

---

## ■近代ヨーロッパの皮革■

### 4. クロム革・アルミニウム革

元北海道大学農学研究科 竹之内 一昭

---

#### 1. はじめに

明礬（アルミニウム）鞣しは植物タンニン鞣しと同様に紀元前3000年頃から始まったとされている。アルミニウム鞣剤は皮膚蛋白質（コラーゲン）との結合が弱く、耐水性や耐久性に劣るので、他の鞣剤とのコンビネーション（複合）鞣しが一般的に行われた。触感や性状の優れた革が製造され、靴や手袋、鞆等に使用された。しかしながら19世紀後半に開発され、発展したクロム鞣しはその処理法の簡便性ならびに製品革の耐久性や多様性等から急速に世界的に普及した。クロム革はタンニン革やアルミニウム革を凌駕し、主要な革となり今日に至っている。

#### 2. ボックスカーフ・ボックスサイド

ボックスカーフ（Box calf）は仕上げ方法に特色のある子牛皮のクロム鞣し銀付き革であり、一般的には黒色で、しば付けによる四角形のしわ模様があるが、いろいろな色に染色され、銀面の状態も平滑であるものや型押ししたものもある。色物革は一般的にはウィローカーフ（Willow calf）と称するが、イギリスでは、黒色の革をボックスカーフ、褐色の革をウィローカーフと称している。全体的には膨らみのあるしなやかな感触、適度の堅さおよび引裂強さを有した銀面のきめ細かい美しい革である。大きさが0.7～1.2㎡、重さが0.7～2.5kg、厚さが0.6～1.8mm、脂肪含量が2～6%くらいで

ある<sup>1)</sup>。主に靴甲革として使用され、その他にカバンなどに使用される。ボックスサイド（Box side）は成牛皮（15～25 kg）を使って同様に製造した厚さ1.6～2.5mmくらいの革である。

1893年にデニスがクロムの一浴法を開発して以来、クロム鞣しが目覚ましく発展し、ボックスカーフは1898年以降アメリカで生産された、特別なしわ模様のある黒色のクロムカーフに対する名称であった。Boxの由来は明確では無いが、ボストン（アメリカ）のホワイトブラザー社の箱の中の子牛を表した商標、あるいはそれ以前まで製品革を丈夫な紙で包装して配送、保管していたのを、格子の木箱に代えたことによると伝えられている<sup>2)</sup>。20世紀初め頃には、それ以前まで甲革の主流であった明礬と食塩、小麦粉、卵黄の混合液を用いたグレイス鞣し（本誌 No.167, P. 2）のシャブロー革や植物タンニン鞣しのファール革に代わり、ボックスカーフやボックスサイドが主流となった。日本では、明治34年（1901）頃にアメリカから箱印ボックス、明治末期に柳印ウィローカーフが輸入され、明治35～36年頃にはドイツから包装紙に銀色のマークの付いた銀判ボックスカーフが輸入された<sup>3)</sup>。

クロム鞣しの場合、脱毛・脱灰・ベーチングの準備工程はタンニン鞣しと同様であるが、鞣製前に、硫酸と塩を用いた浸酸（ピッキング）を行う。これはクロム化

合物の皮への浸透と結合に適した酸性状態にするためである。クロム化合物はアルカリ性になると沈殿する。鞣製方法は塩化クロムや硫酸クロム、クロム明礬等を用いた一浴法または重クロム酸塩を用いた二浴法であるが、一般的には前者であった<sup>1, 4)</sup>。最初、薄い液で鞣し、30分後くらいにクロム液を追加する。一晚静置して翌日取り出し、希ホウ砂溶液で水洗し、さらに真水で水洗する。加脂方法もいろいろな加脂剤の組み合わせがあるが、牛脚油と卵黄の混合物をシェーピング（裏削り）重量の5～10%量を使用するのが全てに適している。この他に鱈油、デグラス、亜麻仁油、蓖麻子油、オリーブ油および石鹼などがある<sup>5)</sup>。染色はログウッド抽出液に浸漬し、次いで緑礬、胆礬および五倍子の混合液に浸漬して黒くする<sup>4, 6)</sup>。黒色染料や他の色の染料も使用される。伸ばし後、牛脚油を塗ってから、枠に貼って乾燥する。湿ったおが屑で革を湿らせてからグレージング（ローラーの摩擦による艶出し）し、次いで、ニグロシン、牛血液、グリセリンおよびアンモニアの混合液を用いてシーズニング（中間塗装）し、再度グレージングする。シーズニングにはログウッドと緑礬の混合液や染料、卵白、牛乳なども使用される。しば付けは頭から尾へと腹から腹への二方向に行う。さらにシーズニング、グレージングおよびしば付けを軽く行う。

