
『クレーム事例から学ぶ革の特性5』

染色堅ろう度（色移行と変色）（3）

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^{1,2,3,4)}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^{5,6,7,8,9,10,11,12)}。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。

先の紹介事例と同様に、コロナ禍の中であるからこそ起こった革製品の事件事例について紹介し、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^{1,6)}。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に色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、革衣料のドライクリーニングのような有機溶剤に触れることで染料等の色素の移行により汚染、変色した事例なども取り上げた。その他、誤った手入れ方法による変色や使用中の変色についても紹介する。

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いただければ幸いである。

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：革製ハンドバッグを使用中、革の全体に小さな粒状の斑点が出てきた（写真1）。

申出：ハンドバッグ（ベージュ）を使用中に、革表面に紺色の斑点状にシミが目立つようになってきた。泥が跳ねたりするような場所に行った経験もないし、ペンキなどの塗装作業をしているそばを通った記憶もない。手入れ剤を用いた手入れなどもしていない。

ずっと観察していると日毎にその範囲は広がり、その粒も次第に大きく濃くなってきたように思われる。どうも革の中から出てきているように思われ、気持ち悪くて使えない。革の中に虫か何か生き物でもいるのではないか、あるいは虫などの糞ではないか。

原因：ハンドバッグの表面を観察したところ、申出のとおり革の全面に斑点状に変色していることを確認した。まず、外から何かが付着したなどの汚染を疑い、実体顕微鏡で観察してみたが、革表面には変色原因物質と思われるものは見当たらなかった。申出によると使用中に次第に変色は大きくなり色が濃くなってきたという。また、段々に広がってきたということから、外部からの汚染とは考えにくいと思われた。このため、この変色は仕上げ塗膜を含む革の中で起こっているのではないかと疑われた。

しかしながら、残念なことに申出者からは非破壊での見解を求められたため、これ以上の試験・分析は不可能であった。このため、原因の究明には至らなかった。

そのため、これまでに、筆者が経験してきたことに基づいて、以下のとおり見解を述べる。

一般的に、このような革の仕上げはオートスプレー塗装装置を用いて行われる。この場合、染料、顔料などの色素、アクリル樹脂やポリウレタン樹脂などの合成樹脂、トルエン、キシレン、各種アルコール類、シンナーなどの有機溶剤、水、その他各種の添加剤を適宜選択した上で、処方によって適量を秤量し、これを配合して塗装液を調製する。もちろん、ベースコート、ミドルコート、トップコートそれぞれについて同様にして行われる。均質な安定した塗膜を得るために、これらを事前に十分に攪拌して均一に、均質に分散することが求められる。この革の色はベージュであるので、要求される色を得るためには複数の色素を混ぜ合わせて作る必要がある。例えば、ベージュの色を得るためには、白、黄、オレンジ、茶、黒、青など多くの種類の色素

を用いて求める色相に合わせて選択して調色している。

一連のこの仕上げ工程において、この事象の発生原因について考察し、おおよそ考えられる原因を下記に列挙する。

- 1) スプレーガンの洗浄不足によるミスト混入（先に使用した色素の残留）
- 2) 薄い色の前に濃い色に対応したスプレーガンを使用（同上）
- 3) 仕上げ液の容器の洗浄不足、ミスト混入（同上）
- 4) 攪拌不足による色素の分散不足（不均一）
- 5) 色素それぞれの比重、大きさ（粒径）の違い

1)～3) のいずれも使用器具の洗浄不足に基づくもの。4) は製造処方の複雑さ、多忙さから時間に追われているときに起こることが多い。5) については、例えば、バケツの中に大きさの異なる石を砂の中に混ぜ込んで置いてあるとする。このバケツに外から振動を加え続けると、バケツの表面に大きな石が浮かび出てくる。粒径の小さい砂が下に沈んで粒径の大きい物質の石が上に移動するような現象である。いわゆる、ふるいに掛けたような状態である。革の塗膜の中でも同様なことが起こり得るので色合わせには粒径の大きく異なる色素の採用は慎重にしなければならない。

