
『クレーム事例から学ぶ革の特性4』 染色堅ろう度（色移行と変色）（2）

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

今回も引き続き染色堅ろう度の中でも、革の色移行や変色について先^{1,2,3)}と同様にクレーム事例を示して、苦情の申出内容、革の特性に基づく原因考察、並びに改善策などを紹介する^{4,5,6,7,8,9,10,11)}。また、革素材や製品そのものに問題があるのではなく、消費者の取り扱い上の問題から生じている変色も併せて取り上げ紹介する。

コロナ禍の中であるからこそ起こり得る革製品の事故についても、この誌面をお借りして、事例紹介の中で警鐘を鳴らしたい。

2. 色移行と変色

先にも述べたように、革の色移行には、『移染』と『しみ、斑点』などの出現などが考えられる。まず、『移染』については次のように定義づけた^{1,5)}。本来は染色用語で染料が拡散移動し均染になる現象をいうが、ここでは、染色物との接触により染料、顔料が移動することをいう。また、粘着現象を生じて、他方の表面を剥離することや他方の形が移行するようなことも含め取り上げた。『しみ、斑点』については、局所における外的な要因による水、汚れや経時劣化、有機溶剤に触れることで革表面が変化をし、染料等の移行により色が濃くなることや変色した事例なども取り上げた。

3. 苦情事例

ここでは、染色堅ろう度の中でも、移行、移染と変色に関わる代表的な苦情事例について紹介する。事例、苦情の申出、その原因の考察と解決策、再発防止策について、あくまでも私個人の独断と偏見に基づいて考察してみた。賛否両論あることとは思うが今後のものづくりに対する問題提起と捉えて頂ければ幸いである。

3.1. 移染としみ、斑点などの出現に関わる苦情事例

事例1：塗膜の粘着による形の移行

申出：礼装用のバッグ（黒）を購入時の袋に入れてしまっておいたところ、袋の模様らしきものが革の全面に移ってしまったように見える。これでは使用に耐えない（写真1）。

現象観察、原因、改善策等は事例2と併せて記載する。

事例2：塗膜の粘着による異素材からの色の移行（写真2）

申出：ショルダーバッグ（ワインレッド）を保管中に何か他のものから白く汚染されたようだ。何とか拭き取ろうとしたが、拭けば拭くほど、白い個所が広がってしまい手に負えなくなった。

現象観察：事例1の礼装用のバッグの革

はエナメル仕上げ革であった。革表面には、申出どおり不織布製の袋の模様が移行しているのが確認できた。革表面は少しべたべたして粘着性が確認できた。なお、現在のエナメル仕上げはポリウレタン製である。

事例2は、このバッグの革の表面は現状では粘着性はないが、事例1と同様に、一時は粘着性が相当に著しかったのではないかと思われた。そのために近くにあった白い何かと密着した結果、白い物質が革の方に移行したものと思われた。

原因：我が国の梅雨、台風時期は革製品や合成樹脂製品にとっては過酷な環境といえる。特に、この高温多湿条件下では、熱帯ジャングルの中と同様の環境下で耐え得る品質が要求されるからである。このような品質要求に応えられないものは、例えば、革製品が使用中に粘着を生じ、そのことによって革素材が他のものを接着する。また、べたべたとした粘着性が手などの皮膚に不快感を与え、いろいろなものとの接触により汚れが付着するなどして使用不能となる場合がある。このような革の粘着性の発生要因としては、例えば、次の5つ等が考えられる^{12,13,14,15)}。

1. 革中の^{じあぶら}地脂、加脂剤、可塑剤が移行し、塗膜を膨潤し溶解させたため
2. 革と接触する他の革製品、塩化ビニル、合成皮革、人工皮革、合成樹脂製品などの可塑剤が移行し、1.と同様に塗膜を膨潤し溶解させたため
3. 塗膜構成物質のポリウレタンの一部が加水分解したため
4. 使用した手入れ剤中の可塑剤、乳化剤、有機溶剤が革のトップコート（塗膜の最上層）のラッカーを溶解させたため
5. クリーニング溶剤、特に、パークロル

エチレンなどに溶解するためなどが考えられる。

これらの2つの事故事例は非破壊での見解が求められたので、試験・分析ができなかったため発生原因の詳しい特定はできていない。しかしながら、原因としては、1.、2.、3.の可能性が高いと考えられた。その根拠として、特に、3.のポリウレタン製品（靴底、人工皮革、ラミネートなど）でこのような粘着事故が多発しているからである。

2.の現象は、革製品では粘着原因としてよく知られているが、実際には、塗膜の剥離や摩耗劣化による原因として処理されていることも少なくないと思われる。

対策：1.、3.はタンナーでの改良が求められるが、加工、流通（保管）、消費者においても高温多湿環境下での使用や保管を避けるようにすることが望まれる。革製品を濡れたまま仕舞い込まない、時々革製品を箱から出して風通しの良い所で陰干しすることが必要である。

