

新規複合鞣し処理技術による鹿革製品の開発（第1報）

～ 複合鞣し鹿革の性質～

南田正紀^{*1)}、城山二郎^{*1)}、小川里恵^{*1)}

Development of Deer Leather Goods Utilizing the Combination of Tannage (1st Report)

～ Properties of Deer Leathers Utilizing the Combination of Tannage～

MINAMIDA Masanori^{*1)}, SHIROYAMA Jirou^{*1)} and OGAWA Rie^{*1)}

Deer leather tanned with commercial aluminium tanning agent and glutaraldehyde tanning agent were re-tanned with commercial synthetic tanning agents. This tanning process was compared with the control group's leather, that was tanned with formaldehyde. The results of this study showed that leathers tanned with aluminium and glutaraldehyde retanned with synthetic tanning agents lacked the fullness and flexibility as indicated by sensory tests. It is thought that good quality leather can be produced by the combination of glutaraldehyde and adequate amount of synthetic tanning agent. The tensile strength of leathers produced by the combination of tannage was stronger than the control group's leather. However, the tear strength of the combination of tannage was weaker than the control group's leather.

1. 緒言

鹿革は軽い、柔らかい等の優れた特性を生かすため、ホルムアルデヒド鞣しで製造されている。鹿革製品の多様化という市場からの要求や環境にやさしい製品作りが求められる状況から、非クロムおよび非ホルムアルデヒド鞣しによる鹿革の製造が必要となってきた。

クロム鞣剤の一部または全てを他の鞣剤で代替する方法については牛革や豚革などで報告^{1～5)}されているが、ホルムアルデヒド鞣しの代替に関する報告は見当たらない。本研究では、鹿皮のホルムアルデヒド鞣しの代替としてアルミニウム/合成タンニンおよびグルタルアルデヒド/合成タンニン複合鞣しを取り上げ、その有効性について従来のホルムアルデヒド鞣しと比較検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料皮

中国産乾燥鹿皮をミキサードラムで一夜水漬け後フレッシュマシンにより肉面とともに銀面層を削り取った皮（以下フレッシュ皮とする）を原料皮とした。

2.2 アルミニウムおよびグルタルアルデヒド単独鞣し革の調製

フレッシュ皮 10 枚を使用し、アルミニウム単独鞣し

（以下 A L 鞣しとする）とグルタルアルデヒド単独鞣し（以下 G A 鞣しとする）による鹿革を調製した。

試験革の調製は、温度調節付試験ドラム（1000 × 400mm）で行った。鞣し処方は以下の通りである。各薬剤量は、フレッシュ皮の重量を基準として示す。

漂白は 100%水、5%過酸化水素、0.5%水酸化カルシウムで 60 分間回転して行った。その後水洗を 300%水で 15 分間回転して行った。

中和は 100%水、3%硫酸アンモニウムで 60 分間回転して行った。

ピッキングは 50%水、10%塩化ナトリウム、1.5%ギ酸で行い、pH3.0 とした。

A L 鞣しにはルタン BN（BASF ジャパン株式会社製、アルミニウム含有量 16%、塩基度約 50%、以下 A L 剤とする）、G A 鞣しにはレルガン GT-50（BASF ジャパン株式会社製、有効成分 50%、以下 G A 剤とする）を使用した。

A L 鞣し：8% A L 剤を添加し、60 分間回転後 0.5%ギ酸ナトリウム、1.5%炭酸水素ナトリウムを加え 3 時間回転後一晩止め置いた。最終浴の pH は 4.2 であった。

G A 鞣し：8% G A 剤を添加し、60 分間回転後 2%酢酸ナトリウム、2%炭酸水素ナトリウムを加え 3 時間回転後一晩止め置いた。最終浴の pH は 5.0 であった。

中和：A L 鞣しは 100%水、3%硫酸アンモニウムで 60 分間、G A 鞣しは 100%水、2%酢酸ナトリウムで 60 分間回転して行った。その後水洗を 300%水で 10 分間回転して

