においてもその使用量は、キュアリングを温度130℃で30分以上行えば、2%で十分であった。
- 3) はっ水加工しても革の吸湿性と通気性は、損なわれなかった。
- 4) はっ水加工により、湿潤摩擦堅ろう度の向上が期待でき、さらに検討したい。

床ペロアによるバケツの試作

皮革分場 石原矩武 下林則夫
元吉治雄 由良好史

1 目 的

先の実験において、ノニオン性とカチオン性の2種類のフッ素系はっ水剤の効果が認められた。そこで、実用化の前段階としてバケツを試作し、革の濡れや水漏れの状態を観察した。

2 実験方法

供試革には、床ペロア用に加脂、乾燥、バフイングした厚さ1.8mmの床革を用いた。

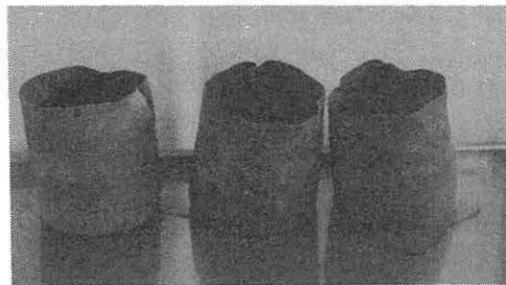
水戻しからはっ水加工までは、先の実験2、3と同様に行った。ただし、はっ水剤の使用量は2%、キュアリングは温度130℃で30分間行った。

バケツは、底の直径16cm、高さ20cmの大きさの物を手縫いで作り、縫目を封ロウし水漏れを防いだ。

このバケツに、5ℓの水を入れ、その後の状態を写真撮影した。

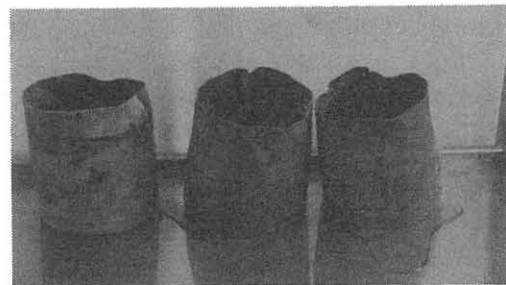
3 結 果

床ペロアで作ったバケツに水を入れた直後の状態を写真1に示した。なお、写真のバケツのBが対象で、はっ水加工していないもの、Iがノニオン性はっ水剤で加工したもの、IIがカチオン性はっ水剤で加工したものである。



B I II

写真1 試作したバケツに水を入れた直後の状態



B I II

写真2 水を入れて15分経過後の状態

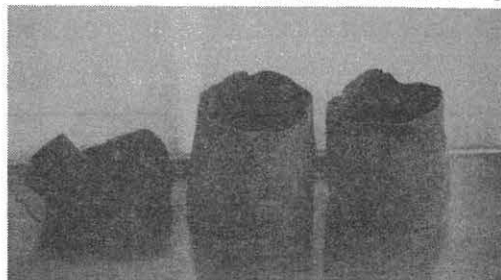
水を入れて15分経過後の状態を写真2に示した。左端の対象では、すでに表面まで水が漏れていることが判る。右端のバケツの下の水は、縫目から漏れたものである。

1時間経過後の状態を写真3に示した。

はっ水加工したIとIIのバケツは、全く濡れていない状態がよく判る。

3時間経過後の状態を写真4に示した。

はっ水加工したバケツでは、革が全く濡れていない。



B I II

写真3 水を入れて1時間経過後の状態



B I II

写真4 水を入れて3時間経過後の状態

4 ま と め

はっ水加工した床ペロアの実用化への前段階として、バケツを試作し、水を入れて革の濡れや水漏れの状態を観察した。

その結果、はっ水加工した床ペロアで作ったバケツは、水を入れて3時間経過後においても表面の濡れや水漏れが無かった。これに対し、はっ水加工しない対象の床ペロアで作ったバケツでは、水を入れて15分経過後に革の表面が濡れ、1時間経過後には、入れた水の1/3が漏れてしまった。

なお、この試験は、(社)日本皮革産業連合会の委託事業として日本皮革技術協会が実施した共同研究の一部である。

動的耐水試験方法に関する並行試験

皮革分場 元吉治雄

1 はじめに

本試験は、(社)日本皮革産業連合会の委託で、日本皮革技術協会が実施した「高耐水性革に関する研究開発」の一部である。

消費者の革の機能への要求や使用方法の変化にともない、革の耐水性を試験する回数が増加している。耐水性の判定方法に動的耐水試験があり、試験機としてバリーペネトロメーターと東洋精機(株)製の動的耐水度試験機がある。公設皮革試験研究機関が備えているのはいずれか一方であるため、試験条件や結果の解釈につき合意を図ることを目的として、各機関間で並行試験

