
『クレーム事例から学ぶ革の特性6』

染色堅ろう度（色移行と変色）（4）

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^{1,2,3,4,5)}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^{6,7,8,9,10,12)}。

2. 色移行と変色

これまでも述べたように、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。ここでは、ものづくりに使用する接着剤やその使用量、接着テープの選択を誤って生じた変色事例を取り上げた。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変色した事例なども含めた。また、植物タンニン鞣し革の特性として、鉄イオンに触れると黒色化することを事例を示して紹介する。

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いますが、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す。

3.1. 移染としみ、斑点などの濃色化に関する苦情事例

事例1：ハンドバッグが部分的に黒く変色した（写真1-1、1-2）^{6,7,8,9,10)}

申出：オーストリッチ革のハンドバッグ（ライトブルー）を保管していて、使おうと思って取り出すと、かぶせの縁周りや底の両端に沿って革表面が黒く変色していた。保管前に使った時に、何かに触れて汚したような記憶もない。特に、手入れ剤を用いたこともない。保管前に乾いた布で拭くなど手入れをした後、光を避けて大切にしまっておいた。これでは使用に耐えない。高額商品であっただけに何とかしてほしい。

原因：ハンドバッグの表面を観察したところ、このオーストリッチの革は素上げであった。申出のとおりハンドバッグの濃色化現象はかぶせの縁周りや底の縁（へり）に沿って発生していた。破壊してでも原因が知りたいという希望であったので、製品を分解して濃色化部分と他の部分を比較した。その結果、濃色化部分には特に、多量の溶剤型天然ゴム系の接着剤が使用されていた。

事例2：革衣料（紺色）がドライクリーニングで、革衣料の袖部分が濃色化してきた（写真2-1）^{6,8,9,10,11)}

申出：婦人革衣料をドライクリーニングに出したら、袖部分が部分的に濃色になった状態で納品された。クリーニングに出す前にはこのようなことになっていな

かったので、納得がいかない。大切に使用していたが、スエードであるので汚れやすく、皮脂や汗の汚れが襟元や袖口に目立ってきた。このため、この汚れを取り除いてもらいたくて皮革製品のクリーニング・メンテナンス専門店に依頼した。仕上がった製品を確認すると、皮脂や汗染みは大変綺麗に取り除かれていたが、袖の革部分が黒ずんで汚くなって返されてきた。これでは、とても着ることができない。なぜこのようになったのか原因を知りたいし、元どおりにして返してほしい。

原因：この衣料の素材は羊革のダブルフェース（表面をスエードとして、裏面をムートン（毛皮）として使用）であった。スエード革表面がドライクリーニング後、部分的に濃色化したものである。濃色部分は切替え（縫製）部分と袖口であった。この濃色部分の裏側を確認したところ、袖口と切替え部分に溶剤型天然ゴム系接着剤の使用が認められた。非破壊での対応を求められたために、濃色部を取り出して化学分析などは行えなかった。しかし、何らかのコメントが求められたので、観察状況から以下のように推測した。これは、クリーニングに用いた有機溶剤によって接着剤が溶解し、乾燥とともに接着剤成分が革表面に移行してきたものと考えられた。類似事例紹介（写真2-2）。

事例3：婦人靴の甲革爪先部分が濃色化してきた（写真3-1）^{68,10)}

申出：海外の高級ブランドの靴を買った。使用中に甲革が色濃く変色してきた。日毎に、その範囲は広がってきた。雨降りに履いたこともない。販売店にこの状況を申し出たところ、この商品は世界中で同時にたくさん販売しているが、そのような苦情報告は1件もないと相手にされ

なかった。私の履き方が悪かったのだろうか。有名ブランドであることを信じて購入した。高額商品であり、気に入って大切に履いていたが、これでは二度と履けない。何が原因でこのようになったのかが知りたい。なお、販売店の大変不親切な消費者対応には愕然とすると同時に非常に不快感を覚え、二度とこのようなブランドの商品は買いたくない。販売店の無責任な対応に立腹している。今後、私のような思いをする消費者を一人でも減らしたいので、この際、徹底的に調査してほしい。

