

## 44 ナノエマルジョン加脂を利用した皮革製造技術の開発

原田 修、鷲家洋彦、松本 誠、西森昭人、桑田 実、森 勝、中川和治

### 1 目 的

皮革製造工程には革に柔軟性を付与する加脂工程がある。一般的にはドラムの中に革とともに油脂類と界面活性剤により作られた加脂剤（エマルジョン）を加えて、ドラムを回転させることによるアクションでエマルジョンを革の中へ浸透させる。この時のエマルジョンのサイズはマイクロオーダーであり、大きなエマルジョンは革繊維への浸透は不十分で革繊維表面に補足されてしまい、皮革の柔軟性への寄与は限定的である。もしエマルジョンのサイズがナノオーダーになれば革繊維の奥深くまで均一に加脂剤が分散されるため少量の加脂剤で十分な柔軟性が付与できる。その結果、一般的に消費者に好まれる軽くて柔軟な皮革を非常に簡便な方法で製造することができる。本研究では、高圧ホモジナイザーを利用してナノエマルジョンを調製し、これらを用いて皮革に加脂を行うことによりその効果の検証を行う。

### 2 実験方法

#### 2.1 材料

実験に供した革は、クロム鞣しされて加脂は行われていない北米産ステアのウェットブルー（以降革と表記する）を用いた。加脂剤は泰光油脂化学工業(株)の#232を用いた。この加脂剤には、リン酸化油、亜硫酸化油およびわずかに非イオン性界面活性剤が含まれている。

#### 2.2 ナノエマルジョン化

ナノエマルジョン化には高圧ホモジナイザー（NIRO SOAVI 社）を使用した。高圧ホモジナイザーは、ブランチャーポンプにより流体を加圧（高圧）し、流路に設けた特殊なホモバルブからバルブシートの非常に繊細な間隙より噴出させる事により、粒子間の衝突、圧力差による剪断力、インパクトリングへの衝突の破壊力等の総合エネルギーによってナノサイズまでエマルジョン化を行うことができる。

#### 2.3 加脂試験

20×20cm に打ち抜いた革をさらに2等分して 10×20cm とし、片方をナノエマルジョン加脂、およびもう片方を通常加脂（コントロール：お湯に溶いて分散させる）を行って比較した。この方法では部位の差による誤差を最小限に抑えられる。

加脂試験では、pH7.5 に調整した革に 5%溶液の加脂剤（ナノエマルジョン、およびコントロール（通常法））400mL を加え、40℃で2時間実験用ドラムで攪拌

を行った。その後、蟻酸で pH3.3 まで低下させて加脂剤を固着させた。十分水洗した後常温で乾燥させ、試験前に恒温恒湿室（20℃、湿度 70%）で調整した。

#### 2.4 測定

エマルジョンサイズの測定には(株)堀場製作所製乾式粒度分布測定装置 LA-910 を使用した。

革への加脂剤の固着量はソックスレー抽出により測定した。場合によっては、革をバンドナイフにて6層にスライスしてそれぞれソックスレー抽出を行った。さらに、加脂された革の柔軟度の測定も行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 加脂剤のナノエマルジョン化

高圧ホモジナイザーを用いて 5% に調整した加脂剤を 1000bar の圧力で流速 160mL の連続処理によりナノエマルジョン化した。処理液はナノエマルジョン化されることにより透明化し、少量の非イオン界面活性剤を添加することにより顕著に透明になった。加脂実験には非イオン界面活性剤を添加しない系について行った。

ナノエマルジョン化した加脂剤の粒度分布を図 2 示す。上図から未処理溶液では 1 μm 以上の粒度分布となっているが、下図から高圧ホモジナイザーによる処理により、0.1 μm (100nm) 以下となり加脂剤がナノエマルジョン化されることが分かった。

