
ノックロムなめしの現状

(社)日本皮革産業連合会 今井哲夫

1. はじめに

皮革は主に、食肉産業からの副産物を利用したもので、枯渇する資源を原料とする石油製品とは根本的に異なり本来環境に優しい製品です。しかし、皮革工場から大量の排水等を排出するので公害の元のように考えられがちです。日本では、なめし工場からの排水は工場の処理施設で処理されて河川に排出されるか、下水道に排出されその後終末処理場で処理されて河川に流されています。工場から直接河川に排出される場合は水質汚濁防止法、下水道の場合は下水道法により規制されています。したがって、皮革排水が河川を汚染していることはありません。廃棄物の一部はタンパク質として肥料原料等に利用されています。また、どうしても再利用できないものは廃棄物として適切に処理されています。一方、発展途上国では、排水や廃棄物が適切に処理されているか疑問な工場が多いのが実情です。

2. なめしとは

動物から剥いだ皮はコラーゲンというタンパクが主成分で肉と似た性質を持っています。それは、肉や皮をそのまま放置すると腐りやすいこと、高熱で縮み硬くなること、乾燥すると硬くなること等です。これらはいずれも革製品として都合の悪い性質です。これらの性質を改善することが「なめし」です。すなわち、なめしにより皮は

腐りにくくなり、少々の温度では簡単に縮んだり硬くなくなったり、また、乾燥しても硬くなくなります。さらに一旦なめすとこれらの改善した性質が容易に元に戻らないことも重要なことです。ちなみに漢字では、なめす前のかわを「皮」、なめした後のかわを「革」、なめしを「鞣」と書きます。英語では小判の皮はskin、大判の皮はhide、なめした革をleatherと表記して区別しています。

3. なめしの種類

かつて、なめしには動物の脳、植物の樹皮、根や実の抽出液が使用されていましたが、現在はクロムという金属塩（水に溶けるようにした化合物）が最も多く使用されています。クロムはなめし時間が短い、工程管理が容易、価格が安い、なめし剤の中で最も高い耐熱性が得られる、薄くしてもかなりの強度がある等の優れた性質を持っているため、現在製造されている革の約80%がクロムによってなめされています。近年、製品が多様化して単独のなめし剤では要求される性質を得ることが困難になり、種々のなめし剤を組み合わせ（同時あるいは再なめし）処理することが多くなりました。表1に主ななめし剤と革の特徴を示します。液中熱収縮温度とは革を水に浸けた状態で加熱した時に革が縮む温度で、なめしの指標になっています。生皮の

表1 主ななめし剤と革の特徴

なめし剤の種類	未染色革の色	液中熱収縮温度	特 徴
クロム	青緑	90℃以上	柔軟で、やや扁平、多様性に優れている
アルミニウム	白	80℃程度	やや扁平
植物タンニン	茶系	80℃程度	膨らみのある革、型付けが容易
合成タンニン	淡黄	80℃程度	やや膨らみのある革
アルデヒド	白、淡黄	80℃程度	柔軟な革になる。ホルムアルデヒドを遊離する場合に注意が必要

液中熱収縮温度は約60℃で、なめすとこれより高い温度でも縮まなくなります。

4. クロムなめしの歴史

クロムをなめし剤として使用する方法は1858年Knappがアルミニウム、鉄、クロムの塩に皮を浸すことを提唱したのが始まりですが、1884年Schultzが重クロム酸塩と塩酸による二浴法なめしを発表してから実用化が始まりました。その後、Dennisが予め還元して調製した塩基性クロム塩溶液を使用する一浴法なめしを開発して今日のなめし法の基礎を築きました。当初は六価クロムを原料として工場で作成してなめし液とする工場もありましたが、現在では三価クロムを原料とした粉末クロムなめし剤が主流になり、六価クロムを工場で使用することはありません。

5. 排水規制への対応、省クロムからノンクロムなめしへ

クロムなめしはその優れた特徴により急速に普及しました。実用化から1世紀以上経っていますが、今までクロムに起因する障害等の報告はほとんどなく、クロムなめし革は安全な革として扱われています。では、今、なぜノンクロムなめしが注目されているのでしょうか？そのきっかけは排水規制からでした。なめしに使用されている三価クロムは水銀、カドミウム、鉛、ニッケルなどより毒性は低いのですが、重金属の一つとして規制されています。

