
『クレーム事例から学ぶ革の特性9』

剥離(3)

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

今回も前回、前々回に引き続き、革の塗装膜の剥離が原因で苦情となった事例を紹介する。これまでの報告^{1,2,3,4,5,6,7,8)}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考えてみたので、参考にしていただきたい。先の報告では、これらの剥離事故を未然に防ぐための品質管理上必要とされる試験法について、高度の機器や熟練技術などを必要とせずに、身の回りの文房具で手軽に行える簡易的な試験法を紹介した⁷⁾。今回は、客観的なデータが求められた場合に対応できるJIS規格に定められた試験法について紹介する。

2. 塗装仕上げ

2.1. 革の仕上げ

皮革製品は色、艶、感触、柄、模様、表面の凹凸、色落ち防止などの機能性を持たせるために、ほとんどの場合、革表面に何らかの樹脂を用いてコーティングされている。このコーティングのことを皮革業界では、仕上げと呼んでいる。仕上げでできた膜を仕上げ膜と呼ぶが、ここでは、先の報告^{7,8)}に従って塗装膜と表現する。皮革では『革らしさ』を失わないために、たとえ仕上げをしても本来の特性であるしっとり感、柔軟な手触り、風合いと着色による感性はより強く要求される。したがって、革

の大半は仕上げ剤が塗布され、革表面には塗装膜が形成され商品価値を高めている。

2.2. 塗装膜の構造^{9,10)}

革の塗装は革の特性だけでなくその革の価値を決定づけるので、非常に重要な機能を付与する工程でもある。少しくどいようではあるが、復習の意味で再度触れておく。

塗装膜の構造は、図1に示すように、一般的にベースコート、ミドルコート、トップコートの3層構造から成り立っている。

ベースコートは下塗り液とも呼ばれ、革表面に最初に塗装される層である。革への接着をよくするために浸透性が求められる。また、目止めや傷を目立たなくすること、平滑性なども同時に求められる。

ミドルコートは中塗り液とも呼ばれ、用途・目的により染料や顔料を用いて2~5回程度塗布を行う。色を均一にし、傷を目立たなくし、そして保護膜を形成する。塗装膜全体の性質を決定づける層となる。色材として染料だけを用いた時を『アニリン仕上げ』と言い、顔料だけの時を『顔料仕上げ(ピグメント仕上げ)』と言う。染料と顔料を併用して使用した時を『セミアニリン仕上げ』などと言う。

トップコートは上塗り液とも呼ばれ、塗装膜の最上層を形成するものであり、ミドルコートの艶の調整や摩擦や水、汗などの色落ちの防止、手触り感の調整を目的とし

た保護皮膜である。色調をはじめとして、視覚効果、感触、防汚染性などの機能的効果が得られる。可塑化された硝化綿ラッカーやウレタンラッカーが用いられる。ラッカーは主に溶剤系が使用されることが多いが、近年は環境問題、作業者の健康や作業安全性の観点から水系を推奨する傾向にある。

2.3. 塗装膜の厚さ

塗装の膜の厚さ（以下膜厚）はその革の特性や価値を決定づけるので、革にとって非常に大切な要素である。膜厚についても規定があるので参考にさせていただきたい。簡単な色落ちを防ぐために行われる場合では、膜厚は数 μm 程度で非常に薄いものである。因みに、 μm は 10^{-6}m 、または 10^{-3}mm である。反対に、膜の最も厚いものでは通常 $150\mu\text{m}$ (0.15mm) 程度までである。したがって、通常の革の塗装膜はこれらの中間の厚さに収められている。「革らしさ」を失わないためには、用途目的に応じた機能性を損なわないことを前提にして極力膜厚を薄くしようと努力がなされている。ここで、この膜厚 $150\mu\text{m}$ (0.15mm) の数値について触れておきたい。日本エコレザー基準認定制度のガイドライン¹¹⁾では、銀付き革の定義として「皮膚断面繊維構造（銀面層、網状層）を損なっていない銀付きで、鞣し加工が行われ、仕上げ・塗装膜厚が 0.15mm 以下であり、なおかつ断面構造の70%以上が革であるもの」となっている。もちろん、床革においても、この規定が適用されている。ここに採用されている数値（ 0.15mm 以下）は長年にわたり国際タンナーズ協会（ICT）が推奨してきたものでもある¹²⁾。また、イタリアでは、2020年6月9日に「革」という用語を保護する法律が制定された¹³⁾。その中に、膜厚に関して

