

■近代ヨーロッパの皮革■

2. 新しい鞣剤

元北海道大学農学研究科 竹之内 一昭

1. はじめに

皮革は古くから生活用品として、衣類や履物、袋物、敷物等に利用されてきた。動物の生の皮は腐敗しやすいが、いろいろな処理すなわち鞣製により腐敗せず実用性のある物に変化する。その方法は燻煙、動植物の油脂類の塗付、樹皮や葉などに含まれる植物タンニンや鉍物（みょうばん）（アルミニウム化合物）の溶液への浸漬であった。

近代に至り、皮革産業の発展に伴い鞣剤の需要が高まり、無機物のクロムや鉄、有機物の合成タンニンやアルデヒド類などの鞣皮性の研究が進められた。クロムによる鞣製は近代において発見された画期的な方法であり、世界的に普及し、主要な鞣製法となった。今日の革の大部分はクロム革であるが、その商業的製造は19世紀末にアメリカで開発され、その後ヨーロッパに普及した。1920年代までは、靴甲革の大部分が植物タンニン革であったが、その後はクロム革に移行した。植物タンニン鞣製はその期間が1年から長い時には2年を要した。それに比べ、クロム鞣製は1日あるいは長くても2、3日で終了でき、鞣製時間の短縮が経済性や省力化をもたらした。さらに製品革の理化学的性質を改善した。

鉄鞣しはクロム鞣しよりも年代的に早く研究されたが、製品革の品質が劣り、市場的には普及しなかった。合成タンニンやアルデヒド類は他の鞣剤との複合鞣しに応用された。

2. クロム化合物

北ウラル山脈のシベリア紅鉛鉍（こうえんこう）（赤鉛鉍）と呼ばれる赤い結晶鉍物から、フランスのヴォークラン（L. N. Vauquelin）が1797年にクロムを分離し、そのクロム化合物が赤や黄、オレンジ、紫などのいろいろな色をしているので、ギリシャ語の色を意味するchromaからchromiumと命名した^{1,2)}。クロム化合物はガラスや磁器、絵具に使用され、19世紀初めには繊維類の染色にも使用され、1890年代までは最も普及した媒染剤であった。

クロム化合物の皮革産業における最初の利用は1841年のワリントン（R. Warrington）の特許（イギリス）すなわち皮を重クロム酸カリウム溶液に浸漬して保存することであった^{1,2)}。スエーデンのカヴァリン（C. Cavalin）は1840年にクロム塩が鞣皮性のあることを示唆したが、当時は受け入れられなかった。しかし1850年に裸皮（らひ）（脱毛した皮）を重クロム酸カリウムと明礬の混合液に浸漬し、その後、緑礬（りょくばん）（硫酸鉄）で還元する方法の特許（オーストリア）を取った。ドイツのクナップ（F. Knapp）が1840年代の中頃から種々の無機塩の皮への作用を研究しており、1858年に鉄塩やクロム塩が明礬と同様に鞣皮性を有することを記述した小冊子「鞣しと革の本質ならびに特徴」を著した。これによりクナップがクロム鞣しの実質的な発見者として一般的には認められている。この論

文は後にドイツとアメリカの学術誌に復刻されている^{2,3)}。そこには金属鞣しの革が充実性に欠け銀面に亀裂が生じやすいので、石鹼液で処理すると、柔軟で光沢のある革ができると述べられている。クナップは1861年にクロム、鉄およびマンガンの塩化物や硫酸塩と脂肪酸による鞣製法の特許（イギリス）を取っている。しかしクナップが鉄鞣しにこだわったので、クロム鞣しは普及しなかった。ハインツェリン (C. Heinzerling) は1878年に明礬、亜鉛、クロム酸塩、フェロシアン化カリウムおよび塩化バリウム等で鞣し、さらに種々の油脂で処理する特許（ドイツ）を取った^{4,5)}。1881年には、エイトナー (W. Eitner) がクロムと油の複合鞣しの特許（オーストリア）を取り、さらにクロム明礬にソーダを添加して得られる塩基性クロム塩を推奨した⁵⁾。しかしながらこれらのクロム鞣しによる方法では商業的に満足できる品質の革は得られなかった。