*1) 食品・毛皮革技術チーム

行った。

加脂：80%水(40)，3%シンコリン M (アニオン系加脂剤、日本精化(株)製)2%デルミノールファットリッカーHSP (アニオン系加脂剤、ケリアントジパル(株)製)を添加し40分間回転した。更に0.5%ギ酸を加えて15分間回転した。最終浴のpHは3.6であった。

得られた革は水洗、吊り下げ乾燥、味取り、ステークングを行った。

2.3 複合鞣し革の調製

2.3.1 アルミニウム-合成タンニン複合鞣し革

前記AL鞣しの処方によりAL剤で前鞣しを行った後、Table1に示す置換型合成タンニン剤で再鞣しを行って5種類の試験革を調製した。各試験はフレッシュ皮10枚を使用し試験ドラムで行った。AL鞣し後の処方を以下に示す。

中和：80%水，3%酢酸ナトリウムで60分間回転した。

再鞣し：80%水，12%合成タンニン，1.5%酢酸ナトリウム，1%炭酸水素ナトリウムで計4時間回転後一晩止め置いた。最終浴のpHは5.0~5.5であった。

水洗：300%水で10分間回転した。

加脂：80%水(40)，3%シンコリン M，2%デルミノールファットリッカーHSPを添加し40分間回転した。更に0.5%ギ酸を加えて15分間回転した。最終浴のpHは3.6であった。

Table 1 Retanning agents of the combination tannage

Retanning agent	Chemical character
Tanigan BN (ST-1)	Condensed aromaticsulphonate
Basyntan N (ST-2)	Condensed phenolsulphonate
Irgatan LV (ST-3)	Condensed naphthalenesulphonate
Tannit STP (ST-4)	Condensed hydroxyallylsulphonate
Sellatan R L (ST-5)	Condensed phenol, aromaticsulphonate

2.3.2 グルタルアルデヒド-合成タンニン複合鞣し革

前記GA鞣しの処方によりGA剤で前鞣しを行った後、再鞣しをTable1の合成タンニンを用いて行い5種類の複合鞣し革を調製した。各試験はフレッシュ皮10枚を使用し試験ドラムで行った。GA鞣し後の処方を以下に示す。

中和：80%水，3%酢酸ナトリウムで60分間回転した。

再鞣し：80%水，12%合成タンニン，1.5%酢酸ナトリウム，1%炭酸水素ナトリウムで計4時間回転後一晩止め置いた。最終浴のpHは5.0~5.5であった。

水洗：300%水で10分間回転した。

加脂：80%水(40)，3%シンコリン M，2%デルミノールファットリッカーHSPを添加し40分間回転した。更に0.5%ギ酸を加えて15分間回転した。最終浴のpHは3.6であった。

2.4 試験分析、官能検査

得られた試験革および対照革(ホルムアルデヒド鞣しによる従来の鹿革)の厚さ、引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度(T_s)は、JISK 6550に、剛軟度はJIS L 1096スライド法に基づき測定した。見掛け比重は、革の厚さ、面積および重量から算出して求めた。圧縮回復率は、KES-FBシステム圧縮試験機を用いた圧縮特性の測定値から求めた。熱変性温度(T_D)は、試料を脱イオン水に浸して一昼夜おき、昇温速度5 /minで吸熱開始温度を測定して求めた。吸水度は、試料を60分間水中に浸けておき重量法により求めた。色彩測定は、カラーアナライザーC-2000(株日立製作所製)により L^* 、 a^* 、 b^* 値を測定し、その平均値から求めた。ホルムアルデヒド溶出量は、JIS L 1041アセチルアセトン法(B法)に準じて行った。

得られた試験革の官能検査は、1)柔軟性2)ふくらみ3)表面の平滑生4)腰・弾力性5)ぬめり感の5項目について対照革の評価点を5とし、鹿革工場の技術者12名によって1~5の5点評価で行った。

