

# 水溶性アルキルホスフィンによる 非クロム皮鞣し技術

The Non-chrome Tanning Process Based on  
Water-soluble Alkyl Phosphine

杉矢 正, 鈴木 彩子, 今井 哲夫

Masashi SUGIYA, Ayako SUZUKI and Tetsuo IMAI

クロム鞣しは、皮革産業でもっとも広く用いられている製法である。しかし、環境問題への関心から、廃棄物中のクロムを低減させる試みが検討されてきた。今回、クロムおよびホルムアルデヒドがまったく使用されない新規の鞣し方法を開発し、パイロットスケールで実施した。水溶性のアルキルホスフィン化合物であるヒシコーリンP-540を用いることで、優れた可染性を有するホワイト・レザーを得ることができた。

## 1 はじめに

現在流通する皮革及び皮革製品の大部分がクロム鞣しによる革である。クロム鞣しには、クロム鞣剤が安価であること、鞣製作業が比較的簡略であること、仕上がった革が柔軟であることといった利点があるが、製革工程で生じるクロム含有排水の処理が必要であること、東京都では埋立て処分場でのクロム含有皮革廃棄物などの問題が挙げられる。あらゆる産業において環境にやさしく、安全で健康志向の製品が求められており、皮革産業においても同様である。製革工程では準備作業排水やクロム鞣し排水の汚濁負荷の低減、皮革製品では重金属や溶出ホルムアルデヒド量の低減、またその廃棄処理に関する研究が行われている<sup>1) - 19)</sup>。そこで、次世代を目指した、環境に優しい革である「非クロム鞣し」の実用化に向けた研究・開発が進められている中で、新規の非クロム鞣剤としてリン系化合物鞣剤が注目されている。

以前に、THPS(図1)を主成分とする鞣剤を検討したが、処理した皮革からラベル認証のための規格値75 ppmを超えるホルムアルデヒドが検出され、エコレザーとしてPRするには課題が残った<sup>20)</sup>。そこで、ホルムアルデヒドがまったく検出されない非クロム革を製造することを目的とし、ヒシコーリンP-540(図2)を用いた皮鞣しの試験を行った。ヒシコーリンP-540は、Tris(3-hydroxypropyl) phosphine を主成分とする40%

水溶液で、羊毛やカシミアの防縮・抗ピリング剤として実用化されている<sup>21)</sup>。P-540はその化学構造より、自身からホルムアルデヒドを遊離する懸念がなく、また、その還元剤としての性質から、ホルムアルデヒドの含まれる鞣製薬品を併用しても、それを抑制する効果も期待できる。

本研究では、非クロム、溶出ホルムアルデヒド不検出の革の開発を目的として、P-540を前鞣し剤として使用した鞣製方法を検討し、その製品革の性状分析を行った。その結果、P-540の鞣剤としての優れた有用性が見出せたので報告する。

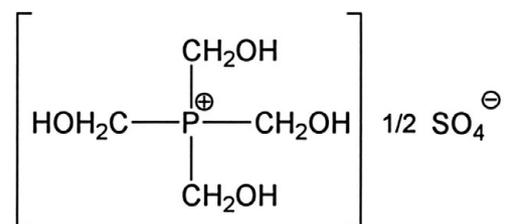


図1 THPS

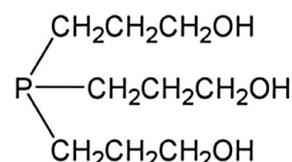


図2 ヒシコーリンP-540

## 2 実験方法

### 2.1 P - 540 鞣し効果の検討

P - 540 の鞣し効果の検討には、牛ピクル皮を肉挽き機(南常鉄工 小型ミンチ MS-12, 2.5 mm メッシュ)により粉碎したものをを用いた。

塩化ナトリウムの 10 % 水溶液 100 mL, 非イオン系界面活性剤 0.5 mL, P - 540(40 % 水溶液)4 mL の混合溶液に粉碎ピクル皮を 25 g 加えた後、ギ酸により pH を 3.0, 5.0, 7.0 に調整した 3 種類の試料を準備した。40 で 2 時間攪拌後、皮試料 5 g 及び反応溶液 5 mL を採取し、溶液の pH を測定した。採取した皮試料は、濾紙上に広げて風乾した後、熱変性温度( $T_D$ )を示差走査熱量計(セイコーインスツル DSC-6200)により測定した。また、採取した反応溶液中のホルムアルデヒドの有無を、アセチルアセトン試薬の呈色反応により確かめた。

