

ノート

なめし剤の試験法の検討

- 樹脂系なめし剤及びなめし助剤と皮との反応性並びに示差走査
熱量法 (DSC) によるなめし剤のなめし能力の測定について -

河 中 ゆかり*, 秋 枝 毅**, 猪 間 進**

**Examination of the Testing Method of Tanning Substances.
Reactivity of Resin Type Syntans and Tanning Assistances toward Raw Skins, and
the Measurement for Tanning Ability of Tanning Substance by Differential scanning
calorimetry (DSC) Method.**

Yukari KAWANAKA*, Takeshi AKIEDA** and Susumu INOMA**

*Kobe Customs Laboratory

12 - 1, Shinko - cho, Chuo - ku, Kobe - shi, 650 Japan

**Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

The shrinkage temperature (Ts) of skin tanned with the solution of various syntans using in the leather industries were compared with that of untanned skin.

Ts of skin tanned with the solutions of resin type syntans which were adjusted to various pH values were compared with that of untanned skin. Ts changed according to pH value of solutions Ts of skin tanned with polymethacrylic and polyacrylic resin syntans increased more than that of untanned skin. But it was found that these syntans ranged from the capable of self tanning action to auxially types with only filling action from the results of DSC experiments.

The effects of tanning assistances contained in tanning substances were almost excepted by the washing sufficiently.

DSC method was applied for measurement of Td (tempartature of differentiation) of skin tanned with the solutions of various tanning substances. It was found that DSC method is useful for the discrimination of tanning ability of them.

1 緒 言

『なめし』とは、生皮を化学的、物理的操作により種々の実用性能を持った「革」に不可逆的に変換することで、皮に耐熱性や化学試薬や微生物に対する抵抗性を与え、柔軟性を付与することである。これらの性質を付与するための物質をなめし剤といい、無機系の鉱物なめし剤、有機系の植物タンニンなめし剤、アルデヒドなめし剤、油脂系なめし剤、合成なめし剤など

に分けられる。

なめしの反応は、なめし剤の種類によって反応の種類、得られるなめし革の安定性などがかなり違っている。久保田¹⁾は、それらの主要な反応は、皮の繊維を構成するコラーゲンの極性基やペプチド結合になめし剤が結合し、コラーゲンの分子鎖間に架橋結合が形成されて高次構造が安定化されること、コラーゲンの親水性がなめし剤の結合により疎水性になること及び繊維間隙になめし剤が沈着して皮に充実性を与えることな

*神戸税関業務分析部門 〒650 神戸市中央区新港町12 - 1

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

どであると述べている。

通常、製革工程においては、主たるなめしに加えて再なめしが行われる。これは主なめしの後で革の外観や革繊維の理化学的性質に何らかの変化を与えて製品革の商品価値を向上させることである。このような働きをするものを再なめし剤といい、無機なめし剤、植物タンニン、合成なめし剤、樹脂なめし剤、アルデヒドなどが含まれる。しかし再なめし剤に使用される物品はその範囲が非常に広く、その化学的性質も多岐にわたっている。

従来、税関分析においては、なめし能力の判定基準として、生皮と処理皮の外観・性状、JIS K6550 に基づいた液中熱収縮温度 (Ts) の測定結果²⁾等を比較する方法を用いてきた。しかし、再なめし剤として用いられるもののなかには上記判定法のみでなめし能力の有無を判断するには困難な場合が多い。例えば、樹脂系なめし剤は、一般的に再なめし剤として用いられ、なめし作用が全くないかあってもごくわずかであることから、牛生皮に作用させた場合、必ずしも Ts は上昇せず、外観も生皮とほぼ同様である。これらの樹脂系なめし剤として用いられるものの中には、なめし剤の用途以外にもバインダー、高分子凝集剤等に使用されており、なめし剤か否かの判断基準がはっきりしていないのが現状である。

また、Ts を測定する際には、なめし用の物品に添加されている助剤、処理液の、pH 等の影響でその値が変化する場合が認められるが、これらに関する報告³⁻⁷⁾は少なく、助剤による影響がはっきりしていない場合がある。

更に、高分子の熱挙動を解析する上で、示差走査熱量装置 (DSC) は、最も一般的に使用されている装置である。DSC を用いたコラーゲンに対するなめし剤及び再なめし剤の反応性について多くの研究が行われており⁸⁻¹⁵⁾、なめし能力を測定する上で、有力な手段の一つに上げられるものと考えられる。

今回、これらの装置を用いて、樹脂系なめし剤及びなめし助剤と皮との反応性を検討するとともに、なめし能力の統一分析法の作成のための基礎データの測定を行い、二、三、の知見が得られたことから報告する。

2 実 験

2.1 試 料

樹脂なめし剤：ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、尿素・ホルムアルデヒド縮合物、その他15種類

芳香族系なめし剤：フェノールスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物
ナフタレンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物

無機なめし剤：塩基性硫酸クロム

植物なめし剤：チェストナットエキス、ワットルエキス

助剤：硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、有機酸塩等

標準品：ポリアクリル酸ナトリウム塩 (3種類)

牛生皮：ピックアップ処理したもの〔日本皮革(株)製〕

牛皮粉：なめし処理していないもの〔日本皮革(株)製〕

2.2 装 置

液中熱収縮温度測定装置：JIS K6550に基づいたもの

示差熱分析装置：理学電気(株)製 (DSC - 8230)

走査型電子顕微鏡：日本電子(株)製 (JSM - 840)

2.3 なめし処理

ピックアップ処理した牛生皮の腰の部分を 7×1cm の大きさに切り、水で十分に洗浄する。アセトンで脱水した後、室温で真空乾燥を行ったものを密封容器に入れ冷蔵庫中に保存した。Ts を測定する際は、牛生皮を一夜水にもどした後、分析試料の5%水溶液 (分析試料が水溶液の場合には、脱水分に換算したもの) 50ml 及びリファレンスとして同量の水を用意し、これに水でもどした牛生皮を3片入れる。8時間振とう後、一夜室温で放置した皮を用いた。また上記の方法でなめした皮を純水中で、純水を1時間毎に交換しながら8時間振とうさせた皮を純水洗浄後とした。

