

新規複合鞣し処理技術による鹿革製品の開発（第2報）

～複合鞣しによる銀付き鹿革の製造～

南田正紀、城山二郎、小川里恵、松澤一幸^{*1)}

Development of Deer Leather Goods Utilizing the Combination of Tannage (The 2nd Report)

Production of Full Grain Deer Leather by the Combination Tannage

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

For the purpose of the establishment of the full grain deer leather manufacturing process by the combination tannage, the full grain deer leathers tanned with aluminium tanning agent and glutaraldehyde tanning agent were re-tanned with synthetic tanning agents. This tanning process was compared with the control group's leather for the clothes that was tanned with chrom tanning agent. The result was as follows.

The glutaraldehyde group's leather was lighter than the chrome leather and aluminum group's leather was heavier than the chrome leather. In the case that vegetable tannin is used jointly to do retannage, the tensile strength of aluminum group's and glutaraldehyde group's leather became weak. It is thought that good quality leather can be produced by the combination of glutaraldehyde and adequate amount of synthetic tanning agent and vegetable tannin.

1. 緒言

我々は、非クロム系および非ホルムアルデヒド系鞣しによる鹿革の鞣し方法を確立するため、アルミ鞣剤またはグルタルアルデヒド鞣剤を主体とした前鞣しの後に適当な再鞣剤とを組み合わせた複合鞣しの方法を検討してきた。その結果、これらの複合鞣しにより従来のホルムアルデヒド鞣し革とほぼ同等の品質の革が得られることがわかった¹⁾。

従来から鹿革は銀剥きの形状で製造されており、武道具、セーム革、印伝革などに利用されている²⁻⁴⁾。新規の鹿革製品を開発する場合、銀剥き革のみでは開発製品の商品展開で多くの制約を受ける。このため、新規の鹿革製品開発には銀付き革製造に関する標準的な鞣し方法を確立する必要がある。

本研究では、ニュージーランド産のピクル鹿皮を原料として複合鞣しによる銀付き革を調製し、それらの品質と標準的なクロム鞣しによる銀付き鹿革とを比較することにより複合鞣しによる銀付き革製造方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 原料皮

ニュージーランド産のピクル鹿皮（1.9～2.6kg）を使用した。

2.2 銀付き鹿革の調製

アルミニウム鞣剤 10%と再鞣剤（合成タンニン及び植物タンニン）による銀付き革 3種類、グルタルアルデヒド鞣剤 8%と再鞣剤（合成タンニン及び植物タンニン）による銀付き革 2種類、計 5種類の試験革を調整した。（Table 1）試験革の調整にはピクル皮 4枚を 1組として用い、温度調節付試験ドラム（1000 × 400mm）で行った。調製方法は以下の通りである。各薬剤量は、ピクル皮の重量を基準として示す。

2.2.1 アルミ系銀付き革の調製

脱ピクル・漂白：2.1のピクル皮に対し、100%水（30）、15%塩化ナトリウムと共に 15分間、1%亜硫酸ナトリウムを添加して 45分間回転、1.5%亜硫酸水素ナトリウムを添加して 30分間、0.5%炭酸ナトリウムを添加して 30分間回転、さらに 2%炭酸水素ナトリウムを 2回に分けて添加（10分間隔）して 30分間回転した。（pH5.0）その後水洗を 300%水（25）、15%塩化ナトリウムで 15分間回転して行った。

ピクル：60%水（25）、8%塩化ナトリウムと共に 30分間回転、1.5%ギ酸を 2回に分けて添加し、60分間回転後一夜静置した。（pH3.0）

アルミ鞣し：ピクル浴に 10%アルミ鞣剤（ルカ BN: BASF社製、50%BZ, 16%Al₂O₃）を添加し 60分間回転後、0.5%ギ酸ナトリウムを添加して 30分間回転、2%炭酸水素ナトリ

^{*1)}食品・毛皮革技術チーム

Table 1 Tanning agents of the combination tannage

Test No.	Pretannage	Retannage
Gr-1	10% Aluminium tannage	12% Syntan(Basyntan N)
Gr-2	10% Aluminium tannage	12% Syntan(Tannit STP)
Gr-3	10% Aluminium tannage	12% Syntan(Tannit STP), Vegetable tannin(4% Mimosa ME, 3% Quebracho)
Gr-4	8% Glutaraldehyde tannage	12% Syntan(Tannit STP)
Gr-5	8% Glutaraldehyde tannage	12% Syntan(Tannit STP), Vegetable tannin(5% Mimosa ME, 5% Quebracho)