また、何らかの理由で、革製品や異素材製品との密着が避けられない場合には、製品間、異色革間、異素材間に柔らかい白紙や白綿布などを挟むことを勧める。

4.は消費者の問題であるが、手入れ剤メーカー、販売時の説明不足に負うところも否めない。

5.はクリーニング業者の問題であるが、パークロルエチレンは樹脂や油脂溶解力が非常に強く、このため、革製品の塗膜を容易に溶解させる可能性が高い。したがって、極端に柔らかい塗膜などは要注意で、これらに対応する場合には、有機溶剤によるクリーニングは避けるべきである。

2つの事例にあるようないずれの製品も元どおりに回復することは難しい。しかしながら、事例のような付着物や形の

移行がなく、表面がスムーズな状態であるなら、トップコートを補修することで改善が可能な場合もあるので、皮革専門のクリーニング・メンテナンス業者に相談してみるとよい。

事例3：革製サンダルから包装紙に色の移行が認められた（写真3）。

申出：毛付革のサンダルを包装紙に包んで丁寧に箱の中に収納していた。履きたいと思って箱から取り出したところ、包装紙に淡い茶色い色がついていた。タバコのヤニのようにも見え、また、何か焦げたのかとも疑われたので、臭いを嗅いでみたがそれらしき焦げくさい臭いは全くしなかった。淡い茶色がついていた位置は毛付革の位置と一致していたので、サンダルから移行してきたかも知れない。このまま履き続けていると、足を汚染するのではないか、あるいは足に付着してしまうと、かぶれなど皮膚障害を生じるなど人体にとって危険ではないのか気になったので、購入店に相談した。

外観観察：サンダルと包装紙を詳細に観察したところ、毛付革は黒とベージュ色のツートンカラーの柄模様であった。このうち、毛付革の柄模様の黒色の部分と包装紙の淡い茶色部分が一致していた。

原因：毛付革に使用された染料が疑われた。染料が原因であるとする、先のかわとはきもの³⁾で例示した昇華染料^{16,17)}か、あるいは酸化染料^{18,19)}が疑われた。昇華染料については先の号で詳細に触れたのでここでは簡潔に述べる。昇華染料は、常温ではほとんど昇華性がなく、ある温度以上で十分な昇華力を有することが知られている。例えば、靴箱に保管中に高温多湿状態に置かれた場合、この昇華性が働き包装紙に色の移行が生じたこ

とが考えられる。

一方、酸化染料は芳香族アミンを酸化処理によって被染物上で不溶性の染料となって発色する染料で、羊毛、セルロース繊維、絹、皮革等天然素材の染色に用いられることが多い。安価で太陽光、酸、アルカリなどに強いために高い染色堅ろう度が得られるメリットがある。アニリンを酸化して作るアニリンブラックが有名。芳香族アミンの種類により、黒色、褐色、暗青色、紫色、黄色などの色調のものが得られる。現在は色調が安定しないことや、酸化処理などの染色方法が複雑であること、芳香族アミン類の毒性などにより、次第に利用されなくなってきている。人毛や獣毛繊維の染色に用いられるヘア染色にも酸化染料が用いられる。日本ではいわゆる白髪染めとして古くから知られている。人によっては芳香族アミン（主としてパラフェニレンジアミン）により湿疹や皮膚炎を起こすことがあるので注意が必要である。

皮革業界でも、これまで、安くて高い染色堅ろう度が得られることから、毛皮の染色に酸化染料はよく使用されてきた。しかしながら、現在では、染色方法が複雑で色調の再現性に劣ること、発がん性物質の疑いもあることから使用しなくなった。

改善策としては、靴など皮革製品の保管場所には高温を避けること。また、皮革の染色や塗装仕上げ工程にこのような昇華染料や酸化染料を使用しないことである。

事例4：財布を使っていたら、赤いシミのようなものが多数浮き出てきた（写真4）。

申出：財布が部分的に徐々に赤くなってきた。乾いた布や水に濡らして固く絞った

布で丹念に拭いてみたが除去できなかった。このため、何かの汚れが付着したとも思えない。革が悪いのではないか。せっかく気に入って大切に使っていたが、これでは恥ずかしくて使用に耐えなくて困っている。何とかしてほしい。

