

# 油なめし法の検討—8\*

松沢定五郎・武田吉弘・今田晴三

Considerations on Oil Tanning—8

By

Jōgorō MATSUZAWA, Yoshihiro TAKEDA, Haruzo IMADA

In this report, simple fatty acids and mixed fatty acids from skipper oil were tested to prepare tanning solution of potassium bichromate. The results were as follows.

1. The ratio of mixed fatty acids to  $K_2Cr_2O_7$  for adequate tanning to shark skin was more than 2.5 times by weight (Table 6).
2. As for general fatty acids, the ratio of all fatty acids to  $K_2Cr_2O_7$  for tanning was experimented by 10 : 1 by weight.
3. The tanning solutions by lower molecular fatty acids—butyric, capric, myristic and sevastic acid—made the skin's Ts higher by degree of 8~22°C (Table 7), but made them rotten in quality.
4. The tanning solutions by higher fatty acids—stearic, oleic and the mixed fatty acids—made their Ts higher by degree of 32~48°C without any undesirable results in quality.
5. In particular, the best desirable result in speed of tanning was attained by the mixed fatty acid of the highest iodine value (No. 31 in Table 7).
6. It was also observed in this experiment that tanning by oils or their esters developed in a) warm and wet condition (No. 2), but b) dit not in cold and dry (No. 1), and c) tanning speed by triglycerides (i.e. fish oils) was slightly slower than by their esters (No. 4). These observations were noted in details in the previous reports of this series.

先<sup>1)</sup>に、重クロム酸カリウム液に混合脂肪酸を反応させた溶液は、皮革の水熱安定度 (Ts) を著しく急上昇させるのに反し、反応液の油性部はTsを上昇させないので、水性部がその素因であることを報告した。本実験においてはどのような脂肪酸がこのような場合に有効であるかを検討してみた。

---

※ 水産大学校研究業績 第402号, 1963年6月14日 受理  
Contribution from the Shimonozeeki University of Fisheries, No. 402  
Received June 14, 1963

## I 実 験

### 1) 脂 肪 酸

使用したものは単独脂肪酸とサンマ油の混合脂肪酸の2群であった。前群には飽和酸として酢酸, カプリン酸, ミリスチン酸およびステアリン酸, 二塩基酸としてセバスチン酸, 一不飽和酸としてオレイン酸および後群には混合脂肪酸より沃度価別に分画したものの中の3区分を選んだ。

単独脂肪酸は市販品を用い, 混合脂肪酸は実験室において次のように調製した。

サンマ油の特数は次の通りであった。

Table 1. Special number of skipper oil.

Acid value.....	8.4
Iodine value .....	153.7
Saponification value.....	182.2
$n_D^{20}$ .....	1.4160

サンマ油より冷ケン化法により混合脂肪酸, またそれから常法によってメチルエステルを作った。その特数は第2表の通りであった。

沃度価別脂肪酸の分画は尿素付加法によった。その成果は第3表の通りである。

Table 2. Special number of fatty acids and their methyl esters from skipper oil.

	Mixed fatty acids	Methyl esters
Acid value	181.16	0.31
Iodine value	131.16	133.10
Saponification value	184.67	175.61
$n_D^{20}$	1.4676	1.4180

Table 3. Separated methyl esters by urea adduct.

Processed with urea	Sample weight (g)	Yield (%)	Iodine value	$n_D^{20}$
1st	43	8.95	57.52	1.4600
2nd	58	12.08	64.83	1.4610
3rd	50	10.41	70.79	1.4610
4th	140	29.16	109.06	1.4610
5th	47	9.79	126.36	1.4645
6th	48	10.00	336.25	1.4870
Residue	66	19.61	365.93	1.4940

### 2) 皮

ヒラガシラ鮫の皮を乾燥脱鱗して使用した。その含有水分量は第4表の如く約15%であった。

### 3) なめしの予備実験の1

沃度価別混合脂肪酸エステルによるTsの上昇を観測する為に行なった。皮と油剤との接触は浸漬法によりその環境は30°C±2°C, 関係湿度約85%とした。

この成果は第5表の通りである。この成果を沃度価別に見ると(Nos. 3, 6, 7, 8, 9, 10および11), それらのTs

の上昇は大体において高湿度値のものが急速であることを示した。ただし、この速度は試料の Ts 上昇に従って、環境温度を高めれば、その差は一層顕著に現われたものと想像される。その他の看取された事項は既報

Table 4. Moisture content of shark skin.

Date	Reduced weight of sample (g)	Moisture (%)
17, Dec.	0.1822	15.33
19	0.0101	6.16
24	0.0053	3.34
26	0.0023	1.49
28	0.0009	0.58
5, Jan.	0.0000	0.00
7	0.0000	0.00

Note : dried at 100 °C.

Table 5. Ts of the skins tanned with various methyl esters of the mixed fatty acids.