ウムを3回に分けて添加（20分間隔）し、さらに3時間回転後一晩止め置いた。浴 pH 4.2, 温度 35 °C であった。

中和：80%水（35 °C）, 1%中和用合成鞣剤（タニト KNS, TH⁺-メ社）と共に15分間回転、2%酢酸ナトリウムを2回に分けて添加し、60分間回転した。（pH 5.0）その後300%水（25 °C）で水洗を15分間行った。

再鞣し：80%水（35 °C）, 12%合成タンニン（Gr-1:バ⁺シタ^N, BASF社, Gr-2:タニトSTP, TH⁺-メ社, Gr-3:タニトSTP）, 4%植物タンニン（Gr-3:ミモサ ME）, 3%植物タンニン（Gr-3:ケ⁺ラ⁺）を添加して30分間回転、1.5%酢酸ナトリウムを添加して30分間回転、1%炭酸水素ナトリウムを2回に分けて添加し、さらに3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。翌朝 300%水（25 °C）で水洗を15分間行った。

加脂：80%水（35 °C）, 3%加脂剤（ケ⁺ラ⁺ 3450, TH⁺-メ社）, 2%加脂剤（ケ⁺ラ⁺ ELS, TH⁺-メ社）と共に30分間回転し、ギ酸で pH を 3.5～4.0 に調整後15分間回転した。

仕上げ：加脂を施した革は、一夜馬掛け後吊り乾燥し、空打ちドラムで味取り後、ステーキング処理を行った。

2.2.2 グルタルアルデヒド系銀付き革の調製

ピクルまでは2.2.1と同様に行い、グルタルアルデヒドで前鞣しを行った。

グルタルアルデヒド鞣し：ピクル浴に8%グルタルアルデヒド鞣剤（レガ⁺ン GT-50, 有効成分 50%, BASF社）を添加し60分間回転後、2%酢酸ナトリウムを添加して30分間回転、2%炭酸水素ナトリウムを3回に分けて添加（20分間隔）し、さらに3時間回転後一晩止め置いた。浴 pH 4.2～4.5, 温度 35 °C であった。

中和：80%水（35 °C）, 3%中和用合成鞣剤（タニト KNS, TH⁺-メ社）と共に15分間回転、3%酢酸ナトリウムを2回に分けて添加し、30分間回転した。（pH 5.0）その後300%水（25 °C）で水洗を15分間行った。

再鞣し：80%水（35 °C）, 12%合成タンニン（Gr-4:タニトSTP, TH⁺-メ社 Gr-5:タニトSTP）, 5%植物タンニン（Gr-5:ミモサ ME）, 5%植物タンニン（Gr-5:ケ⁺ラ⁺）を添加して30分間回転、1.5%酢酸ナトリウムを添加して30分間回転、1%炭酸水素ナトリウムを2回に分けて添加し、さらに3

時間回転後一晩止め置いた。最終浴の pH は 5.0～5.3 であった。翌朝 300%水（25 °C）で水洗を15分間行った。

加脂：80%水（35 °C）, 3%加脂剤（ケ⁺ラ⁺ 3450, TH⁺-メ社）, 2%加脂剤（ケ⁺ラ⁺ ELS, TH⁺-メ社）と共に30分間回転し、ギ酸で pH を 3.5～4.0 に調整後15分間回転した。

仕上げ：加脂を施した革は、一夜馬掛け後吊り乾燥し、空打ちドラムで味取り後、ステーキング処理を行った。

2.3 物理的性質の測定、化学分析、官能検査

得られた試験革および対照革（8%クロム鞣しによる銀付き鹿革）の厚さ、引張強さ、伸び、引裂強さは、JIS K 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 °C/min で吸熱開始温度を測定して求めた。

揮発性有機化合物（VOC）放散速度試験は、JIS A 1901 の小型チャンバー法（20L）に準じて行った。また、ホルムアルデヒド溶出試験は、JIS L 1041 アセチルアセトン法（B法）に準じて行った。

官能検査は、1)柔軟性 2) 腰・弾力性 3) ふくらみ 4) めり感 5) 表面の平滑性の5項目について対照革の評価点を3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 試験革の物理的性質

試験革5種類と対照革（衣料用にクロム鞣しされた銀付き鹿革、以下クロム革とする）の厚さ、見掛け比重、熱変性温度、引張強さ、伸び、引裂強さ、剛軟度および圧縮回復率の測定結果を Table 2 に示した。