以下のような記述がある。「表面コーティング層を有する革の場合、それがどのように施されたか、あるいは接着剤により結合された層であるか否かに関わらず、同表面コーティング層の厚さは 0.15mm ($150\mu\text{m}$) を超えてはならない。」と定められた。我が国においても、公的に革の定義を制定しようという動きがあり、その中で膜厚についても近々規定されることになるであろう。

3. 塗装（仕上げ）膜の剥離

ここでは、革製品を使用中に塗装膜が剥離を生じた事例を紹介し、原因考察と再発防止のための対策について考えてみる。

3.1. 塗装膜剥離に関わる苦情事例

事例1：紳士クラッチバッグの表側の革の塗装膜が剥がれてきた（写真1、2）

14,15,16,17)

申出：使用中にクラッチバッグの表面塗装膜が徐々に剥がれてきた。ぽろぽろと剥がれてきて驚いた。なぜこうなったのか原因を知りたい。

外観観察：使用中にクラッチバッグの表面塗装膜が剥がれたものである。バッグ全体を観察すると、手が直接接触したと思われる箇所からの剥離が最も著しいことがわかる。

原因：持ち歩く仕様であることから、革表面は常時手に触れている。摩耗・摩擦だけでなく、所有者の汗、水にも触れる。塗装膜の耐水性や耐摩耗性が低いと、革の中に汗や水が浸入する。この水分が塗装膜と革表面との接着層であるベースコートに湿潤する。これが繰り返されると、塗装膜と革との密着性が低下することが考えられる。一般的に、革の塗装膜の密着性は湿潤に弱い傾向があるの

で、湿潤剥離試験（後述）を行い、革との密着性が高いことを確認してから使うようにしておくことが必要である。

さらに、塗装膜自体も梨地状に剥離していることから、塗装膜の膜形成にも問題があったことが考えられる。このような事例は、先の報告⁸⁾ 事例7の靴甲革や革衣料の事例と原因は同様であると思われる。すなわち、塗装に使用した樹脂に適した架橋剤の選択ミスや使用量の過不足、造膜性の不良・不足、加水分解、分散不良、不均一性などが原因と考えられる。

事例2： 婦人ハンドバッグの持ち手部分の塗装膜が剥がれてきた（写真3）

申出： ハンドバッグを持って外出した。ある日、突然、持ち手の表面が剥がれてきた。一旦剥がれだすと、急に全体に剥がれが広がっていった。本体は何も問題は無いが、持ち手がこのようになってしまっただけで使えない。

原因： このような事例は先の号で事例2、3でも紹介した⁸⁾ が、原因が少し異なっていたので新たに紹介する。この持ち手は革製であった。持ち手部分を解体してみると写真4にあるように芯材としてシリコン製のチューブが使用されていた。また、溶剤型の接着剤も使用されていた。接着剤の塗布部分と未使用部分があったので、それぞれの部位について塗装膜の剥離試験（後述）を行ったところ、塗布部分の接着剥離強度が低いことが分かった。このため、接着剤に注目して複数の接着剤を収集した。これらを用いて同等のつくりで持ち手を作製した。これらと事故品と同等新品を50℃、90%RHに調整した恒温恒湿槽の中に長時間放置した後、持ち手を繰り返し屈曲した。その結果、溶剤系の接着剤を用いた持ち手で

は、事故品と同様に塗装膜の剥離が再現された。

したがって、以下のようなことが考えられる。すなわち、この溶剤型の接着剤の有機溶剤が揮散する時、革の裏側から革表面に移行しベースコートに至った。あるいは、シリコン製チューブの中に含まれる可塑剤が接着剤中の溶剤によって溶解し引き出され、それが革中に採り込まれることで塗装膜の軟質化や界面の剥離を引き起こした⁹⁾。これらがそれぞれか、あるいは複合して作用することで、この革と塗装膜の接着が弱まり塗装膜が剥がれたものと考えられる。

対策： 1) 非溶剤型の接着剤に替える 2) 必要が無ければ接着剤の使用を避ける 3) 用いる場合には必要最小限に留める 4) 溶剤型の接着剤を使う場合には、薄め液として使用する有機溶剤の使用量の管理を厳密にすることなどが考えられる。