皮粉の場合にも、同様にアセトンで処理し、水でもどしたものの準備する。0.5%～5%の水溶液 10ml を用意し、もどした皮粉 (乾燥状態に換算したもの) 約0.1g をいれ、8時間振とう後、一夜室温で放置する。翌朝、皮粉を G3のガラスフィルターでろ過し、1日水で十分に洗浄する。これらを DSC の検体とした。

別に、同様に水でもどした皮粉 (乾燥状態に対して 0.2g) を5%の塩基性硫酸クロム (Lutan CR) 水溶液で同様に1日処理し、水で十分に洗浄したものを再なめし用の検体とした。これを半等分し、分析試料 (不揮発分に対して) 5%の水溶液10ml 及びブランクとして使用する同量の水に、それぞれ加える。8時間振とうし、一夜放置したものを更に1日水で十分に洗浄する。これらを DSC の検体とした。

2.4 樹脂なめし剤のなめし処理時間

牛生皮を試料溶液に浸し、8時間振とう後、その処理液につけたまま冷暗所に保存する。1日目、2日目、3日目、6日目で、試料溶液から取り出したものを検体とした。

2.5 試料溶液の pH の調整

0.1N 塩酸あるいは 0.1N 水酸化ナトリウムを用いて、試料溶液を pH = 2.8, 4.6, 7.0, 及び10.0に調整し、同様に処理した。

2.6 無機なめし助剤の濃度の調整

塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムの濃度を1%, 5%, 10%に調整した溶液を準備し、同様に処理を行った。

2.7 示差走査熱量 (DSC) 測定

処理した皮粉又は処理後、約 4×4 mmの大きさに切断した生皮から余分な水分をろ紙で吸い取り、アルミ製密封セルを用

いて熱分析により熱変性温度 (Td) を測定した。なお, Td は, 定温基線と吸熱ピークの立ち上がりの接線との交点とした。

DSC Reference : Al_2O_3

Heating rate : 5 / min.

Temperature range : 20 ~ 100

3 結果および考察

3.1 肉眼による観察

各試料溶液で処理した牛生皮の外観を Photo. 1 に示す。植物なめし剤, 塩基性硫酸クロム, ポリメタクリル酸, フェノールスルホン酸, ホルムアルデヒド縮合物, ナフタレンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物で処理した皮の表面は, 毛穴のコントラストがはっきりしてよくしまっている。

一方, ポリアクリル酸塩, 尿素・ホルムアルデヒド縮合物, 塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウムで処理した皮の表面は, 毛穴がはっきりとせず, 柔らかくてのびやすい。また, ポリアクリル酸塩, 尿素・ホルムアルデヒド縮合物を処理した皮は, ブランクの皮に性状が似ており, こんにやく状で透明感がある。これらは乾燥すると固く透明化し, 革の性質は全くない。

3.2 走査型電子顕微鏡による観察

ブランク及び樹脂なめし剤 (ポリアクリル酸塩, ポリメタクリル酸及び尿素・ホルムアルデヒド縮合物) で処理した皮の走査型電子顕微鏡写真をそれぞれを Photo. 2, 3, 4 及び 5 に示す。これら樹脂なめし剤で処理したものは, その表面がブランクのものと似ており, 表面の凹凸が目立ち, 毛穴の周囲がくずれて細長く変形している様子が観察される。

一方, 塩基性硫酸クロム, フェノールスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物及びナフタレンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物で処理した皮の走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ Photo. 6, 7 及び 8 に示す。これらのなめし剤で処理されたものは, 表面が滑らかで毛穴の変形が少なく, 毛穴の周囲が明瞭で毛穴が深い様子が観察されるのが特徴である。

3.3 液中熱収縮温度 (Ts)

各種試料溶液で処理した皮の Ts を Fig. 1 に示す。

助剤として使用されるものの中で, 塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウム, 酒石酸で処理した生皮の Ts は, ブランクの値とほとんど同じであるが, 酒石酸ナトリウム塩で処理した場合, ブランクよりも 6 程度 Ts が上昇する。このように助剤として使用されるものの中にも Ts を上昇させるものがあることから, これらの値からなめし能力を判断する場合, 注意が必要であることがわかる。

一方, 樹脂系なめし剤で処理したものの皮の Ts は, ポリアクリル酸塩及びポリメタクリル酸で処理した場合には, ブランクよりも 6 以上上昇するが, 尿素・ホルムアルデヒド縮合物で処理した場合には, 2~3 上昇するのみである。

また, 塩基性硫酸クロム及び今回用いた芳香族系合成有機な

めし剤で処理したものの生皮の Ts は, ブランクよりも 10 以上上昇した。

3.4 無機なめし助剤の濃度による影響

無機塩の濃度が生皮の Ts に及ぼす影響を測定した結果を Fig. 2 に示す。試料溶液の濃度が高くなるとブランクと Ts がわずかに異なるが, なめし剤中にこれらの助剤が少量混合されている場合には, Ts にはほとんど影響がないものと推定される。また, 処理後の皮は非常に柔らかいが, 水で十分に洗浄することによって未処理皮とほぼ同様の性状に戻ることに及び牛生皮に助剤 (硫酸ナトリウム又は塩化ナトリウム) を作用させた場合, 十分に洗浄を行わないまま DSC を測定した場合には Td は上昇するが, 十分に洗浄を行うことにより, 未処理皮とほぼ同じ Td を示すことから (NaCl : 58.2 49.6, Na_2SO_4 : 55.2 49.2, 未処理皮 : 50.4), 助剤と皮との反応は可逆反応であるものと推定され, 助剤による影響を最小限にとどめるためには, 十分に洗浄を行う必要があるものと考えられる。