を行い測定値の変動について検討した。

2 試験方法

2-1 実施機関、試験機、試料革

試験には、東京都立皮革技術センター、大阪府立工業技術研究所皮革試験所、兵庫県立皮革工業指導所及び和歌山県工業試験場皮革分場が参加した。試験機の機種は、東京と大阪がバリーペネトロメーター、兵庫と和歌山が東洋精機(株)製の動的耐水度試験機であり、両機種の仕様を表1に示す。試料革は素上げ調革、ソフトアップパー用革、樹脂仕上げ革、ガラス張り革及び防水革の5種類の靴甲革(市場流通品)を用いた。

表1 動的耐水試験機の仕様

機 種	1 分間当りの屈曲回数	透水表示方式	試験片の寸法
バリーペネトロメーター	53回	時間カウンター	6.5×7.5cm ²
東洋精機(株)製 動的耐水度試験機	60回	屈曲回数カウンター	6.0×8.0cm ²

2-2 測定項目

動的耐水試験による測定は次の3項目とした。ただし、屈曲率は15%に統一した。

- (i) 透水試験：試験開始から水が透過するまでの時間
- (ii) 吸水度：試験開始から1時間後の試験片の重量増加割合
- (iii) 透水量：試験開始から1時間までに試験片を透過した水の量

試験は各種類の革1枚につき、4試験片を採取して行った。

3 結果と考察

革の動的耐水試験について、東京、大阪、兵庫及び和歌山の公設皮革試験研究機関が協力して並行試験を行い、透水時間、吸水度及び透水量について表2に示す結果を得た。

透水時間については、素上げ調革、ソフトアップパー用革そして樹脂仕上げ革では短時間で水が透過したために、測定値の変動はわずかである。しかし、透水時間の長いガラス張り革と防水革では、同一機関内及び

機関間での測定値の変動が大となっている。

吸水度は、ガラス張り革を除いて大きな変動は認められない。

透水量については、防水性のとばしい革では短時間で外部の水位と同水位まで試験片の内側に水がたまるため、これを除去する頻度により測定される水の量が大きく異なってくる。そのために、素上げ調革、ソフトアップパー用革そして樹脂仕上げ革では機関内の測定値の変動に比べ、機関間での変動が著しく大きい。ガラス張り革と防水革では透水量は測定されなかった。

以上の結果より、同一機関内及び機関間で同種の試料革に対する測定値の変動する場合のあることが認められた。これは同一革の隣接部でも防水性に差があることも要因の一つと考えられる。したがって、試験を行う場合、2種の試験機とも同時に4試験片を掛けることができるので、4点以上の測定を行いその平均値とともに最低値と最高値を表示する必要があると考えられる。試験機の種類については一定の傾向はみられず、機種による差異は認められなかった。

表2 動的耐水試験の結果

項目	番号	素上げ調革				ソフトアップパー用革				樹脂仕上げ革				ガラス張り革				防水革			
		東京	大阪	和歌山	兵庫	東京	大阪	和歌山	兵庫	東京	大阪	和歌山	兵庫	東京	大阪	和歌山	兵庫	東京	大阪	和歌山	兵庫
透水時間 (分)	1	3	2	3	2	4	2	2	2	3	2	2	2	35	31	40	39	241	327	248	149
	2	3	2	2	3	4	2	3	4	3	2	3	2	44	42	55	17	282	234	258	198
	3	2	2	2	3	3	2	3	2	3	2	2	2	30	29	47	92	424	269	177	68
	4	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	3	2	26	26	76	40	263	> 480	305	189
	平均 範囲	2 1	2 0	2 1	3 1	3 2	2 0	3 1	3 2	3 1	2 0	3 1	2 0	34 18	32 16	55 36	47 75	303 183	328 246	247 128	151 130
吸水度 (%)	1	88.6	90.3	83.1	89.4	114.7	113.7	104.4	114.7	95.9	99.2	90.6	103.0	16.4	19.8	17.4	34.9	2.3	1.7	0.6	0.9
	2	90.6	94.2	81.5	88.6	118.7	100.3	105.6	118.7	96.5	107.4	90.5	100.4	28.6	23.5	24.9	23.6	1.7	2.2	0.3	0.9
	3	94.8	93.0	78.4	86.5	117.9	113.1	107.3	108.5	92.8	105.4	93.9	86.7	19.4	24.1	19.7	47.2	1.4	1.4	0.5	0.6
	4	84.2	92.3	88.1	86.8	104.6	110.7	106.0	102.7	92.7	105.8	93.8	96.3	6.9	20.6	28.8	40.8	1.9	2.1	0.3	0.9
	平均 範囲	89.6 10.6	92.5 3.9	82.8 9.7	88.1 2.9	113.9 14.1	109.5 13.4	108.7 2.9	111.2 16.0	94.5 3.8	104.5 8.2	92.2 3.4	96.6 16.3	17.8 21.7	22.0 4.3	22.7 11.4	36.6 23.6	1.8 0.9	1.9 0.8	0.4 0.3	0.8 0.3
透水量 (%)	1	29.9	30.4	18.3	20.8	23.3	6.1	18.8	5.6	9.7	13.9	3.4	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	31.5	31.5	17.1	24.3	21.9	3.6	16.0	6.0	14.4	12.5	2.7	4.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	3	32.8	34.9	18.7	21.1	17.1	5.7	18.6	4.7	12.2	14.4	2.6	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	4	32.4	31.1	19.9	27.1	20.2	5.5	19.6	2.4	9.9	14.6	2.9	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平均 範囲	31.7 2.9	32.0 4.5	18.5 2.8	23.3 6.3	20.6 6.2	5.2 2.5	18.3 3.6	4.7 3.6	11.6 4.7	13.9 2.1	2.9 0.8	3.8 3.4	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.0 0.0

