

〔経常研究A〕

## ピクル不要でクロム鞣し可能な新規薬剤に関する研究

松本 誠

### 1 目的

皮革製造産業においては、排水処理費を行政が大きく補助していて、処理費削減が求められている。最近、日本で初めてピクル不要でクロム鞣しが可能になる薬剤「ACTIPICKLE NSA」(ATC社製)(以下、NSAと称する)を輸入した。有機酸をベースとするこの薬剤を用いてクロム鞣しを行えば、ピクル不要なので、排水処理施設に多量の塩が流入するのを防いで排水処理コストを低減できる。さらに、皮に結合するクロムの量を増加させ、鞣し排液に流出するクロムの量を削減できるので、クロム鞣剤費と排水処理費の両方が削減可能となる。しかし、残念ながら日本では新規薬剤であるため、製造ノウハウが全く確立されていない。そこで本研究では製造処方を確立する。

### 2 実験方法

ステンレスタムを用いて、半裁革1枚スケールで表1の従来法とNSAを使用した4種類の処方(表2~4)でクロム鞣しを行った。処方①がATC社の標準処方であり、②~④は日本のタンナーの実状に合わせて調整し、夜間の間欠運転を省略して、一日あたりの作業時間を短くしている。クロム鞣しで得られたウェットブルーと排液のクロム含有量、ウェットブルーのTsを測定して比較した。その後、表5の処方でナツパクラストを製作し、各種物性を測定した。

表1 クロム鞣し従来法

| 工程               | %      | 使用薬品          | 温度  | 分   | 備考                           |
|------------------|--------|---------------|-----|-----|------------------------------|
| ピクル/<br>クロム鞣し    | 50     | 水             | 18  | 20  |                              |
|                  | 8      | 塩             |     |     |                              |
|                  | 0.5    | 加脂剤           |     |     |                              |
|                  | + 0.7  | ギ酸(1:5)       |     |     |                              |
|                  | + 0.7  | 硫酸(1:10)      |     |     |                              |
|                  | + 5    | クロム鞣剤(塩基度33%) |     |     |                              |
|                  | + 0.15 | 防カビ剤          |     |     |                              |
|                  | + 0.4  | 塩基度上昇剤(MgO)   |     |     |                              |
|                  | + 0.1  | 塩基度上昇剤(MgO)   |     |     |                              |
| 翌朝30分回転<br>排水-水洗 |        |               | ~40 | 7時間 | pH 3.8-4.0 O/N<br><br>鞣し排水採取 |

表2 NSAを用いたクロム鞣し処方①、②

| 工程    | %  | 使用薬品 | 温度 | 分 | 備考 |
|-------|----|------|----|---|----|
| NSA処理 | 50 | 水    | 18 |   |    |

|         |      |                 |     |     |                         |
|---------|------|-----------------|-----|-----|-------------------------|
| /クロム鞣し  | 2    | NSA(粉-ドラム口から投入) |     | 90  | pH4.5~5.0               |
| +       | 0.5  | 加脂剤             |     | 60  |                         |
| +       | 5    | クロム鞣剤(塩基度33%)   |     | 60  |                         |
| +       | 0.15 | 防カビ剤            | ~40 | 7時間 | pH3.8-4.0               |
| タイマー回転  |      |                 |     |     | ① 間欠回転<br>運転5分<br>停止55分 |
| 翌朝30分回転 |      |                 |     |     | ②一晩つけ置き                 |
| 排水-水洗   |      |                 |     |     | 鞣し排水採取                  |

表3 NSAを用いたクロム鞣し処方③

| 工程      | %    | 使用薬品            | 温度  | 分   | 備考            |
|---------|------|-----------------|-----|-----|---------------|
| NSA処理   | 50   | 水               | 18  |     |               |
| /クロム鞣し  | 2    | 塩               |     |     |               |
|         | 2    | NSA(粉-ドラム口から投入) |     | 90  | pH4.5~5.0     |
|         |      |                 |     |     | 一晩つけ置き        |
| +       | 0.5  | 加脂剤             |     | 60  |               |
| +       | 5    | クロムパウダー26/33    |     | 60  |               |
| +       | 0.15 | 防カビ剤            | ~40 | 7時間 | pH3.8-4.0 O/N |
| 翌朝30分回転 |      |                 |     |     | 鞣し排水採取        |
| 排水-水洗   |      |                 |     |     |               |