1980～1990年代に排水中のクロムの規制が強化されました。多くの国で排水中のクロム量を2 ppm未満として規制していますが、クロムなめし排水を処理してこの値を達成するのは容易ではありません。単純な組成の三価クロム液はpHを高くするとクロムが沈殿し分離することができますので、クロムの処理は原理的には難しいことではありません。しかし、なめしではクロム液のpHを高くしても簡単に沈殿しないような工夫がされています。また、クロムなめし排水にはクロムの沈殿を阻害する有機物も多量含まれています。一般的なクロムなめし排水のクロムは5,000～10,000 ppmと高濃度です。これを2 ppmにするのは容易ではありません。そこで、先ず、使用するクロムを少なくする省クロムなめしが開発されました。通常クロムなめしではクロムなめし剤を裸皮重量に対して6～8%使用します。脱毛した牛皮の総重量が1,000kgの場合は60～80kgのクロムなめし剤を使用するという事です。省クロムなめしでは使用するクロムなめし剤を2%程度に抑えます。省クロムなめしにより排水のクロム濃度は1,000 ppm以下になり排水処理の負荷を下げることができます。しかし、省クロムでも排水処理スラッジにクロムが残りその処理が課題となりました。

クロム含有スラッジを埋立処理しても、クロムが三価ですから問題はありません。しかし、年々、埋立地は少なくなり、スラッジを減量することが求められてきました。

減量方法の一つに焼却があります。しかし、クロム含有スラッジを空気が多い状態で焼却すると、三価クロムの一部が酸化して六価クロムに変化してしまう恐れがあります。還元状態で焼却して酸化を防ぐ方法と溶解してクロムを封じ込める方法もありますが高度な技術と高い経費が掛かります。クロムを使用しなければこの問題はなくなります。そこでノンクロムなめしが注目されました。

6. ノンクロムなめしの技術的課題

皮革の製造工程の流れは図1のとおりです。

ノンクロムなめしは前なめしと再なめしの両方でクロムを使用しないなめし方法です。前なめしに必要な要件は、前なめしした革が様々な用途に適用できることです。その点、クロムなめしした革は、柔らかい革から比較的硬い革まで製造することができ多様性に優れています。ですからウエットブルーを原料として多くの種類の革が製造されています。植物タンニンなめし革から手袋革のような薄くて、柔軟な革を製造

するのは不可能といっても過言ではありません。また、後述するシェービングや染色・加脂工程が円滑に進むことも重要な要件です。そこで、ノンクロムなめしでは使用するなめし剤だけでなく付随して加える助剤にもクロムなめしとは違った観点が必要となります。ノンクロムなめし革で白い色調のものをウエットブルーに対して「ウエットホワイト」と呼ぶことがあります。ウエットブルーや植物タンニンなめしが不可逆的なめし（なめしが安定していて元の生皮に戻らない）であるのに対してウエットホワイトは可逆的なめし（ある処理により生皮に近くなる）と言われています。

6.1 シェービング

皮革製造においてシェービング(裏削り)は非常に重要な作業です。革の厚さは用途により様々です。製品革の厚さを目標にしてシェービングによりなめした革の厚さを調節し、その後、シェービング後の革の重量を薬品使用量の基準として再なめし、染色・加脂の工程に進みます。シェービングは電動カンナのような螺旋状の刃を持った