3.5 助剤溶液の pH による影響

有機酸塩 (助剤) 溶液の pH が生皮の Ts に及ぼす影響を測定した結果を Fig. 3 に示す。シュウ酸ナトリウム, クエン酸ナトリウムとも中性側で Ts がブランクよりも上昇し, 酸性側でブランクよりも Ts が低下する傾向が認められた。また水で十分に洗浄することによって Ts がブランクの値に近づくことから, 有機系なめし助剤による影響を最小限にとどめるためには, 無機なめし助剤と同様に洗浄を十分に行う必要があるものと考えられる。

3.6 樹脂系なめし剤のなめし処理時間による影響

樹脂系なめし剤で処理した生皮の Ts の変化を日を追って測定した結果を Fig. 4 に示す。ポリアクリル酸, 尿素・ホルムアルデヒド縮合物で処理したものについては, 日数が経過してもほとんど Ts の変化は認められないが, ポリメタクリル酸で処理した場合は, 6 日目に Ts が上昇したことから, なめし処理に長時間要する物品であることがわかった。

3.7 樹脂系なめし剤の pH による影響及びそれらの分子量について

試料溶液の pH と測定した Ts の関係を Fig. 5 に示す。なめし処理は, 一般に中性~酸性状態で行われるが, ポリメタクリル酸及びポリアクリル酸塩で処理したものは弱酸性側 (pH = 4.6) 付近で最も高い Ts を示し, 更に酸性側又は中性側で処理するとそれらの値は低下することがわかった。コラーゲンと結合可能な基はカルボキシル基であるので, 弱酸性領域でコラーゲンの中のアミノ基とカルボキシル基との間でコラーゲンとなめし剤との結合が進むものと考えられる。また, ポリメタクリル酸及びポリアクリル酸塩のデータを比較すると, 後者は, pH による影響が小さく, コラーゲンとの結合は前者に比較して弱いかもしれないがコラーゲンとの結合にはあまり関与しないも

のと考えられる。

さらに尿素・ホルムアルデヒド縮合物で処理したものは、pH による影響がほとんど見られず、コラーゲンとの結合にはあまり関与していないものと考えられる。

門坂⁶⁾は、ナフタレンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物及びフェノールスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物について同様に pH と Ts の関係を求め、ナフタレンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物については、pH = 2 ~ 3 で、フェノールスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物については、pH = 2 ~ 4 で最高の Ts を示すが、試料によって最適 pH の値が異なり、分子量等の影響も考慮する必要があるのではないかと述べている。高田¹²⁻¹⁴⁾は、ナフタレンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物及びフェノールスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を GPC で分画した成分について、コラーゲンとの反応性を調べて、分子サイズが大きい画分ほどコラーゲンとの反応性が大であることを明らかにしている。同様に、ポリアクリル酸塩について、GPC による分子量の測定を試みたが、溶液の粘性が非常に強いことから測定できなかった。なお、標準として購入した3種類のポリアクリル酸塩〔分子量：2,700 ~ 5,500 (粘稠な液体)、15,000 ~ 20,000 (白色固体)、22,000 ~ 70,000 (白色固体)〕と分析試料の不揮発分(粘稠な液体)を比較すると分子量が2,700 ~ 5,500 の性状に類似していること及び Ts がほぼ同じ値を示すことから、比較的分子量の小さいもの(分子量として10,000未満)が樹脂なめし剤として使用されているのではないかと考えられる。

3. 8 各種なめし剤で処理したものの熱変性温度 (Td)

各試料溶液で処理した皮粉及び皮の Td の結果を Fig.6 及び 7 に示す。皮粉と皮片を用いたものを比較すると、皮片の方がコラーゲンの密度が大きいことから鋭いピークが現れ Td が機械的により正確に測定できる。この Td と Ts の結果を Table 1 に示す。それぞれの Ts と Td との間に差はあるが、ブランクの値との差を比較すると従来のなめし能力の判定結果とほぼ一致することがわかった。

なお、樹脂なめし剤で処理した皮及び皮粉の Td を比較すると、ポリメタクリル酸の場合にはあまり変化がないが、ポリアクリル酸塩及び尿素・ホルムアルデヒド縮合物の場合は未処理皮よりも Td が低下することが特徴であり、皮に対する作用が異なっているものと考えられる。

3. 9 ポリアクリル酸塩とコラーゲンとの反応について

分析試料を牛生皮に作用させた場合、未処理皮よりも Td が上昇し、洗浄により Td の低下は認められない。一方、0.5 ~ 5% のポリアクリル酸塩溶液を皮粉に作用させた場合、0.5 ~ 2% まで Td は順次減少し、更に5%まで濃度を濃くしてもそれ以上には減少しない (Table 2)。これは、牛生皮の場合、分析試料がポリマーを主体とした物品であることから、皮に一度しみ込んだら水で洗浄することによってもなかなか洗い出されないものと考えられる。逆に皮粉の場合には牛生皮に比較し

て比表面積が大きいことから、しみ込みやすいが、一度、繊維間中にしみ込んだポリアクリル酸塩が、コラーゲンとの相互作用が小さいことから、洗浄により洗い流され、繊維間が広がったままの状態になる。結果として繊維間の相互作用が減少することにより Td が減少するものと考えられる。

以上の結果から、ポリアクリル酸塩とコラーゲンの不可逆応(架橋結合)により繊維間が安定化され、牛生皮の Td が上昇するのではなく、分析試料が牛生皮に単に充填された結果、繊維間が狭くなり、Td が上昇する(充填効果)ものと考えられる。

3. 10 ポリアクリル酸塩とクロム処理されたコラーゲンの反応性について

輸入者の説明によると、分析試料は、再なめし工程において使用されることから、クロム処理した皮粉を用いて、ポリアクリル酸塩との反応性を検討した。

クロム化合物がカチオン性を示すことから、アニオン基を有する分析試料とイオン結合等によりコラーゲンが熱に対して更に安定化されることが考えられたが、この場合も同様に、分析試料で処理することにより、ブランクよりも Td は低下することから、ポリアクリル酸塩とクロム処理されたコラーゲンの反応性はほとんどないことが判明した (Table 3)。

