

---

## 『クレーム事例から学ぶ革の特性3』

### 染色堅ろう度（色移行と変色）（1）

NPO法人日本皮革技術協会 稲 次 俊 敬

---

#### 1. はじめに

これまで、染色堅ろう度の色落ち（染色摩擦堅ろう度）と変退色について取り上げた<sup>1, 2)</sup>。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<sup>3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)</sup>。また、製品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。

#### 2. 色移行と変色

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<sup>1, 4)</sup>。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、一般には、染色物との接触により染料、顔料が移動することをいう。ここでは、粘着現象を生じて、他方の表面を剥離や形が移行するようなことも含める。染色堅ろう度の汚染や変退色として評価する。『しみ、斑点』については、局所における外的な要因による汚れや劣化、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。手入れ剤で無機顔料が変色する。雨などによ

り塗膜が水ぶくれや白く変色する。地脂、加脂剤、塩類、汗、水、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など多種多様である。今回は、特に、移染による変色事例について取り上げる。

#### 3. 再現試験、性能評価試験方法

移染やしみ、斑点の再現試験方法として、革と革、あるいは革と合成皮革など他素材の表面同士を重ね合わせてガラス板やアクリル板などに挟んで固定しておく。これを高温、多湿環境に曝す。荷重を加える。あるいは、これらを同時に使う。試料を保持する器具としては汗試験機（JIS L0848）を用いるとよい。革はコラーゲンを主体としたタンパク質であるのであまり高温にはできないことには注意を要する。これを、例えば温度50℃、相対湿度90%に設定した恒温恒湿槽内に静置する。必要に応じて荷重をかける。この状態を維持して、24時間後、48時間後、72時間後、・・・168時間（1週間）後等一定時間経過後に、恒温恒湿槽から取り出して室温に戻してから、革や合成皮革などの試料表面の変化を観察して評価する。必要に応じて汚染用グレースケール（JIS L0805）を用いて等級づけを行う。

#### 4. 苦情事例

ここでは、染色堅ろう度の中でも、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もらえば幸いである。

##### 4. 1. 移染としみ、斑点などの出現に関する苦情事例

**事例1：**白と赤の革を組合せた革製品の間での色の移行。

**申出：**白と赤の塗装仕上げ革を用いた組合せ財布の製造工程中で、革パーツを重ね置きしていたところ白の革に赤色が移染した。

**原因：**この現象を確認する意味で3.で紹介した試験法に従って再現試験を試みた。すなわち、当該の白色の革と赤色の革を重ね合わせて、温度50℃、相対湿度90%に設定した恒温恒湿槽内に、荷重約50Nを掛けて24時間静置した。その結果、写真1にあるとおり白の革に赤色が移染していた。革の仕上げ塗膜の中には、大量の可塑剤が使用されている。同系統の可塑剤同士が接触すると、その間で移行が起こりやすいことはよく知られている。この場合は、白い革に赤色色素が移染した。

**対策：**異なる革材料を直接接觸させて長時間放置しておくと、このような移染事故が生じやすい。工程上、どうしても重ね置きしないといけない場合には、革と革の間に表面を特に化学的な処理をしていない柔らかい白紙や白綿布などを入れて直接触れないようにすることが勧められ

る。また、製品の包装についても直接接觸しないような配慮が必要である。

類似例として、色違いの革を組み合わせた革衣料で、折りたたみ保管中に濃い色が薄い色に移行した事例がある。革衣料同士を重ね置きして保管、何着も詰合せて直接接觸して吊るすなどすると同様の事故につながる。また、ハンドバッグなどを沢山重ね置きや密着させて保管すると同様の現象を引き起こす可能性があるので、上述したように柔らかい白紙や白綿布などに包んで直接触れないようにすることが防止策となる。

また、余談であるが、保管時には型崩れを防ぐためにこれらで包むと同時に、紙などの詰め物をして形状を保持して購入時の箱の中に入れることで、革製品同士を接觸させることなく、また、余裕をもって保管することができる。このような方法は大切な革製品にとって望ましいことである。