見掛け比重：アルミニウム系の Gr-1, Gr-2, Gr-3 はともにクロム革より比重が大きく重い革、グルタルアルデヒド系の Gr-4, Gr-1 は比重が小さくクロム革より軽い革であることを示した。

熱変性温度：試験革の熱変性温度は 80.1～88.0 °C と

Table 2 Physical properties of the full grain deer leathers by the combination tannage

Test No.	Thickness (mm)	Apparent density (mg/cm ³)	Denaturation temperature ()	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (N/mm)	Stiffness (N·cm)	Recovering Ratio for compretion (%)
Gr-1	1.83	555	84.1	29.4	69	31.5	10.3	47.0
Gr-2	1.95	566	80.1	33.8	69	46.4	10.5	34.3
Gr-3	1.74	563	86.2	20.9	85	18.3	9.4	48.9
Gr-4	2.24	363	88.0	17.2	88	24.8	9.1	40.7
Gr-5	2.39	447	86.1	10.2	56	13.9	11.7	38.3
Control *	2.45	499	99.2	33.5	81	50.1	9.9	39.1

* Control : Full grain deer leather tanned with chrome tanning agent

クロム革 (99.2) より低いものの、すべての革が靴用革の J I S 基準 (70) を満たした。

引張強さ : Gr-1, Gr-2 はクロム革とほぼ同等の強さであるが、Gr-3, Gr-4, Gr-5の引張強さはクロム革よりかなり低い。Gr-2 と Gr-3 および Gr-4 と Gr-5 の結果から、再鞣しに植物タンニンを用いることは引張強さの低下につながるものと考えられた。

伸び : 試験革の伸びは 56 ~ 88% であり、クロム革 (81%) と大差なく、靴用革および衣料革の J I S 基準 (30% 以上および 50 ~ 90%) を満たした。

引裂強さ : 試験革のすべてが衣料革の J I S 基準 (9.8N) を満たしているものの、靴用革としては Gr-1, Gr-2 は J I S 基準 (29.3 N/mm) を満たすが Gr-3, Gr-4, Gr-5 は J I S 基準値を下回った。

剛軟度 : 腰の強さの目安とされる剛軟度では、試験革は 9.1 ~ 11.7 N·cm の範囲にあり、11.7 N·cm の Gr-5 がやや堅く、Gr-5 以外はクロム革 (9.9N·cm) と同程度の堅さであった。

圧縮回復率 : 圧縮回復率の数値が大きいほど圧縮時の弾力性が大きい。Gr-1, Gr-3 は 47.0% と 48.9% で、クロム革 (39.1%) より弾力性が大きく、Gr-2, Gr-4, Gr-5 の弾力性はクロム革と同程度であった。

3.2 官能特性

対照革の評価点を 3 とした相対評価による官能試験結果を図 1 ~ 5 に示した。ぬめり感は、柔軟性、腰・弾力性および表面の状態を合わせた感覚のことである。衣料用のクロム革を対照革としたことにより、試験結果は衣料用としての適性を表しているものと考えられる。

Gr-1, Gr-2, Gr-3 は柔軟性の不足が顕著に表れていたが、Gr-4, Gr-5 はほとんどの評価項目で対照革と同等以上の評価であった。特に Gr-5 は柔軟性、腰・弾力性、ふくらみ、ぬめり感に優れ、表面の状態も対照革以上の評価であった。したがって、Gr-5 については衣料用革として十分利用できるものと考えられた。