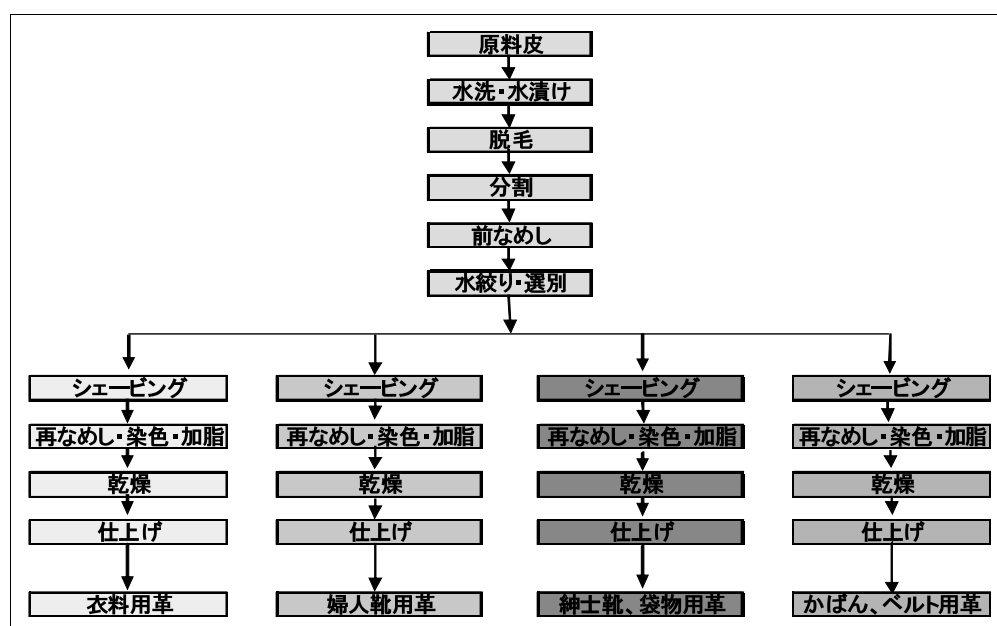


図1 皮革製造工程の流れ

ロールになめした革を押し当てて革の裏側を削ります。この時、高速回転する刃との摩擦により革の表面は相当な温度になります。革の耐熱温度が低いとタンパクが熱変性してしまい、その後、革として役に立たなくなります。表1に示

すようにクロム以外のなめしでは湿った状態での耐熱性が低いものが多いので注意が必要です。なめした革を水絞りしてシェービングするのですが、水の絞り具合が悪いとシェービングがうまくいきません。また、製品革の厚さがそろわない原因にもなります。水の絞り具合、すなわち脱水性は、皮のなめしと関係があります。なめしが進むほど脱水性は良くなります。しかし、なめしがりっかりしているとそのなめしの性質が強くなり、その後のなめしの多様性が損なわれることがあります。その折り合いが難しいところです。現在では、ノンクロムなめし剤となめし効果の弱い合成タンニンを併用して革の脱水性を改善する方法が一般的です。

6.2 染色、加脂

一般的な染色・加脂は水中で電氣的にマイナスの電荷を持っている薬剤を使用します。クロムなめしした革はプラスの電荷を持っていますので、マイナスの電荷を持っている薬剤と電氣的に引き合いそれらを非常によく吸着します。一方、ノンクロムなめし革には電氣的に中性かマイナスの電荷を持っているものがあり、このままでは染料や加脂剤の吸着が弱く、染色濃度や柔軟性が不十分になることがあります。そこで、再なめしあるいは染色・加脂工程でプラスの電荷を与える助剤を使用するなどの工夫が必要となります。

7. 代表的なノンクロム前なめし

前項では、前なめしが重要であることを述べました。それでは、現在行われている代表的なノンクロム前なめし方法の概略を紹介します。いずれも主となるなめし剤とともに脱水性を改善するために合成タンニンを併用する方法が一般的です。

7.1 アルミニウム前なめし

アルミニウムなめしの代表はミョウバンなめしです。毛皮の製造では現在でも用いられているなめし方法です。アルミニウムなめし液は無色で毛本来の色を損なわないので、染色しない毛皮では好都合です。しかし、アルミニウムはなめす力が弱く、多量の水に長時間濡れるとアルミニウムなめし剤が毛皮から溶け出し、その後、乾燥すると硬くなってしまうという欠点があります。なめす力が弱いといっても水絞りができ、シェービングには耐えられます。また、水で洗うことで、特に酸性の水溶液でアルミニウムが抜けやすくなることは、再なめしにより様々な性質を与えることができるという点では長所でもあります。しかし、なめした革が扁平でシェービングの作業が安定しないので、前なめし剤として使用することは少なくなっています。