原因：持ち込まれた靴の甲革を観察したところ、申出のとおり色濃く変色していた。実体顕微鏡で観察したが、革表面には汚れなど何も付着してはいなかった。持ち主の了承の下、靴を解体してみると、写真3-2のとおり甲革の裏側には今でもべたべたとした接着剤の存在が確認できた。濃色化の原因は、この接着剤が革表面へ移行したことと考えられた。この経緯を市の消費者センターに相談し、センターを通してこの結果を販売店に伝えたところ、返金には応じてくれたが、非常に残念ながら謝罪の言葉は一切なかった。消費者からの苦情の中には、商品の取り扱い方に問題のあるものもあれば、商品そのものの欠陥に基づくものもある。申出者の言い分をよく聞きとめ、そのことを販売者は真摯に受け止め、その原因を究明した上での親切丁寧な対応が求められる。このような苦情を的確な情報提供と捉えて対応することが、より良いものづくりやブランドや販売店の信頼性に繋がるものと思う。なお、類似の例として、写真3-3も紹介しておく。

事例4：婦人靴の甲革の踵部分と踵周り、足入れ部分の色が濃くなってきた（写真

4-1)^{6,8,10)}

申出：着用していると、靴の甲革が次第に部分的に濃くなってきた。オーダーメイドで大変気に入って履いていたが、これでは外観が非常に汚らしく恥ずかしくて履けない。

原因：素材は素上げ調のオーストリッチ革（ベージュ）である。外観を観察すると、申出どおりに色が濃くなっていた。非破壊での対応を求められていたので、この状況をメーカーに相談すると、丁度、色濃くなっている所は接着テープを使用しているとのことであった。この事故原因を真摯に受け止め、今後は、使用する接着テープは事前に検査をした上で、このように移行しないものを厳選するということであった。なお、この申し出（情報提供）にメーカーから感謝されたという。なお、他にも類似の事例があったので、写真4-2に紹介する。

対策：事例1～4までに共通して言えることは、このように接着剤が移行して革が濃色化したものを修復することは不可能である。製靴メーカーや縫製メーカー側の今後の対策としては、接着剤の使用量を最小限に減らすことや接着剤中の有機溶剤に対する管理の徹底、接着テープの使用を止めるか、あるいは移行しない接着テープを選択することによってかなり再発を防ぐことができると思われる。あるいは、水性エマルジョン型の接着剤の導入や耐溶剤性の接着剤に転換することでこのようなトラブルを避けることができる。

事例5：バッグのショルダー部分のタンニン鞣し革紐が突然黒く変色した（写真5）^{6,8,10)}

申出：ショルダーバッグを購入後2回目の使用であったが、雨の日を持って出たところ、帰宅してみると革製の肩紐の一部が黒く変色していることに気付いた。大

変気に入って購入したバッグであり、そんなに使用していないのにこのようになってしまっていて非常にショックだ。また、その時に着用していた衣服（羊毛製）や靴には、類似の黒い汚れなどは一切付着していない。このことから、外的な要因で黒く変色したとは思われない。このショルダーに使用されている革は不良品ではないか。革の中から何か危険なものが出てきたのではないかと疑われた。

現象観察：肩紐を観察したところ、この肩紐の革は植物タンニン鞣しの素上げ革で、いわゆるヌメ革である。裏面側についても表面に認められるような変色が部分的に認められた。

原因：黒いシミ部分（以下変色部）と黒いシミが全く認められない正常部分（以下正常部）について蛍光X線を用いて表面分析を行った。その結果、表1に示すように正常部には、硫黄、カルシウム、カリウム、鉄が、一方の変色部からは、硫黄、カルシウム、鉄、カリウム、亜鉛、ニッケルが検出された。この分析によって検出された元素を対比して明らかに異なるのは、亜鉛、ニッケルの有無である。そして、鉄の占める割合も大きく異なる。なお、変色部のニッケルについては非常に微量であり汚れなどの可能性もあるので、考察から除いた。このように、正常部と変色部を比較すると、変色部には明らかに鉄の量が正常部に比べて10倍以上多いことと亜鉛の存在が認められる。また、亜鉛はトタンの製造時に鉄板の上に亜鉛の薄膜をつけることで知られ

表1 変色部と正常部の蛍光X線分析結果

元素	正常部分(%)	変色部分(%)
硫黄	80.67	73.97
カルシウム	15.35	17.32
カリウム	3.66	2.57
鉄	0.32	3.94
亜鉛	---	1.67
ニッケル	---	0.53
全体	100.00	100.00