> 480は480として計算

ウェットブルーの実用化試験 VI

皮革分場 元吉治雄 石原矩武

1 緒 言

ウェットブルーの実用化試験は、通商産業省の補助事業として、(社)日本タンナーズ協会が中心となって実施され、今年度は5年目である。これまでに、アメリカ、オーストラリア及びニュージーランドの3ヶ国の8企業より計12種類のウェットブルーを輸入した。今年度はアメリカ、オーストラリアに加えて、初めてヨーロッパ(フランス)のウェットブルーの試験が行われた。実用化試験には全国の中小タンナーから、これまでで最多数の13社が協力し、和歌山地区からもA

社が参加した。

本報告は、A社で試作した製品革の化学分析値と機械的性質について検討した結果をとりまとめた。

2 試 験

試験に用いたウェットブルーは、フランスのマグナント社、アメリカのN.B.P.社とゲブハート社及びオーストラリアのハッサル社より輸入した。神戸港での受入れ検査時における各社のウェットブルーの明細は表1のごとくである。

表1 ウェットブルーの明細

国 名	会社名	数 量 (枚)	重 量 (ポンド)	クロム含 有量(%)	pH	Ts (℃)
フ ラ ン ス	マグナント	850	64~66	3.8	3.8	110
ア メ リ カ	N. B. P.	1,448	58~60	4.7	3.3	111
ア メ リ カ	ゲブハート	701	60~62	5.0	3.9	113
オーストラリア	ハッサル	740	64~68	3.5	3.2	105

和歌山地区から参加したA社では、マグナントとN.B.P.のウェットブルーからヌバックを、ゲブハートとハッサルのものから型押革をそれぞれ試作した。得られた製品革について、1社当り3枚を抜き取り化学分析及び機械的性質の測定を行った。

3 結 果

3-1 化学分析

ウェットブルーより製造されたヌバックと型押革の化学分析値を表2にまとめて示す。全灰分はヌバック

では差がないが、型押革ではゲブハートの値が大である。クロム含有量は同一製品革間では差の少ないことが認められ、ウェットブルーでの差異(表1参照)は再鞣しにより調整され、先の全灰分の差は別の原因によると考えられる。皮質分も型押革では差があり、ゲブハートの値が小さい。脂肪分は逆にヌバックで差が認められ、N.B.P.が小さい。pHとTsは全体的に差が少なく、再鞣しなどによりウェットブルーにおける差異が調整されていることが認められる。

表2 製品革の化学分析値

会社名	製 品 名	水分 %	全灰分* %	クロム含* 有量 %	皮質分* %	脂肪分* %	pH	Ts ℃
マグナント	ヌバック	14.4	5.6	5.1	65.3	5.0	3.6	108
N. B. P.	ヌバック	12.5	5.5	5.1	67.4	4.4	3.6	111
ゲブハート	型 押 革	10.7	3.8	3.1	58.7	7.1	3.6	112
ハッサル	型 押 革	14.2	2.9	2.8	64.4	7.0	3.4	108

※ 無水物に対する値

3-2 機械的性質

ウェットブルーより製造されたヌバックと型押革の機械的性質の測定値を表3にまとめて示す。ヌバックでは、マグナントのものがN.B.P.に比べ引裂強さが弱

く、伸びが少なくそして見掛比重の小さいことが認められる。型押革では、ゲブハートのものがハッサルに比べ引張強さと引裂強さが弱く、伸びも少ない。見掛比重に差はないが、剛軟度はハッサルのものが2倍近

い値を示し、著しく硬いことが認められる。

表3 製品革の機械的性質

会社名	製品名	厚さ mm	引張 張さ kg/mm ²	引裂 強さ kg/mm	伸 び 7kg荷重時 % 切斷時 %	見掛 比重 g/cm ³	剛軟度 mg
マグナント	ヌバック	1.6	1.6	2.6	2.4 43	0.58	750
N. B. P.	ヌバック	1.6	1.4	3.1	2.8 55	0.71	710
ゲブハート	型 押 革	1.2	1.2	2.9	2.0 35	0.63	770
ハッサル	型 押 革	1.7	1.6	3.9	2.4 47	0.65	1,460