ボックスの名称が付いた革はいろいろある<sup>1)</sup>。ボックスキップス（Box kips）は東インドのこぶ牛の革、スポーツボックス（Sport box）は脂肪分の多いしば付きあるいは型押し革、ダルボックス（Dull box）は脂肪分が多く光沢のない型押し革である。またバフィング（銀磨り）したボックスサイドに似たものをシュライフボックス（Schleifbox）と称する。

### 3. エナメル革

エナメル革（Enamelled leather）はタンニン鞣しあるいはクロム鞣しの牛、馬、羊および山羊の革を何度も塗装し、弾力性や耐水性のある膜で被覆した極めて光沢のある革であり、華美な靴や小間物、馬具、幌、家具などに用いられている。この革の製造は仕上げ方法に特色があり、その処方が経験によるものであり、秘密にされることもあった。エナメル革はジャパン革（Japanned leather）あるいはパテント革（Patent leather）とも称される。1780年にイギリスにおいて、軽石などで平滑にした肉面に顔料と煮沸した油を塗る仕上げ法が開発された<sup>7)</sup>。Japanned leatherは漆を塗った革とも訳されるが、日本では奈良時代の漆を塗った皮箱や靴、馬具等が正倉院に収蔵されている。この仕上げ方法に1799年に特許が取られたことにより、パテント（特許）革と称するようになった。その後1801年にフランスに導入され、1805年に亜麻仁油、鯨油、馬グリースおよび油煙の混合物を使用する特許が取られた<sup>8)</sup>。しかし、当時その組成は秘密であり、実際にこのジャパン革が最初に市場に出たのは1822年であり、1835年には製造法が改善され、大きく発展した。その後ドイツにおいてキッド（子山羊革）生産と共に発展した。1837年以降、銀面を同様に塗装する方法がとられた。1900年頃までは、植物タンニン鞣しをした子牛革の肉面を仕上げするのが主流であった。銀面を重要視しなかったので、銀面の損傷した皮やロシアからの輸入カーフ乾皮が用いられた。その後、クロム鞣し革の銀面を仕上げた革がアメリカから市場に出るようになり、1930年代以降では市場の大部分を占めた。

塗装液の基本は亜麻仁油であり、これは空気中の酸素を吸収し、乾燥して弾性ゴム

のようになる性質がある。前もって煮沸すると乾燥が早まる。酸化を促進させるために、紺青、密陀僧<sup>みつだそう</sup>、白鉛、黄土等の酸化金属を添加する<sup>9)</sup>。使用量は用いる油の重量に対する金属の重量比が、鉄化合物では約0.9%、鉛化合物では約0.6%である。油を蒸気釜で底から空気を導入しながら約116℃で3~4時間加熱してから、酸化剤（乾燥剤）を添加して塗装液すなわち油ワニス进行调整する。加熱温度や時間、成分組成は各工場において異なる。大抵の革は煤や紺青で黒色や青色に仕上げるが、白色には鉛白や亜鉛白、褐色には種々の黄土、赤色にはベンガラ、緑色には緑青が用いられる。

使用する革は準備工程で十分脱脂することや塗装前に肉面や銀面をバフイングして平滑にすることが重要である。これは均一な塗装や光沢を出すためである。床革も使用される。イギリスでは大きな板に革を釘で張り付け、ドイツやフランス、アメリカでは枠にスクリューやトグルで張り付けてから、塗装液を塗り、乾燥室で乾かし、その後、日光に当ててから軽石をかける。2度目からの塗装はテルペチンやアルコールで少し薄めたり、成分を変更したりして、基本的には下塗り、中間塗り、上塗りの3回行う。最終的には羊毛で磨いて光沢を出す。

亜麻仁油ワニスの代用として、1897年にニトロセルロース（硝化綿）が使用されるようになり、1920年頃には広く普及していた<sup>9)</sup>。これは高温で処理する必要が無いので、冷ワニスと称した。この性質は用いる溶媒によって異なり、最初に用いられたのは酢酸アミルであったが、その後、いろいろな溶媒が使用された。溶媒は高価なので希釈剤として、酒精剤（揮発性アルコール）、ベンゾール、トルエンおよびキシロールが使用された。1955年頃からは、メラミ