ている。日常生活で考えられることといえば、雨天の日に、消費者がこのショルダーバッグを肩から下げて使用中、頭上から鉄錆を含んだ水滴を被ったことなどが考えられた。なお、この反応は植物タンニンと鉄との反応である。一般的に、植物タンニン鞣し革が鉄イオンに触れると黒色に変色することはよく知られている^{6,8,10,12,13})。これは、植物タンニンの主成分であるポリフェノール(加水分解して生じたタンニン酸)と3価の鉄が結合して水に不溶性の黒色錯体(キレート)であるタンニン鉄が生成したからである。このメカニズムについて詳しくは、事例6の中で述べることにする。

衣服(羊毛)にはこの黒変現象が見られなかったことは、衣服には植物タンニンを含んでいないために、鉄イオンに触れていてもこのような発色は生じないからである。しかし、何らかの錆などによる汚れはショルダーと同様に付着しているはずであるが衣服の色などで気づかない程度なのだろう。

事例6: ショートブーツを靴のクリーニングに出したところ、まだらに黒く汚染して納品された(写真6-1、6-2)

申出: ショートブーツを靴のクリーニングに出したところ、梨地状に黒い斑点模様がついた状態で納品された。クリーニング店は汚れを取り除いてただ綺麗にただけで、その他に手入れなど何もしていないという。この現象に思い当たることはないという。代金を払って洗いに出したのに、このようにきたなく汚れて返された。なぜこのようなことになったのか、納得がいかないし、その原因が知りたい。

原因: クリーニング後の靴を観察すると、この靴の革は植物タンニン鞣し革であった。また、写真6-2に示すように、申出どおりに靴全体に亘って黒い斑点状の模様が

あることがわかる。この黒色の部分にシュウ酸で触れると黒色は薄れて淡い黄色に変色した。このことから、これも事例5と同様に、植物タンニンと鉄イオンとの反応によって生じたタンニン鉄であると思われた。なぜなら、タンニン鉄は錯体を形成しており、シュウ酸によって、この錯体が壊され、その結果、シュウ酸と鉄が反応してシュウ酸鉄となり淡い黄色を呈したからである。クリーニングに出す前の靴は、靴全体が非常に汚れていたと思われ、クリーニングによって汚れが除去されると、このタンニン鉄に基づいて黒色化した現象が露見したものと思われた。

生活環境には、至る所に鉄は存在する。例えば、電車は線路を削って走っているし、自動車もブレーキを掛けると鉄部が摩滅消耗する。冬季に使用する使い捨てカイロの中にも鉄粉が多量に使われている。これらが路上に存在し、鉄イオンを含む泥が跳ね上がるなどして飛散して靴を汚染したものと考えられた。同時に、靴はそれ以外にも日々いろいろなもので汚れていく。このため、この黒く汚染した斑点模様に気付かなかったものと思われた。

この様な事例は、事例5、6に限らず、写真6-3にあるようなコードバン製の財布でも気づかないうちに起こっている。さらには靴裏革、靴の敷革などでも生じているという報告もある。

ここで、植物タンニンと鉄との反応^{14,15})について、少し触れておきたい。この性質を利用したものの代表に、万年筆のインクや鉄漿(お歯黒:おはぐろ、“かね”とも呼ばれる)がある。どちらも現代人には馴染みの無いものである。少し詳細に説明したい。前者について、現在はボールペンやサインペンが普及して、万年筆はあまり使われなくなったが、我々の学生時代は必需品だった。ヨーロッパでは9世紀頃から筆記用、描画用のイン

クとして使われていた。このインクはタンニン（没食子酸： $C_6H_2(OH)_3COOH$ ）と硫酸鉄(Ⅱ) ($FeSO_4$) が主成分でバインダーとしてアラビアゴムが使われている。これらを混合するとタンニンと鉄による錯体（褐色）が生じる。これが空気によってFe(Ⅱ)がFe(Ⅲ)に酸化されて黒色の錯体が形成されるのである。この反応を利用してインクが作られている。出来上がったインクはブルーブラックインクである。