なお、本試験の全体の結果は、(社)日本タンナーズ 協会から報告書として発表される。

クロムリサイクル試験 III

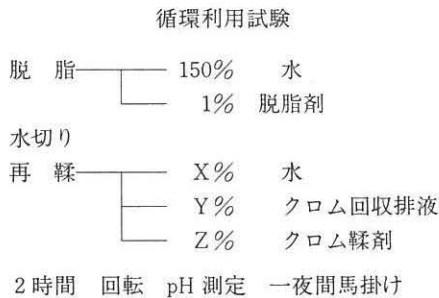
皮革分場 由良好史

1 緒 言

本試験は通商産業省の補助事業として、(社)日本タナーズ協会が中心となり、昭和59年度より引き続き実施しているものである。今年度は全国の15企業が協力し、和歌山地区からは床革のスリッパ用革を目的としてA社が参加した。

本報告は、A社におけるクロム再鞣排水の循環利用試験の結果をまとめた。

2 実験方法



2-1 クロム再鞣方法

原料革は、クロム鞣した半裁の床革（以下青床革という。シェービング重量1.2kgから2.4kg）で1回の実験に30枚を用いた。

実験はクロム再鞣排水の循環利用回数を13回とし、対象として在来法によるクロム再鞣を2回行った。

なお、各試験は2回くり返して行った。

循環利用試験及び在来法におけるクロム再鞣処方は図1に示した。

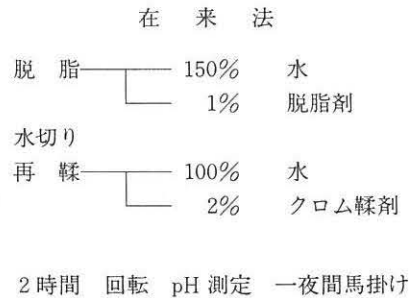


図1 循環利用試験と在来法におけるクロム再鞣処方

クロム再鞣はシェービング重量に対し100%の浴比で行った。その時の浴量の80%はクロム再鞣排水を用いた。しかし、クロム再鞣排水の回収量はロット毎に変化し、クロム再鞣排水が不足した場合には水を加えた。クロム再鞣に添加するクロム鞣剤はクロム再鞣に用いるクロム再鞣排水中に残存しているクロム量を測定し、シェービング重量に対して2%になるように調製した。

再鞣後、革は一夜間馬掛けし、染色、加脂、天日乾燥、空打ち及びネット張乾燥して仕上革とした。

2-2 分析方法

2-2-1 クロム再鞣排水の分析方法

残留クロムはJISK 6506に基づき、pHはJISK 0102に基づき測定した。

2-2-2 青床革及びクロム再鞣革の分析方法

青床革とクロム再鞣革のクロム含有量及び液中熱収縮温度（以下Tsと略す）はバット部から試料を採取しJISK 6550に基づき測定した。

2-2-3 仕上革の分析方法

循環利用試験によるくり返し回数13回の内3ロット、在来法による2ロットの仕上革各3枚からJISK 6550に規定された部分より化学分析及び機械的性質測定用試料を採取した。

仕上革の化学組成は水分、全灰分、クロム含有量、

脂肪分、pH及びTsをJISK 6550に基づき測定した。

仕上革の機械的性質は厚さ、引張強さ、切断時の伸び、7kgf荷重下の伸び、引裂強さをJISK 6550に基づき、また破裂強さをJISL 1096に基づき測定した。

なお、化学組成及び機械的性質の測定結果は仕上革各3枚の測定値の平均値で示した。

3 結 果

3-1 クロム再鞣排水

循環利用試験及び在来法におけるクロム再鞣排水の性状について第1ラインを表1、第2ラインを表2に示した。

循環利用試験のクロム再鞣排水の回収量は第1ラインで平均45.4ℓ、第2ラインで平均41.8ℓであり、回収率は第1ラインで平均79.4%、第2ラインで平均78.7%であった。

クロム鞣剤添加量は循環利用試験で平均1.83%であり、在来法に比較して8.5%の節約となった。

循環利用試験におけるクロム再鞣排水のpHは3.1から3.9で平均3.6、残留クロムは第1ラインの2回目を除き0.5g/ℓから0.7g/ℓで平均0.6g/ℓであり、クロム再鞣排水を13回循環利用してもいずれも大きな変動がなかった。また循環利用試験のクロム再鞣排水のpHは在来法と比較して少し低い値を示した。

残留クロムは在来法と比較してもほとんど差がなか

った。

表1 循環利用試験及び在来法におけるクロム再鞣排液の性状(第1ライン)