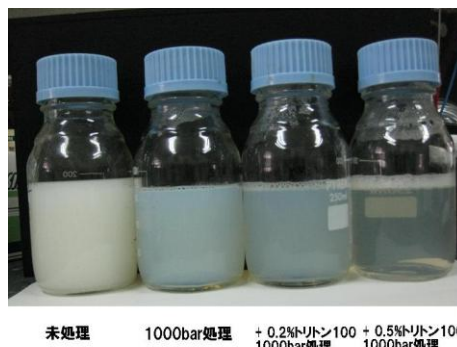


図1 ナノエマルジョン化した溶液の写真

#### 3.2 加脂剤の結合量と物性

ナノエマルジョン加脂した革の層別分析（ソックスレー抽出）を行った。その結果を図 3 に示す。2つの試料について行ったが、いずれも結合した全加脂剤量（全

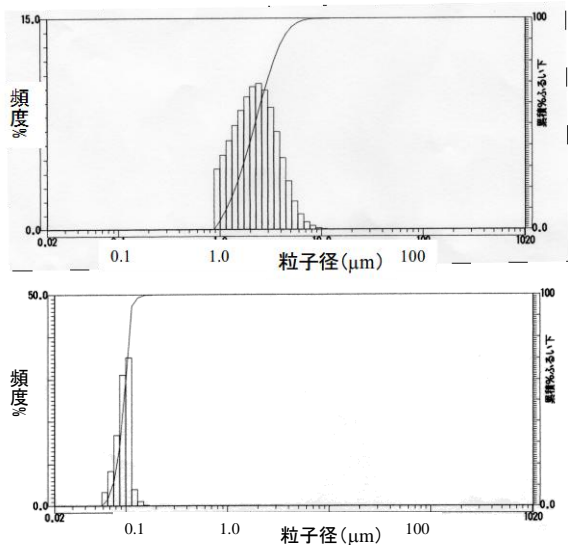


図2 加脂剤の粒度分布  
 上図：コントロール  
 下図：高圧ホモジナイザー処理

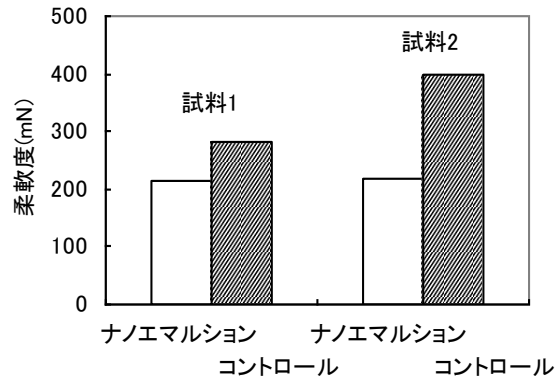


図4 ナノエマルジョン加脂した革の柔軟度

通常よりも大きく革の柔軟性に影響を与えると考えられる。

図4に示したように、ナノエマルジョン加脂した革はコントロールに比べ柔軟度の値が小さく、革が非常に柔らかくなることが分かった。特に、試料2では柔軟度の値が2倍もの差があり、ナノエマルジョン加脂が革の柔軟性に非常に大きく寄与することが分かった。

ナノエマルジョン加脂で銀面層に多くの量の加脂剤が結合する理由はいくつか考えられるが、著者らは以下のように考えた。まず、銀面層はコラーゲン繊維が緻密でより小さな空隙がたくさんあり、これにナノエマルジョン化された加脂剤がそのサイズが小さいためにその中に進入する。一方、コントロールの大きいエマルジョンでは進入できずに素通りしてより中心部へ加脂剤が到達する。このことにより図3の3～5層目がナノエマルジョンよりもコントロールの方が大きくなっている理由と考えられる。これらのことは液体クロマトグラフの一つの分析法であるゲルクロマトグラフにおいて小さい分子量の粒子ほど溶出時間が大きくなる現象と非常に良く似ている。

ナノエマルジョン		ナノエマルジョン		コントロール		コントロール	
コントロール		コントロール		コントロール		コントロール	
15.12	試料1	10.29	試料2	20.71	18.08	銀面側	
6.18		2.63		12.23		5.68	↑
1.54		1.55		5.84		4.65	
1.23		1.95		2.34		4.84	
1.13		4.53		3.77		6.02	
5.82		6.25		9.15		8.18	

図3 層別分析による革に結合した加脂剤の量

図中数字：加脂剤% (脂肪分%)

- 全加脂剤量：試料1 ナノエマルジョン・・・4.6%
- コントロール・・・4.2%
- 試料2 ナノエマルジョン・・・8.1%
- コントロール・・・7.6%