一方、後者の鉄漿は歯を黒く染める化粧法のこと、平安貴族の風習として引眉と同時に使われていた。古墳に埋葬されていた人骨や埴輪にも、この鉄漿の痕跡が認められている。なぜ、このようなものを利用したのかは、まず一つには、歯並びや変色を隠すことができたからである。また、歯科衛生が十分に進歩していなかった時代では、これには抗菌作用があり、口腔内の悪臭、虫歯、歯石、歯周病予防に効果があったので利用された。したがって、鉄漿は美容と健康の維持には欠かせない“たしなみ”であったとされていた。このため、江戸時代には、既婚女性の化粧と歯科衛生の意味で定着していた。幕末に日本を訪れた欧米人にとって、この黒い歯は奇異で醜悪なものと評され、奇習とまで見なされたので、明治政府は鉄漿禁止令を出すに至った。現在ではほとんど見なくなったが、祭（京都・葵祭の斎王代、長浜・曳山祭子供歌舞伎）、演劇（歌舞伎、映画）などで使用されることもある。

いずれにせよ、この黒色化現象は植物タンニンの種類とそれに含まれるタンニンの量、そして鉄の濃度の差異によって、その黒さはグレーから漆黒まで様々である。

なお、皮革業界ではこの化学反応を利用した“姫路黒棧革（くろざんかく）”がある¹⁶⁾。この革は、古くは武将の甲冑に使われてきた歴史があり、剣道の防具に

その名残を残している。牛皮を植物タンニン鞣しし、それに鉄を反応させると漆黒の黒色牛革が得られる。そして、その銀面に漆を用いて模様付けをすると姫路黒棧革になる。今では、鞣しや染色技術、漆の改良などにより多色化が可能となり、色のバリエーションが豊かになった。耐久性に富み、漆の光沢と漆黒の艶が特徴で「革の黒ダイヤ」の異名を持つ。このために、近年では、パリコレクションで採用されるなど世界から注目される日本の伝統素材である¹⁷⁾。財布・小物やステーションナリー、鞆、袋物、靴、衣料など高級品として多用途に使われている。

4. まとめ

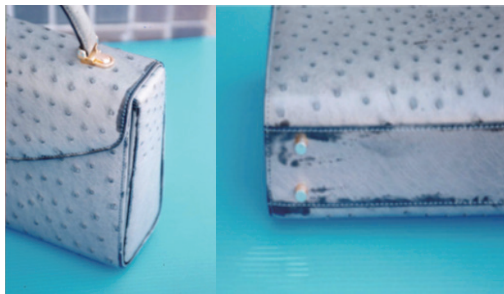
今回もこれまでに引き続いて移行性や変色事例を取り上げた。すなわち、ハンドバッグの革表面が部分的に黒色化した事例、革衣料をクリーニング後、袖の部分が濃色化した事例、使用中に靴甲革が濃色化した事例、ヌメ革のショルダーの黒変事例、クリーニングに出したショートブーツ（ベージュ）の革が黒い斑点状の模様がついて納品された事例など多岐に亘って紹介してきた。

今回取り上げたこれらの移行、変色の原因は、クリーニングに係るもの、接着剤や接着テープの選択、並びに使用法、植物タンニン鞣し革と鉄との反応で黒変することなどであった。

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) かわとはきものNo.194 (2020): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 6) 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

- 7) 新版皮革科学, 258~266 (1992): 日本皮革技術協会編
- 8) 皮革ハンドブック293~369 (2005): 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) 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)
- 12) 革と革製品の知識特集号: 革製品の品質トラブルのQ&A, 皮革工業, No.7,33~45 (1994), (社) 日本タンナーズ協会・日本皮革技術協会編
- 13) 革がわかるQ&A150選, 皮革工業, No.11,1~42 (2000), (社) 日本タンナーズ協会・日本皮革技術協会編
- 14) 鍛冶雅信: かわのはなし (6) 鞣し (2) 鞣し剤, かわとはきものNo.185 (2018): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 15) 革と革製品の知識特集号: 革製品の品質トラブルのQ&A, 皮革工業, No.7,41 (1994), (社) 日本タンナーズ協会・日本皮革技術協会編
- 16) 姫路黒棧革: <http://himejikurozan.net/about>
- 17) 姫路黒棧革: https://www.chusho.meti.go.jp/keiei//sapoin/monozukuri300sha/2018/juyou089_sakamotoshouten.pdf



(事例1)
写真1-1

写真1-2



(事例2) 写真2-1

写真2-2



(事例3) 写真3-1



写真3-2



写真3-3



(事例4) 写真4-1



写真4-2



(事例5) 写真5



(事例6) 写真6-1



写真6-2



写真6-3