### 2.2 P - 540 の浸透性向上の検討

P - 540 の浸透性を向上させるために、牛ピクル皮片を試料とし、反応溶液に緩衝液を用いた。

比較的簡便に調製できる緩衝液として、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を選択した。0.1 mol/L 酢酸 32 mL と 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム 1 mL を混合すると pH 3.2 の緩衝液になり、同様に、0.1 mol/L 酢酸 1 mL と 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム 32 mL を混合すると pH 6.2 の緩衝液になる<sup>22)</sup>。この pH 3.2 と pH 6.2 の緩衝液を用い、表 1 の方法で皮片試料を調製した。対照として、ギ酸を蒸留水で希釈し pH 3.2 に調整した溶液の系を用いた。皮片試料は牛ピクル皮を約 15 cm 四方に切り使用し、調製には実験用四連ドラム(マティス TYPE LFA)を用いた。

調製した試料の  $T_D$  を 2.1 と同様の方法により測定し、試料への P - 540 の浸透の度合いを試料断面の観察により判定した。また、反応終了時の溶液の pH を測定した。

表 1 緩衝液の使用による P - 540 の浸透性向上効果を見るための試料調製

処理工程	薬品名	薬品量 <sup>*1</sup> / %			時間 / min
		pH 3.2 の系	pH 6.2 の系	対照	
液の浸透	溶液	100 (緩衝液)	100 (緩衝液)	100 (蒸留水, ギ酸)	60
	塩化ナトリウム	5	5	5	
P - 540 添加	P - 540 (40 % 水溶液)	5 <sup>*2</sup>	5	-	120
pH 調整	硫酸 (20 倍希釈)	pH 3.0 を保持	pH 3.0 に調整	pH 3.0 に調整	120

\*1:ピクル皮重量に対する百分率 \*2:P-540 添加直後に硫酸(20 倍希釈)を加え、pH 3.0 に調整

### 2.3 P - 540 鞣しの可逆性の検討

2.2 により調製した試料を約 1 cm 四方に細断し、試料重量の 100 倍の蒸留水を加え、40 で 30 分間振とうした。その後試料を取り出し、濾紙上に広げて風乾した後、 $T_D$  を 2.1 と同様の方法により測定し、 $T_D$  の変化を鞣しの可逆性の指標とした。

### 2.4 P - 540 製品革の試作

国産豚塩蔵皮を用い、溶出ホルムアルデヒドが不検出となる白色の衣料用革を作る目的で、以下の処方を組み立てた。まず、P - 540 とタラタンニンにより前鞣しを行った(表 2)。それをシェーピングし、表 3 に示す処方です再鞣以降の工程を施した。処方では、ホルムアルデヒドが遊離する懸念のある鞣製薬品を使用しないよう留意した。また、鞣しの安定性を向上するために、タラタンニンやジルコニウム鞣剤を併用した。さらに、白色の

革を得る目的で、加脂時に白色顔料を使用した。この革を以下 P - 540 製品革と記す。試作には実験用ステンレスドラム(ドーゼ 直径 1 m, 幅 50 cm)を用いた(図 3)。

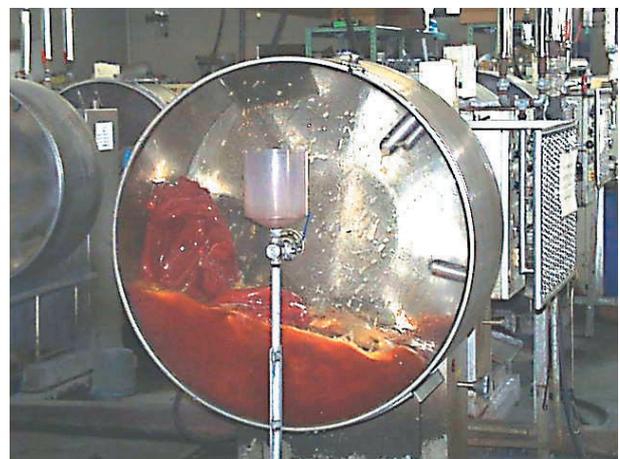


図 3 ステンレスドラムによる処理の様子

表2 P - 540 による前鞣し処方

工程	薬品名	薬品量 <sup>*1</sup> / %	温度 /	時間 / min	pH
P-540 鞣し	酢酸-酢酸 Na 系緩衝液	35	20		
	塩化ナトリウム	5		30	3.2
	P-540(40%水溶液)	4		150	
	タラタンニン	1		30	
	タラタンニン	2			
	防カビ剤(カバーサイドDX)	0.1		120	3.3