脂肪分) はナノエマルジョンで大きかった。層別分析で特に分かったことは、ナノエマルジョン加脂では革繊維密度の高い銀面層に多く結合し、その分中心部への浸透が少ないことが分かった。銀面層は革の物性に大きく寄与する部分で、ここに加脂剤が多く結合することにより

#### 4 結 論

高圧ホモジナイザーにより加脂剤をナノエマルジョン化することができ、そのサイズは約 100nm であった。ナノエマルジョン加脂を行うと、革の銀面層に多くの加脂剤が結合し、革の柔軟性がコントロールに比べて高くなった。銀面層は革の物性に大きく寄与する部分で、ここに加脂剤がより多く結合することにより革の柔軟性が向上すると考えられた。例えば、加脂剤の添加量を少なくしてナノエマルジョン加脂を行えば、従来よりも軽くて柔らかい革の製造が可能になる。また、銀面が硬くなる鹿革にナノエマルジョン加脂を行えば、その欠点を補った革の製造も可能になる。

(問合せ先 原田 修)

## 45 撥水処理による染色摩擦堅ろう度の向上に関する研究

松本 誠, 鷲家洋彦, 西森昭人, 桑田 実, 原田 修, 森 勝, 中川和治

### 1 目 的

近年、安価な革製品が大量に輸入され、兵庫県の皮革産業では生産がおちこんでいる。安価な輸入革に対抗するためにも、差別化できるだけの高品質な皮革を製造する必要がある。皮革に関するクレームでは、昔から湿潤の染色摩擦堅ろう度が低くて色落ちする問題があり、完全に解決されていない。そこで、本研究では染色した革に撥水処理をほどこすことによって、湿潤の染色摩擦堅ろう度を改善して高品質な皮革の製造を試みる。

兵庫県ではゴムの加硫成形工程において、メッシュシートを転写してゴム表面に高撥水構造を形成する特許を保有している<sup>1)</sup>。この技法を応用して、素上げ革（クロム鞣し）表面にステンレス網をのせてプレス成形することによって、高撥水構造を形成した。また、我々は革表面にプラズマ処理を行った後、フッ素系シラン化合物を塗布しキュアリングすることによって、低温での撥水剤固着を検討していた<sup>2)</sup>が、今年度は湿潤の染色摩擦堅ろう度が低い水性カゼイン仕上げ革に応用した。

本研究では、各種撥水処理をほどこした皮革の撥水性と湿潤の染色摩擦堅ろう度の評価を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 プレス成形による撥水構造の形成

素上げ革（クロム鞣し）の表面に3種類のステンレス金網（①100メッシュ 線径：0.1mm ②300メッシュ 線径：0.04mm ③500メッシュ 線径：0.025mm）のいずれかをのせて、70℃、30分、圧力20MPaでプレス成形を行った。

#### 2.2 有機シラン化合物による撥水加工

試料として水性カゼイン仕上げ革を使用した。シランは信越化学工業（株）製トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（TFS）を用いた。プラズマ処理は既報<sup>2)</sup>と同じ装置を用いた。プラズマガスは酸素を用い、流量20ml/min、チャンバー内圧力20Pa、電力100Wで5分間照射した。その後、試料にTFSを塗布し、100℃で2時間加熱またはTFSの入ったビンと革を同じ容器に密封し、50℃で3時間加熱し、気相で反応させた。

#### 2.3 撥水性評価

接触角計 CA-X150（協和界面科学（株））を用いて、水の接触角を測定し、撥水性の評価を行った。

#### 2.4 革の染色摩擦堅ろう度測定

JIS K 6547 により、摩擦試験機 I 型を用いて染色摩擦堅ろう度の試験を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 プレス成形で形成した撥水構造の影響

プレス成形を行った革の表面の写真を図1、プレス成形が水の接触角に与える影響を図2、プレス成形が染色摩擦堅ろう度（湿潤）に与える影響を図3に示す。図1に示すように、素上げ革は天然由来の凹凸構造を保持しており、ステンレス金網をのせずにプレス成形すると、凹凸構造が失われ表面は平坦となる。金網をのせてプレス成形した場合、それぞれのメッシュに応じた撥水構造の形成が確認できた。水の接触角は未成形で127°と比較的高い値を示した。金網をのせずにプレス成形して、

