



## 就任のご挨拶

所長 柴原 正文

秋涼の候 平素より皮革工業技術支援センターの運営に関してご支援を賜り厚く御礼申し上げます。このたび、本年3月末で定年退職した原田 修 前所長の後を受けて、4月1日付の兵庫県の人事異動により所長を拝命いたしました。甚だ微力ではございますが、皮革産業の振興・発展に支援のため努力いたします。

さて、皮革産業においては、貿易自由化による海外製品の輸入増、リーマンショック以来の国内景況のデフレマインド、さらには30年来の超円安による輸入製革材料が高騰する中であって、企業経営に大変厳しい状況が続いております。また、最近ではサステナビリティ(持続可能性)の概念に基づく生産活動も必須となり、EUの皮革企業が提案するLWG認証の取得などグローバルスタンダードの荒波も迫りつつあります。その中であって、「兵庫県の皮革産業」は日本の皮革産業の一大集積地として、国内生産の生き残り方策を今一度熟考すべき時期にあります

当支援センターでは、1年間を費やして実施された長寿命化改修建築工事が終了し、試験・分析機器の再稼働もようやく完了しました。また、本年度は20数年ぶりに新規採用者を迎えることができ、技術系職員6名の体制となりました。つきましては、上記の諸課題の解決に当たるべく、限られた人員ではありますが職員一丸となって、業界ニーズに基づいた試験研究、皮革大学校などの研修事業、依頼試験や機器利用対応を行うとともに、兵庫県皮革産業協同組合連合会、NPO 法人日本皮革技術協会、(一社)日本皮革産業連合会ならびに(一社)日本タンナーズ協会とも連携して、皮革産業にかかわる業界支援を進めてまいります。

今後とも皆様方のより一層のご支援とご協力を賜りますよう、宜しくお願い申し上げます。

## <令和5年度研究成果(抜粋)>

### テーマ1 ピックル不要鞣しと無硫化酵素脱毛剤、バイオポリマーを用いた準備工程に関する研究(松本)

#### 1. はじめに

昨年度、日本で初めて輸入されたピクルス不要でクロム鞣しが可能になる薬剤 ATC 社製「アクチピックル NSA」(以下、NSA と称する)を用いた研究を行いました。その結果、製革に係る薬品コストを約30%削減、さらに排水処理負荷を低減し、環境対応と実利性を両立させた理想的な製造処方確立ができました。今年度は、昨年度で確立したコスト削減と環境対応に高付加価値を目指して、日本で初めて輸入された薬剤 ATC 社製「アクチデック BIO-AW」(以下、BIO と称する)を組み合わせた試作を行います。この BIO はバイオポリマー主体の薬剤で環境に優しく石油由来製品を代替し、脱灰工程で用いることによってしわを伸ばし高い面積収率

が得られ、製品革の利益率向上が期待できます。また、硫化物を用いない酵素脱毛工程 ZERO SULPHIDE PROCESS(ZSP)を確立するため、新規な無硫化酵素脱毛剤、脱毛助剤である ATC 社製「アクタザイム UH conc、アクトライム DSC、(DHBR)」を脱毛工程で用います。これらの薬品を用いれば、皮革排水中の硫化物が低減し、排水処理費と排水処理中の悪臭が抑えられ、硫化水素を起因とする事故を防止し、従業者への安全性が確保できます。その他、脱脂酵素(リパーゼ製剤)である ATC 社製アクタザイム LP を各工程で使用し、地脂の多い内地原皮においても全体的な合成界面活性剤の総量を減らし、排水処理負荷の低減を目指しました。令和 6 年 3 月環境対応革開発実用化事業報告書(経済産業省が NPO 法人日本皮革技術協会に委託)から一部抜粋した内容となります。詳細は松本までお気軽にお問い合わせください。

## 2. 実験方法

### (株)平野工業における試作手順

表 1 の処方で水漬け、無硫化石灰漬け脱毛を行い、表 2 の処方で再石灰、脱灰酵解を行い、BIO を 1.5 % 用いました。その後、皮を 3 分割し、半裁皮 4 枚をクロム鞣し、半裁皮 10 枚を植物タンニン鞣し、半裁皮 6 枚をグルタルアルデヒド鞣しで施しました。ウェットブルー、鞣し排液を採取後、各種分析を行い、野球用グローブ革、紳士靴用革を作成し、各種物性試験を行い、野球用グローブを試作しました。また、一般財団法人日本皮革研究所(茨城県)に依頼し、ISO 11936 によるビスフェノール類含有量分析(試料にメタノールを添加し超音波処理で抽出した後、LC-MS による分析)を行いました。