4 要 約

樹脂系なめし剤及びなめし助剤の皮への反応性及び DSC によるなめし剤のなめし効果の測定等について検討した。

樹脂系なめし剤は pH 及び処理時間によって Ts が変化することから、測定の際にはこれらのことを考慮しなければならない。Ts が上昇するポリアクリル酸塩及びポリメタクリル酸のなかでは、ポリメタクリル酸はコラーゲン繊維間を架橋構造で安定化するなめし能力があると判断できるが、ポリアクリル酸は充填作用を持つのみでコラーゲン繊維間を架橋構造で安定化する(なめし)能力は小さいものと考えられる。

なめし剤に含まれる無機系の助剤については、水で十分に洗浄すれば問題ないことがわかった。有機系の助剤では、水で十分に洗浄すれば問題ないものが多いが、洗浄によっても Ts に影響を有するものがあり、なめし剤中に多量に含まれる場合には、注意を要するものものと考えられる。

また、DSC をなめし能力の判定試験に用いたが、操作が非常に簡単で、かつ、Td がはっきり読み取れることから、なめし能力の判定に有力な手段の一つであるものと考えられる。

5 謝 辞

本実験を進めるにあたり、御指導いただいた東京農工大学農学部 白井教授、(財)日本皮革研究所 横川室長、東京都立皮革技術センター 長南博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 久保田穰, 高分子, 15, 382 (1966)
- 2) 前田宏, 税関鑑査資料, 12, 77 (1963)
- 3) A. Kuntzel, "Stiasny - Festchrift", P. 191 (1937)
- 4) E. R. Theis, J. Am. Leather Chemists, Assoc., 37, 499 (1942)
- 5) E. R. Theis, R. G. Steinhardt, *ibid.*, 37, 433 (1942)
- 6) 門坂忠雄, 本誌 4, 1 (1967)
- 7) 白井邦郎, 高田英資, 和田敬三, 皮革化学, 30, 91 (1984)
- 6) J. Naghski, A. Wisnewski, E. H. Harris, Jr., and L. P. Witnauer, J. Am. Leather Chemists, Assoc., 61, 64 (1966)
- 9) 久保和義, 石井泰博, 杉田正見, 和田敬三, 皮革化学, 29, 81 (1983)
- 10) W. C. Prentiss, G. J. Ward, JALCA. 82, 96 (1987)
- 11) 高田英資, 目黒達哉, 岡田幸雄, 白井邦郎, 和田敬三, 皮革化学, 33, 151 (1987)
- 12) 高田英資, 岡田幸雄, 白井邦郎, 皮革化学, 34, 177 (1988)
- 13) 高田英資, 山口清隆, 岡田幸雄, 白井邦郎, 皮革化学, 34, 123 (1988)
- 14) 高田英資, 皮革化学, 36, 135 (1990)
- 15) 長南康正, 皮革化学, 37, 141 (1991)

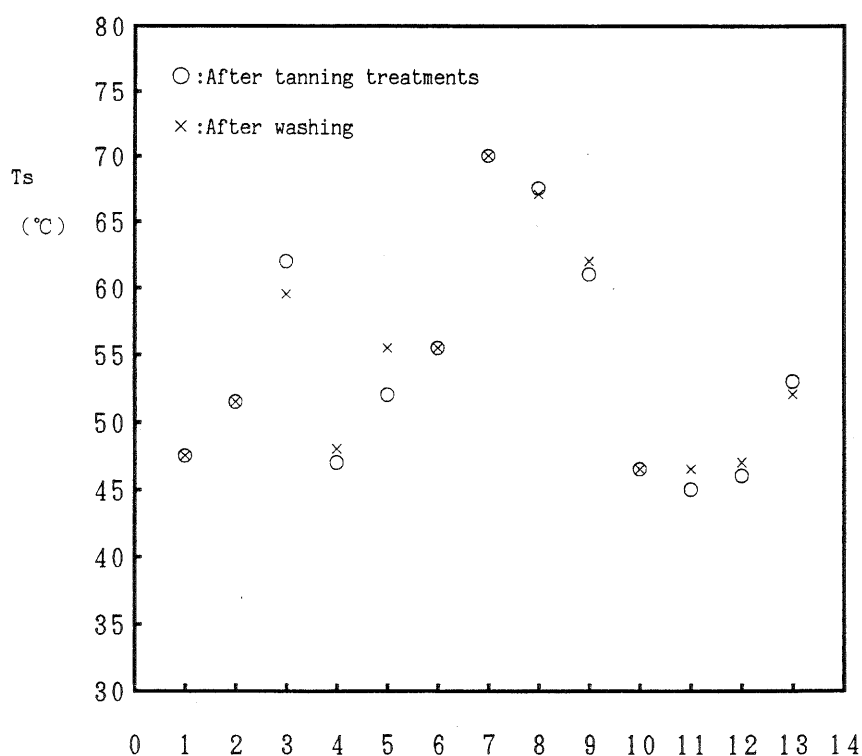


Fig.1 Ts of skin tanned with various tanning substances

1. Blank, 2 : Sodium polyacrylate,
- 3 : Polymethacrylic acid, 4 : Urea - formaldehyde condensation product
- 5 : Sodium polyacrylate (m. w. 2,700 ~ 7,500),
- 6 : Chestnut, 7 : Basic chromium sulfate,
- 8 : Phenol sulfate - formaldehyde condensation product,
- 9 : Naphthalene sulfate - formaldehyde condensation product,
- 10 : Sodium chloride, 11 : Sodium sulfate,
- 12 : Tartaric acid, 13 : Sodium tartaric acid,