3. 結果及び考察

3.1 ALおよびGA単独鞣し

3.1.1 物理的性質

得られた2種類の試験革と対照革の液中熱収縮温度、引張強さおよび引裂強さをTable2に示した。

AL革の液中熱収縮温度は70以下であり、GA革、対照革に比べるとかなり低い。アルミニウム剤単独では皮に高い熱変性温度を付与することは困難であることは一般に認められており、その理由としてアルミニウム塩が動力学的に安定な錯体を形成しないためと考えられている⁶⁾。

GA革については対照革とほぼ同じ熱収縮温度を示した。引張強さと引裂強さでは、AL革、GA革はともに対照革より高い数値を示した。特にAL革の引張強さと引裂強さは対照革を大幅に上回った。

Table 2 Physical properties of the leathers tanned with AL, GA and Formaldehyde

	Ts ()	Tensile strength (MPa)	Tear strength (N/mm)
AL	65.5	42.5	43.0
GA	84.7	29.6	31.3
Formaldehyde	83.7	18.0	30.5

3.1.2 官能特性

AL革およびGA革の官能検査結果をTable3に示した。柔軟性の値はAL革が1.8でGA革が3.3であった。他の評価項目についてもAL革は1.6~1.7、GAは3.3~3.5であり、AL革の評価値は全体的に低かった。GA革はAL革

に比べ対照革に近い官能特性値を示すが、官能検査結果からは柔軟性やふくらみ等の改善が必要であり、GA単独鞣しでの鹿革の製造には問題があると考えられた。

以上の結果から革の液中熱収縮温度および官能特性値の向上を図るため、さらに合成タンニン（以下STと略記する）で再鞣しを行う複合鞣しについて検討を行った。

Table 3 Results on the sensory tests of leathers tanned with AL and GA

	Softness	Fullness	Smoothness	Flexibility	NUMERI
AL	1.8	1.4	1.7	1.7	1.6
GA	3.3	3.3	3.5	3.4	3.5

NUMERI is the sense of softness, smoothness and flexibility mixed.

3.2 AL / STおよびGA / ST複合鞣し

3.2.1 物理的性質

得られたAL / ST革5種類およびGA / ST革5種類の試験革と対照革の物理的性質をTable4に示した。

見掛比重：AL / ST革は500～667 mg/cm³、GA / ST革は506～605 mg/cm³であり、すべて対照革（498 mg/cm³）より比重は大きかった。

吸水度：AL / ST革は122～213%、GA / ST革は208～266%であり、AL / ST革は1種類を除けば対照革（200%）よりも吸水性は低かった。GA / ST革はすべて対照革よりも高い吸水性があった。

熱変性温度：AL / ST革は78.3～84.0でAL単独鞣し革より変性温度が13～18上昇しており、80.1の対照革とほぼ同じ温度を示した。GA / ST革は88.2～90.9でGA単独鞣し革より変性温度が3.5～6.2上昇し、対照

革より高い変性温度を示した。

引張強さ：AL / ST革は18.4～27.1 MPa、GA / ST革は15.6～24.0 MPaであり、総体的に対照革（18.0 MPa）より大きい値を示した。

伸び：AL / ST革は59～86%、GA / ST革は61～74%であり、総体的に対照革（83%）より低かった。

引裂強さ：AL / ST革は13.6～25.9N/mm、GA / ST革は13.6～22.8 N/mmであり、総体的に対照革（30.5N/mm）より低い値を示した。

剛軟度：剛軟度は腰の強さの目安とされ、AL / ST革は7.8～11.1 N・cmで、9.8 N・cmの対照革より腰の強いものとそうでないものとに分かれた。GA / ST革は7.1～9.3 N・cmで、対照革より腰の弱い革であることを示した。

圧縮回復率：圧縮回復率の数値が大きいほど圧縮時の回復性が大きい。AL / ST革は31.2～37.5%、GA / ST革は33.5～38.2%であり、総体的に対照革（38.4%）より圧縮時の回復性は低かった。

3.2.2 官能特性

AL / ST革5種類およびGA / ST革5種類の試験革の官能検査結果をTable5に示した。

柔軟性はAL / ST鞣し、GA / ST鞣しとも使用した合成タンニン剤によって評価が異なった。特にAL / ST鞣しではそれぞれの評価値が1.2～4.2の範囲にあり、評価の違いが大きかった。その中でAL / ST-4法とGA / ST-4法はその値が4.0以上あり、柔軟性の評価が高かった。