表 1 水漬けー石灰漬け処方

工 程	%	使 用 薬 品	回 転 (分)	停 止 (分)	備 考
予備・主水漬け		ACTAZYME NOVE による コンパクトソーキング			pH 9.2 pH 自動調整
オーバーナイト 排水					
脱毛・石灰漬	50	水 25 °C			
	2	アクトライム DSC			
	0.15	アクタザイム LP			
	0.5	石灰	60		
	1	アクタザイム UH conc			
	2	アクトライム DH-BR	180		脱毛確認
+	100	水			
	0.3	脱脂剤			
	2	石灰	30		
オーバーナイト 2 日目 排水					
新浴 +	2	石灰	15	180	
			3		

表 2 再石灰－脱灰酵解処方 マシン厚度 4.0 mm

工 程	%	使 用 薬 品	回 転 (分)	停 止 (分)	備 考
マシン割 再石灰	150 1.5 0.1	水 25 °C 石灰 アクタザイム LP	15	180	
オーバーナイト 排水－水洗－排水 脱灰/酵解	100 0.2	水 35 °C アクチデック PG	20		
+	1.5	アクチデック PG			
	1.5	アクチデック BIO-AW			
	0.15	アクタザイム LP	90		
+	0.9	アクターゼ NF8			
	0.3	脱脂剤	60		
水洗 排水			15		×3回
クロム鞣し	50 2 2	水 塩 アクチピックル NSA	90		pH 4.5 Be 5
	0.5	アクトオイル PCF	60		
	4.2	クロモザール B	60		
オーバーナイト	0.15	バイオサイド M3	7h		pH 3.7-3.8 排水 - 水洗

植物タンニン鞣し、グルタルアルデヒド鞣しにおいても NSA を用いたピックル不要処方を行いました。

### 3. 結果と考察

(株)平野工業における試作について

ウェットブルーと鞣し排水の分析結果を表 3 に示します。A 部位、頸部、腹部のクロム含有量にばらつきがなく、ほぼ均等にクロムで鞣されたことが確認できました。どの部位も使用クロム鞣剤量 4.2% よりも高いクロム含有量の数値となり、従来法ではクロム含有量の数値が使用クロム鞣剤量の約 -1 程度になることからクロムの吸着が促進されたことが明らかとなりました。液中熱収縮温度(Ts)もいずれも良好な値でした。排水のクロム含有量は 2.1 g / L と従来法よりやや低い値となりましたが、皮に吸着できるクロムには限界があり、排水に放出されたと考えられます。また、過去の還元剤による無硫化脱毛法試験(環境対応革開発実用化事業報告書：令和 3 年 3 月)では、鞣し後のウェットブルー・ウェットホワイトの色相が通常と異なる現象が起き

ました。しかし、今回の無硫化脱毛法においては通常と色相の差はなく、実用化しやすいと考えられます。また、**BIO** の効果によりいずれの革もシワが少なくスムーズ性に優れ、高付加価値化に成功しました。野球用グローブ革、紳士靴用革は共に **JIS K 6551** に定める靴用甲革の基準をクリアしており、良好な物性が得られ、実用化にあたって問題ないことが確認できました。ビスフェノール類の分析結果を表 4 に示します。現在、ドイツ当局は、関連業界の強い反発により、EU におけるビスフェノール規制案を 2023 年 8 月に撤回しています。新規制案は 2024 年度に再提出されると想定されています。撤回前の規制案では 2025 年に 500 mg / kg、2030 年に 10 mg / kg という規制値でした。植物タンニン鞣し革とクロム鞣し革は撤回前の規制値をクリアしており、再提出後も規制クリアが可能であると考えられます。グルタルアルデヒド鞣し革の分析値は 61.8 mg / kg となりましたが、緩和後の規制値は 30~100 mg / kg 程度と推測され、新規制値が 60 mg / kg 以下になったとしても、ビスフェノール F、S を含有する鞣剤量を少量減らすだけで、新規制値のクリアは可能となります。これらの結果から、3 種類の鞣しいずれであっても革らしさを損なわず、実用化に耐えうるだけの物性を兼ね備え、EU 市場に輸出できる高付加価値環境対応革の開発に成功したと考えられます。