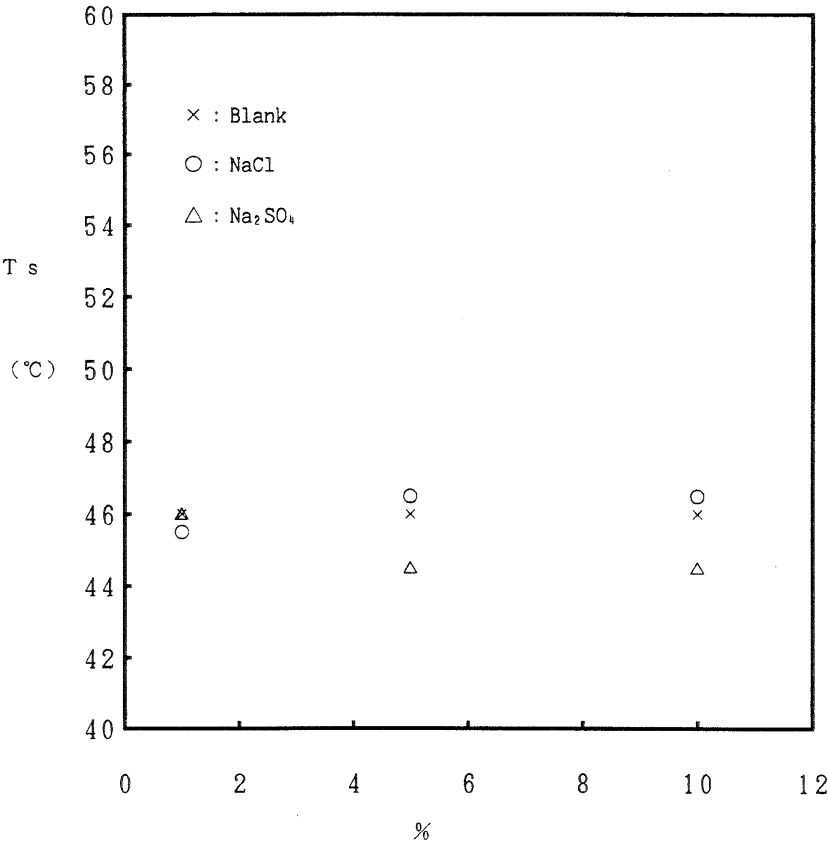


Fig.2 Relationships between Ts and concentration of assistance

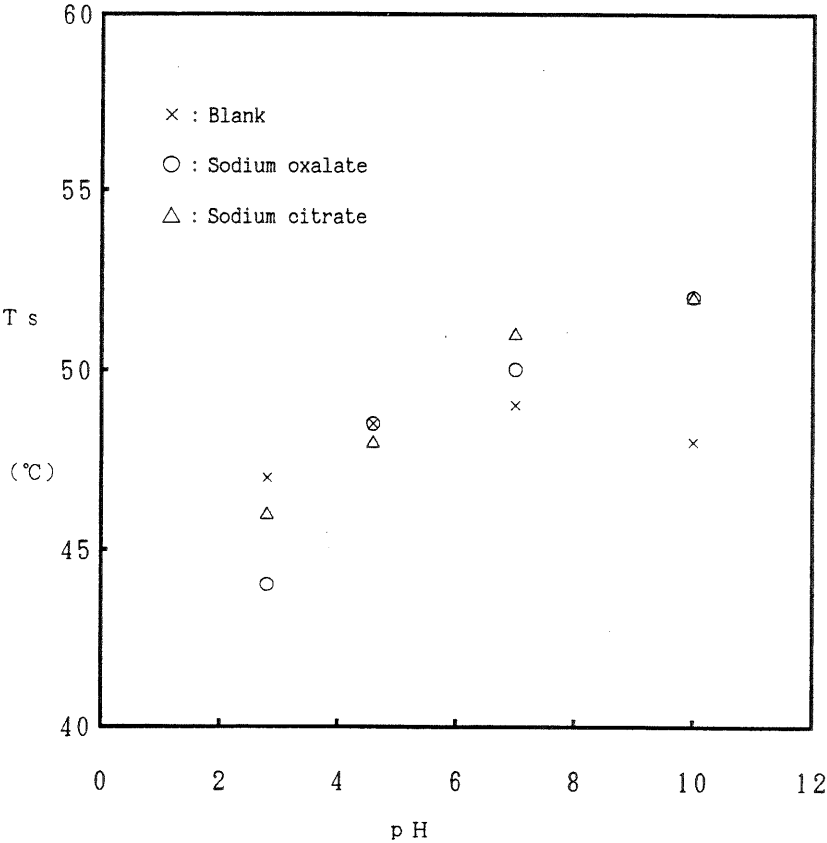


Fig.3 Relationships between Ts and pH values of solutions of tanning assistances.