これらに共通して言えることは、分散不十分な色素やオートスプレー塗装装置中のミストが仕上げ塗膜の中に点在し、これが時間の経過とともに革表面に移行してきたことが考えられた。

その他の原因として、塗装工程によっては使用した水や有機溶剤によって染色した下地から染料を引っ張り出すこともある。また、革の鞣し剤に植物タンニン

鞣し剤が用いられている場合、工程中に仕上げ膜の下に製革機械などから鉄イオンを含んでしまった場合にはタンニン鉄を生成し黒く変色することはよく知られている。これが、革表面から見て事故事例のように見えることもある。このタンニン鉄の事例については、今後、特集して取り扱う予定である。

いずれにせよ皮革産業に関わらず、どのような業界にあっても、複数のものを混合し攪拌してものづくりを行っている現場では、このものを混ぜて均質にしなければならぬ工程を軽んじると、出来上がったものは当然不均質なものとなる。このために、品質の不安定な製品が出来上がり、このことが不良品の産出やトラブルの原因となることが多いと思われる。また、機器、器具の洗浄を入念に行うことが必要である。

事例2：革衣料(ベージュ)がドライクリーニングで、赤く変色(写真2)^{7,9,13,14,15}。

申出：革製のスタジアムジャンパーをドライクリーニングに出したら、袖部分のベージュの革が赤く変色して返ってきた。それもムラになっていて見るに堪えない。大切に使っていたが、1シーズン着用したので、皮脂や汗、汚れを取り除いてもらいたくて専門店に出した。にもかかわらず、綺麗になるどころかベージュの革部分が赤くなって返された。みっともなく、とても着ることが出来ない。元どおりにして返してほしい。

原因：身頃は羊毛(赤)製で、袖の部分が革(ベージュ)製のスタジアムジャンパーでおきた事故事例である。革専用のドライクリーニングを行ったところ、ベージュの革が赤く汚染されたというものである。この衣料の構成は、身頃と袖は上

記のとおりであり、裏地は綿製(赤)であった。

メーカー側に品質検査について尋ねたところ、身頃の赤い羊毛の染色堅ろう度は耐クリーニング性(JIS L0860)、アルカリ性汗試験(JIS L0848)の両結果はいずれも汚染等級は4-5級(綿、ナイロン、羊毛)であった。この結果から羊毛の染色堅ろう度には問題が無いことが分かった。一方、裏地の綿布の染色堅ろう度については試験をしていないということであった。しかしながら、新品時の染色堅ろう度の性能を長期間使用後まで維持しているかどうかはわからない。

そこで、赤い色が汚染していることから、身頃の羊毛と裏地の綿布の両方の色の移染が疑われた。まず、ある抽出溶媒を用いて赤い色素を抽出した。また、革を汚染している赤い色素も同様にして抽出することに成功したので、これら3種類の色素を準備した。そして、薄層クロマトグラフィー(TLC、詳しくは後述)によってこれらの色素を分離分析した結果、裏地の綿布に使われていた赤い色素と革を汚染していた赤い色素の挙動が一致することが確認された。

この結果から以下のように推測した。すなわち、このスタジアムジャンパーをドライクリーニング溶剤で洗浄した結果、裏地の綿布から赤色の色素が溶脱し、クリーニング溶剤を介して袖の革(ベージュ)に逆汚染したものと思われた。

なお、TLCとは、ガラス板上に、この場合はシリカゲル(担体)を薄膜状に固定した薄層プレートを用いて物質を分離することによって物質の定性を行う方法(クロマトグラフィー)である。今回、採用した上昇法では、薄層プレート的一端を溶媒に浸すと、シリカゲルの間隙

を毛細管現象により溶媒が展開移動を開始する。薄層プレート上に試料（この場合抽出したそれぞれの色素）が存在すると、溶媒の移動に伴って試料（色素）も移動をする。この時、試料と固定相との相互作用の強さの違いによって成分ごとに異なる速度で移動相とともに上昇していき、ある程度上昇すると、TLCプレート上に分離された成分がバンド状に残る。このように成分ごとに移動する距離が異なる特性を利用する分離方法である¹⁶⁾。このバンド状に色のついたスポットを目視で確認する。