処理条件:馬掛け(二晩),水絞り,分割,シェーピング(厚さ0.5mm)

\*1:ピクル皮重量に対する百分率

表3 P - 540 前鞣し革の再鞣処方

処理工程	薬品名	薬品量 <sup>*1</sup> / %	温度 /	時間 / min	pH
除鉄	水	120	20		
	塩化ナトリウム	6		10	
	シュウ酸	1		30	2.0
再鞣	ジルコニウム鞣剤 (ブランコロール ZB-33)	6		150	1.0
	水	100	30	30	1.0
	酢酸ナトリウム	1		15	1.1
	酢酸ナトリウム	1		15	1.2
	キレート剤(トリロンB)	0.5			
	炭酸水素ナトリウム	0.5		15	1.4
	キレート剤(トリロンB)	0.5			
	炭酸水素ナトリウム	0.5		15	1.8
	炭酸水素ナトリウム	1	35	15	2.4
	炭酸水素ナトリウム	1		30	3.4
排浴・水洗					
再鞣	水	100	30		
	キレート剤(トリロンB)	1		20	
	樹脂鞣剤(パラメルPA-N)	2		20	
	樹脂鞣剤(パラメルPA-N)	4		20	
	樹脂鞣剤(パラメルPA-N)	4		30	4.4
排浴・水洗					
加脂	白色顔料(レザノールホワイトAP-P)	4	40	10	
	加脂剤(イングラサンテE-123)	3			
	加脂剤(リボダームリッカーPU)	18			
	加脂剤(コリポールICA)	3			
	加脂剤(ニートフットオイル)	3		60	5.2
	ギ酸	2		10	
	加脂剤(カチヨナルS)	3		10	3.5
排浴・水洗					

処理条件:馬掛け(一晩),セッティング,吊り干し乾燥,ネット張り乾燥,パイプレーションステーキング

\*1:シェーピング革重量に対する百分率

## 2.5 P-540 製品革の性状分析

2.4において試作したP-540製品革の性状分析を行った。

まず、表3によるP-540前鞣しを行った革の $T_D$ の測定及び厚生省令第34号アセチルアセトン法に基づく溶出ホルムアルデヒド量の測定を行った。

P-540製品革について、JIS K 6550に基づきpH、水分、全灰分、脂肪分、皮質分、クロム含有量、厚生省令第34号に基づく溶出ホルムアルデヒド量を測定した。溶出金属鞣剤の測定は、皮革技術協会の溶出クロム測定方法<sup>19)</sup>を参考にして、細断試料2gにJIS L 0848に規定する酸性汗液100mLを添加し、30で1時間振とう(振とう回数100回/分)後、ガラスフィルターG2でろ過し、濾紙をICP発光分光分析装置(セイコーインスツル SPS-7800)で定量した。機械的性質は、JIS K 6552に基づき厚さ、引張切断荷重、伸び、引裂荷重、 $T_D$ の

測定を行った。P-540製品革の鞣しの安定性を検証するために、2.3と同様に水中で振とうした後の $T_D$ の測定を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 P-540の鞣し効果

2.1により調製した試料の $T_D$ 、及び溶液中のホルムアルデヒドの有無、2時間後のpHを表4に示す。なお、反応開始前のピックル皮の熱変性温度は52であった。

この結果から、P-540が皮の $T_D$ を上昇させる効果、いわゆる「鞣し効果」を持ち、この効果はpHが3程度で高いことが示唆された。また、反応溶液からはホルムアルデヒドが検出されなかった。このことより、この薬品を用いてホルムアルデヒド不検出の革を調製できることが期待できる。

表4 試料の熱変性温度、反応溶液中のホルムアルデヒド及びpH

	pH3の系	pH5の系	pH7の系
$T_D$ /	74	63	56
ホルムアルデヒドの有無	なし	なし	なし
pH	3.2	4.8	6.6

### 3.2 P-540の浸透性の向上

P-540の浸透性を測定した結果を表5に示す。この結果、pHに関わらず $T_D$ は72程度まで上昇したが、P-540の浸透性を向上させるためには、緩衝液を用い、系のpHを3付近に保つことが必要であることがわかった。