		在 来 法		循 環 利 用 試 験 回 数													
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均
処理枚数(半裁)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
処理重量 (kg)		40.8	42.3	36.9	45.7	55.8	44.7	66.9	57	50.4	73.5	54	55.8	64.8	65.7	66.7	56.8
再 鞣	回収排水使用量 ℓ			29.5	36.6	44.7	35.7	35.5	45.6	40.3	37.5	43.2	37.5	41.9	48	50.5	40.5
	回収排水使用率 %			80	80	80	80	53.1	80	80	51.0	80	67.2	64.6	73	75.7	72.7
	浴 比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	クロム 鞣 剤 量 %	2.0	2.0	1.87	1.82	1.89	1.82	1.88	1.8	1.8	1.87	1.77	1.85	1.84	1.81	1.8	1.82
回 収 再 鞣 排 液	回 収 量 ℓ	40.5	41.7	36.6	—	54	35.5	52.0	43.5	37.5	52.7	37.5	41.9	48	50.5	54.9	45.4
	回 収 率 %	99.3	98.6	99.2	—	96.8	79.9	77.8	76.3	74.4	71.4	69.4	75.0	74.1	76.9	82.2	79.4
	pH	3.9	3.6	3.6	3.7	3.4	3.7	3.5	3.4	3.6	3.5	3.8	3.6	3.6	3.7	3.6	3.6
	残留クロム g/ℓ	0.5	0.6	0.5	0.3	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6
クロム鞣剤節減率 %				6.5	9.0	5.5	9.0	6.0	10.0	10.0	6.5	11.5	7.5	8.0	9.5	10.0	8.4

表2 循環利用試験及び在来法におけるクロム再鞣排液の性状(第2ライン)

		在 来 法		循 環 利 用 試 験 回 数													
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均
処理枚数(半裁)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
処理重量(kg)		36.6	51.2	38.4	40.5	60	45	63.6	42.6	51.6	67.2	43.5	50	63.3	63.9	64.2	53.4
再 鞣	回収排水使用量 ℓ			30.7	32.4	36.7	36	35.5	34	33.6	37.5	34.8	28	40.8	48	47.3	36.6
	回収排水使用率 %			80	80	61.3	80	55.9	80	65.1	55.8	80	56.1	64.5	75.1	73.6	69.8
	浴 比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	クロム鞣剤量 %	2.0	2.0	1.83	1.8	1.88	1.78	1.86	1.8	1.84	1.87	1.77	1.89	1.83	1.8	1.82	1.83
回収再鞣排水	回 収 量 ℓ	34.3	50.7	33.9	36.7	52.5	35.5	49.2	33.6	37.5	49.2	28	40.8	48	47.3	51.5	41.8
	回 収 率 %	93.8	99.0	88.3	90.7	87.5	79	77.3	78.9	72.7	73.2	64.5	81.7	75.8	73.9	80.1	78.7
	pH	3.9	3.8	3.6	3.9	3.4	3.7	3.5	3.5	3.6	3.5	3.8	3.7	3.7	3.1	3.4	3.6
	残留クロム g/ℓ	0.5	0.5	0.6	0.5	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6
クロム鞣剤節減率 %				8.5	10.0	6.0	11.0	7.0	10.0	8.0	6.5	11.5	5.5	8.5	10.0	9.0	8.6

3-2 青床革及びクロム再鞣革

循環利用試験及び在来法における青床革及びクロム再鞣革のクロム含有量とTsの測定結果を表3に示した。

循環利用試験における青床革のクロム含有量は第1ライン1.7%から2.5%で平均2.1%、第2ライン1.7%から2.9%で平均2.2%であった。

表3 循環利用試験及び在来法における青床革及びクロム再鞣革の測定結果

			在 来 法		循 環 利 用 試 験 回 数													
			1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均
第1ライン	青床革	クロム含有量* %	2.3	2.0	2.2	2.3	2.1	1.7	2.1	2.0	2.3	2.2	2.5	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1
		液中熱収縮温度℃	90	80	82	85	83	73	95	88	93	75	87	88	80	75	78	83
	クロム再鞣革	クロム含有量* %	2.9	3.0	3.2	3.1	3.6	2.5	3.4	3.3	3.2	3.7	2.9	3.4	3.3	3.1	3.4	3.2
		液中熱収縮温度℃	103	101	104	98	106	93	101	98	100	100	99	98	101	99	101	100
第2ライン	青床革	クロム含有量* %	2.4	2.3	2.0	1.7	2.9	2.1	2.3	2.2	2.1	2.6	2.6	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2
		液中熱収縮温度℃	96	89	83	80	92	77	95	86	81	80	93	87	79	76	79	78
	クロム再鞣革	クロム含有量* %	2.8	3.1	3.3	2.7	4.1	3.0	3.1	3.3	3.1	3.9	3.0	3.3	3.1	3.2	3.4	3.3
		液中熱収縮温度℃	103	1.3	104	98	105	96	100	99	100	101	101	100	101	101	103	101