外観観察：財布の色は濃いベージュで、革はワニ逆型押しエナメル仕上げ牛革である。変色した部分に掌を添えると、この変色部と5本の指の位置が一致した。

原因：赤色の変色部分を実体顕微鏡で観察したところ、塗膜の一部が溶解しているのを確認した²⁰⁾。また、この財布を解体して、この変色部位を取り出した。変色部位の塗膜断面を実体顕微鏡で観察した結果、塗膜層の中に赤い物質は見当たらず、赤い物質は革の銀面上にあることが確認できた。さらに、正常部位を対照として、変色部位について以下のような分析を行った。すなわち、蛍光X線分析、赤外線分光分析 (FT-IR)、薄層クロマトグラフィである。しかしながら、いずれの分析によっても、この物質の特定には至らなかった。次に、耐光性試験機を用いて、紫外線を照射したところ、革表面は著しく黄変したが事故と同様の色の変化は再現しなかった。

そこで、生活用品を用いて再現テストを試みた²¹⁾。選択した生活用品は以下のとおりであった。すなわち、機械油、エタノール、漂白剤、整髪料、マニキュア、除光液、ネイルエナメル、口紅。また、接着剤として接着剤成分のトルエン、n-ヘキサンを用いた。これらをそれぞれ単独で綿棒に付着させて、この革表面を軽く摩擦した後、しばらく放置後、革表面の変化の有無と変化した場合の変色等を観察した。

その結果、共通してエタノールを含む

ものが塗膜の一部を膨潤・溶解させた。以上の結果から、使用者が塗膜を溶解する何かで触れたことが考えられた。例えば、有機溶剤に触れた手で繰り返し財布の同じ場所に触れたものと思われ、その結果、有機溶剤は次第に革の内部まで浸透し、革中の染料を溶解した。この溶剤が気化する時に、この溶解した染料の内の赤系の染料が革表面に溶出凝集し赤くなったことが考えられた。このようなポリウレタン系の塗膜を溶解するような有機溶剤（特に、エタノールやアセトン）を含む生活用品としては、酒類、化粧品（マニキュア、除光液、整髪料）、燃料、消毒液（皮膚、器具の殺菌）などが考えられる。

新型コロナウイルス感染症が取り沙汰されて半年近くなる。この間、自己防衛策の一環としてエタノールによる手指消毒が提唱されている。このため、必要に応じてこの消毒がこまめに行われるようになってきた。この動作を行った後、手にエタノールが残った状態で革製品に触れると塗膜を劣化させる危険性がある。この行為を繰り返し行くと、革の塗膜は徐々に膨潤し、溶解することが考えられる。このため、手指消毒を行った後では、革製の財布やハンドバッグなどは直接触らないようにすることが肝要である。特に、この種の消毒液にはゲルタイプのものもあり、これを使うとより長い間手指にエタノール成分が残る。このタイプのものの使用時には尚更注意が必要であることを改めて認識する必要がある。

事例5：紳士セカンドバッグ（クラッチバッグ）(黒)を使用中、部分的に白く変色。

申出：使用中にだんだんと白くなってきた。大変気に入って使っていたが、このようになって、みっともなく使えな

い。非常に高額商品であったが、ブランドを信用して買ったので非常に残念だ。品質の悪い革を使っているのではないか（写真5）。

原因：この製品の革は黒色型押し塗装仕上げ牛革である。この事例についても、事例4と同様に白くなった部分に掌を添えてみると、指の位置とぴったりと一致した。写真5のバッグの上側に掌を置き、この逆向きにして下側から支えて使用する習慣があったように思われた。写真の丸く白くなっている部分に丁度親指が当たる。白く変色している部分を実体顕微鏡で観察したところ、塗膜の一部が溶解していることが確認できた。

また、この製品からは香水の様な香りが確認できた。そこで、事例4と同様に種々の生活用品で再現テスト²¹⁾を試みた結果、溶剤系の整髪料で摩擦した時に事例品と同様の現象が再現できた。このことより、整髪料中に含まれる有機溶剤により革の塗膜が膨潤・溶解した結果、塗膜が白く変色したものと思われた。髪の毛を何度も触る生活習慣がある場合、整髪料（リキッドタイプ）が手に付いた状態でセカンドバッグを繰り返し触ることによって革の塗膜を劣化させた結果生じた変色であると思われた。

この事例にあるように、整髪料に関わらず、事例4で述べたように新型コロナウイルス感染症対策に用いられるエタノール系消毒液の使用が原因で、革の劣化を引き起こす事故が多発するのではないかと今後懸念される。このことは、皮革製品のイメージダウンになりかねず、革製品離れが進むのではないかと非常に心配である。革製品の販売時に革製品と消毒液の取り扱いについて適切なアドバイスをしておかないとトラブルの原因と

なりかねない。

4. まとめ

今回は前回に引き続いて移行性について、以下のような事例を取り上げた。すなわち、塗膜の粘着によって異素材を汚したり、異素材から汚されたりする事例。あるいは、塗膜の粘着により他のものの形が革表面に移行してきた事例。革製品を包んだ包装紙に毛皮の色が移行していることに気づき、人体にとって危険ではないかと不安になった事例など多岐に亘って紹介してきた。