ふくらみについても使用した合成タンニン剤によって評価が異なった。GA / ST-4法の値は4.2であり、この方法がふくらみの評価の中で最も高い評価を得た。

表面の平滑性は総体的に低い評価であったが、その中においてAL / ST-1法の値は4.0と比較的高い評価を得た。

Table 4 Physical properties of the leathers tanned with AL/ST, GA/ST and Formaldehyde

	Apparent density (mg/cm ³)	Water absorption (%)	Denaturation temperature ()	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (N/mm)	Stiffness (N・cm)	Recovering Ratio for compression (%)
AL/ST-1	667	166	81.5	25.2	79	19.2	10.1	31.2
AL/ST-2	500	122	84.0	18.4	73	13.9	11.1	37.5
AL/ST-3	532	163	78.3	25.0	59	24.3	7.8	32.8
AL/ST-4	580	213	78.4	27.1	86	25.9	8.0	31.5
AL/ST-5	600	167	79.4	20.7	76	17.1	9.4	31.7
GA/ST-1	506	208	89.1	20.4	61	16.7	7.8	38.2
GA/ST-2	542	234	88.2	15.6	67	13.6	9.3	35.6
GA/ST-3	520	250	89.2	23.7	66	20.1	7.1	35.6
GA/ST-4	605	266	89.5	24.0	74	22.8	9.3	33.5
GA/ST-5	544	227	90.9	22.1	68	21.1	8.4	37.3
Formaldehyde	498	200	80.1	18.0	83	30.5	9.8	38.4

腰・弾力性は総体的に低い評価であったが、その中においてGA/ST-4法の値が3.7と比較的評価が高かった。

ぬめり感は総体的に低い評価であったが、その中においてGA/ST-4法の値が4.0と比較的評価が高かった。

以上の官能検査結果から、比較的優れた官能特性を示す鞣し革はAL/ST-4法とGA/ST-4法である。AL/ST-4法は更にふくらみとぬめり感の改善が必要と思われるが、GA/ST-4法は対照革とほぼ同等の官能特性を示す革を得ることができ、ホルムアルデヒド鞣しの代替法として有効な方法と考えられた。

Table 5 Results on the sensory tests of the combination leathers tanned with AL/ST and GA/ST

	Softness	Fullness	Smoothness	Flexibility	NUMERI
AL/ST-1	3.0	3.1	4.0	3.0	3.4
AL/ST-2	2.5	3.5	3.0	2.7	2.7
AL/ST-3	1.2	1.2	1.5	1.6	1.5
AL/ST-4	4.2	2.9	3.4	3.0	2.8
AL/ST-5	3.0	3.2	2.8	2.5	3.1
GA/ST-1	2.5	2.9	2.8	2.5	2.3
GA/ST-2	2.8	2.7	2.9	2.5	2.8
GA/ST-3	2.5	2.4	2.8	2.3	3.0
GA/ST-4	4.0	4.2	3.6	3.7	4.0
GA/ST-5	2.8	2.7	2.8	2.8	3.2

3.2.3 色調

AL/ST革5種類およびGA/ST革5種類の試験革と対照革の銀面側色調を測定した結果をTable6に、対照革との色調の差異をFig.1示した。

AL/ST革のL*値は90.27~92.46、E*値は3.96~7.34で、AL/ST革のすべてが対照革の白にほぼ近い白色を呈していた。GA/ST革のa*値は2.11~3.26、b*値は19.16~21.31で、GA/ST革のすべてが淡い褐色を呈していた。

Table 6 Color value of the combination leathers tanned with AL/ST and GA/ST

Sample No.	L*	a*	b*
AL/ST-1	90.57	0.45	10.84
AL/ST-2	92.46	-0.22	13.00
AL/ST-3	90.32	1.84	13.60
AL/ST-4	90.94	1.83	9.49
AL/ST-5	90.27	2.86	11.30
GA/ST-1	87.00	2.22	19.43
GA/ST-2	86.93	2.17	20.09
GA/ST-3	85.48	3.26	21.31
GA/ST-4	88.26	2.11	19.16
GA/ST-5	87.83	2.14	20.25
Formaldehyde	93.84	0.13	7.40