No.	Tanning agents	Days for tanning										Conditions of tanning
		0	2	4	6	8	10	12	20	22	24	
1	Skipper oil	54.4	54.1	53.7	53.2	52.5	52.7	52.9	52.1	52.1	52.3	Set aside on the table
2	Skipper oil	54.4	53.8	53.6	54.2	53.9	55.8	55.5	58.0	59.8	70.2	
3	M.e. (365.94) in methanol	54.4	56.2	56.6	61.4	61.6	65.0	67.5	65.1	68.5	67.0	
4	M.e. (365.94) in methanol, skipper oil	54.4	53.6	54.1	52.6	52.3	58.6	59.4	61.3	67.7	71.0	
5	Skipper oil in methanol	54.4	54.3	54.4	56.1	60.9	64.9	66.7	70.2	70.1	73.9	Warmed to about 30°C and moistended to 85% of relative moisture
6	M.e. (57.52) in methanol	54.4	55.8	55.3	58.9	56.6	61.8	65.0	68.0	68.7	70.0	
7	M.e. (64.83) in methanol	54.4	55.8	53.9	57.3	56.4	58.5	59.7	63.7	65.8	69.6	
8	M.e. (70.79) in methanol	54.4	58.0	54.8	55.7	60.9	64.9	66.1	70.2	70.1	73.9	
9	M.e. (109.06) in methanol	54.4	55.7	53.2	55.3	56.1	59.9	66.5	65.8	68.0	70.7	
10	M.e. (126.36) in methanol	54.4	54.6	55.2	58.8	57.8	63.8	64.6	67.7	67.8	67.7	
11	M.e. (336.25) in methanol	54.4	56.9	59.9	61.6	61.9	66.9	66.6	68.9	68.5	63.7	
12	M.e. (109.06) in acetone	54.4	54.4	54.1	55.1	55.4	63.4	62.5	66.2	68.8	69.1	
13	M.e. (109.06) in petroleum	54.4	53.1	52.9	52.1	52.1	52.6	54.3	55.1	54.5	57.0	

M.e. (365.94) = Methyl ester, Iodine value = 365.94

The values in respective columns are Ts of tanned skin (°C).

に記載したものと同様であった。すなわち (1) 冷大気中 (10°C 以下) での接触では Ts は上昇しない (No. 1)。また 30°C, 湿潤環境下で Ts が上昇する (No. 2) こと, (2) 原油 (トリグリセリド) での上昇は徐々にあり (No. 2), その脂肪酸エステルでの上昇速度はやや急である (No. 3 など), また原油にメタノールを加えるとエステルとほぼ同様になる (メタノリシスが行なわれたものと推測される)。なお脂肪酸エステルに原油を同量配合したもの (No. 4) の上昇速度は原油の影響を多く受けていること, (3) 油剤の溶媒は親水性のものより疎水性のものの方が遙かに上昇度が低く, かつ速度が遅いこと (Nos. 9, 12, および 13) などであった。

#### 4) なめしの予備実験の2

重クロム酸カリウム対脂肪酸の配合比を検討する為に行なった。ただし次表の脂肪酸量は重クロム酸カリ

ウム 2 g (5% 溶液 40 ml) に対する量であった。なめし条件は前実験と同じである。

試料 Ts の上昇状況は次の通りである。

Table 6. Ratio of the mixed fatty acids to  $K_2Cr_2O_7$  for tanning.

No.	Weight of mixed fatty acid to 2 g of $K_2Cr_2O_7$ (g)	Days for tanning										References	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		10
14	0.5	54.4	71.3	79.3	85.9	—	87.9	—	—	—	—	—	These tanning solutions were emulsified. * .....The emulsion was centrifuged to clear water solution which was used for further tanning.
15	1.0	54.4	73.8	82.0	87.6	—	88.6	—	—	—	—	—	
16	2.0	54.4	73.3	85.1	—	—	—	—	—	—	—	—	
17	5.0	54.4	73.6	83.2	88.8	—	—	—	—	—	—	—	
18	10.0	54.4	61.0	62.9	63.0	—	76.5	68.0	78.2	77.1	69.0	—	
19	25.0	54.4	56.0	58.2	57.8	—	57.1	62.0	63.9	67.0	—	69.2	
20	40.0	54.4	56.2	56.9	58.9	—	61.0	—	81.8*	88.8*	—	—	
21	65.0	54.4	55.9	55.5	54.9	—	53.8	58.1	—	62.1	—	64.3	
22	90.0	54.4	52.0	52.2	53.0	—	54.0	—	80.1*	87.9*	—	—	

The values in respective columns are Ts of tanned skin ( $^{\circ}C$ ).

The weight of the mixed fatty acids were mixed with 40 ml of 5%  $K_2Cr_2O_7$  solution, and warmed to  $60^{\circ}C$  for 2 hours.

この実験においては両剤の配合を  $60^{\circ}C$ 、2 時間で行なった。その際、No. 18~22 の可験品は液全体が乳化した。そして乳化状態のまま皮試料を浸漬したのであったがこの群の Ts の上昇は他に比べ甚しく遅かった。それで No. 20 と 22 の 2 つは途中で乳化液を遠心分離して乳化を破り澄明水溶液のみを分取して皮試料

Table 7. Various fatty acids to  $K_2Cr_2O_7$  for tanning.