表4 NSAを用いたクロム鞣し処方④

| 工程     | %    | 使用薬品            | 温度  | 分   | 備考            |
|--------|------|-----------------|-----|-----|---------------|
| NSA処理  | 50   | 水,18'C          | 18  |     |               |
| /クロム鞣し | 2    | 塩               |     |     |               |
|        | 2    | NSA(粉-ドラム口から投入) |     | 90  | pH4.5~5.0     |
| +      | 0.5  | 加脂剤             |     | 60  |               |
| +      | 5    | クロムパウダー26/33    |     | 90  |               |
| +      | 0.15 | 防カビ剤            | ~40 | 7時間 | pH3.8-4.0 O/N |
| 翌朝自動回転 |      |                 |     |     | 一晩つけ置き        |
| 排水-水洗  |      |                 |     |     | 鞣し排水採取        |

表5 ナップクラスト処方

| 工程 | %   | 使用薬品 | 温度 | 分 | 備考 |
|----|-----|------|----|---|----|
| 水洗 | 200 | 水    | 30 |   |    |

|   |     |                          |    |            |
|---|-----|--------------------------|----|------------|
| 排水  | 1   | Actyl BPR(乾いたWB用水戻し剤)    | 40 |            |
| クロム   | 150 | 水,40°C                   | 35 |            |
| レタン   | 3   | Actan OM (クロム含有シンタン)     |    |            |
|   | 2   | Actidial GTA(グルタルアルデヒド)  | 60 |            |
| +   | 0.5 | ギ酸ソーダ                    | 15 |            |
| +   | 0.4 | 重曹                       | 20 | pH:3.8 O/N |
| 排水  | 150 | 水,35°C                   |    |            |
| 中和  | 2   | ギ酸ソーダ                    |    |            |
|   | 2   | Actan NH (中和用合成タンニン)     | 15 |            |
| +   | 0.3 | 重曹                       | 45 | pH:4.8-5.0 |
| 排水  | 200 | 水                        | 10 |            |
| 水洗  |     |                          |    |            |
| 排水  | 50  | 水,20°C                   | 20 |            |
| レタン   | 3   | Actipact DLP-S (ソフトアクリル) | 20 |            |
| /染色   | 4   | Actan AP(両性合成タンニン)       | 20 |            |
| +   | 4   | Actan HFP(白用合成タンニン)      |    |            |
| +   | 5   | Actan TVW(白色天然タンニン)      |    |            |
|   | 5   | Actan TG (ケブラチヨ代替タンニン)   |    |            |
|   | 4   | Actan RDC(レジン系充填剤)       |    |            |
|   | 4   | Actan FP(タンパク系充填剤)       | 30 |            |
| +   | 0.5 | Actyl FD (均染浸透剤)         |    |            |
|   | 1.5 | 染料                       | 90 | 浸透確認       |
| +   | 100 | 水,60°C                   | 50 |            |
| +   | 0.5 | ギ酸                       | 10 |            |
| +   | 0.8 | ギ酸                       | 20 | pH:4.0     |
| 排水  | 150 | 水,60°C                   | 50 |            |
| 加脂  | 7   | Actoil AMG-S(汎用ソフト加脂剤)   |    |            |
|   | 2   | Actoil ITS(物性向上用加脂剤)     | 60 |            |
| +   | 1   | ギ酸                       | 20 |            |
| 排水水洗馬掛け、セッター、真空乾燥(60°C1分)、吊り干し味取り、空うち、ネット張り |     |                          |    |            |

### 3 結果と考察

#### 3.1 ウェットブルーと排液の分析結果について

ウェットブルーと排液の分析結果を表6に示す。ATC社の標準処方である処方①がウェ

ットブルーのクロム含有量が最も高く、排液中のクロム含有量が最も低かった。これは、やはり鞣し後のオーバーナイト中に間欠運転を行なうことによって、ウェットブルーへクロムの吸尽を進ませるのが重要である事を意味する。しかし、①ほどではなかったが、NSAを用いた処方では②～④全てにおいて、従来法よりもウェットブルーのクロム含有量の向上と排液中のクロム含有量の減少が確認できており、成果は得られた。

表6 ウェットブルーと排液の分析結果

|                      | 従来法 | 処方① | 処方② | 処方③ | 処方④ |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ウェットブルー<br>クロム含有量(%) | 3.9 | 4.8 | 4.0 | 4.1 | 4.0 |
| ウェットブルー<br>Ts (°C)   | 103 | 108 | 105 | 108 | 98  |
| 排液<br>クロム含有量(g/L)    | 2.7 | 0.3 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |