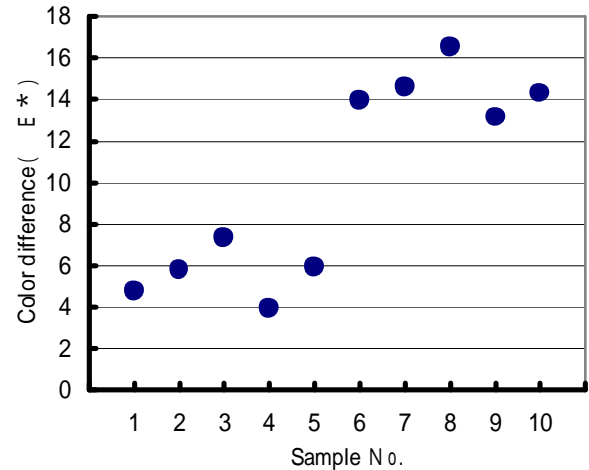


Fig.1 Color difference between the combination leathers tanned with AL/ST and GA/ST and the leather tanned with Formaldehyde.

3.2.4 ホルムアルデヒド溶出量

5種類のGA/ST革と対照革のホルムアルデヒド溶出量をTable7に示した。

対照革からは550μg/gが検出され、GA/ST革からは7~12μg/gが検出された。有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律で衣類や手袋類などは75μg/g以下に規制されているが、測定結果から、本実験で使用した合成タンニン剤についてはホルムアルデヒドが問題となることはなかった。

Table 7 Amount of formaldehyde extracted from the combination leathers tanned with GA/ST

	Formaldehyde extracted (μg/g)
GA/ST-1	7
GA/ST-2	11
GA/ST-3	12
GA/ST-4	12
GA/ST-5	8
Formaldehyde	550

4. 結言

鹿皮のホルムアルデヒド鞣しに代わる鞣し方法を開発するため、アルミニウム/合成タンニン複合鞣し法とグルタルアルデヒド/合成タンニン複合鞣し法について検討した。結果は次の通りである。

1)アルミニウム剤単独では、十分な熱収縮温度が得られず、

得られた革の官能評価も低かった。グルタルアルデヒド単独では、必要とされる熱収縮温度は得られたが、得られた革の官能評価では柔軟性やふくらみ等に問題があった。

参考文献

- 2) 複合鞣し革の熱変性温度は、A L / S T 革は対照革とほぼ同じ温度の 78.3~84.0、G A / S T 革は 88.2~90.9 であった。
- 3) A L / S T 革、G A / S T 革とも引張強さは対照革に比べ高い値を、引裂強さは低い値を示した。
- 4) A L / S T 革、G A / S T 革とも使用した合成タンニンの種類によって官能評価に違いが見られた。
- 5) グルタルアルデヒドで前鞣し、ハイドロキシアリルスルホン酸縮合物を主成分とする合成タンニンで再鞣した革が対照革とほぼ同等の評価を得た。この複合鞣し法がホルムアルデヒド鞣しの代替法として有効な方法と考えられた。

- 1) 東京農工大学硬蛋白質利用研究施設報告, 14, 75(1986)
- 2) 東京農工大学硬蛋白質利用研究施設報告, 16, 98(1987)
- 3) 東京農工大学硬蛋白質利用研究施設報告, 21, 70(1988)
- 4) 宝山大喜, 砂原正明, 長南康正, 岡村 浩: 皮革化学, 34, 17(1988)
- 5) 白井邦郎, 久保知義, 岡村 浩, 和田敬三, 今井哲夫, 川崎 信, 杉田正見, 石原矩武: 皮革化学, 34, 193(1989)
- 6) Lach, D., Zissel, A. and Streicher, R.: Das Leder, 32, 93(1981)