No.	Fatty acids	Days for tanning									References	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8		9
23	Butyric $C_4H_8O_2$	54.2	69.8	70.2	71.0	72.0	73.2	73.2	...	75.0	77.0	The fatty acids (5 g) were mixed with 40 ml of 5% $K_2Cr_2O_7$ solution.
24	Capric $C_{10}H_{20}O_2$	54.2	59.8	61.3	62.5	63.9	66.2	65.8	...	67.0	67.0	
25	Myristic $C_{14}H_{28}O_2$	54.2	60.0	60.2	61.8	64.1	64.2	64.2	...	63.1	67.1	
26	Stearic $C_{18}H_{36}O_2$	54.2	75.0	77.8	81.4	85.4	86.4	85.0	...	87.2	92.0	
27	Sevastic $C_{10}H_{18}O_4$	54.2	59.4	59.3	60.0	61.0	61.8	63.0	...	62.4	62.2	
28	Oleic $C_{18}H_{34}O_2$	54.2	60.6	66.5	71.9	73.8	73.3	73.6	...	83.0	86.4	
29	Mixed fatty acids I. V. = 57.5	54.2	81.3	81.7	88.0	92.0	...	...	...	...	...	
30	Mixed fatty acids I. V. = 126.3	54.2	87.6	92.0	92.0	...	...	...	...	...	...	
31	Mixed fatty acids I. V. = 365.9	54.2	92.5	...	...	...	...	...	...	...	...	

Note: Values in respective columns are Ts of tanned skin ( $^{\circ}C$ ).

と接触させた所、急に Ts の上昇が見られた。すなわち、Ts 上昇の遅化は単に乳化状態の故であって、反応溶液自身によるものでないと判断された。

本実験の配合比範囲内では何れの反応液も Ts を上昇させた。この結果から、重クロム酸カリウム 2 g 対

脂肪酸 0.5g 以上であれば Ts を上昇せしめることが判った。

## 5) 本 実 験

使用した脂肪酸は飽和, 不飽和, 二塩基酸および沃度価別混合脂肪酸中より 3 種を選び計 9 箇であった。脂肪酸と重クロム酸カリウムとの配合比は 5 対 2, 配合方法は后者の 5% 液 40 ml に対し前者 5g の割合で 60°C, 2 時間攪拌せしめた。ただしステアリン酸のみは融点の関係から 80°C とした。なめし条件は前実験と同じである。

この実験およびその結果から観測された事は次の通りである。(1) C<sub>18</sub> 以上の単独脂肪酸および混合脂肪酸によつた皮試料の Ts は急速度で上昇し, その到達最高の Ts も他に比べて遙かに高く, また皮革の質も頑丈であった (この 3 点において, 塩基クロムなめしと異なる所がない)。換言すると急速になめしが完了すると云い得よう。(2) C<sub>14</sub> 以下の単独脂肪酸によつたものは Ts の上昇が前群に比べてはなはだ遅く, 到達した最高 Ts も低くその上重要なことは, 2 群の皮試料は接触日数 4 日にしてその質が脆弱化し初めた事である。箇別に見て興味あることは, (3) ステアリン酸によるものの方がオレイン酸に比較して Ts の上昇速度が急であり, その最高到達 Ts も高かつた事である。しかしこの事は両場合の反応温度に差 (20°C) があつた事にも留意せねばなるまい。また, (4) サンマ油脂肪酸の各箇においては沃度価別に明瞭に上昇速度に差が現われた。すなわちその高いもの程, 急速であつた事などであつた。

## Ⅱ 要 約

1. なめし剤として, 重クロム酸カリウム液に反応させる脂肪酸の種類および量を検討するために本実験を行なつた。

2. 実験した脂肪酸は酪酸, カプリン酸, ミリスチン酸およびステアリン酸の飽和酸, セバステン酸の二塩基酸および沃度価 57.5, 126.3, 366.9, のサンマ油混合脂肪酸の 9 箇でそれぞれの重クロム酸カリウムに対する配合比は 5 対 2, その反応温度は 60°C (ただし, ステアリン酸のみは 80°C), 2 時間, 皮は乾鮫皮 (水分 15%), なめしは 30°C の湿熱中で行なつた。

3. その成果は次の通りである。すなわちミリスチン酸以下の低級脂肪酸においては Ts の上昇度が 8°C ~ 23°C でその速度は次に比べて遅く, また皮質が脆弱化した。ステアリン酸, オレイン酸および混合脂肪酸においては Ts の上昇度が 38°C 以上になり, その速度は前のものに比べ急速であつた。そしてこれらのうち高沃度価の混合脂肪酸の場合特に著しかつた。

4. 重クロム酸カリウム対混合脂肪酸の比は 2 対 0.5 以上で有効ななめし液を得られた。

## 文 献

1) 松沢定五郎・上田 正, 1960: 油なめし法の検討—2, 本報告, 9(1).