参考のために、今回の分析に使用した条件を記載しておくのと以下のとおりである。

薄層にはシリカゲル60F（メルク社）を、展開溶媒には1-ブタノール/エタノール/アンモニア/ピリジン/水（8: 3: 4: 4: 3）^{17,18)}を用い、20℃で上昇法により各色素を展開した。

今回の場合は、ベージュの革の汚染から抽出した色素と裏地の綿布から抽出した色素のバンド状のスポットの位置と色相が完全に一致したことによって特定することができた。

改善策としては、この衣料の企画段階で裏地に使用した綿布に至るまで染色堅ろう度試験を行うこと。消費者が着用すれば必ず汚れるので、使用後には必ず洗うことを想定して、革部分を簡単に取り外すことのできるようなデザインを採用することが望ましい。例えば、ファスナーやボタン等を外すだけで簡単に着脱できるような工夫が必要であろう。また、クリーニング店では色の移行を防ぐために、革部分を取り外して洗うか革部分を逆汚染しないようにガードして洗うなど工夫が求められる。実際に、取り外して別々に洗い、最終的に元の状態に再縫製

して仕上げている業者もある。もちろん人手と高度な縫製技術を必要とするので、熟練した職人が必要である。大切な商品を洗えるものとして預かった以上、消費者の期待に応えるためには、商品を傷めることがあってはならない。信頼を裏切らないため、クリーニングによる事故を防ぐためにそこまで徹底している。

この事故を一見した時には、身頃の赤い色素がベージュ色の袖（革）を汚染したものと推測したが、このように詳しく調べてみると原因は他にあることが分かった。これまでの数々の経験に基づいて直感的に、あるいは先入観で結論を急ぐことがあった。研究者、あるいは品質管理者にとっては、直感、あるいは先入観によって結論ありきで取り組んだ結果、固定観念に囚われて大失敗をすることがある。今回の経験は、個々の事例ごとに初心に帰らなくてはいけないということを私自身が改めて学んだ忘れられない大切な事例であった。

事例3：革衣料（黒）にカバーの袋に印刷された模様の一部が移染していた。

申出：革衣料（黒）をドライクリーニングに出して洗い上がって返ってきたので、出来栄えを見たところ、どうもカバーの袋に印刷された柄模様の一部が革に移っているようで困った。移染していた。（写真3-1、3-2、3-3）。

原因：持ち込まれた革衣料を観察したところ、革表面にカバーに印刷されたものと同じ色と思われるものが付着していることが認められた。革にカバーの印刷物が移染したように思われた。クリーニング後、革の塗膜が十分に乾燥していないうちにこのカバーを掛けた。このために、事例のように革とカバーが密着したこと

が原因であったと思われた。今回のビニールのカバーにも多量の可塑剤が使われており、乾燥不足で粘着状態にある革表面とこれらが互いに反応した結果と思われた。あるいは、クリーニング後、場合によっては傷んだ塗膜や脱色を補正する意味で行われる塗装工程において乾燥が不十分であることが原因と思われた。

改善策としては、有機溶剤を用いたクリーニングの場合は、特に、乾燥を十分に行う必要がある。また、カバーには不織布など移染しにくいタイプのものを採用することが勧められる。消費者にクリーニング後の製品を返却するまでの保管方法としては、重ね置きや過密な吊り下げなどを避けて、余裕を持った保管方法をとることを心がける必要がある。

事例4：靴の甲革の色が濃くなってきた。

申出：靴（パンプス）の甲革が着用していると部分的に濃くなってきた。非常に汚らしくて恥ずかしくて履けない。

原因：外観を観察すると、革はアニリン仕上げ革のように思われた。爪先部分から屈曲部分だけが色濃く収縮してしわのようなものが認められる（写真4-1）。その他の部分は著しい変色や収縮は認められない。しわは革の乾燥によって生じたように思われた。推測ではあるが、土砂降りの雨の中を歩いたか、水たまりを爪先で歩いたなどして、靴の先端部分のみ著しく濡れたものと思われた。靴の革が徐々に乾燥するのに従って、革中の水分が表面に移行する時、革中の染料を革表面に移動させた結果、色濃くなったものと考えられた。他方、夏場の発汗による汗の染み出しによることも考えられるが、その場合には、スピーュー（salt spew, salt spue）^{5,6,7,8,10,11,12,19}と同様に白い