1884年にアメリカのシュルツ (A. Schultz) が重クロム酸カリウム溶液に浸漬し、次いでチオ硫酸ナトリウムと塩酸の混合溶液で還元するいわゆる二浴法の特許を取った^{1,2,5)}。この方法によりクロム鞣製が実用化された。シュルツの方法は、裸皮重量に対して重クロム酸カリウム5%、塩酸2.5%を用い、ドラムまたはパドルで十分に浸透させてから取り出し、チオ硫酸ナトリウム10%と塩酸5%の第二浴で6個のクロムを3個のクロムに還元する方法であった。その後、薬剤の量や種類を変化させ、塩酸の代わりに硫酸を用いたりした。この方法は薄物革の製造において成功し、大規模工場に取り入れられた。特に光沢のある子山羊革は商品名ビシキッド (Vici Kid) として、明礬と食塩、小麦粉、卵黄の混合液で鞣した伝統的なグレイス革を凌

駕した。子牛（カーフ）革の製造にも応用され、後にキッド革と共にイギリスに輸出された。

1893年にデニス (M. Dennis) がクナップの方法を復活させて、最初から3個のクロムを用いる一浴法の特許（アメリカ）を取った¹⁾。塩基性塩化クロムの10%溶液であり、商品名タノリン (Tanolin) で販売された。これは酸化クロムを希塩酸で溶解し、これに苛性カリウムまたは炭酸ソーダを水酸化クロムが沈殿し始めるまで添加して調製した。最初薄い溶液を用い、徐々に濃度を高める方法である。その後、硫酸クロムが使用された。クロム鞣製法がアメリカでは薄物革や厚物革の一般的な鞣製法となった。この新しいクロム鞣製法が1895年にアメリカのシカゴ博覧会に参加したイギリスのプロクター (H.R. Procter) によりヨーロッパに紹介された。プロクターはイギリス政府が皮革産業の発展を目指して設立したリーズ大学製革科の教授である。その後、クロム鞣液の調製にグルコースや亜硫酸ガスを用いて還元する方法や有機酸塩を添加する方法が開発され、クロム鞣製は急速に普及した。クロム鞣液は調製法によってクロム化合物の組成が異なる。硫酸クロム液は硫酸イオンが結合した錯体の生成により、さらに有機還元クロム液や有機酸塩添加液はマスク化錯体（有機酸の結合した化合物）の生成により、収斂性が減じ、鞣製反応が緩和し、クロムが革中に均一に分布し、充実性のある革ができた。クロム鞣しは二浴法が一浴法よりも作業が煩雑で、薬品の利用性が低い、美しく緻密で平滑な銀面が得られることから一般的であった。二浴法では、皮に吸収されたクロム酸塩がチオ硫酸塩と無機酸で還元されて塩基性クロム化合物となり皮に結合する。一方、一浴法は3個のクロム化合物が直接

皮に外側から結合する。そのためにクロムの分布が不均一となる。

植物タンニン鞣製は槽の中に皮を浸漬して行うが、クロム鞣製は太鼓型の容器（ドラム）の中に入れて行う。図1は20世紀初期南ドイツのあるクロム鞣製工場を示すが、ドラムが一行に多数設置されており、見通しが良く作業がしやすいようになっている⁶⁾。ドラムの内側には、棒状突起（打棒）が取り付けられており、これで皮を吊り上げ投下させ、皮と鞣液とを十分攪拌する。ドラムの形状は使用目的により異なるが、直径は2～3mほどである。

クロム革の最大の特性は耐熱性が高く、沸騰水にも変性しないことである。生の皮は50～60℃で変性し、植物タンニン革の場合、液中熱収縮温度が80℃くらいであるのに対し、クロム革は120℃くらいまで達する。これは鞣剤と皮蛋白質のコラーゲンの結合形態による。クロムは主にコラーゲンのカルボキシル基と配位結合するのに対して、植物タンニンはペプチド結合主鎖やアミノ酸側鎖の水酸基と水素結合し、前者

が後者よりも安定している。アルミニウムはクロムと同じ金属塩であるが、その結合力はクロムに比べ弱い。水洗するとかかなり溶出するほど不安定である。ヨーロッパでは、アルミニウム鞣しを「tawing」と称し、クロムや植物タンニン鞣しの「tanning」と区別していた。さらにクロム革は耐水性にも優れている。植物タンニン革は一度水に湿潤させると、乾燥するにしたがって硬化するが、クロム革は水の浸透をかなり抑え、たとえ湿潤しても乾燥時には現状に回復する。

クロム革は蛋白分解酵素や薬品に対する強い抵抗性を有し、また物理強度や官能特性（柔軟性や充実性など）においても優れている。鞣製後の再鞣・染色・加脂の工程において、用途に応じた製品革に仕上げられる多様性がある。クロム鞣剤は取り扱いが容易であり、かつ鞣製時間の短縮が図られ、その上、原料として豊富に存在することなどから、クロム鞣製法は世界的に急速に普及した。因みに日本ではクロム鞣製の開始は20世紀に入ってからであるが、本格