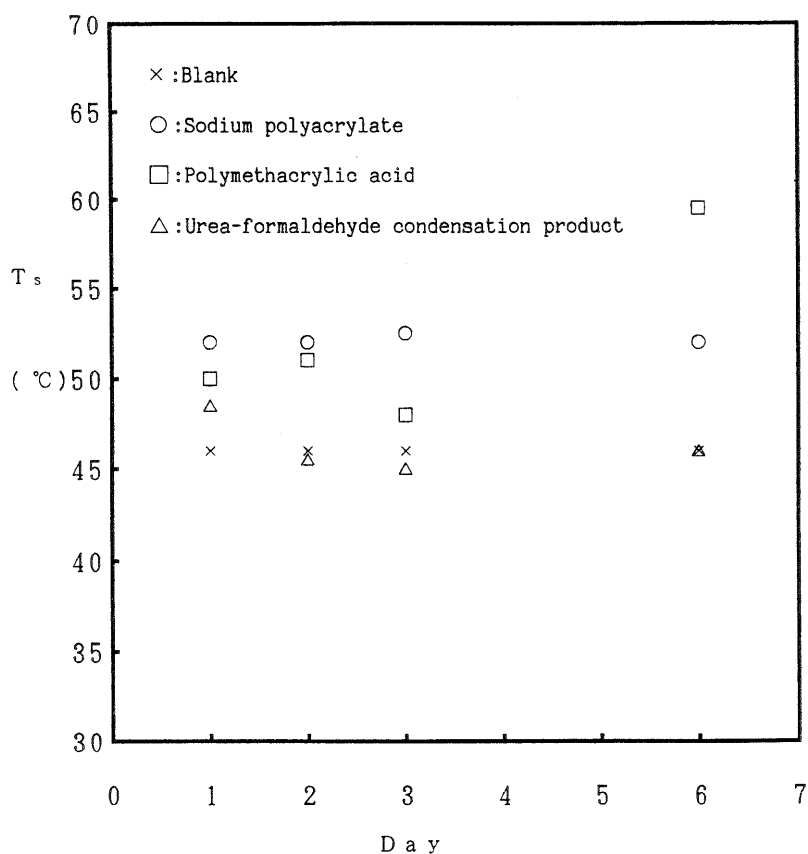


Fig.4 Relationships between reaction days and T_s of skin tanned with the resin syntans solution

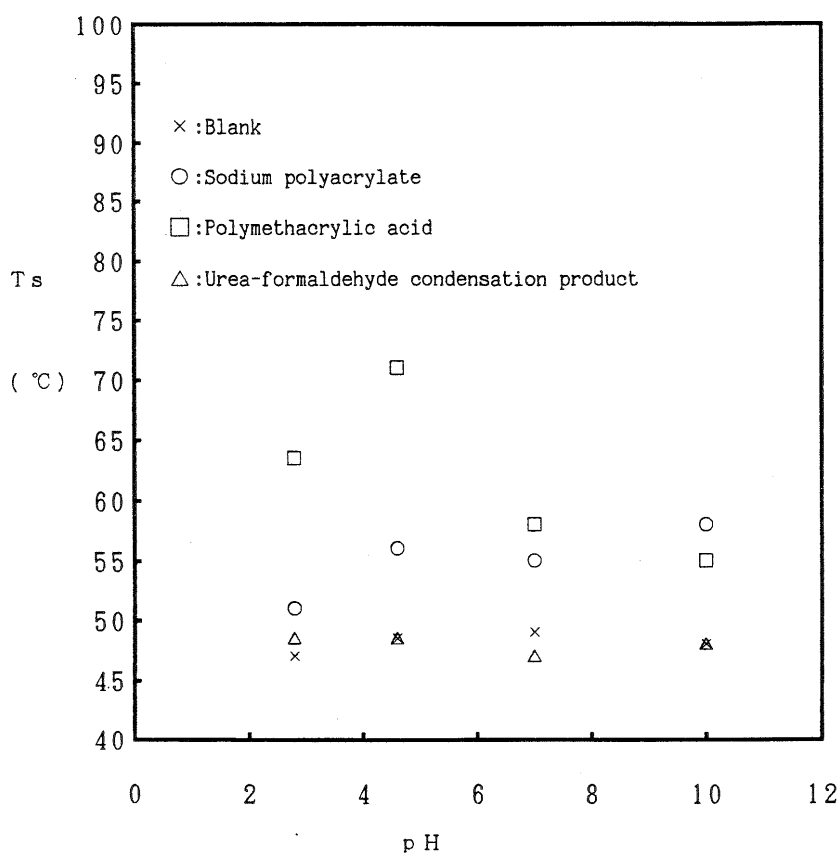


Fig.5 Relationships between T_s and pH values with the resin syntan solutions.

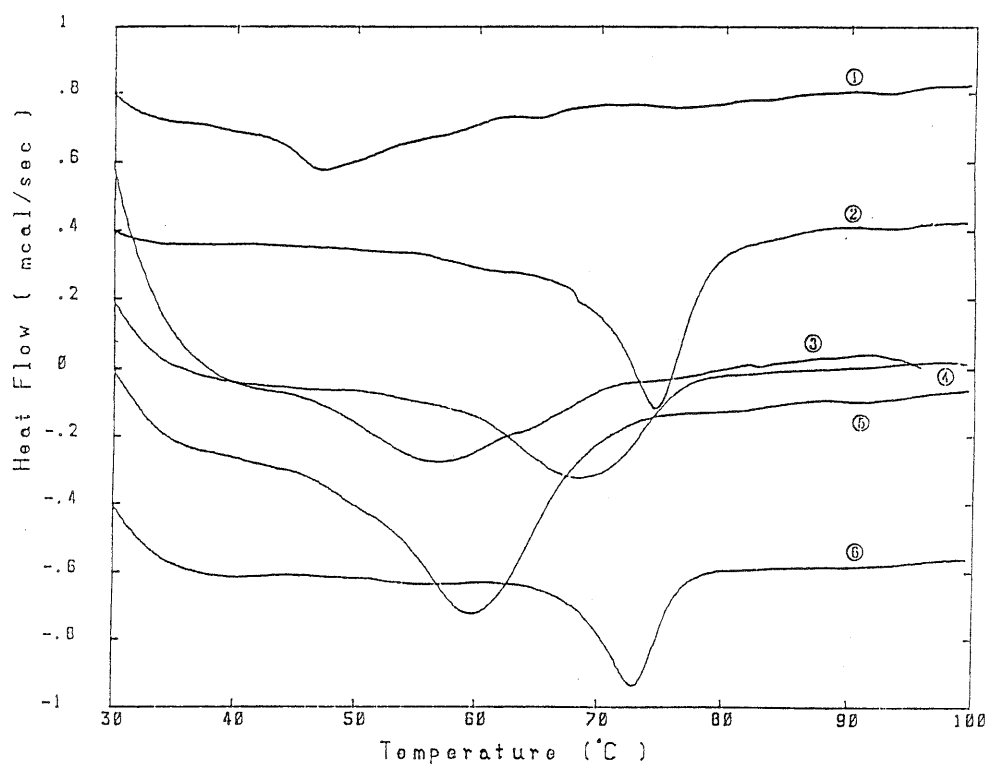


Fig.6 DSC curves of skin powder tanned with tanning substances

Sodium polyacrylate Polymethacrylic acid
 Urea - formaldehyde condensation product
 Phenol sulfate - formaldehyde condensation product
 Blank Chestnut