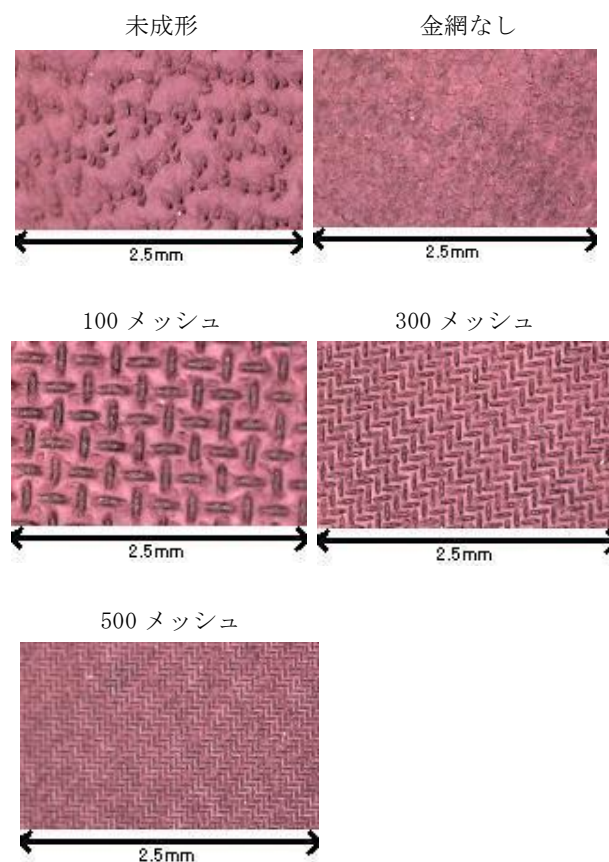


図1 プレス成形を行った革表面写真

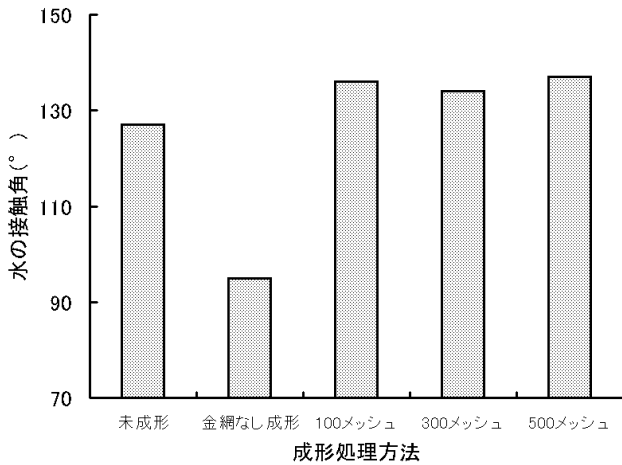


図2 プレス成形が水の接触角に与える影響

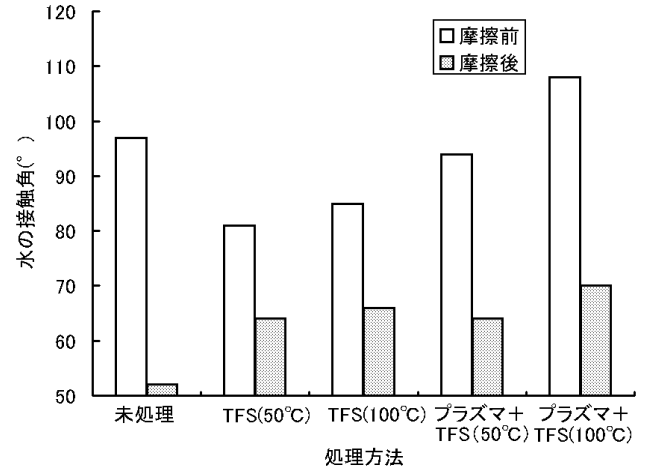


図4 TFS 処理が水の接触角に与える影響

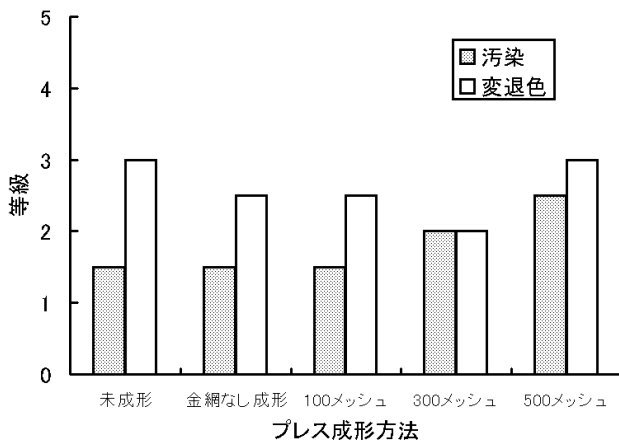


図3 プレス成形が染色摩擦堅ろう度(湿潤)に与える影響

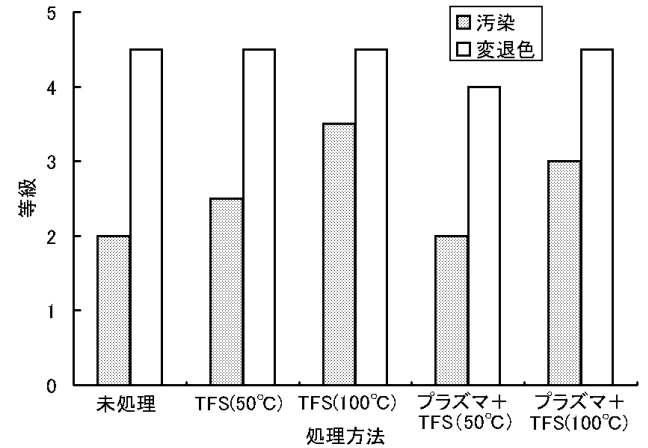


図5 TFS 処理が染色摩擦堅ろう度(湿潤)に与える影響

表面を平坦にすると、水の接触角は 95° と低下する。このことから、天然の凹凸構造が撥水性の向上に寄与していると考えられる。ステンレス金網をのせてプレス成形を行うと、どのメッシュでも水の接触角は 130° 以上に上昇し、500 メッシュでは最大の 137° に達した。プレス成形による撥水構造の形成によって、水の接触角は約 10° 上昇し、撥水性の付与を確認できた。

染色摩擦堅ろう度(湿潤)を測定した結果、未成形では汚染が 1-2 級であったが、300 メッシュでプレス成形することにより 2 級、500 メッシュでプレス成形することにより、2-3 級にまで改善できた。変退色については、改善効果がみられなかった。