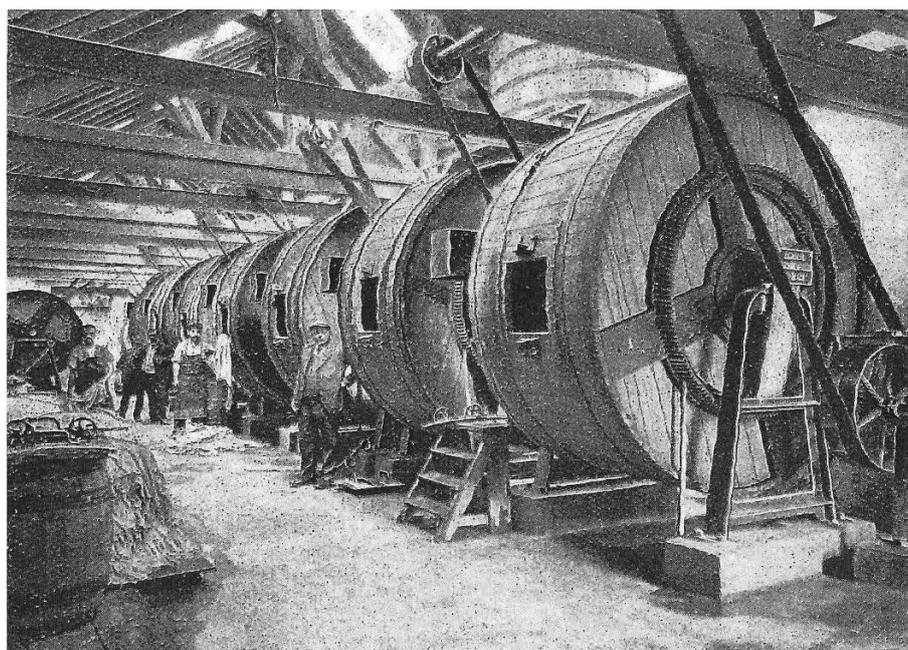


図1 クロム鞣製工場

的に工場生産したのは明治40年(1907)の東洋製革株式会社大阪工場の創設以降である。

3. 鉄化合物

クロム鞣剤の発見者とされるクナップは前述のようにクロム、鉄、アルミニウムの化合物が鞣皮性を有していると述べている。クロムの研究以前にイギリスのジョンソン(Johnson)は緑礬と塩酸または硝酸を用いた鞣製法の特許を1770年に得ていた⁷⁾。後にアシュトン(S. Ashton)は酸化鉄と緑礬を用いる鞣製法の特許を取った。バウシェ(I. Bautsh)は緑礬で鞣製し、植物タンニンで再鞣し皮革を製造した。クナップは鉄鞣しについて研究を進めたが、実用化には至らなかった。鉄鞣し革は一般的に堅く脆い性質があり、さらに耐久性に劣った。また植物タンニン剤と併用すると、色調が暗くなった。

第二次世界大戦中、クロム塩の不足を補うために鉄鞣しが再認識され、有機酸や脂肪族アルコール、スルホン化物の添加あるいはクロムや合成タンニンとの複合鞣しによる革性質の向上が図られた。

4. 合成タンニン

植物タンニンは天然の樹木の樹皮や葉、実、木質部などに含まれ、古くから動物皮の鞣製に利用されてきた。18世紀以降、燃料や建築用材などの木材の需要が高まり、さらに牧畜業の発展や鉱物資源の採掘などによる森林の縮小が進み、鞣剤用の木材が不足した。このような状況下において、人工鞣剤の製造が試みられた。1805年に、ハッチェット(Ch. Hatchett)は石炭や木炭、ピッチ(コールタールの蒸留残渣)などの炭素含有物質を硝酸処理して人工鞣剤を製造した⁸⁾。しかしその後の進展がなく工業的には利用されなかった。

1912年にドイツのスティアスニ(E. Stiasny)はフェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物を製造した^{8,9,10)}。これは水溶性であり、溶液中のゼラチンを析出させ高い鞣皮性を示した。この製品は合成タンニン(synthetic tannins)を短縮してシントタン(syntans)と称せられた。翌年、このシントタンはドイツの会社から商品名ネラドールD(Neradold)として販売された。第一次世界大戦(1914~18)により皮革需要が高まり、合成タンニンの製造が増加した。アメリカのロイカノール(Leukanol)やドイツのタニガン(Tanigane)などの種々の商品名の合成タンニンが市販された。

