

# かわのはなし

## 10. 鞣し（2）鞣し剤

川村通商株式会社 鍛治 雅信

私たちの身近にはいろいろな革製品があります。靴や鞆やベルト、財布や定期入れなどさまざまな所で革は使われています。

その身近な革製品の殆どがクロムで鞣されたものなのです。世界中で生産される革の80%以上はクロムで鞣されています。

これまで書いてきた植物タンニンによる鞣しは十数%に過ぎません。

紀元前から鞣しの中心だった植物タンニン鞣しに代わって、鞣しの中心になったクロムによる鞣しの発明は1858年と長い革の歴史からすると、つい最近の出来事です。

発見者であるドイツのナップ氏に依るクロムでの鞣しも、あくまで実験室でのことで、とても工場で生産できるようなものではありませんでした。

その後1884年にアメリカでシュルツ氏により二浴法というクロム鞣し法が発明され、ようやく実用化が見えてきました。

しかし、この二浴鞣し法は非常に危険なやり方で、まず強酸に溶かした毒性の強い6価のクロムを最初の浴で皮に吸収させ、次に還元剤を含む浴で、皮に吸収された6価のクロムを3価のクロムに還元するという方法でした。

この浴というのはドラム中の水溶液のことで、2つのドラムを使って鞣しを行うために、最初のドラムから次のドラムに皮を移し替える必要があったのです。そのために作業員は6価のクロム溶液に触れないように作業しなくてはなりませんでした。

この作業を行わずに一つのドラムだけでクロム鞣しを行う、塩基性硫酸クロムを使った一浴法が、1893年、同じくアメリカでデニーズ氏により発明されました。

これは大発明で、アメリカでのクロム鞣し

法が世界中に広まりました。

しかし、この方法も誰でも出来るという簡単なものではありませんでした。

まず重クロム酸ナトリウム等の6価のクロムを一定量の硫酸で溶解し、グルコース等を用いて還元していき、クロム粒子の大きさを決めて皮に吸収させ、その後アルカリ塩を用いて塩基度を上昇させて鞣しを行うというものです。

私も大学時代に鞣製学という授業で、クロム鞣し理論を習いましたが、化学が苦手な上に勉強をしていなかったのが当然授業も面白くなく、自主休講と称してパチンコ、マージャンに明け暮れていました。当然、テストは不可で2度の追試でやっと単位取得となりました。

人生、何処でどう変わるか解らないもので、大嫌いだったドイツ語と化学なのに、ドイツの化学会社に就職が決まり、しかも皮革部所属となりました。メシの種となった皮革なので、空白箇所の多い鞣製学のノートや、教養有機化学などを引っ張り出し、勉強をし直したおかげで現在に至っています。今でも、クロム鞣し理論は難しくて教えるににくいものです。

話を戻すと、それまでのタンナーは、木の桶に皮とタンニンを含む樹皮や木片を入れて、かき回しておけば革ができたのですから、ややこしい薬品を調合するクロム鞣しはなかなか一般化しませんでした。植物タンニン鞣しは、樹皮や木片がタンニンエキスに代わり、桶が槽やドラムに変わっても相変わらず鞣しの中心でした。

私が会社で読んだバイエルマニュアルという皮革技術の手引書のような本は、1950年頃に書かれたものですが、そのクロム鞣しの項目には、クロムが鞣しの中心となったのは、

ほんの50年前だと書かれています。

つまり20世紀になってやっと鞣しがクロムの時代になったようです。

クロム鞣しででき上がった革はというと、その特性は素晴らしく、それまでの植物タンニン鞣しで得ていた革とは比べようも無いほどのものでした。

70℃台だった耐熱温度も100℃を超え、水に漬けてもクロムは溶出せず、何より弾力性のある柔らかく滑らかな革を作ることができたのです。しかも鞣し時間が数週間単位だった植物タンニン鞣しと比べ、クロム鞣しは数日で大量の革を同時に作ることができるのです。

この大量生産向きのクロム鞣しは世界中の大手タンナーで採用され始めました。特に物性の強い革を多く必要とする軍隊からの需要が多かったためです。工程管理が難しいクロム鞣しには学者や技師が携わりました。

日本でも日本皮革や山陽皮革、明治製革などでクロム鞣しは始められています。

私が業界に入った昭和40年代には、この一浴法でのクロム鞣しがまだ残っており、硫酸で溶かした6価のクロムの重クロム酸ソーダ溶液の中に、少しずつグルコースの塊を砕いて投入し、3価の塩基性硫酸クロムに還元していくのですが、粉碎するのが面倒と一度に多量のグルコースの塊を投入すると、突沸してクロム溶液が2階の高さまで吹き上がります。そのため、工場の壁のあちこちに緑色のシミが残っていたものです。

しかし、固まりだったグルコースが液体になり、缶の底に小さな穴を開けて、そこから一定量のグルコースを落とすという方法が開発されてからはこの事故は無くなりました。

この方法は自家還元と言われ、工場ごとに塩基度の違うクロム鞣剤が得られていました。

この塩基度の違いで柔らかく伸び易い革や硬く伸びにくい革を得ることができます。

つまり工場ごとに特徴のあるクロム鞣し革を作っていたのです。しかし、この手間のかかるクロム鞣剤も工場で大量生産され、粉末

の袋入りでの販売が始まりました。

この粉末クロムも最初は従来の自家還元クロム液の様に、水に溶かして使用していました。

それまでのクロム鞣しは、一定時間をかけてゆっくりとクロム液を注入するのですが、ある時ひとりの工員が粉末のまま一度にクロムを投入してしまいました。ところが、できあがった革は非常に均一で何の問題もありませんでした。ただちにパウダー鞣し法という新しいクロム鞣し法が開発され、一気に粉末のクロムが使用されるようになりました。

処方どおりに行えば、誰でもクロム鞣しができるのです。私も入社一年後に工場にクロム鞣剤の売り込みに行くと、そんなに良いものなら直ぐにやって欲しいと、いきなり120枚の皮の鞣しを任されました。自動塩基度上昇タイプの新商品です。カタログと処方例を読んだだけで、一度もテストしたことのないものです。当時の牛の原皮価格は1枚1万円ぐらいだったので、とんでもないことを引き受けたと思いながら、処方どおりに進めると、上手く行きました。

こんなに簡単なクロム鞣しなので、今では世界中で行われています。

後に述べますが、合成タンニン剤というのが発明されてからは、これを用いてクロム鞣し革の再鞣を行うことで、あらゆるタイプの革が作られるようになりました。

原皮保存ではなく、クロム鞣し革で保存することで、長期保存や輸出が可能になりました。

クロム鞣し革は、濡れたまま保存します。そして、クロム鞣剤の色で青っぽく見えるのでウエットブルーと呼ばれます。

このクロム鞣剤の原料となるクロム鉱石は南アフリカ、ロシア、アルゼンチンやメキシコで産出されますが、クロムは鞣剤だけでなくクロムメッキ、ステンレス鋼など種々の用途にも利用されます。当初は無尽蔵にある資源と思われていましたが、現在の主流になりつつある再生可能資源ではありません。