### 3.2 有機シラン化合物による撥水加工の影響

TFS 処理が水の接触角に与える影響を図 4、TFS 処理が染色摩擦堅ろう度(湿潤)に与える影響を図 5 に示す。水の接触角は未処理で湿潤試験前は 97° だが、試験後は 57° と大幅に低下している。TFS 処理を行うと、50°C 処理でも 100°C 処理でも試験後の接触角は約 10° 改善し

ている。それに伴い、染色摩擦堅ろう度も 2 級から 2-3 級、3-4 級と改善している。プラズマ処理後、TFS 処理を行うと、50°C による処理では改善効果がみられないが、100°C による処理では汚染 3 級、試験後の接触角が 70° と改善に成功した。

## 4 結論

素上げ革、カゼイン仕上げ革共に染色摩擦堅ろう度(湿潤)における汚染をプレス成形もしくはプラズマ処理による撥水加工によって、1 等級改善することができた。今後も 4 級到達を目指して、プレス成形、プラズマ処理時の条件を検討していく。

## 参考文献

- 1) 特開 2012-11762
- 2) 森 勝, 西森昭人, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 20, 78 (2011)

(問合せ先 松本 誠)

## 46 撥水加工した革の特性評価

森 勝, 西森昭人

### 1 目 的

これまでの研究で、硝化綿ラッカー仕上げした革はプラズマ処理した後、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFS) を塗布することにより、撥水性を付与できることがわかった。しかし、製品に応用する場合、耐久性が必要である。また、各種仕上げの内、カゼイン仕上げは耐水性があまり良くないといわれている。