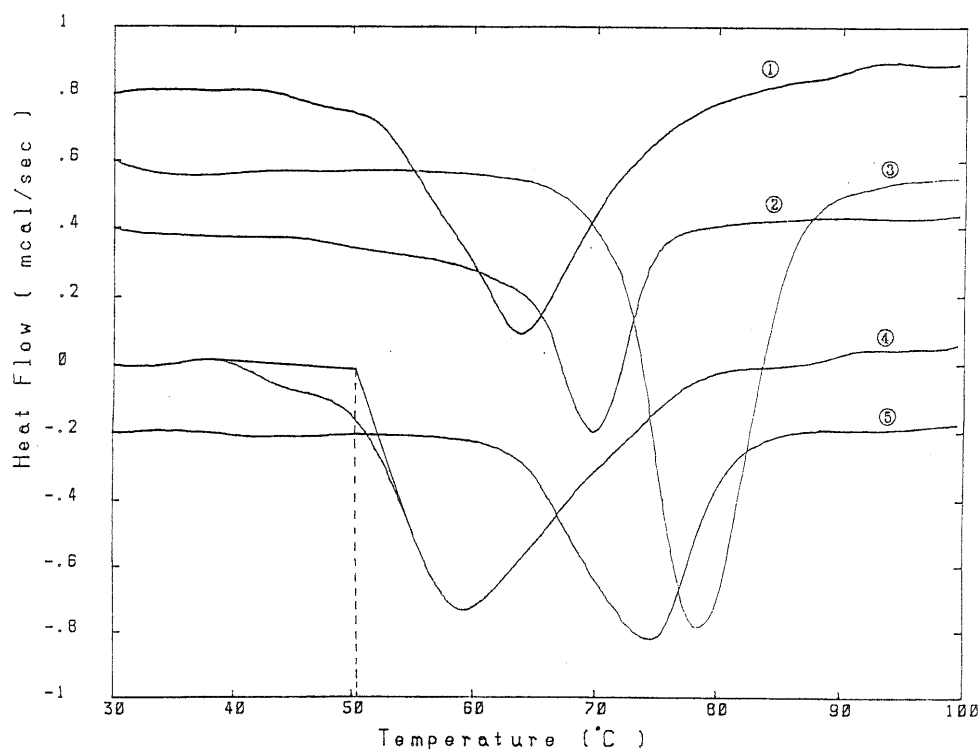


Fig.7 DSC curves of skins tanned with tanning substances

Sodium polyacrylate Polymethacrylic acid
 Phenol sulfate - formaldehyde condensation product
 Blank Chestnut

Table 1 Ts and Td of skin and skin powder which were tanned with 5% solutions of syntans and tanning assistances.

Samples	Ts of skins	Td of skins	Td of skin powders
Blank(Water)	45.5 (-)	50.4 (-)	51.9 (-)
Sodium polyacrylate	51.5 (6.0)	54.5 (4.1)	45.5 (-6.4)
Polymethacrylate	59.5 (14.5)	65.9 (15.5)	70.0 (18.1)
Urea-formaldehyde condensation product	48.0 (2.5)	49.5 (-0.9)	48.5 (-3.4)
Phenol sulfate-formaldehyde condensation product	67.0 (21.5)	71.7 (21.3)	
Naphthalene sulfate-formaldehyde condensation product	62.0 (16.5)	62.3 (11.9)	
Basic chromium sulfate	70.0 (24.5)	73.3 (22.9)	
Chestnut extract	55.0 (9.5)	59.2 (8.8)	
NaCl	46.5 (1.0)	49.6 (-0.8)	
Na ₂ SO ₄	46.5 (1.0)	49.2 (-1.2)	

(): Difference of Ts or Td between tanned and untanned skins and skin powders

Table 2 Td of untanned raw skin powder and tanned raw skin powders with 0.5% ~ 5% solution of sodium polyacrylate.

	Td	Difference
Untanned skin powder	51.2°C	—
Tanned skin powder with 0.5 sol.	50.2°C	-1.0°C
Tanned skin powder with 1.0 sol.	46.4°C	-4.8°C
Tanned skin powder with 2.0 sol.	43.4°C	-7.8°C
Tanned skin powder with 5.0 sol.	43.7°C	-7.5°C

Table 3 Td of chromated skin powder and retanned chromated skin powders with 5% solution of sodium polyacrylate.

	Td	Difference
Chromated skin powder	95.9℃	—
Retanned chromated skin powder	89.9℃	-6.0℃