* 水分を14%に換算した値

Ts は第1ライン73℃から95℃で平均83℃、第2ライン76℃から95℃で平均84℃といずれも大きなバラツキがあった。

循環利用試験におけるクロム再鞣革のクロム含有量は第1ライン2.5%から3.7%で平均3.2%、第2ライン2.7%から4.1%で平均3.3%であった。

Ts は第1ライン93℃から106℃で平均100℃、第2ライン96℃から105℃で平均101℃となり、循環利用試験の青床革のバラツキがクロム再鞣革に影響していることを認めた。

循環利用試験におけるクロム再鞣革の平均クロム含有量は在来法と比較して高い値を示した。

Ts は在来法と比較して少し低い値を示した。

3-3 仕上革

3-3-1 化学組成

仕上革の化学組成の測定結果を表4に示した。

循環利用試験における仕上革の脂肪分は、在来法と比較して少し低い値を示した。その他はほとんど差がなかった。

表4 循環利用試験及び在来法における仕上革の化学組成の測定結果

			水分 %	全灰分* %	クロム含有量* %	脂肪分* %	pH	液中熱収縮 温度 ℃
第1ライン	在来法	1	16.5	3.6	2.8	7.2	4.2	97
		2	16.7	4.4	3.7	6.4	4.4	102
		平均	16.6	4.0	3.3	6.8	4.3	100
	循環利用試験	1	16.7	4.1	3.6	5.5	4.4	103
		2	16.4	3.7	3.3	5.9	4.5	101
		3	16.1	3.9	3.2	5.9	4.4	100
		平均	16.4	3.9	3.4	5.8	4.4	101
第2ライン	在来法	1	16.8	4.4	3.3	6.8	4.2	100
		2	16.7	4.1	3.6	6.4	4.4	101
		平均	16.7	4.3	3.5	6.6	4.3	101
	循環利用試験	1	17.2	4.4	3.9	6.0	4.5	102
		2	16.3	3.8	3.4	5.7	4.5	102
		3	16.1	3.7	3.3	6.5	4.5	99
		平均	16.5	4.0	3.5	6.1	4.5	101

* 水分を14%に換算した値、いずれの値も3つの測定値の平均

表5 循環利用試験及び在来法における仕上革の機械的性質の測定結果

			厚さ mm	引張強さ kgf/mm ²	切断時の伸び %	7kgf荷重下の伸び %	引裂強さ kgf/mm	破裂強さ kgf/cm ²
第1ライン	在来法	1	1.6	0.7	43	17	4.3	34.0
		2	1.8	1.8	63	16	5.0	56.0
		平均	1.7	1.3	53	16	4.7	45.0
	循環利用試験	1	1.9	1.2	58	14	5.3	48.4
		2	1.7	1.9	61	16	5.1	39.0
		3	1.7	1.7	78	19	4.7	59.0
		平均	1.8	1.6	66	16	5.0	48.8
第2ライン	在来法	1	1.7	2.0	53	9	5.8	40.2
		2	1.7	1.5	59	14	5.9	50.6
		平均	1.7	1.8	56	11	5.8	45.5
	循環利用試験	1	2.0	0.8	45	12	4.4	49.2
		2	1.6	2.3	72	15	6.3	62.2
		3	1.6	1.3	59	20	6.0	40.3
		平均	1.7	1.5	59	16	5.6	50.6

いずれの値も3つの測定値の平均

3-3-2 機械的性質

仕上革の機械的性質の測定結果を表5に示した。

循環利用試験における仕上革の切断時の伸び及び破裂強さは在来法に比較して高い値を示した。その他はほとんど差がなかった。

4 結 言

A社におけるクロム再鞣排液の循環利用試験結果をまとめると以下のとおりである。

1) クロム再鞣排液

循環利用試験の回収率は第1ラインで平均79.4%、第2ラインで平均78.7%であった。

クロム鞣剤添加量は循環利用試験で平均1.83%であり、在来法に比較して8.5%の節約となった。

クロム再鞣排液を13回循環利用してもpH及び残留クロムはいずれも大きな変動がなかった。

循環利用試験のクロム再鞣排液のpHは在来法と比

較して低い値を示した。

残留クロムは在来法と比較してほとんど差がなかった。

2) 青床革及びクロム再鞣革

循環利用試験におけるクロム再鞣革のクロム含有量及びTsは大きなバラツキがあった。

循環利用試験におけるクロム鞣革のクロム含有量は在来法と比較して高い値を示した。

Tsは在来法と比較して少し低い値を示した。

3) 仕上革

循環利用試験における仕上革の脂肪分は在来法に比較して少し低い値を示した。

切断時の伸び及び破裂強さは在来法より高い値を示した。その他はほとんど差がなかった。

この試験は(社)日本タンナーズ協会から依頼されたものである。詳細は同協会から発表される。

非クロム系革の鞣し処方の改良 (要旨)