このケースでは、接着剤を非溶剤系に替えることで解決した。

同様の事例を沢山経験したので、参考のために写真5、6に紹介しておく。

事例3： 紳士かばんのまち（縁周り）の革が剥がれてきた（写真7、8、9）

申出： ビジネス用のかばんを使用中にまち（縁周り）の革が剥がれてきた。次第にかばんに使われている革全体で同じように剥がれてきた。このように破損してしまい困っている。私の使い方が悪かったのでしょうか。なぜこのようになったのか原因を知りたい。

原因： まちの部分の革を中心に塗装膜が剥離している。その他に剥離している部分は、使用中に身体や物に触れる箇所に集中している。使用中の摩耗・摩擦によって剥離したと思われる。このような使用

で塗装膜が剥離することは革と塗装膜の接着性が非常に弱かったものと思われる。

事例4：財布の色が剥がれて下地が見えてきた（写真10）

申出：赤色婦人長財布の角の塗装膜が剥がれてきた。外側が赤と内側が黒のツートンカラーとなっていてデザイン性に富み大変気に入って購入した。購入後1か月も経っていない。丁寧に使用していたつもりであるが、このようになって残念だ。

外観観察：事故品の財布は塗装仕上げ成牛革製であった。申出のとおり財布本体には目立った傷などもなく丁寧に使用していたように見える。剥離部分の下地を観察すると毛穴が明確に確認できることから、革との界面から塗装膜が剥離していることがわかる。

原因：長財布の角の塗装膜はテンションを掛けて製造されていることから、塗装膜は常時伸びた状態で使用される。使用時にこの部分に繰り返し摩擦・摩耗が加わる。その結果、塗装膜が剥離した。この事例も事例3と同様に、革と塗装膜の密着性が非常に低い商品であったと思われる。当然、このような使用方法は想定内であり、このような使用で簡単に塗装膜が剥離するということは、革と塗装膜の接着性が非常に弱かったものと思われる。

対策：採用前にXカットテープ法による簡易的な剥離試験⁷⁾を行うことにより、未然に防ぐことができると考えられる。

事例6：紳士ベルトの表面の塗装膜が剥がれた（写真11）

申出：ベルトを使用中、表側の革が剥がれてきた。しわもたくさん増えて気になる。

外観観察：紳士ベルトの塗装膜の剥離と思われる。革表面を観察すると、しわが多

く一見銀浮きしたようにも見える。その浮き上がった塗装膜が着用中の摩擦によって破損したように見える。また、スムーズな面においても著しく剥離していることが認められる。

原因：ベルト革は脱着時には繰り返し折り曲げられる。また、使用時には過度に引っ張るなど伸ばされる。このような過酷な条件下でも革は使用に耐えないといけない。革と塗装膜は一体となってこの3次元的な動きに対応しなくてはならない。しかしながら、革と塗装膜の密着が弱くと革と塗装膜間で剥離が生じ、このような動きに対して一体となって動けなくなる。この時、塗装膜だけが伸びきった状態のままになり塗装膜が余った状態になる。塗装膜だけが浮き上がった一見銀浮きに似た状態になった。塗装膜そのものだけになるとその強度は非常に弱く容易に破損してしまう。この事例も革と塗装膜の間の密着不良が原因と考えられる。

同様の事例を経験したので、参考のために写真12に紹介しておく。

事例7：財布の内側の革の塗装膜が部分的に剥がれた（写真13、14）

申出：財布を使用中、財布の内側の革が粘着してきて引っついて剥がれてきた。

原因：この革は塗装仕上げ牛革であった。FT-IRによる表面分析の結果、塗装膜の主成分はポリエステルポリオール系のポリウレタンであった。このタイプのポリウレタンの場合はエステル結合の切断が生じやすく加水分解を起こしやすい。その結果、粘着が出たり割れが発生することが多い。この財布は二つ折りに重ねて使用するので、粘着を生じた革同士が互いに接着して剥離に至ったものと考えられる^{9,10,18,19,20)}。

3.2. 塗装膜の剥離試験

1) 仕上膜の剥離強さの測定法

これまで事故事例で紹介してきたように革の塗装膜の耐水性が劣るとか、仕上膜と革との密着不良などによって塗装膜剥離が起きることがある。ここでは、そのような革を客観的な手法で評価する方法について紹介する。仕上膜の剥離強さの測定（JIS K 6557-9（2018））がある。塗装膜のことを日本産業規格（JIS）では「仕上膜」と表現しているので、原文に従って、ここでは仕上膜の用語を用いる。