表 3 ウェットブルーと鞣し排液の分析結果((株)平野工業)

	クロム含有量(%) (ウェットブルー)	Ts (°C)	クロム含有量(%) (排液)
A 部位	4.6	109	2.1 g / L
頸部	4.6	108	—
腹部	4.5	108	—

試験方法：クロム含有量 JIS K 6558-8-1、液中熱収縮温度 JIS K 6557-7

A 部位：JIS K 6556-1 の試料採取部位、腹部：JIS K6556-1 の腹(ベリー)部

表 4 ビスフェノール類分析結果 ((株)平野工業)

試験項目		測定値(mg / kg)		
		植物タンニン 鞣し革	グルタルアル デヒド鞣し革	クロム鞣し革
ビスフェノール類	ビスフェノール A	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下
	ビスフェノール B	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下
	ビスフェノール F	2.0 以下	61.8	2.0 以下
	ビスフェノール S	3.4	2.0 以下	2.0 以下

#### 4. 結論

上記の他に試作した嶋田悟製革所と合同会社おんふりーくは実用化に成功しました。昨年度の結果と合わせるとコスト削減、高付加価値化、環境対応の 3 要素を兼ね備えた高付加価値環境対応革の開発に成功しました。本研究を実施するにあたり、技術情報を提供して下さった嶋田悟製革所様、ビスフェノール類分析を依頼した一般財団法人日本皮革研究所様には深く感謝いたします。

#### テーマ 2 クロム鞣し革のクロム含有量迅速判定に関する検証 (山岸)

クロム鞣しで作られた革には数%のクロム(Cr)が含まれており、元素分析によってそれを検出することでクロム鞣し革か否かを判別する試みを行いました。工業技術センター(神戸市須磨区)に設置されているエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置「EDX-900」/(株)島津製作所製(以下、EDX)は、非破壊で元素分析が可能な装置

であり、これを用いて各種革材の元素分析を行い Cr の検出傾向を調べました。また、ウェットブルー(WB)およびクロム処理排水についても EDX 測定を行い、クロム含有量の定量分析の可能性について検討しました。EDX 装置により WB を測定する様子を図 1 に示します。試料室に置いたサンプルの下面にある  $\phi 10 \text{ mm}$  の検出窓部より測定されます。測定条件を検討した結果、1 測定約 2 分の迅速な分析が可能となりました。様々なクロム鞣し革を測定した場合、全ての革から CrK $\alpha$  線が 10 cps/ $\mu\text{A}$  以上検出されました。ノンクロム革では CrK $\alpha$  線はほとんど検出されないことから、クロム鞣し革の判別に利用できると考えられます。WB およびクロム処理排水に関して、クロム含有量を旧 JIS K 6550 に従って既知としたサンプルを EDX 測定し、クロム含有量と CrK $\alpha$  線の検出強度の相関性を調べました。その結果、WB では多少のバラツキがあるものの定量評価できるレベルでした。クロム処理排水では両者間に高い相関性があり、検量線法を採用した定量分析も可能であると考えられます。



図 1 EDX 装置による WB の元素分析

### テーマ3 架橋による天然ゴム配合液の粘着性制御技術（鷲家）

昨年度、銀擦り革へ天然ゴム配合液(以下、配合液)を含浸した革を作製した結果、革の機械的物性の向上が認められました。しかし、配合液は粘着性が高く、仕上げ工程上の阻害要因となる可能性があるため、架橋による配合液の粘着性の制御を行いました。ミルブレンダー(MC-120DMBL)に、配合液 200 mL(固形分約 62%)、架橋剤 2.48 g、および架橋促進剤 1.24 g を入れ、5 秒間攪拌することによりコンパウンドを作製しました。コンパウンドは 100 °C のギヤーオープン(A45A2)内で所定の時間加熱し、無圧の状態で作製させた粘着性測定用の試料を得ました。試料の粘着性測定はタックテスター(HTC-1)によって行い、接触子はアルミ製 R リング、測定条件は接触子圧着力 10 N、圧着時間 3 秒、測定回数 3 回としました。