革衣料や革製品のクリーニング・メンテナンス業界においても、受付時これらの製品を運搬用の容器に積み重ねることがある。また、工場への移動のために、一つの容器に沢山詰め込むことがある。この場合にも、製品間で色が移行する危険性がある。できれば、先ほどの事例同様に白紙や白綿布、ネットなどを製品間に挟むようにすれば移染を未然に防ぐことができる。汚れている商品とはいえ、お客様の大切な預かり物を不必要に傷めないことが重要であることを忘れてはならない。

**事例2：**ベージュ色の馬革製袋物に黒い輪じみのようなものが出てきた。

**申出：**ベージュ色の馬革製袋物を購入してから2か月後に黒く丸い輪のようなもの

が浮き出てきて気味が悪い。特に手入れ剤などを用いて手入れを何もしていないのに、毎日濃くなっていくようだ。何かに触れて付着した汚れであれば、擦ると除去もできるし、だんだんに濃くなってくるようなことはないと思う。この革の中から何か危険なものが出てきたのではないかと不安になった(写真2-1)。

**原因：**申出の商品を持ち主の了承のもとに、裏地の縫製を解いて当該箇所を確認したところ、写真2-2のとおりであった。製造工程において、油性マジックのようなものでマーキングしていたものと思われ、それが時間とともに革表面に移行してきたものと思われた。

なお、この現象は簡単に再現することができる。例えば、靴甲用銀仕上げ牛革（黄色）の肉面側に赤色のマジックインキで文字（矢印）を書いたところ、事故例と同様に銀面側にうっすらと文字（矢印）が徐々に移行し、事故の再現が出来た（写真2-3）。以上の結果でも明らかなように、マーキングには油性のものは避けることが望ましいことが分かる。

**事例3：**羊革製婦人ジャケットの革表面に赤い文字のようなものが多数浮き出てきた。

**申出：**羊革ジャケット（ベージュ）を着用中、赤い文字のような汚れに気付いた。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。また、日々、徐々に濃くなってくるようだ。このため、何かの汚れが付着したとも思えない。なお、購入後6か月経過している。手入れは毎回外出後に乾いた綿布で丁寧に拭く程度で特に何もしていない。非常に柔らかい風合いが好きで、とても素敵なデザインと色だったの

で大変気に入った。高額であったが、思い切って購入した。非常に丁寧に扱って愛用していた。この肌触りや風合いが大好きで何とか直したい（写真3-1, 3-2）。

**原因：**ジャケットは羊の銀付革であった。写真にあるように、衣料のあちこちに、ピンク色の文字様のものが読み取れた。これらは濃淡の差はあったが、切り返しのパート毎に一つずつ確認できた。これらを実体顕微鏡で観察すると、これらはいずれも革表面に付着しているのではなく、革の塗膜中に留まっているように見えた。したがって、革表面から何かで書き込んだとか、汚れが付いたとか、他から移染してきたものとは考えられなかった。事例2と同様に、このジャケットの裏地を取り除いてみると、革の裏（肉面）側に油性ペンのようなもので「4」の文字が書かれているのが認められた。その文字の書かれている位置と革表面から見える柄との位置が全てで一致した。肉面側の文字そのものは既に非常に薄くかすれている所もあった。

革の肉面側に油性のペンを用いて文字などを書くと、革によってはインクの中に含まれた油脂や有機溶剤によって革表面に徐々に移行し、それと同時にインクの色素も伴って革表面に移行し析出してきたものと考えられた。

残念ながら、一旦、革表面の塗膜中に移行した色素を、革を傷めずに取り除くことは不可能である。かなり風合いが悪くなることを了承できれば、革製品のクリーニング・メンテナンス会社に相談すれば、色の修正は可能である。

**事例4：**革製財布を保管中に、黄色の革が黒く変色。

**申出：**出荷のために保管中の倉庫から財布

を持ち出したところ、黄色の革が部分的に黒く変色していた(写真4-1)。

**原因：**財布を観察したところ、写真4-1にあるように財布の内側が黒く変色していた。同じ革を使用しているにもかかわらず、変色部と変色していない部分があることがわかった。そこで、財布を分解して変色部分を観察すると、写真4-2にあるように、変色部の裏側には黒色のシート材が貼り付けてあった。このシートの材質は表には薄く樹脂皮膜があり裏は基布が確認できた。革の裏(肉)面に貼付したシート材の色素が何らかの影響で革の方に移行したものと推測された。