この規格の原理は以下のとおりである。まず、革の表面仕上げ面を、接着剤を用いて図2にあるような金属製かポリ塩化ビニル製の接着プレートに接着する（写真15）。この時、図2のように接着プレートからはみ出している試験片と接着剤を切り落とすことを忘れてはいけない。接着剤を試験片から切り落とした実際のを側面から見た時の様子を写真16に示す。次に、この接着プレートをひっくり返して、図3にあるようにホルダに固定した後、接着していない部分の革の一端を測定機（引張試験機）のつかみ具でつかんで固定したまま規定の速度で引き上げる。この時、仕上膜または仕上層が接着プレートに残るように革を仕上膜から剥がす（写真17）。仕上膜を剥離させるために必要な荷重を測定し、これを仕上膜の剥離強さとして評価するものである。測定結果として、図4のような荷重のチャートが得られ、測定開始と測定の最後からそれぞれ10%を除いた部分の値を平均して求める。なお、仕上膜の剥離には、革と仕上膜の間の界面剥離と図1に示した3種の仕上膜（ベースコートとミドルコートの間、ミドルコートとトップコートの間）間で生じる層間剥離とがあるので、用途・目的に合わせて、どの箇所の

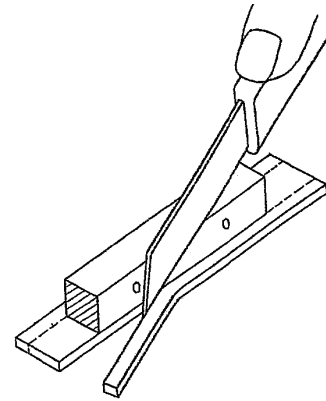


図2. プレートに張り付けた試験片の裁断

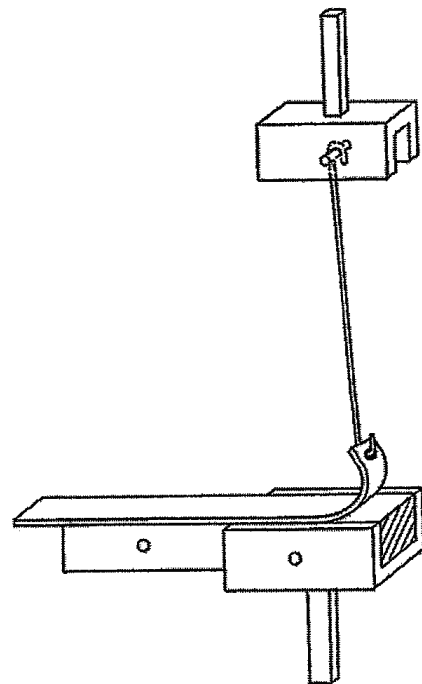
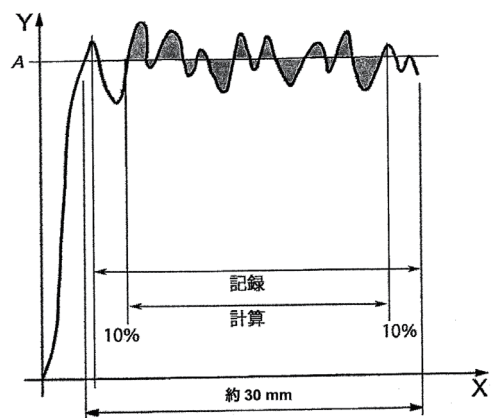


図3. 試験片の取付け例



記号
A 平均荷重 (N)
X 距離 (mm)
Y 荷重 (N)

図4. 荷重—剥離間距離曲線

間の剥離強さを測るかを選択して行わなければならない。特に気をつけなければいけないことは、接着剤は仕上膜だけに付けなくてはならないことである。接着剤が仕上膜を透過して革の内部まで浸透した場合、革繊維間で剥離現象が生じる。この状態に気づかずに剥離試験結果を評価すると、これは、求める革と仕上膜との密着性を正当に評価するものではなく、革の強度を測定していることになるので要注意である。これを防ぐには、接着剥離試験後の革試料の剥離界面をよく観察すれば、適正に試験が行われたかどうか判断できる。試験後の革と仕上膜間の剥離界面の状態を写真18に参考のために示す。