塩の析出を伴う場合が多い。

なお、発汗による汗染みによる濃色化が疑われる類似の例があったので、参考に写真を紹介しておく（写真4-2）。

対策として、このような水に対してデリケートな靴については雨降りの時の使用は極力避ける。雨の多い日本では、靴甲革は耐水性を持たせることが求められる。

事前に目立たない場所を利用して、革の色の変化が認められないことを確認した上で、防水スプレーを塗布することで対応できる場合もある。

事例5：スキー手袋（白革部分）が赤紫色に変色（写真5-1、5-2）^{6,20}

申出：1日スキーを楽しんだ後、手袋が濡れていたもので、一晩温かい部屋の中で吊るして乾燥させた。翌朝、使用しようと手に取ると、白い革が部分的に赤紫色に変色していることに気づいた。昨夜、干す時にはそのような赤系の色がついていることには気づかなかった。赤い布や衣料などに触れて乾燥させたこともない。この白い革が気に入って購入したので非常に残念だ。何が原因でこのようになったのか知りたい。ただ、黄色くなっている所は、使用中に汚していたので心当たりはある。

外観観察：革は成牛クロム鞣し純白系素上げ革である。手袋の指の部分を観察したところ、革表面に申出どおりに赤くしみ状の汚染が認められた。まず、他からの汚染・移染が疑われたが、実体顕微鏡観察からは革表面には付着物らしきものは認められなかった。

原因：クロム鞣し革を用いて純白革をつくる場合、クロム鞣剤の青味が強いため純白革を得ることは難しい。この場合、この青い色を減ずる目的で補色に該

当する染料を用いることがある。すなわち、青の補色となる黄の色素—染料を用いて染色を行うと青味を減じることができる。しかしながら、おそらく黄の染料を用いても青味を減じることができなかったために、経験的に緑の補色²¹⁾である赤と紫の混合物を用いたものと思われた。このような目的で使用されている赤と紫系の染料が、革が濡れた時、水分の蒸発とともに革表面に凝集した結果、この赤いシミが生じたことが考えられた。改善策としては、このようなクロム鞣し革に用いる染料については高染色堅ろう性の染料を用いることが必要である。また、用途から考えて、革に防水性を付与しておくことが必要である。すなわち、革繊維表面を疎水化させた防水革であることが求められる^{22,23,24,25,26)}。

事例6：牛革製婦人用ハーフコート（ベージュ）がピンク色に変色（写真6）

申出：人混みから帰宅後、新型コロナウイルス感染症対策として、衣類を消毒しようと思つて、塩素系の消毒液を乾いた白いタオルに浸み込ませて袖の部分から入念に拭いた。しかし、乾くとベージュがピンクに変色していたのに気づいた。慌てて作業を止めて、別の乾いた白いタオルで消毒液を拭き取ろうとしたが、もうすでに乾燥して変色したまま元の色には直らなかった。なぜこのようなことになるのか、原因が知りたい。

原因：革は成牛塗装仕上げ革であった。仕上げ膜について蛍光X線分析を行ったところ、主に、MnとTiが検出された。このことから、塗装には、メタリック・パール顔料などの無機顔料が用いられていた。マンガン（Mn）はリン酸塩としてマンガンバイオレット^{6,27)}、チタン（Ti）

は酸化物としてチタンホワイト^{6,28)}としての利用が考えられた。

塩素系の溶液にこれらが触れることによって反応して、例えば、塩化マンガ（ $MnCl_2$ 、淡い桃色）、三塩化チタン（ $TiCl_3$ 、赤紫色）が表面に析出してきたためにピンクに変色したものと推測された。