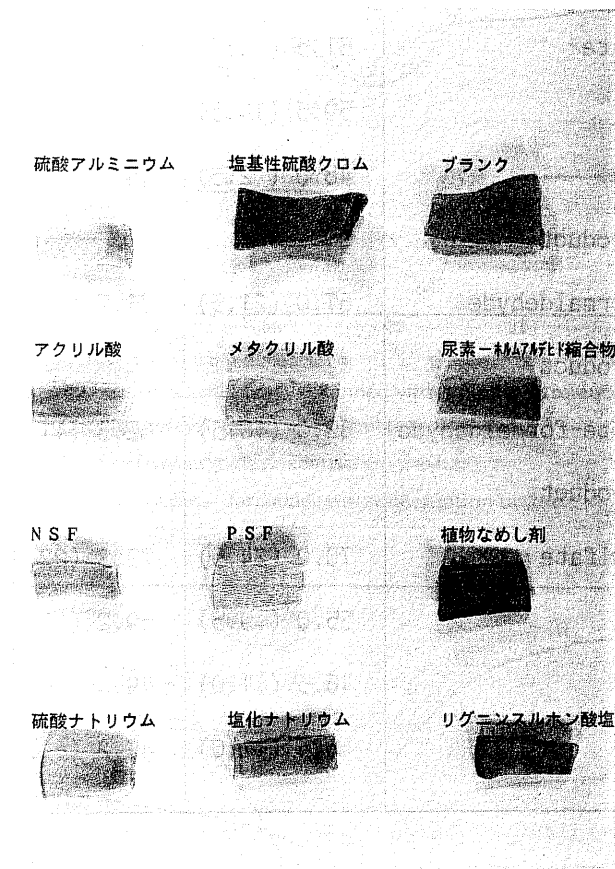


Photo.1 Skins tanned with various tanning agents

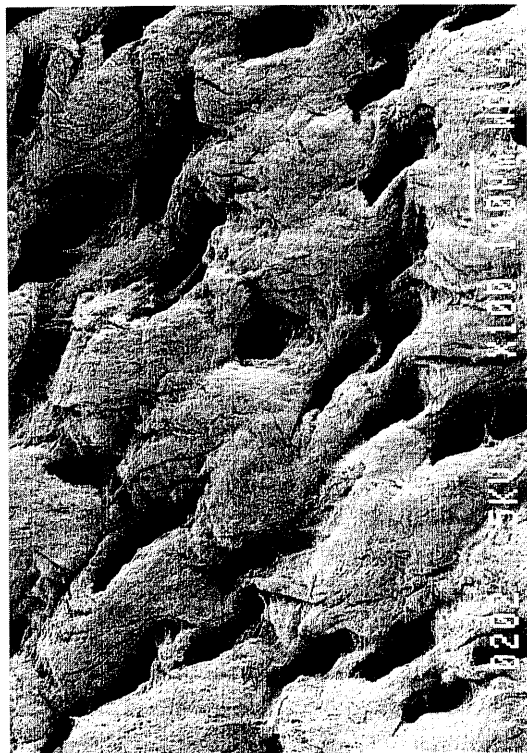


Photo. 3 Sodium polyacrylate

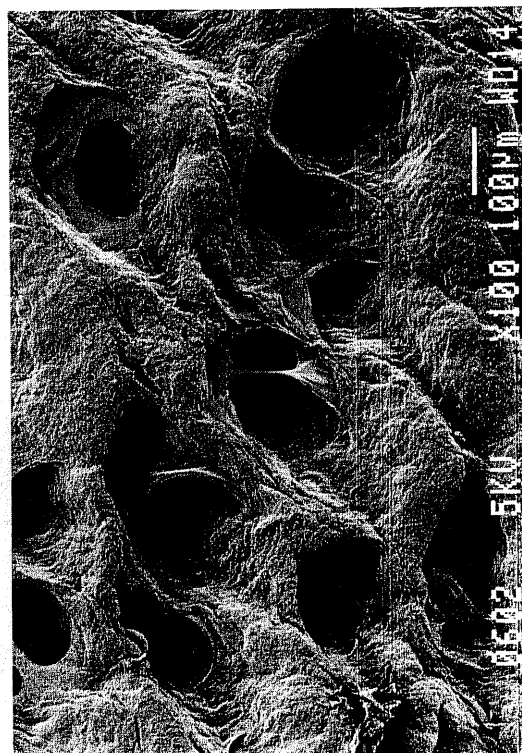


Photo. 5 Urea-formaldehyde condensation product

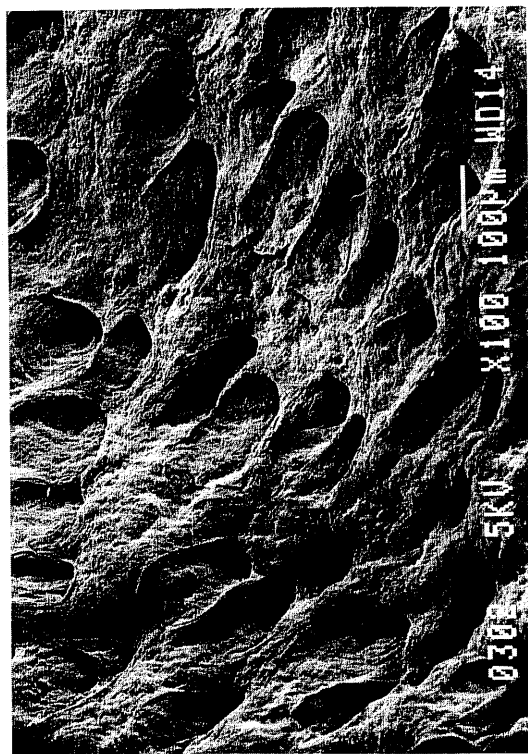


Photo. 2 Blank



Photo. 4 Polymethacrylate

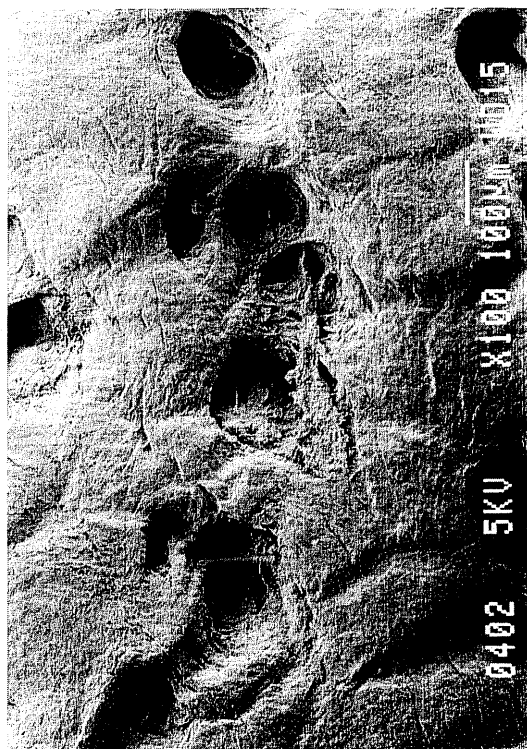


Photo. 7 Phenol sulfate- formaldehyde condensation product



Photo. 6 Basic chromium sulfate



Photo. 8 Naphthalene sulfate- formaldehyde condensation product