そこで、この現象を確認するために、以下のことを行った。色素の移動が分かり易いように事故品と同等に作られた白色の革を準備した。これに製品(財布)と同じシート材を貼り付けた(写真4-3)。これを3.で紹介した試験法に従って、温度50℃、相対湿度90%に設定した恒温恒湿槽内に、荷重約50Nを掛けて48時間静置した。その結果、黒色が革表面に移行することが再現できた(写真4-4)。

この原因の一つには、シートの接着剤、または接着剤中の有機溶剤がシート材の黒色色素を溶解し、接着剤が乾燥する時に革表面まで誘導・移行したものと思われた。あるいは、天然皮革製造時には、革に柔軟性を付与するために多量の加脂剤が使用される。さらには仕上げ膜にはアクリル樹脂やニトロセルロース、ポリウレタン樹脂などが使われているが、これら加脂剤中や合成樹脂中には様々な可塑剤が多量に含まれている。また、シート材も可塑剤を多量に含んでいる。これらの可塑剤が相互に活性化し

黒色色素の移行を促進したものと考えられた。

このようなシート材は市場には用途目的によって多種に存在する。いくつかの候補を収集して、先に紹介したような再現試験を行ったところ、色素の移行が認められない材料を選択することができて解決した。このようないわゆる促進耐久試験は簡易的な方法で各々の会社でも可能であるが、同一条件での適切なデータを継続して得たいと思えば専門機関に相談することを勧める。このように、企画段階で使用素材の吟味を適切に行なうことが大切である。自社で行なう場合は、実際の使用状況に合わせて、すなわち、この場合には黄色の革にこのシート材を貼り合わせて、できれば高温多湿環境下に曝す。このことによって簡易的にこのような現象の推定を行うことができる。社内でマニュアル化しておくことが必要であると思う。少々面倒でも大きな事故を防ぐためには、使用素材の厳密な品質管理を行うことを勧める。また、淡い色の革に使用する場合には、このような黒色のものを避け、無色か白など淡色系のものを用いることを勧める。

**事例5：**革製バッグを使用中、革の一部分が黒く変色。

**申出：**赤色オーストリッチ革のハンドバッグを使用中に、革中から徐々に黒い色が浮き出てきた。毎日広がり濃くなってきた。生き物のようで気味が悪い。気持ち悪くて使えない。革が悪いのではないか(写真5)。

**原因：**ハンドバッグを観察したところ、角の部分のみが黒く変色していた。まず外から何かが付着したなどの汚染を疑つたが、申出によると使用中に徐々に黒い

色が濃くなり、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。一方、このハンドバッグの中の底部を観察したところ、当該部位の裏地の繊維も同じく黒く汚染されているのが確認できた。そこで、申出者の了解を得て、裏地を取り外して観察したところ、革の肉面に粘性の高い黒いものが付着していた。この物質を採取して分析したところ、ベンジルアルコールが検出された。これは油性ボールペンの代表的な溶媒でもある。以上の結果より、この黒い変色の原因はハンドバッグに入っていたボールペンのインクが漏れ出し、革の裏側を汚染したものと思われた。このインクが時間の経過とともに革表面に徐々に移動し析出してきた結果と考えられた。

#### 事例6：革衣料を保管中に革表面が赤く変色。

**申出：**海外で生産し販売まで時間があったので、国内の倉庫で保管していたところ、革衣料の表面が部分的に赤く変色してきた。ものによって、あるいは部位によつては、その変色の程度には若干差異は認められるが、衣料全体に同様の傾向があるように思えた。時間の経過とともに段々と濃くなってくるようだ。この1着だけでなく、この色のものは全てで同様の現象が認められた。数百着仕入れていて売り物にならず困っている。至急直したいが可能かどうか、また、可能であるとすればどうすればいいのかがわからないので教えてほしい（写真6-1、6-2）。

**原因：**持ち込まれた革衣料を観察したところ、右前身頃を中心に変色しているのが認められた。革衣料全体を観察すると、程度の差はあるが、全体的に赤く変色し

ているのが確認できた。そこで、比較的変色していない箇所を探し出して、乾熱のアイロンを掛けると、変色部と同様に濃い赤色に変色した。これ以上、詳細な分析を行っていないので断言はできないが、この現象が加熱によって再現したことから染料の昇華性が疑われた。