対策：このような事例は特異なケースと思われがちであるが、これまでに、家具（ソファー）の革を塩素系の漂白剤で拭き掃除をしていて変色した事例も経験している。革製品にこのような塩素系の漂白剤や消毒液の使用をしないように注意を促す必要がある。注意情報として、『革製品は塩素系の漂白剤や消毒液によって変色や脱色する危険性がある』等を記載すべきだと思う。

4. まとめ

今回も前回、前々回に引き続いて色の移行性について様々な事例を取り上げた。すなわち、使用中にハンドバッグの革表面に斑点状のしみが見つかった事例。クリーニングに出したスタジアムジャンパー（ベージュ）の革が赤く汚染されて返ってきた事例。同じく、クリーニング後、ビニールのカバーに印刷された色柄が革に移染した事例。使用中に靴甲革が濃色化した事例、スキー手袋（白）が赤く変色してきた事例、革衣料を消毒したらベージュがピンクに変色した事例など多岐にわたって紹介してきた。

今回取り上げたこれらの色の移行、移染、変色の原因は、生活習慣に基づくもの、生活用品中の消毒液の適用、染料や顔料の特性とそれらの選択と使用法に関わること、塗装仕上げの工程管理、ドライクリーニング方法、手入れ剤や消毒液で無機顔料が変色するという染色堅ろう度を主体とする品

質管理、保管方法、手入れ方法などであった。

この他、色の移行や変色については、外的な要因、あるいは経時変化による汚れや劣化、あるいは接着剤などの移行により色が濃くなること。植物タンニン鞣し革が黒変する。鉛含有顔料が硫化物で黒変する。雨などにより塗膜に水ぶくれを生じたり白く変色する。地脂、加脂剤、塩類、汗、水、カビ、有機溶剤、可塑剤の移行により表面に白い結晶物ができると多種多様である。今後、順次これらについて事象事例を示しながら紹介していく予定である。

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) かわとはきものNo.193(2020)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 5) 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
- 6) 新版皮革科学(1992)：日本皮革技術協会編
- 7) 皮革ハンドブック(2005)：日本皮革技術協会編
- 8) 総合皮革科学(1998)：日本皮革技術協会編
- 9) 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)
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 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)
- 14) 稲次俊敬、中村 蔚：ドライクリーニングが衣料革の染色堅ろう度に及ぼす影響、皮革化学、**32**, 89~96(1986)
- 15) 土田昭一：クリーニング業界が望む革衣料の品質、皮革技術、**33**, 91(1992)
- 16) 鈴木郁生：薄層クロマトグラフィーの実際、(株)廣川書店、1~32(1964)
- 17) 田尻弘水：染色工業、**6**, 363(1958)
- 18) 中村 蔚：黒色染料の特徴づけとそれらの染色堅ろう性、皮革化学、**37**, 89(1991)
- 19) 佐藤恭司：皮革表面に発生した白い物質の分析、大阪府立産業技術総合研究所報告、**14**, 39-42(2000)
- 20) 中村 蔚：革・革製品の基礎知識講習会テキスト(2018)：NPO法人日本皮革技術協会編
- 21) 色素ハンドブック、第2刷、(株)講談社、69(1989)
- 22) モノアルキル燐酸エステルで加脂したクロム革の防水効果：佐藤恭司、皮革化学、**33**, 211(1988)
- 23) モノアルキル燐酸エステル加脂革における繊維の疎水化と柔軟効果の関係：佐藤恭司、皮革化学、**35**, 15(1989)
- 24) ウォッシュャブル革開発の可能性：佐藤恭司、皮革技術、**33**, 43(1991)
- 25) 透湿性防水革：佐藤恭司、皮革科学、**51**, 45(2005)
- 26) 透湿性と吸湿性を保持した耐水草：佐藤恭司、かわとはきものNo.134(2005)
- 27) 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、501(1988)
- 28) 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、359(1988)



(事例1) 写真1



(事例2) 写真2



(事例3) 左から写真3-1、3-2、3-3



(事例4) 左から写真4-1、4-2



(事例5) 左から写真5-1、5-2



(事例6) 写真6