皮革分場 元吉治雄 由良好史
下林則夫 石原矩武

【目的】 先に、ナッパ、アッパ及びヘビーレタンの3用途の革について前鞣し処方を3方法設定し、各タイプごとに前鞣しに最も適合すると考えられる再鞣しを1条件設定して試験を行った。その結果、ヘビーレタンタイプについては標準的な2処方を設定できたが、ナッパタイプでは主としてTs、アッパタイプでは物性とTsに問題が残された。今回は、全体的な品

質改善とともに、これらの改良を目的として両タイプの鞣し処方の手なおしを行った。

【方法】 ナッパ及びアッパタイプの改良処方は表1のごとく設定した。なお、いずれのタイプとも対照試験として、クロム鞣剤を6%使用したフルクロム鞣しを加えた。乾燥後の革について、JIS規格に準じてTsと機械的性質の測定を行った。

表1 改良処方の鞣剤の組合せ

タイプ		前鞣し鞣剤	再鞣し鞣剤
ナッパ	Nd-1	GA 2, Sy (I) 2	Sy (I) / P / Sy (III)
	Nd-2	GA 2, Sy (I) 2	Sy (I) / P / Sy (II)
アッパ	Ud-1	GA 2, Sy (I) 2, Sy (II) 10	Al / Sy (I) / Sy (V)
	Ud-2	GA 2, Sy (I) 2, Sy (II) 10	Sy (III) / Sy (I) / Al / Sy (I) / Sy (V)
	Ue-1	Sy (I) 2, W 10, Sy (I) 3	W / Sy (I) / Al / Sy (I) / Sy (III) / Sy (V)
	Ue-2	Sy (I) 2, W 10, Sy (I) 5	W / Sy (I) / Al / Sy (I) / Sy (III) / Sy (V)

Al : アルミ鞣剤, Sy : 合成鞣剤, GA : グルタルアルデヒド鞣剤

P : ポリマー鞣剤, W : ワットル

【結果】 改良処方により調製したナッパ及びアッパタイプのTsと機械的性質を表2に示す。表には比較

のために、先の改良前の処方によるNd, Ud, Ueの測定値を併記した。

表2 Tsと機械的性質の測定結果

タイプ	Ts ℃	引張強さ kg/mm ²	引裂強さ kg/mm	切断時の 伸び %	低荷重下の 伸び %	銀面割れ 荷重 kg	銀面割れ 高さ mm
ナッパ 対 照	104	1.4	3.6	54	22	13	8.2
Nd-1	86	1.2	3.2	42	18	10	6.2
Nd-2	86	1.4	3.3	44	18	17	7.9
Nd	79	1.0	2.7	46	24	11	6.3
アッパ 対 照	105	1.2	2.9	47	27	14	6.0
Ud-1	83	1.4	3.4	38	18	17	6.1
Ud-2	88	2.0	4.1	42	15	23	6.4
Ud	85	1.5	3.4	43	17	24	6.8
Ue-1	90	1.8	3.6	36	14	18	5.8
Ue-2	97	1.6	2.4	37	18	17	6.0
Ue	111	1.1	1.7	31	18	12	5.1

ナッパタイプについては、改良処方の革がNdよりもTsが約7℃上昇しており、改良の効果が認められる。機械的強度は銀面の伸びはわずかに減少しているが、全体として対照と大差はない。

アッパタイプは、Ud-2のTsがやや高くなった。Ue系列は主として官能品質の改良のためにアルミニウムの結合量を減らしたのでTsは若干低下したが、

なお高いTsレベルを維持している。改良処方の革の機械的強度は対照と大差はない。改良前のUe処方で機械的強度と伸びが著しく小さい点は明白に改善されている。

本研究は、日本皮革技術協会による共同研究であり詳細は同協会から報告書として発表される。

革の脂肪分とクロム含有量の 測定方法に関する検討(要約)

皮革分場 下林則夫

〔目的〕 顔料や塗料等を多量に使用した革を試験する場合、JIS規格に規定されている方法では、脂肪分とクロム含有量がしばしば異常な値を示すことが認められている。この原因として、1)脂肪分の定量においては、ジクロルメタンが塗膜を溶解または損傷する傾向が強いため定量値に影響する、2)クロム含有量の定量においては、塗料中の樹脂成分が湿式分解で酸化されにくい、また一部の無機顔料に含まれる鉄(ベンガラ)、クロム(クロム酸鉛)が定量値に影響する、などが考えられる。そこで一般的な樹脂剤及び顔料を用いて、樹脂膜及び塗料膜を調製し、それらが脂肪分とクロム含有量の定量値に及ぼす影響について検討した。なお、