### 3.2 ナツパクラストの物性について

試作したナツパクラストを図1に示す。風合は官能試験の結果、従来法とNSA①～④のサンプルで大差なく、いずれも革らしさと柔軟性に優れた革に仕上がった。各種物性試験を行った結果を表7に示す。従来法とNSA①～④のサンプルにおいてA部位、腹部共にJIS K 6551に定める靴用甲革の基準をクリアしており、良好な結果が得られた。実用化にあたって問題ないことが確認できた。

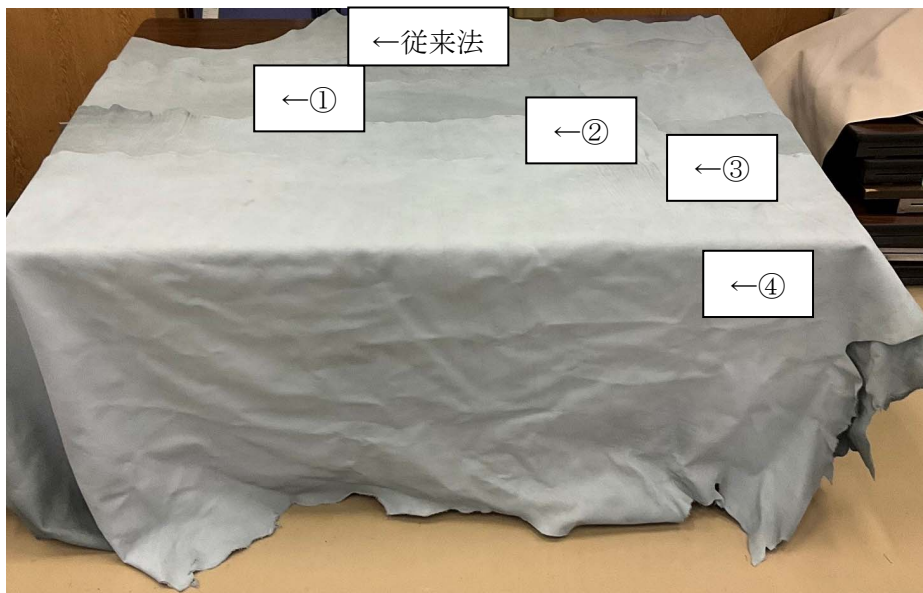


図1 ナツパクラスト

表7 ナツパクラストの物性

|         | 引張強さ<br>(MPa) | 伸び<br>(%) | 引裂強さ<br>(N/mm) | 厚み<br>(mm) |
|---------|---------------|-----------|----------------|------------|
| 従来法 A部位 | 13            | 38        | 38             | 1.4        |
| 従来法 腹部  | 13            | 41        | 45             | 1.3        |

|            |       |    |       |     |
|------------|-------|----|-------|-----|
| ① A 部位     | 13    | 41 | 30    | 1.4 |
| ① 腹部       | 13    | 42 | 31    | 1.4 |
| ② A 部位     | 18    | 38 | 33    | 1.4 |
| ② 腹部       | 15    | 40 | 41    | 1.3 |
| ③ A 部位     | 13    | 33 | 30    | 1.4 |
| ③ 腹部       | 14    | 37 | 35    | 1.3 |
| ④ A 部位     | 13    | 38 | 30    | 1.4 |
| ④ 腹部       | 15    | 40 | 31    | 1.3 |
| JIS K 6551 | 11.77 | 30 | 29.42 | 1.3 |

試験方法：引張強さ，伸び JIS K 6557-2，厚み JIS K 6557-1

引裂強さ 旧 JIS K 6550(JIS K 6551 と比較するため)

A 部位：JIS K 6556-1 の試料採取部位，腹部；JIS K6556-1 の腹(ベリー)部

#### 4 結論

今回の試験によって NSA を用いることにより、製造コスト削減と排水処理負荷を低減しながら、試作革の物性に良好な結果が得られて、環境対応と実利性を両立させた理想的な製造処方が確立できた。例えば、ピクルル工程において、塩を 8%用いているタンナーでは 6%の塩が排水に流れ込むのを防ぐことができる。夜間間欠運転可能なタンナーは ATC 社の標準処方が望ましいが、間欠運転が実施できなくても、従来法よりも製造コスト削減と排水処理負荷を低減できることが確認できた。

本研究を実施するにあたり、技術情報を提供して下さった嶋田悟製革所様には深く感謝いたします。

(問合わせ先 松本 誠)