そこで、本研究では硝化綿ラッカーおよびカゼイン仕上げ革に各種条件で撥水加工を行い、耐久性の評価として染色摩擦堅ろう度との関係を調べた。

### 2 実験方法

試料として硝化綿ラッカー仕上げおよびカゼイン仕上げの2種類の革を使用した。シランは信越化学工業(株)製TFSを用いた。プラズマ処理は、既報<sup>1)</sup>と同じ装置を用いた。プラズマガスは酸素を用い、流量20ml/min、チャンバー内圧力20Pa、所定の電力で5分間照射した。その後、試料にTFSを塗布し、100℃で2時間加熱した。撥水性の評価は水の接触角で行った。染色摩擦堅ろう度試験はJIS K 6547で行った。

### 3 結果と考察

硝化綿ラッカー仕上げ革に所定の電力で酸素プラズマ処理を行った後、TFS を塗布し、100℃で加熱した試料の染色摩擦堅ろう度 (湿潤) および水の接触角を表1に示す。プラズマ電力 150W の時、接触角は 139° であったが、染色摩擦堅ろう度は未処理の時より低くなり、摩擦後の接触角も 98° まで低下した。これは、プラズマ処理によって塗膜表面が弱くなったことを示している。それに比較して 100W では、染色堅ろう度は少し低下したが、摩擦後の接触角はあまり低下しなかった。50W では接触角の増加が少なく、30W では接触角は未処理とほとんど同じであった。

そこで、カゼイン仕上げ革に対して 100W でプラズマ処理後、TFS 処理を行った。結果を表2および表3に示す。未処理のままでは、湿潤試験の変退色、汚染および乾燥試験の変退色は4-5級で高いが、湿潤試験の汚染が2級と低い。また、接触角も湿潤試験前は97°から試験後は52°に低下しており、耐水性が悪いことがわかる。TFS 処理を行うと湿潤試験の汚染が3-4級に改善され、試験後の接触角も66°に増加した。プラズマ処理後、TFS 処理を行うと、湿潤試験の汚染は3級で、

試験後の接触角は 70° であり、未処理に比べて増加した。しかし、摩擦前の 108° からは低下している。他方、乾燥試験の染色摩擦堅ろう度は未処理と同じであるが、接触角は増加し、摩擦後も変化が無く、耐久性が向上した。

表1 硝化綿ラッカー仕上げ革のプラズマ処理電力と染色摩擦堅ろう度 (湿潤) および水の接触角への影響

プラズマ電力(W)	染色摩擦堅ろう度(湿潤)		接触角(°)	
	変退色	汚染	摩擦前	摩擦後
未処理	4-5	4-5	96	80
150	4	3-4	139	98
100	4	4	122	106
50	4-5	4	103	98
30	4-5	4-5	101	97

表2 カゼイン仕上げ革の表面処理と染色摩擦堅ろう度 (湿潤) および水の接触角への影響

	染色摩擦堅ろう度(湿潤)		接触角(°)	
	変退色	汚染	摩擦前	摩擦後
未処理	4-5	2	97	52
TFS	4-5	3-4	85	66
プラズマ+TFS	4-5	3	108	70

表3 カゼイン仕上げ革の表面処理と染色摩擦堅ろう度 (乾燥) および水の接触角への影響

	染色摩擦堅ろう度(乾燥)		接触角(°)	
	変退色	汚染	摩擦前	摩擦後
未処理	4-5	4-5	97	70
TFS	4-5	4	85	81
プラズマ+TFS	4-5	4-5	108	107

### 4 結 論

硝化綿ラッカー仕上げ革はプラズマ処理後、TFS 処理を行うと接触角は増加した。しかし、電力が高すぎるとプラズマ処理により仕上げ表面の塗膜が劣化したため、染色摩擦堅ろう度および接触角が低下した。他方、カゼイン仕上げ革ではプラズマ処理後、TFS 処理を行うと撥水性を付与でき、乾燥の摩擦には耐久性があるが、湿潤の摩擦には耐久性が低いことがわかった。

#### 参考文献

- 1) 森 勝, 西森昭人, 兵庫県立工業技術センター 研究報告書, 20, 78(2011)

(問合せ先 森 勝)