ン樹脂やイソシアン酸塩を基本としたポリウレタンの合成ワニス<sup>5)</sup>が反応性ワニスとして使用されるようになった。

#### 4. ドンゴラ革

ドンゴラ革（Dongola leather）は子牛皮や成牛皮、馬皮を明礬と植物タンニンで複合鞣しをした柔軟で丈夫な革であり、主に甲革に用いられた。ドンゴラ革の製造は後述のナツパ革に類似しているが、耐水性の低いカーフ革やキッド革の改良版とも言える。羊皮や山羊皮を袋物や手袋用にも加工した。ドンゴラの名称は北アフリカのナイル川流域の地名に因んで付けられた<sup>10)</sup>。この地方では、アラビア人も住んでおり、彼らの鞣製法がヨーロッパに伝わり、1840年代の終わりに、明礬で前鞣しをしてから、カテキューで鞣す方法が普及した。その後、アメリカでドンゴラ鞣しとして発展した<sup>11)</sup>。ドンゴラ革が大量に生産されるようになって、1890年代には、シャブロー革の生産を抑制した。しかしドンゴラ革も20世紀前半にはクロム鞣しの発展に伴って、グレイス革と同様にクロム革に取って代わられた。

子牛皮を生石灰と硫化砒素で脱毛し、糞<sup>ふすま</sup>や麩で、後にオロポンを用いてベーチングを行う<sup>5)</sup>。カテキューまたはガンビアと明礬、塩の混合液でパドルを用いて鞣製する。濃度を7°BKからしだいに40°BKくらいに高める。水切り後、魚油と骨油の混合油で加脂をし、乾燥する。肉面を薄い鞣し液で湿らして削る。スマックとスルフォン化ケブラチオ、チェストナット等でドラムを用いて再鞣する。別の方法として、混合液を用いずに、まず明礬で鞣し、次にカテキューまたはガンビアで再鞣するか、あるいはその逆で行うこともある<sup>5,10,11,12)</sup>。再鞣した革は乾燥し、ステーキングしてから、

2回目の加脂をする。オリーブ油と鱈油、デグラス、硬石鹼、ホウ砂の混合液を用いる。染色はオーラミン（黄色染料）を加脂液に添加して行う。水切り後、板の上に広げて、ブラシで染料を塗付し、さらに肝油と牛脚油の混合油あるいは亜麻仁油を銀面に塗る。ステーキングとグレージングを行う。黒色に仕上げる場合は、再鞣の際、スマックや他のエキスの代わりにログウッドやレッドウッド等のエキスを用い、重クロム酸カリウムと少量のアルカリで媒染し、硫酸鉄や硫酸銅の溶液で黒色にする<sup>5)</sup>。最終的な仕上げは光沢の有る無しによって異なる。前者はニグロシンで薄く着色した血液を塗付し、機械で艶出しをする。後者は乾燥後、アイロンあるいはロール掛けを行い、銀面にデグラスと獣脂、ワックスの混合液を塗り、厚紙に挟んで加圧する。深黒色のくすんだ光沢の柔軟な革ができる。

## 5. シャブロー革

シャブロー革 (Chevreauleder) は山羊皮をクロムで鞣し、黒や白、その他のいろいろな色に染色し、靴の甲革用に仕上げた革であり、その特徴は平滑で光沢のある美しい銀面である。特に子山羊の革は高級品として評価されていた。山羊皮は乳頭層が真皮の半分を占めるため丈夫であり、さらに銀面が強く耐摩耗性があるので、仕上げのグレージングにより光沢を出すのが容易である。銀面模様は数個の毛穴が鎖状に連なり特色がある。毛嚢が深く入っているので、通気性があり甲革に適している。

独語のシャブロー (Chevreau) は仏語 Chevre (山羊) に由来し、小山羊あるいは若い山羊のみを指し、英語のキッド (Kid) に相当する。シャブロー革はその名称の由来が示すように、19世紀後半フランスで発展し、特にパリで多量に生産され、外国に

も輸出された<sup>6)</sup>。しかし当時のシャブロー革はクロム鞣しではなく、グレイス鞣しを行い、甲革に仕上げられていた。この革は肉面が暗青色で、銀面が濃黒色であるのが特徴的であった。植物タンニン鞣しと比較して、柔軟であり、なおかつ優美な外観を呈していたので、特に婦人靴の甲材料として評判が良かった。フランスでは、この製法が秘密にされていたが、他の国でいろいろと模倣された。

1884年にアメリカのシュルツがクロム鞣しの二浴法を実用化し、1887年にはシャブロー革の製造に応用され、その後、技術的發展により、フランスのシャブロー革に優る革が製造されるようになり、次第に普及し、ついに世界の主流となった<sup>6,13)</sup>。一方、グレイス鞣しのシャブロー革は次第に市場から消失した。