本実験は日本皮革技術協会の皮革及び関連材料試験法専門委員会が中核となって実施し、各公設試験研究機関及び日本皮革研究所が協力して行ったものである。

〔方法〕 試料革は、靴甲革、袋物革、床革ラミネート、衣料革、工業用手袋革、底革の6種類について塗装仕上げ前後のものを使用した。樹脂剤及び顔料は、一般的なものを選定しそれぞれ表1と表2に示した。樹脂膜は固形分(樹脂分)として1g相当を採取し内径85mmのガラスシャーレ上に広げた後乾燥して調製した。また、塗料膜は樹脂、顔料、水をそれぞれ2:1:7の重量比で混合して調製した。

表1 試料として使用した樹脂剤と塗料の種類と特性

樹脂剤の種類	記号	化学的特長	固形分(樹脂分)%
ラッカー	L160	ニトロセルローズ系、有機溶剤溶液	24
バインダー	B G K	アクリル酸エステル水性エマルジョン	38
バインダー	B F	アクリルニトリル系合成ゴム水性エマルジョン	38
バインダー	B50B	ブタジエン系合成ゴム水性エマルジョン	
バインダー	B N	カゼイン系水性液	16
ウレタン	U30	2液性ポリオール硬化型溶液、使用時硬化剤イソシアネートと混合	54
ウレタン	U3500	同上	
ウレタン黒	U B	同上にカーボン配合	54カーボン0.5
ウレタン白	U W	同上にチタン白配合	54チタン白33

表2 試料として使用した顔料の種類と特性

顔料の種類	記号	化学的特長	固形分%	灰分%*
無機顔料茶	M B	酸化鉄の水性分散液	46	87
無機顔料黄	M Y	クロム酸鉛の水性分散液	44	90
有機顔料赤	O R	アゾ系色素の水性分散液	25	40
有機顔料青	O B	フタロシアニンブルーの水性分散液	19	19
無機顔料黄	M R Y	クロム酸鉛の溶剤分散体		
無機顔料赤	M R	酸化鉄の溶剤分散体		

* 固形分に対する%

脂肪分の測定は、抽出溶剤としてジクロルメタン、石油エーテル、n-ヘキサン、トリクロロトリフルオロエタンを使用し、留出速度を一定に保ちながら9時間抽出して行った。試料採取量は、革は10g、樹脂膜または塗料膜は2gとした。クロム含有量の測定は、試

料として0.5~1gを採取し、湿式分解法、灰化溶融法及び灰化湿式分解法により行った。

〔結果と考察〕 1)脂肪分: 塗装仕上げ前後の革について、4種類の溶剤で抽出した。この結果、すべての革において、ジクロルメタンの抽出量が最大であり、他

の3溶剤間に余り差はなかった。塗装仕上げの有無による抽出量の差も、同じくジクロルメタンが最大であった。これによりジクロルメタンによる抽出物の中には、仕上げ剤成分がかなり含まれていると考えられる。さらに樹脂膜及び塗料膜について、革と同一条件で抽出を行ったところ、ジクロルメタンはウレタン硬化膜の一部を除くすべての膜に対し損傷作用が極端に大きく、他の3溶剤による損傷は同程度であった。また、ニトロセルロース膜はすべての溶剤で著しく損傷した。以上より、ジクロルメタンは、樹脂膜等を著しく溶脱するため、樹脂等を塗布した革に使用することは避けの方が良い。またニトロセルロース系塗料を多量に使用した革の場合、その測定値は脂肪分を正確に反映しない。

2)クロム含有量：顔料単体共存下で、湿式分解法によりクロム含有量を測定したところ、無機顔料であるMB（鉄を含む）とMY（クロム酸鉛を含む）は異常に高い値を示したが、有機顔料はほとんど影響を及ぼさなかった。MBに含まれる鉄分を封鎖するため、85%

りん酸を添加して測定したところ、ほぼ無視できる程度の誤差におさえることができた。さらに、硫酸第2鉄アンモニウムを用いて実験を行った結果、酸化鉄として80mg以下の鉄イオンは85%りん酸を10ml以上加えることにより封鎖できた。顔料を含まない樹脂膜200～2000mgを湿式分解法により測定したところ、樹脂膜添加量が500mg以下では影響は認められないが、1500～2000mgでは分解不能になることが多かった。さらに未仕上げクロム革に合成ゴム系樹脂膜を添加して測定した結果、革1gに対して樹脂膜1gが共存すると、湿式分解は不完全になり易いが灰化後湿式分解を行うことにより正確に定量することができた。以上より、湿式分解法は、仕上げ剤成分を多量に含まない革に適用し、またこの際、鉄イオンによる誤差が生じる恐れのある時は85%りん酸を添加する。仕上げ剤成分を多量に含む革には、灰化湿式分解法を適用する。またクロム酸鉛を含む塗料を塗布した革では、塗膜を除去してから測定することが望ましい。

なお、詳細は皮革化学32, 29(1986)を参照されたい。

昭和62年10月26日 印刷

昭和62年10月30日 発行

和歌山県工業試験場報告

(昭和61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

FAX (0734)77-2880

発行人 岡 弘

編集者 高 橋 弘 一

印刷所 大黃印刷株式会社