合成タンニンは単独で使用すると、柔軟で白い革ができる。しかし歩留まり(製品革の重量や面積)が低下する。植物タンニン鞣しの前鞣しあるいは添加物として使用すると、植物タンニンの収斂性を抑え、浸透を促進し、さらに植物タンニンの溶解性を高め、スラッジを減少させ損失を低下させる。クロム革に使用すると、漂白効果があり、クロムの青色を白くさせる。合成タンニンは他の鞣剤の補助剤あるいは複合鞣剤として使用され、色の均一性や耐光性、充実性をもたらす。

5. アルデヒド化合物

ホルムアルデヒド(ホルマリン)が動物の組織を安定化することはすでに1875年には観察されていた¹¹⁾。1891年にトリラート(J.J. Trillat)はホルムアルデヒドが革に吸着することを確認し、皮との結合が生じていると推定した。1897年にアイトナー(W. Eitner)は皮革の銀面がホルムアルデヒドで硬くなると発表している。ロンドンのプルマンら(J. Pullmann, E.E. Pullmann)は1898年に初めてホルムアル

デヒド鞣しの特許を得た。これは炭酸ナトリウムや酸化カルシウム、水酸化マグネシウムのような塩でアルカリ性にしたホルムアルデヒド溶液を皮の入ったドラムに注入して鞣製した。アルデヒド化合物はアルデヒド基とコラーゲンのアミノ基と結合し、アルカリ性溶液にすると結含量が増加する。ホルムアルデヒドの製品革は白くて柔らかであり、耐水性がある。主に薄物の羊や山羊、鹿、爬虫類などの皮の鞣製に使用された。ホルムアルデヒドは毛皮や白い手袋用革の製造において、アルミニウム鞣しに代わって普及した。アルミニウム鞣しの再鞣しに使用すると、耐熱性を増大させた。厚物の植物タンニン鞣しにおいて、タンニン剤の浸透を促進するために、前鞣し剤として使用された。また再鞣し剤として使用すると、耐汗性が増大し、その革は靴の敷き革に使用された。

グルタルアルデヒドの鞣製における使用は1950年代からであり、この革は耐汗性と耐洗濯性が優れていた。衣料や手袋、敷物などに用いられるシアリング（短い毛付の羊皮）の製造に使用された。また植物タンニンやクロム鞣しの衣料用や手袋用革の前鞣しあるいは再鞣しに使用された。

6. まとめ

クロム塩に鞣皮性があることがクナップによって示されたのは1858年であり、工業的に実用化されたのはシュルツによる1884年の二浴法の開発以降であった。1893年には、デニスが一浴法を開発し、広く応用されるようになった。鞣製時間の短縮が図られ、経費の低下が得られた。クロム革は耐熱性が極めて高く、また腐敗や薬品に対する強い抵抗性や柔軟性を有し、用途に応じた製品革に仕上げられ

る。今日では、革の大部分はクロム革である。鉄鞣しは上質な革が得られず普及しなかった。合成タンニンやアルデヒド類は単独でも使用されるが、他の鞣製の前鞣しや再鞣しに使用されることが多い。

参考文献

- 1) Thomson, R.S. : *J.S.L.T.C.*, 69, 93 (1985).
- 2) Stellmach, J.J. : *J.A.L.C.A.*, 85, 407 (1990) .
- 3) Knapp, F. : *Collegium*, No.589, 133 (1919) . *J.A.L.C.A.*,16, 658 (1921) .
- 4) Borgman, J. : *Die Chromgerbung*, Verlag von M. Krayn, Berlin W., 1, 22 (1920) .
- 5) Lamb, M.C. : *The Manufacture of Chrome Leather*, Anglo-American Technical Co. Ltd., London, 1, 123 (1923).
- 6) Jettmar, J. : *Handbuch der Chromgerbung*, Paul Schulze Verlag, Leipzig, 313 (1923) .
- 7) Körner, T. : *Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation*, I -1, Spriger-Verlag, Weinn (1944) P. 1.
- 8) Pollak, L. : *Künstliche Gerbstoffe*, *Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation*, II - 2, Verlag von Julius Springer, Wien (1939) P. 430.
- 9) Wilson, J.A.: *Modern Practice in Leather Manufacture*, Reihold Publishing Corporation, New York (1941) P. 412.
- 10) 澤山智 : *皮革鞣製学*, 5版, 共立出版 (1948) P. 80.
- 11) Gerngross, O. : *Die Aldehyd- und Chinongerbung*, *Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation*, II -2, Verlag von Julius Springer, Wien (1939) P. 344.