図 1 に各試料の粘着性測定の結果を示します。未架橋試料の粘着力 2.2 N に対し、ギヤーオープン内で 30 分間架橋した試料の粘着力は 0.6 N でした。架橋時間を延長し、90 分間架橋した試料の粘着力は 1.6 N でした。これは、架橋温度が高過ぎたり、架橋時間が長過ぎたりして、最適な条件と比べゴムが軟化する現象が生じたと考えられます。配合液に架橋剤を添加することによって、ゴム表面の粘着性を低下させることはできますが、とくに架橋時間を最適化する必要があることがわかりました。今年度は、ドラム中で天然ゴムを皮革に充填させる技術開発に取り組んでいます。

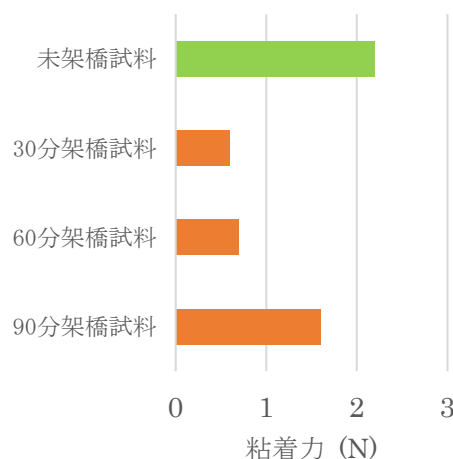


図 1 試料の粘着性

## <人事異動>

- |        |         |                          |
|--------|---------|--------------------------|
| ○ 転入   | 所長      | : 柴原正文 (県立工業技術センター生産技術部) |
| ○ 新規採用 | 研究員     | : 泉 了介                   |
|        | 皮革技術指導員 | : 佐藤 忠                   |
| ○ 退職   | 所長      | : 原田 修                   |

## ・・・令和 6 年度兵庫県皮革大学校のご案内・・・



### 皮革製造基礎部門（定員 20 名）

実施時期：8 月下旬～9 月上旬 実施日数：9 日間（昼間 18 時間）

- ・新入社員等を対象として、皮革に関する基礎的な知識を講義します。
- ・鞣しから仕上げまでの製革に関する基礎技術や薬品について講義します。
- ・カーボンフットプリント等、最近注目のトピックを取り上げます。



### 皮革製造技術部門（定員 5 名）

**【製革実習】** 実施時期：10 月下旬 実施日数：5 日間（昼間 30 時間）

- ・下地革の製造を通して、鞣し技術の習得を目指した実習を行います。

**【仕上げ実習】** 実施時期：11 月頃 実施日数：3 日間（昼間 18 時間）

- ・仕上げの基本的な技術を習得するため、表面塗装実習を行います。



### 革製品製造技術ミシン部門（定員 5 名）

実施時期：9 月下旬 実施日数：2 日間（昼間 12 時間）

- ・ミシンの仕組み、針、糸などの基礎知識を学びます。
- ・工業用ミシンの基本的な操作方法を学びます。
- ・検定試験に準じたミシン縫製の実習を行います。
- ・ペンケースやポーチ等のシンプルな革製品を製作します。



### 革製品製造技術バッグ部門（定員 5 名）

実施時期：10 月中旬 実施日数：3 日間（昼間 18 時間）

- ・トートバッグ製造実習を通して、革製品の製造技術を学びます。
- ・基本的には、基礎技術の習得を目指します。



### 革製品製造技術靴部門（定員 4 名）

実施時期：12 月上旬 実施日数：4 日間（昼間 24 時間）

- ・受講生の足に合ったラストと天然皮革を用いて、裁断・縫製・つりこみ・バフ掛等の製靴実習を行い、基本的な知識と技術の習得を目指します。
- ・靴のデザインについて学びます。



### 革製品製造技術小物部門（定員 5 名）

実施時期：11 月下旬 実施日数：2 日間（昼間 12 時間）

- ・立体的なポーチの製作を通して、クロムなめし革の取扱い方を学びます。
- ・コインケースの製作を通して、タンニンなめし革の取扱い方を学びます。

所在地 〒670-0811 兵庫県姫路市野里 3

電話番号 079-282-2290 Fax 番号 079-222-9043

URL: <https://www.hyogo-kg.jp/about/hikaku>

06 産 P2-009A4