山羊皮の主要な産地は東インド、中国、南アメリカ、北アフリカであり、主に乾皮で入荷するので、水漬けが3~5日と長くかかり、バクテリアの繁殖による損傷の危険がある。そこで新鮮な水を頻繁に交換するか、あるいは苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）や炭酸ソーダ、硫酸ソーダを乾皮重量の0.5~1%添加して水戻しを促進させる。脱毛は古くから行われている石灰・硫化ソーダ法や新しい酵素処理法による。脱灰には、有機酸を含む商品名がプルガトール、カビット、デカルタ等の脱灰剤を使用する。20世紀初めまでは、糞ベーキングが専ら行われていたが、その後、酵素剤のパンクレオールやオロポンを利用した。酵素法は清潔さや作用の均質性などから世界中に普及した。

クロム鞣しは、一浴法よりも作業が煩雑であるが、美しく緻密で平滑な銀面が得られる二浴法が一般的であった。沸騰水に耐えられるところで鞣しは完了する。翌日取

り出して馬掛け、水絞り、シェービングを行い、さらにホウ砂またはソーダ灰で中和してから染色・加脂を行う。

染色にはアニオン性の酸性染料や直接染料、金属染料が用いられる。感触や充実性、均染性を高めるために、ガンビア、スマック、唐桧とうびなどの植物タンニンを併用することもある。シャブロー革の特徴的な黒色を出すために、ログウッドとアイゼンシュバルツ（ログウッドと硫酸鉄からなる染料）を用いる<sup>14</sup>。加脂は水溶性のエマルジョン（乳化剤）を用い、ドラムで行われるが、スルフォン化油が導入される1920年代までは、牛脚油に石灰石鹼やマルセーユ石鹼、卵黄を乳化剤として用いていた。乾燥前に乳化していない油を銀面に塗り、しなやかさを高める。乾燥した革はステーキングし、さらに卵アルブミンや亜麻仁油などの光沢剤を銀面に塗り、グレージングして仕上げる。山羊皮の代わりに羊皮を用いた革はシェブレッテ（Chevette）と称したが、シャブローの緻密さには及ばなかった。

## 6. ナッパ革

ナッパ革（Nappa leather）は山羊や羊の皮にグレイス鞣しを行った後に、主にガンビア（植物タンニン剤）で再鞣した革である。非常に丈夫で柔らかいのが特徴であり、手袋や衣料に使用された。クロム鞣製の発達により、ガンビアの代わりにクロムで再鞣されるようになった。当初はクロム再鞣革をクロムナッパ革と称したが、近年では多くはクロム単独鞣しで製造され、牛皮から製造された柔軟な銀付き革もナッパ革と言われ、靴などに使用された<sup>15,16</sup>。ナッパ革の名称は1870年頃アメリカのナッパ（カリフォルニア州）で製造されたことに由来し、その後、ヨーロッパに普及した<sup>10</sup>。

ナッパ革のオリジナルな製造方法は発汗法で脱毛した羊皮を食塩と苛性カリ白岩石の混合液に浸漬してから、硬石鹼と牛脚油の混合液に浸漬し、取り出して乾燥する<sup>16</sup>。油が十分浸透するまで、石鹼と油の混合液への浸漬と乾燥を繰り返し、最後に新鮮な水で洗浄し、乾燥してからステーキングを行う。銀面が通常損傷しているので、肉面を金剛砂ホイールでバフイングして仕上げる。これをホワイトナッパ革と称する。明るい色の革を望む場合は、明礬とスマック、オークバーク、没食子の混合液で鞣し、鞣剤自身の天然色を着色させるか、あるいはアニリンで染色する。ブルーペイストを用いて暗青色に染色し、肉面をバフイングし、銀面をグレージングおよびアイロン仕上げをした革をブラックナッパ革と称する。

グレイス鞣し革からの製造は温塩水で洗浄し、過剰の鞣液成分を除去する。酸性染料で染色し、その間に少量のアンモニアを添加して染料の固着を促進する。ガンビアで鞣製するが、代わりにカテキューやミロボランも用いられる。また鞣剤の持つ色調以外の色調を求める時には、ハマチンや黄木エキスを併用する。さらに塩基性染料で染色し、重クロム酸カリを媒染剤として添加する。ガンビア再鞣後に、重クロム酸カリ処理をしてから塩基性染料のみで染色する場合もある。卵黄を用いて加脂を行い、乾燥をして仕上げをする。