試験には、乾燥剥離試験、湿潤剥離試験、老化剥離試験及び屈曲剥離試験の4種類がある。通常、乾燥剥離試験を基本とするが、試験の目的によって選択して行う。乾燥試験以外について、概略説明すると次のようになる。

湿潤剥離試験：イオン交換水を満たしたビーカー中に接着プレートに革を接着した試験片を浸し、脱気して完全に濡らしたものをを用いて測定する方法。

老化剥離試験：50℃±2℃に保った定温乾燥機中に48時間放置後、測定する方法。

屈曲剥離試験：耐屈曲性試験装置を用いて、JIS K 6557-8に規定する方法で試験片を5,000回屈曲後、接着プレートに革を接着して測定する方法。

これらの方法は客観的な評価を行う手段としては大変有効である。この試験法には基準値は設定されていないが、これまでに剥離事故を起こした革の測定結果からおおよその安全値は経験的に知られている。皮革に精通した経験豊富な試験研究機関に相談されることをお勧めする。

4. まとめ

今回は前回、前々回に引き続いて、塗装膜が剥離した事例を先の報告と同様に申出、原因、対策の順にいくつか紹介した。是非、企画、品質管理や再発防止のための参考にしてほしい。

革と塗装膜との密着不良の原因考察については、先の号に詳細に記述したのでここでは省略した。また、これらを未然に防ぐための品質管理手法として客観的な評価方法である仕上膜の剥離強さの測定方法について概説した。

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)：同上
- 3) かわとはきものNo.192 (2020)：同上
- 4) かわとはきものNo.193 (2020)：同上
- 5) かわとはきものNo.194 (2020)：同上
- 6) かわとはきものNo.195 (2021)：同上
- 7) かわとはきものNo.196 (2021)：同上
- 8) かわとはきものNo.197 (2021)：同上
- 9) 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)
- 10) 金谷良治：皮革知識講習会テキスト新版皮革消費概論 革の特性と染色堅ろう度, 67-77 (2007) 日本皮革技術協会編
- 11) 日本エコレザー基準認定実施ガイドライン2009：一般社団法人日本皮革産業連合会 <https://ecoleather.jlia.or.jp/pdf/gaido.pdf>
- 12) 新版皮革科学, 255 (1992)：日本皮革技術協会編
- 13) 速報海外皮革情報No.592：一般社団法人日本タンナーズ協会発行
- 14) 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
- 15) 新版皮革科学, 258-266 (1992)：日本皮革技術協会編
- 16) 皮革ハンドブック, 331-347 (2005)：日本皮革技術協会編
- 17) 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
- 18) 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)
- 19) 吉信至：Q&A, 皮革科学, 43(2)94 (1997)
- 20) 上山卓一：Q&A, 皮革科学, 45(3)94(1999)

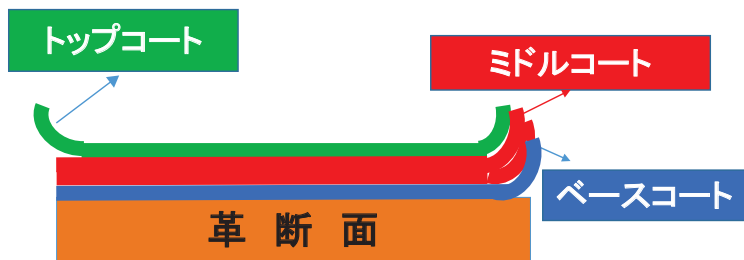


図1. 塗装膜の概念図 (3層構造)



写真1



写真2



写真3

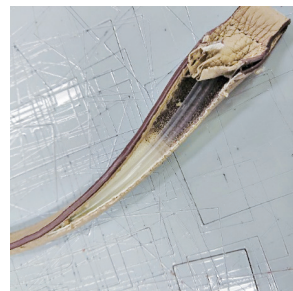


写真4



写真5



写真6



写真7



写真8



写真9



写真10



写真11



写真12



写真13



写真14



写真15

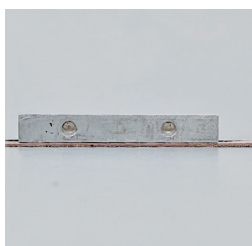


写真16



写真17



写真18