アルミニウムなめし剤としては、アルミミョウバン、硫酸アルミ、塩化アルミ、ギ酸アルミなどがあります。

7.2 アルデヒド前なめし

アルデヒドのうち、グルタルアルデヒドという種類のものが用いられています。グルタルアルデヒドはなめし力が強く、pHが高くなると黄色くなります。そこで、グルタルアルデヒドの性質を改良した（なめし力が強すぎなく、黄色になりにくい）ものが用いられています。現在ではこの種の前なめし剤が多く使用されています。

7.3 リン化合物前なめし

ヒドロキシメチルホスホニウム塩という複雑なリン化合物が前なめしに用いられています。このなめし革は白色ですが、前なめし革はホルムアルデヒドを数百ppm溶出します。そこで、溶出ホルムアルデヒド

の規制に対応するには、再なめし以後の工程において、ホルムアルデヒドを処理する合成タンニンなどの薬剤を使用して溶出ホルムアルデヒドを低減する必要があります。

7.4 植物タンニンなめし

植物タンニンなめしは典型的なノンクロムなめしですが、革にタンニンの色がつくことと、植物タンニンの性質が強く革に付与され、多様性という観点からは用途が限られます。植物タンニンなめし革はクロムに比べ耐熱性が低いことが課題です。耐熱性向上のために、ミモザ(植物タンニン的一种)－アルミニウム組合せなめしが開発されクロムなめし革と同等の耐熱性が得られるようになりましたが、薄さや柔軟性ではクロムなめし革と同等とはいえず、用途は限られています。

8. ノンクロムなめし革の特徴

当初、ノンクロムなめしはクロムなめしの代替という視点で開発されてきましたが、現時点では、クロムなめし革を完全に代替する段階には至っていません。逆に、ノンクロムなめし革はクロムなめし革の代替ではなく、クロムなめし革とは異なる素材としての位置を確立するようになりました。

では、ノンクロムなめし革はどんな特徴があるのでしょうか？前なめしと再なめしの組み合わせによりその性質は様々で、一括りで捉えることはできませんが、おおよその性質を挙げて見ましょう。

発色性：染色において、クロムなめし革ではどうしてもクロムの色である青味の影響が出てしまいますが、植物タンニン以外のノンクロムなめし革はオフホワイトの生地となり、染色で鮮やかな色調が得られます。但し、アニオン染料との親和性が低いので、色濃度を上げるにはカチオン処理を組み合わせる等の工夫が必要です。また、プ

リント染色では色の再現性が優れており、白い生地のノンクロムなめし革が有利です。

耐熱性：クロムなめし革より耐熱温度が低いものが多いので、熱のかかる製造方法では注意が必要です。例えば、インジェクションモールド製法の靴製造では注意してください。また、しわ伸ばしなどでコテアイロンをあてる場合も端切れ革でアイロンを試してから行うなどの注意が必要です。

型付け：クロムなめし革は弾力性に富んでおり、型付けには向いていません。植物タンニンなめし革は可塑性(型の付けやすさ)に優れていますので各種の型押しやシワ付けなどに向いています。

柔軟性：グルタルアルデヒドは革繊維をほぐす作用が他のなめし剤より優れています。そこで、衣料革などの柔軟な用途に向いています。また、耐汗性にも優れていますので、汗に接する手袋革に向いています。

また、革の削り屑であるシェービング屑はクロムなめし革の場合の利用は「にかわ」、「蒸製皮粉」や「レザーボード」など、クロムを含んでいてもかまわない製品に限られていましたが、ノンクロムなめし革ではコラーゲンタンパクの特性を活かした分野への利用が考えられます。

9. おわりに

ノンクロムなめしはクロムなめしが発明される以前からあるものです。近年、環境問題等から見直されており、新しい技術も開発されています。タンナーは伝統的技術や新しい技術と今までの経験から得た知見や工夫によりクロムなめし革とは異なる性質の素材を提供しています。ノンクロムなめし革それぞれの性質を十分に理解した上で物作りを手がけられ、今までにない感性の製品ができることを期待しています。