## 47 製品加工に適した革印刷技術

西森昭人, 桑田 実

### 1 目 的

製造業においては多品種小ロット製造が求められるようになり久しく、更に進んで最近では一点ものの時代へと変化している。革製品製造でも多品種小ロット製造に対応するため様々な手法がとられている。そのひとつとして、絵や模様を描くことがあるが、手書きなどの従来の方法ではコストと時間がかかり高価なものとなる。インクジェットプリンターによる印刷も行われているが、専用のプリンターを使用するので、製造コストは高くなる。昨年は、高価な専用プリンターを使用するのではなく、安価なパソコン用インクジェットプリンターを使用しての印刷を試みた<sup>1)</sup>。今回は、印刷後の仕上げ塗装方法を改善し革製品に適した印刷を目指した。

### 2 実験方法

#### 2.1 革

リン酸またはタンニンで鞣された革を、約 1mm の厚さに漉いて使用した。

#### 2.2 プリンター

最大厚さ 1.2mm までの用紙が印刷可能であるキヤノン製プリンターPIXUS Pro9000 Mark IIを用いた。このプリンターのインクは染料系である。

#### 2.3 印刷

革を単独でプリンターに通すと、送りがスムーズに行われずにゴムロールに巻き付く、あるいはノズルヘッドに接触するなどして印刷エラーとなるので、革表面のしわをよく伸ばしてから厚紙に両面テープで固定して印刷した。

#### 2.4 表面塗装

印刷したインクの乾燥を待ち、各種塗料を薄く塗装した後に、平滑で強固な塗膜作成のため低温でアイロンを当てた。

#### 2.5 染色摩擦堅ろう度

JIS K 6547 の染色摩擦堅ろう度試験に基づいて、湿潤状態で試験して評価した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 染色摩擦堅ろう度

昨年の試験で乾燥状態では良好であったので、今回は湿潤試験での評価を行った。それぞれの評価結果を、図 1 と 2 に示す。水性のウレタンでは、塗装時にインクが水分によって滲んでしまうので、染色摩擦堅ろう度は良

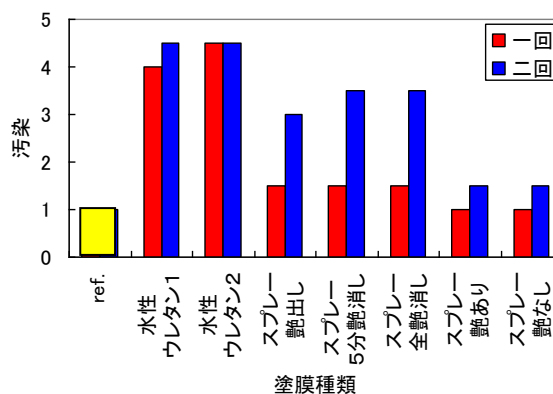


図1 リン酸鞣し革の染色摩擦堅ろう度試験結果

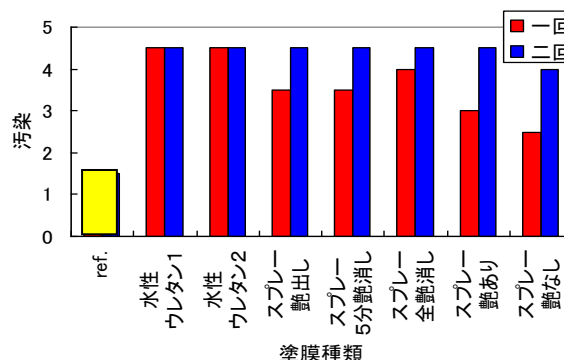


図2 タンニン鞣し革の染色摩擦堅ろう度試験結果

いが、描画が汚れて実用的では無かった。溶剤系のスプレーでは、薄く2回繰り返し塗装することによって革表面の質感を損なうことなく染色摩擦堅ろう度を、1回塗りに比べて最大で2級向上し、特に艶消しのスプレーが良い仕上がりであった。革製品を試作した際にも、作業中に印刷が汚れることなく扱うことができた。

### 4 結 論

パソコン用インクジェットプリンターを使用して、仕上げ塗装を工夫するにより革製品製造に適した印刷加工をすることができた。

### 参 考 文 献

- 1) 西森昭人, 佐伯 靖, 兵庫県立工業技術センター研究報告書 (平成 23 年度), 20, 79 (2011)