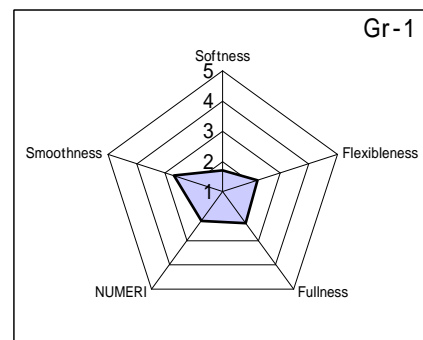


Fig. 1 Score of Gr-1 leather evaluated by sensory tests

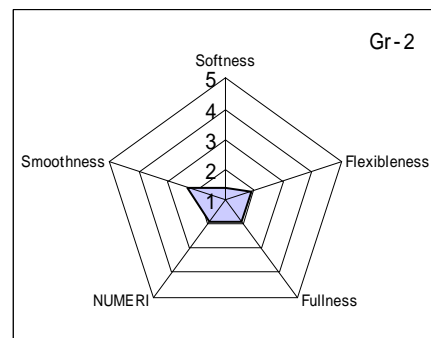


Fig. 2 Score of Gr-2 leather evaluated by sensory tests

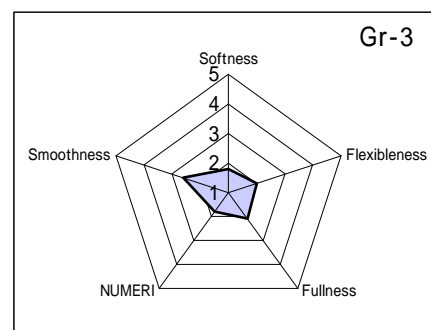


Fig. 3 Score of Gr-3 leather evaluated by sensory tests

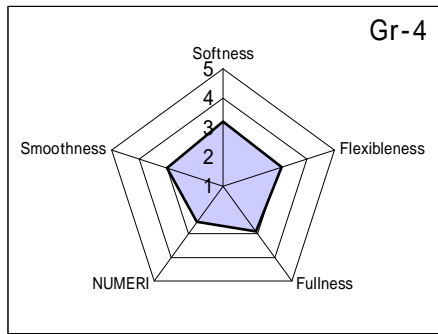


Fig. 4 Score of Gr-4 leather evaluated by sensory tests

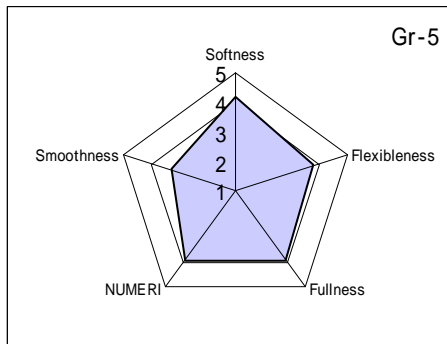


Fig. 5 Score of Gr-5 leather evaluated by sensory tests

4. 結言

複合鞣しによる銀付き鹿革製造法の確立を目的として、アルミニウム / 合成タンニン複合鞣しとグルタルアルデヒド / 合成タンニン複合鞣しにより銀付き革を調製し、クロム鞣しによる衣料用銀付き鹿革の性質と比較検討した。結果は次の通りである。

- 1) グルタルアルデヒド系複合鞣し革はクロム鞣し革に比べ軽く、アルミニウム系複合鞣し革は重い革になった。
- 2) 熱変性温度は、アルミニウム系複合鞣し革は 80.1～86.2、グルタルアルデヒド系複合鞣し革が 86.1～88.0 で、靴用革の JIS 規格 (70) に適合していた。
- 3) アルミニウム系およびグルタルアルデヒド系複合鞣しとも植物タンニンを再鞣しに併用すると引張強さの低下が見られた。
- 4) グルタルアルデハイドで前鞣し、合成タンニンと植物タンニンで再鞣しした革が柔軟で衣料用として高い評価を得た。

参考文献

- 1) 南田正紀, 城山二郎, 小川里恵: 奈良県工業技術センター研究報告, No.31, 5(2005)
- 2) 出口公長: 皮革技術, 15, 36(1973)
- 3) 出口公長: 皮革化学, 30, 75(1984)
- 4) 米田勝彦, 南田正紀, 澤島秀成: 皮革科学, 42, 188(1988)

3.3 VOCの放散、溶出ホルムアルデヒド

試験革から放散されるVOC(トルエン、m,p-キシレン、o-キシレン)および溶出ホルムアルデヒド量の測定結果をTable3に示した。

いずれの革からもVOC分は検出されなかったが、溶出ホルムアルデヒド分が11～21 μg/g 検出された。溶出ホルムアルデヒド分は有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律では規制値が75 μg/g 以下となっており、本実験で使用した合成タンニン剤については溶出ホルムアルデヒドが問題となることはなかった。

Table 3 Emission of VOC and Amount of formaldehyde extracted from the full grain deer leathers by the combination tannage

	Toluene	m,p-Xylene	o-Xylene	Formaldehyde extracted
	(μg/m ² ·h)			(μg/g)
Gr-1	nd	nd	nd	21
Gr-2	nd	nd	nd	20
Gr-3	nd	nd	nd	15
Gr-4	nd	nd	nd	18
Gr-5	nd	nd	nd	11

nd : VOC < 1.4 μg/m²·h