### 3.3 P-540鞣しの可逆性

2.3により調製した試料の $T_D$ は、蒸留水で振とうすることによって生皮と同程度まで下がった(表6)。

このことより、P-540処理革はそれ単独で用いた場合、不安定でいわゆる「脱鞣し」を容易に起こすと考えられる。

表5 試料の熱変性温度及びP-540の浸透の度合い

	pH3.2の系	pH6.2の系	対照
$T_D$ /	74	72	72
P-540の浸透の度合い	断面の全層に浸透	中心まで浸透せず	中心まで浸透せず
最終pH	3.0	3.0	3.1

表6 蒸留水で振とうした後の熱変性温度

	pH3.2の系	pH6.2の系	対照
$T_D$ /	55	54	54

### 3.4 P-540 製品革の性状分析

P-540 前鞣し革(表2)の $T_D$ は75であった。また、溶出ホルムアルデヒドは検出されなかった(表7)、再鞣以降の処理(表3)を施したP-540 製品革の化学

分析値を表8に、溶出金属鞣剤の分析値を表9に、機械的性質を表10に示す。なお、参考値として表8中にはJIS K 6551 くつ用革(男子用裏革)の規定値を、表10中にはJIS K 6553 衣料用革(豚革)の規定値を示した。

表7 P-540 前鞣し革の測定結果

$T_D$ /	溶出ホルムアルデヒド量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
75	検出されず <sup>*1</sup>

\*1: 検出下限は 16 mg/kg

表8 P-540 製品革の化学分析値

	pH	水分 / %	全灰分 <sup>*1</sup> / %	脂肪分 <sup>*1</sup> / %	皮質分 <sup>*1</sup> / %	クロム含有量 <sup>*1</sup> / %	ホルムアルデヒド溶出量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
P-540 製品革	3.6	13.0	10.5	22.1	54.6	検出されず <sup>*2</sup>	検出されず <sup>*3</sup>
靴裏革 規定値	3.1~4.3	-	-	2~8	-	2.0%以上	-

\*1: 無水物換算値 \*2: 検出下限は 0.1% \*3: 検出下限は 16 mg/kg

表9 溶出金属鞣剤の分析値

アルミニウム / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	クロム / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	チタン / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	ジルコニウム / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
検出されず <sup>*1</sup>	検出されず <sup>*1</sup>	58	943

\*1: 検出下限は 50 mg/kg

表10 P-540 製品革の機械的性質

	厚さ / mm	引張切断荷重 / N	伸び / %	引裂切断荷重 / N	熱変性温度 $T_D$ /	振とう後の $T_D$ /
P-540 製品革	0.9	55	40	15	80	80
衣料用革 規定値	-	49 N 以上	50~90	9.8 N 以上	-	-

脂肪分は、衣料用革を目的とし加脂剤を多く使用したため、脂肪分が大きな値であった。クロム含有量は 0.1% 未満であり、溶出クロムも検出されなかった(表9)。溶出ホルムアルデヒド量は、厚生省令第34号において成人用肌着類に 75 mg/kg 未満、乳幼児用衣類に吸光度差 0.05(検出量としておおよそ 16 mg/kg) 未満と規定している<sup>23)</sup>。P-540 製品革からは溶出ホルムアルデヒドは検出されず(表8)、非クロムで溶出ホルムアルデヒド不検出の革を製造することができた。

溶出金属鞣剤については、ドイツの検査機関による革・毛皮の有害物質検査済み認証ラベル(SGラベル)で認証のための規定値が定められている。規定値は、アル

ミニウム、クロム、チタン、ジルコニウムの4種で、成人向けにはこれらの合計 200 mg/kg、幼児向けには合計 50 mg/kg としている<sup>24)</sup>。SGラベルでは溶出金属鞣剤の試験法の詳細を公表していないため完全な比較はできないが、本製品革ではチタン、ジルコニウムがSGラベルの規定値より多く検出された。チタンは加脂時に添加した白色顔料、ジルコニウムは再鞣で使用した鞣剤より由来するものと考えられる。より安全性の高いエコレザーの開発を考える場合、溶出金属鞣剤を削減する必要がある。皮革技術協会では溶出クロム削減のための研究を行っており<sup>18), 19)</sup>、はっ水性の加脂剤を使用した場合と、特に水洗をよく行った場合に溶出クロム鞣剤削減の