(問合せ先 西森昭人)

## 48 天然染料を用いた皮革の染色技術の開発

松本 誠, 原田 修, 中川和治

### 1 目 的

海外の安価な皮革が大量に輸入されるようになり、皮革の生産高は落ち続けているのが現状である。そこで、特徴のある高付加価値な皮革を製造する必要がある。

天然染料で染色（草木染め）できれば、自然に優しいイメージがあり、高付加価値で海外革との差別化がはかれる。しかし、現状では天然染料による皮革の染色は工業的な生産方法が確立されていない。

そこで、我々は天然染料を用いた皮革の工業的な染色技術の開発を目指す。

本研究では、天然染料の一つであるくちなし染料を用いて染色し、染色性および染色摩擦堅ろう度に及ぼす染料濃度の影響について検討を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 くちなし染料による染色

小型ドラムを用いて、下記の処方でクロム鞣しを行ったクラストレザーを染色した。

##### ① 前処理：

400% 水 60℃ 60分回転（6回転/分）  
24% 硫酸カリウムアルミニウム・12水和物  
8% 塩化カリウム

##### ② 水洗

##### ③ 染色：

400% 水 60℃ 180分回転（6回転/分）  
所定濃度 くちなしブルー液（藍熊染料株式会社）

##### ④ 水洗

備考：添加量は革重量に対する割合

#### 2.2 染色性評価

分光測色計 CM-600d (KONICA MINOLTA) を用いて、SCE 方式、光源：D<sub>65</sub>、視野：10° で L\*, a\*, b\* と未染色革との色差  $\Delta E^*ab$  (CIE1976 (L\*a\*b\*)) を測定した。

#### 2.3 染色摩擦堅ろう度測定

JIS K 6547 により、摩擦試験機 I 型を用いて染色摩擦堅ろう度の試験を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 染色革の染色性評価

染料濃度が染色性に与える影響を表 1 に示す。染料濃度が上がるにつれて、L\*, a\*, b\* の全てが下がり、青く濃く染色されていくのがわかる。しかし、全ての染色革で色むらが見られ、均染性に難があった。

表 1 染色性に及ぼす染料濃度の影響

染料濃度	L*	a*	b*	$\Delta E^*ab$
20%	54.8	-5.3	5.0	23.1
40%	46.8	-8.6	-1.9	33.9
60%	43.2	-8.6	-2.9	36.9
80%	44.8	-9.8	-5.2	37.8
100%	41.4	-9.9	-6.1	40.6

#### 3.2 染色革の染色摩擦堅ろう度

染料濃度が染色摩擦堅ろう度を与える影響を図 1 に示す。染料濃度 20% では全て 3 級以上と比較的良好な値であったが、これは十分染色されていないためと考えられる。染料濃度 60% 以上では湿潤-汚染が 1-2 級であり等級が低かった。

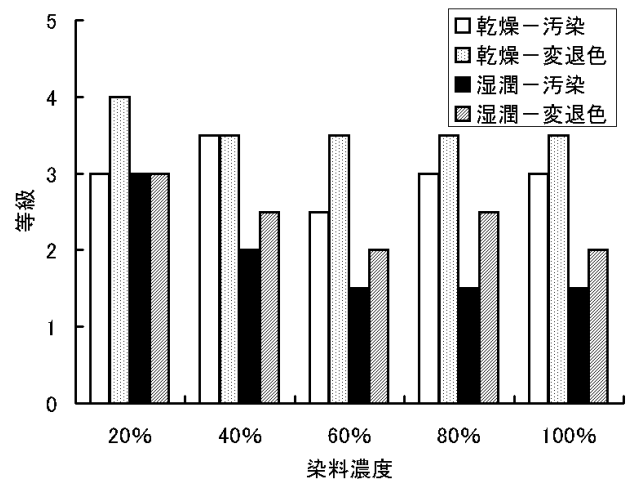


図 1 染色摩擦堅ろう度に及ぼす染料濃度の影響

### 4 結 論

くちなし染料を用いて、クロム革を青色に染色することは可能であったが、染色性、均染性、染色摩擦堅ろう度を改善する必要がある。今後、媒染剤、pH、染料の固着剤などの染色条件を検討していく。

(問合せ先 松本 誠)