今回取り上げたこれらの移行、移染の原因は、生活習慣に基づくもの、皮革製品の取り扱い方法、生活用品中の有機溶剤、染料や顔料の特性と選択に関わること、塗装仕上げ工程での工程管理などであった。

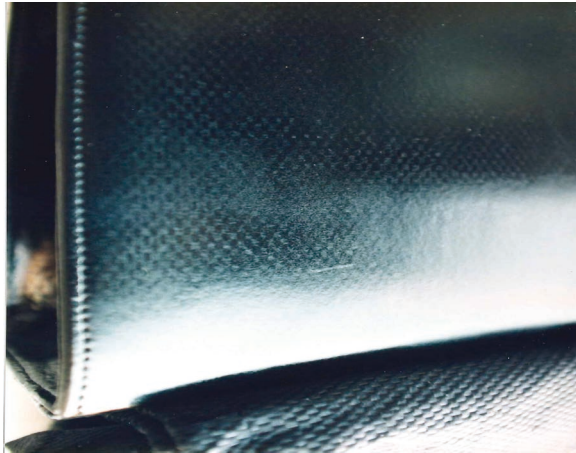
この他、色の移行や変色について、今後、まだまだ沢山の事例を紹介する予定である。次回も引き続き、この課題について事故事例を示しながら紹介していく予定である。

今回は、革中から斑点状にシミが出てきた事例、革衣料がドライクリーニングで変色した事例等、外的要因によって革が変色した事例を取り上げ、革づくり現場や革製品のクリーニング・メンテナンス会社での工程管理の必要性を述べたい。

参考文献

- 1) かわとはきものNo.189(2019)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 2) かわとはきものNo.190(2019)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 3) かわとはきものNo.192(2020)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 4) 皮革に関する応用講習会テキスト(2017)：皮革消費科学研究会編
- 5) 新版皮革科学(1992)：日本皮革技術協会編
- 6) 皮革ハンドブック(2005)：日本皮革技術協会編
- 7) 総合皮革科学(1998)：日本皮革技術協会編
- 8) 杉田正見、稲次俊敬、染色革の堅ろう度に係わるクレーム事例、皮革技術, 31, 31～34(1989)
- 9) 皮革の知識講習会テキスト(2018)：クレーム事例から学ぶ革の基本的な特性：東京都立皮革技術センター編

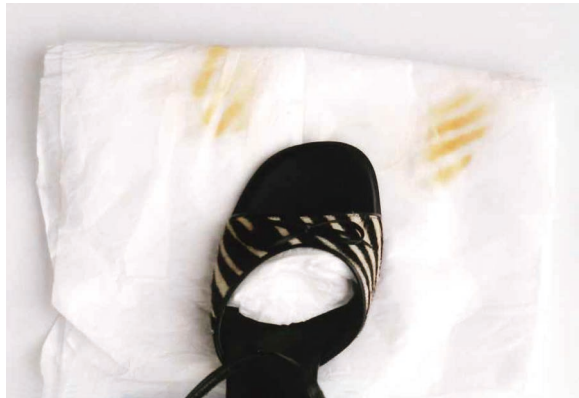
- 10) 革と革製品の知識特集号, 皮革工業, No.7(1994), (社)日本タンナーズ協会・日本皮革技術協会編
- 11) 革がわかるQ&A150選, 皮革工業, No.11(2000), (社)日本タンナーズ協会・日本皮革技術協会編
- 12) 吉信至: Q&A, 皮革科学, 43(2), 94(1996)
- 13) 上山卓一: Q&A, 皮革科学, 45(3), 182(1999)
- 14) 稲次俊敬, 中村蔚: クリーニングによる革の変化, 皮革技術, 31, 24~30(1989)
- 15) 秋葉光雄: ポリウレタン靴底の劣化要因, 皮革科学, 42(2), 83~89(1996)
- 16) 色素ハンドブック, 第2刷, (株)講談社, 49(1989)
- 17) カラーケミカル事典, (社)有機合成化学協会編, (株)シーエムシー, 303~304(1988)
- 18) 色素ハンドブック, 第2刷, (株)講談社, 41~42(1989)
- 19) カラーケミカル事典, (社)有機合成化学協会編, (株)シーエムシー, 258(1988)
- 20) 金谷良治: 皮革仕上げ膜の欠陥の種類 原因と対策, 皮革科学, 48(1), 44~49(2002)
- 21) 由良好史, 石原矩武, 寶山大喜, 前田昭二: 革塗膜の耐溶剤試験の簡便法について, 皮革化学, 28(4), 220~224(1983)



(事例1) 写真1



(事例2) 写真2



(事例3) 写真3



(事例4) 写真4



(事例5) 写真5