塩基性染料、油溶性染料やポリエステル等合成繊維用染料として開発された分散染料の特色として昇華性がある。この昇華染料の構造特性は、イオン性基を持たないこと、分子量が小さくて昇華温度が低いことなどである<sup>11)</sup>。推測にすぎないが、例えば、メーカーが出荷前にこの革衣料を整形するためにアイロンを掛けたために発色したことが疑われた。あるいは、この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<sup>12)</sup>。海外で生産したと聞くので、例えば、輸送時のコンテナ中や倉庫で保管中に高温多湿状態に置かれると、この昇華性が働くことが考えられる。また、同様の環境下では、革中の可塑剤の移行に伴つて同様の現象が起こる可能性も否めない。

改善策としては、皮革の染色や塗装仕上げ工程にこのような昇華染料を使用しないことである。

#### 5.まとめ

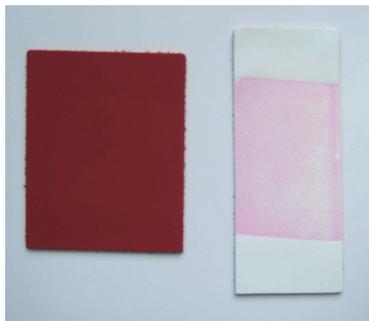
革製品同士を密着させると移染があることを紹介した。また、革の裏側に油性のインクなどでマーキングする場合や黒色など濃色のシート状の補強材などを使用すると、時間の経過とともに革表面にインクや色素等が移行する事例を紹介した。移染の原因は、水分（湿度）、温度、荷重（圧力）等が考えられ、革中の水分や有機溶剤

が移動する時に、移行物質として染料（色素）、加脂剤、可塑剤、安定剤などが一緒に移行するためと考えられた。これらの事例以外に、革製品と合成皮革、人工皮革製品、塩化ビニル製品等と重ね置きして長時間密着させると、紹介事例と同様に移染を引き起こすことがある。プラスチック製品と接触させた場合などでは、これらの製品中には紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤などを含むことが多いので、これらが原因となることもあるので要注意である。いずれにせよ、企画段階で使用材料個々の品質管理の徹底と組合せ使用時は使用状況を想定した試験などを事前に行って安全性の確認をしておくことが大切である。

次回は、接着剤の染み出しや外的要因によって革が変色した事例などを紹介する予定である。

## 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) 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
- 4) 新版皮革科学 (1992) : 日本皮革技術協会編
- 5) 皮革ハンドブック (2005) : 日本皮革技術協会編
- 6) 総合皮革科学 (1998) : 日本皮革技術協会編
- 7) 杉田正見、稻次俊敬, 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)
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 色素ハンドブック, 第2刷, (株)講談社, 49 (1989)
- 12) 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)



(事例 1)  
写真 1



(事例 2)  
写真 2- 1



写真 2- 2

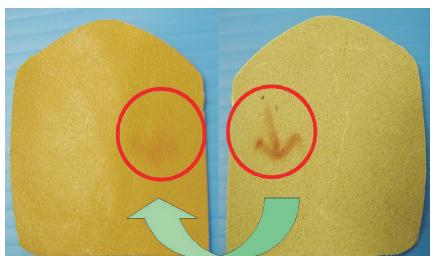


写真 2- 3



(事例 3)  
写真 3- 1



写真 3- 2



(事例 4)  
写真 4- 1



写真 4- 2



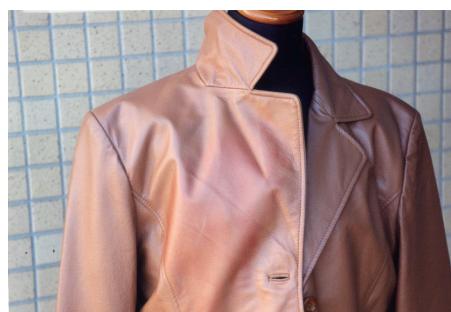
写真 4- 3



写真 4- 4



(事例 5)  
写真 5



(事例 6)  
写真 6- 1



写真 6- 2