ナッパ革は耐光性や耐洗濯性に欠けるので、衣料革用には、クロムで再鞣する<sup>10</sup>。中和してから浸透型の染料（クロム錯塩染料）で染色し、ギ酸で固定する。堅牢性の高い染料を添加する。加脂剤を用いて加脂をする。塗装仕上げも一般的に行われる。衣料用革にはコロイド染料、手袋用革にはカゼイン染料が用いられる。

## 7. モカ革

モカ革 (Mocha leather) は手袋用革として用いられた。この革はアフリカ原産のヘアシープ皮にグレイス鞣しを行ってから、銀面を細く絹のように起毛させたビロード状の柔らかくて丈夫な革である。モカ革の語源はスペイン語のMocha (雌鹿) に由来する。元々、南アメリカの先住民が雌鹿の皮を起毛させて柔軟な衣料用に加工しており、それがアメリカ市場に出回り、上質の手袋用革の製造のきっかけになった<sup>10,15)</sup>。原料として、薄くて均質な鹿皮は大量に得られず、また高価なため、主に羊や山羊の皮が用いられた。ビロード状の柔らかい感触は銀面の除去によって得られた。一般的には銀面側の線維が肉面側のものよりも緻密で細く、肉面を起毛させるスエード (Suede) より美しい表面が得られる。

元々のモカ革はグレイス鞣しを行った革であったが、20世紀初めのクロム鞣しの普及に伴い、グレイス鞣し液にクロム塩を添加し、あるいはグレイス鞣しの後で、クロム再鞣を行った。20世紀中頃には、クロム再鞣法が主流となった。このクロム革は耐久性や耐水性に優れているが、元々のグレイス鞣し革特有の滑らかさと艶、鮮やかな色調、柔軟性は得られなかった。

染色は古くは主に木材染料と金属媒染剤を用いた刷毛塗りであった。表面がベネツィア赤色で裏面が白色の高級品はベネツィア革 (Veneziana) という名称で好まれた<sup>15)</sup>。クロム再鞣革ではドラム染色が主流になった。染色し乾燥した後に、軽石で毛羽立て、刷毛あるいはローラーで平滑にする。滑石 (タルク) の併用がしなやかさを与える。

## 8. まとめ

19世紀後半にクロム鞣しが開発され、20

世紀初めには世界的に普及した。クロム単独鞣しの他に、他の鞣剤とのコンビネーション鞣しによって、用途に応じた種々の革が製造された。クロム革はそれまで普及していたタンニン革やアルミニウム革に代わって甲革や袋物、手袋、衣料等に使用された。

---

## 文献

- 1) Sagoschen, J.A. : "Eigenschaften des Leder und Dessen Analyse", Springer-Verlag, Wien (1961) P. 1097.
- 2) Körner, T. : "Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation", I - 1, Springer-Verlag, Wien (1944) P. 83.
- 3) 武本力 : 皮革技術, 3, 31 (1961) .
- 4) Watt, A. : "Leather Manufacture", Crosby Lockwood and Son, London (1919) P. 348.
- 5) Gansser, A. : "Taschenbuch des Gerbers", Bernh. Friedr. Voigt, Leipzig (1920) P. 245.
- 6) Jettmar, J. : "Handbuch der Chromgerbung", Paul Schulze Verlag, Leipzig (1923) P. 536.
- 7) Vilon, A. M. : "Practical Treatise on The Leather Industry", Scott, Greenwood and Son, London (1901) P. 275.
- 8) Procter, H.R. : "The Principles of Leather Manufacture", E. and F.N.Spon Limited, London (1922) P. 475.
- 9) Gnam, H. : "Fachbuch für Die Lederindustrie", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart (1958) P. 509.
- 10) Kohl, L. P. : "Die Lederhandschuhfabrikation IV. Weise- und Samischgerbung", M. Kray, Technischer Verlag G. M. B. H., Berlin W. (1929) P. 88.
- 11) Borgman, J. : "Die Lederfabrikation III. Die Feinlederfabrikation", Verlag von M. Kray, Berlin W. (1923) P. 449.
- 12) Rogers, A. : "Practical Tanning", Henry Carey Baird and Co. Inc, New York (1922) P. 236.
- 13) Miekely, A. und Reifenkugel, W. : "Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation III - 2", Spring-Verlag, Wein (1955) P. 163.
- 14) Borgmann, J. : "Die feinlederfabrikation", Krayn, M., Berlin W. (1901) P. 535, 588.
- 15) Roeckl, H. F. : "Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation III - 2", Spring-Verlag, Wein (1955) P. 357.
- 16) Flemming, L. A. : "Practical Tanning", Henry Carey Bairs and CO., Philadelphia (1910) P. 133.