効果が非常に高かったと報告している<sup>18)</sup>。これらを参考とし、今後さらに検討したい。

機械的性質(表10)では、P-540製品革の結果と衣料用革(豚革)の規定値を比較して、引張切断荷重、引裂荷重はこの衣料用革の規定値を満たしたが、伸びは40%と規定値未満であった。袋物などの用途では使用できるものと考えられる。T<sub>D</sub>は80であり、前鞣し革よりも上昇した。さらにP-540製品革では、蒸留水で振とうした後も80であることが確認され、3.3で示したような熱変性温度の低下は起こらなかった。再鞣工程においてタラタンニンやジルコニウム鞣剤を併用したため、鞣しの安定性が増したものと考えられる。

### 3.5 P-540製品革による製品の試作

P-540製品革を用いて、ハンドバッグを試作した(図4)。縫製等の製作工程において加工上の問題は特に認められず、本試作革は実用化可能であると考えられる。



図4 試作したハンドバッグと  
パステルカラーに染色した皮革

## 4 まとめ

羊毛の防縮・抗ピリング剤として利用されている水溶性ホスフィン化合物であるヒシコーリンP-540を皮革に応用した実験において、以下のことがわかった。

- 1) P-540は、「鞣し効果」を持ち、新規の鞣剤としての可能性が認められた。
- 2) P-540を鞣剤として利用する場合、pH3.2の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いると浸透性が向上する。
- 3) 緩衝液とP-540による鞣しでは、容易に脱鞣しが起きるため、他の鞣剤(本実験ではジルコニウム鞣剤を用いた)を併用するのが望ましい。
- 4) 本実験で試作した豚革からは、溶出ホルムアルデヒドがまったく検出されなかった。

環境志向、健康志向の流れから、非クロム・溶出ホルムアルデヒド不検出の革の開発が望まれているが、本報で示した方法はこれらの条件を満たしており、非常に有用な方法であると考えられる。今後、溶出金属鞣剤の削減や用途拡大を目指した処方の実験・拡充等の検討を続けたい。

なお、本報で示したヒシコーリンP-540による皮の処理方法で、東京都、日本化学工業株式会社、株式会社アロータ、小泉化学株式会社、千代田商事株式会社と特許を共同出願した(特開2006-8723)。

## 参考文献

- 1) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤の開発研究報告書(1987)。
- 2) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤の開発研究報告書(1988)。
- 3) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1989)。
- 4) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1990)。
- 5) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1991)。
- 6) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1992)。
- 7) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1993)。
- 8) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1994)。
- 9) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1995)。
- 10) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1996)。
- 11) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1997)。
- 12) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1998)。
- 13) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(1999)。
- 14) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(2000)。
- 15) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(2001)。
- 16) 日本皮革技術協会、非クロム系鞣剤技術の開発研究報告書(2002)。
- 17) 日本皮革技術協会、環境対応革開発実用化研究報告

- 書(2003)。  
18) 日本皮革技術協会，環境対応革開発実用化研究報告書(2004)。  
19) 日本皮革技術協会，環境対応革開発実用化研究報告書(2005)。  
20) 鈴木彩子，砂原正明，リン化合物鞣剤等による非クロム鞣し豚革の試作，平成15年度東京都立皮革技術センター事業報告書，p.57-67。

- 21) 志村征爾，杉矢正，原義房，加古邦夫，斉藤旭，日特公平07-059791。  
22) 日本化学会編，“化学便覧(基礎編)”(1975)，1，p.1490-1499。  
23) 日本皮革技術協会編，“皮革ハンドブック”(2005)，p.405。  
24) <http://www.ecco.com/ss2005/files/SG-list.pdf>

---

#### Abstract

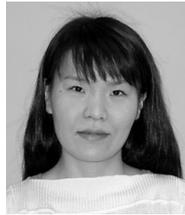
The most widely used tanning process for leather industry is the “Chrome Process”. Environmental challenges have been directed toward users of the current process to minimize, and ideally eliminate both liquid and solid chrome by-products.

This article describes Nippon Chemical Industrial’s development of a semi-industrial scale process that does not require chrome metal and / or formaldehyde.

NCI’s process is based on the use of a water-soluble phosphine compound, Hishicolin P-540, which provides a non-chrome tanning material for leather resulting in excellent coloration properties.



著者  
氏名 **杉矢 正**  
Masashi SUGIYA  
所属 有機事業本部  
有機研究部  
第一グループ



著者  
氏名 **鈴木 彩子**  
Ayako SUZUKI  
所属 東京都環境局  
多摩環境事務所  
環境改善課 大気係



著者  
氏名 **今井 哲夫**  
Tetsuo IMAI  
所属 東京都立皮革技術センター  
所長