
『クレーム事例から学ぶ革の特性7』

染色堅ろう度（色移行と変色、剥離）(5)

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、革の色移行や変色について先に示した報告^{1,2,3,4,5,6)}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^{7,8,9,10,11)}。また、用途・目的を考慮した革の選択やものづくりがなされたのかどうか疑問に思われる事例、革の塗装膜の剥離が原因で変色という苦情に繋がった事例なども併せて取り上げ紹介する。

2. 色移行と変色と塗装膜剥離

これまでにも述べたように、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。ここでは、革製品を使用中に汗など水分に触れることが原因で生じた色移行の事例を取り上げる。また、革製品を使用中に塗装膜が剥離した事例を紹介する。同時に、これらを引き起こさないための品質管理上必要とされるそれぞれの事例に対する試験法について詳細に解説する。特に、塗装膜の剥離試験については、いつでもどこでも大した道具を必要としない簡易的な方法を紹介する。

3. 苦情事例

ここでは、染色堅ろう度の中でも、色の移行、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、私個人の経験に基づいて考察してみた。

3.1.1 移染に関する苦情事例

事例1：財布から色落ちしてズボンや紙幣まで移染^{7,9,11)}

申出：父の日のプレゼントとして家族から財布をもらった。ジーンズの後ろポケットに入れて使用中、にわか雨に遭ってしまった。帰ってから財布を見てみると、財布の内側に使われている黄色の革が黒く変色していた。また、下着（白色）やお札にも黒い色が付いた。家族の思いが込められた大切な財布であり、そんなに何度も使用していないのに、こんなに汚くなつて残念だ。元どおりになるように何とかしてほしい。また、今後同じ過ちを繰り返さないように、こうなつた原因が知りたい。

外観観察：販売店から同等新品の財布を預かることが出来たので、事故品と対比するために並べてみた（写真1-1、1-2）。それぞれの写真の上側が事故品で、下側が同等新品である。財布のつくりを観察すると、本体は漆黒の革、内側のカード入れ、小銭入れなどは黄色い革を使用していた。一方、申し出のあった財布（写真1-1上側）を観察すると、内側に使用されている黄色い革全体が黒く汚染されていた。特に、縫い代に沿つた縁周りの汚染度合いが著しい。また、同等新品と比較すると、全体的に変形を生じ、更には一回り小さくなつていた。若干、収縮しているのではないかと思われた。革の風合いも比べてみると、硬化していること

が認められた。このように収縮し硬化していることから、何等か大量の水に触れた可能性が示唆された。水濡れの原因是雨や水たまりに落とした、あるいは発汗による汗かも知れない。また、表側の漆黒の革表面は同等新品と比較すると、色の冴えがなくなり、少しブロンズ現象^{2,9,11)}を起こしていた。

試験結果および原因考察

漆黒の革について、水試験（JIS L 0846、写真1-3）とアルカリ性汗試験（JIS L 0848、写真1-4）を行った。両試験ともに汚染はかなり著しく、堅ろう性が低いことを示した。特に、汗試験は写真1-4に示すとおり、JIS規定の多繊交織布のアクリル布以外は全て汚染等級が2級以下であるなど汚染が著しいことが認められた。また、漆黒の革と黄色い革を先の方法の人工汗液中に30分浸漬した後、これらの表面同士を直接重ね合わせて行ったアルカリ性汗試験において、事故事例と同様に黄色い革を黒く汚染する移染の現象が確認され、事故の再現が可能であった（写真1-5）。

なお、乾燥状態でこの両者の革を接触させた移染性³⁾（マイグレーション：IUF 442準拠：50°C, 65%RH, 72hrs, 4.5kg荷重、汗試験機）の試験結果（写真1-6）からは、何ら色の移行は起こらなかった。すなわち、この財布の黒色革は水や汗などに対する湿潤染色堅ろう性が著しく低いために起こった事故であると思われた。

革製品の場合、革の芯まで染めていないと、特に、縫い目などで未染色部が白く目立つので嫌われることがある。これを防ぐ目的で、革内部までの浸透染色が行われるのが一般的である。この浸透染色用の染料の特徴として、分子量が小さく拡散性に富むものが多い。このため、これらの染料は湿潤時の染色堅ろう度が著しく低く、そのことが原因で汚染など

の事故が起きことがある^{12,13)}。

消費者は当初、ジーンズを着用していたから雨に濡れたためにジーンズの色素が財布を汚染したのではないか、と思ったようである。そこで、ジーンズ、黒色の表革と黒く汚染した箇所からそれぞれの色素を抽出し、薄層クロマトグラフィー^{5,12,14,15)}を用いて分離分析したところ、黒色の表革の色素と黒く汚染した部分の色素は同一の分離挙動を示し、これらは、同一であることが証明された。

種々の試験結果から、黄色の革や紙幣を汚染したのは表革に使用された革を染色した黒色染料であった。この財布の事例のように肌身に直接接觸しないまでも、肌身に近い箇所で革製品を使用することは当然考えられることであり、雨や汗によって製品が濡れることを想定した物づくりを心がけなければならない。

このような革同士が直接接觸することによる移染事故事例として以下のようなものもあった。すなわち、夏場に濃色のベルトを着用しドライブに出かけ、自動車の白色の革製シートにベルトの色が移染した、というものである。冷房を十分に効かせていても、運転者は長時間着席することで腰を中心に多量の汗をかき、汗によってベルトが湿潤しベルトに使用された濃色の色が白いカーシートの革を汚染してしまったのである。この件については、染色摩擦堅ろう度試験（JIS K 6547）アルカリ性汗及び酸性汗試験を実施したところ、ベルトの革は汗に対する染色堅ろう度が非常に低いことが確認された。

事例2：リュックサックを使用中、上着を黒く汚染した^{1,7,9,11)}（写真2-1、2-2）

申出：革製のリュックサックを背負って軽登山に出掛けた。初夏の山登りは少し汗ばむ程度であったが、帰宅後、リュック

サックに直接触れた箇所、すなわち腰の上部、腋の下周辺が著しく黒く汚染していた。

原因：この事例はかわとはきものNo.189(事例6)に一度紹介したものである¹⁾。この事例は、汗をかいたために、その汗に触れた革から色落ちがはじまったと考えられた。特に、汗堅ろう度の低い革を使用していたために生じた事故と思われた。

対策：この事例については、消費者の使用法に問題はなく、消費者に全面的に責任を負わせるのは酷であろう。商品の販売時に、取扱いについて注意事項など詳しい説明が必要であったと思われる。したがって、これを改善するためには、身体に直接触れる部分には、染色堅ろう度の高い革あるいはランドセルの背に用いられているような淡色の高堅ろう革の適用が要求される。

この様な事例は多々あり、写真2-3、2-4は全く同様の事例である。また、写真2-5に示すように、ベルトからズボンを汚染した事例を紹介する。着用中、着用者の汗に繰り返し触れることで革中に汗が蓄積し、これによってベルト裏面の革の色がズボンに移染した。このことから、ベルトの場合、品質管理上、ベルトの表面のみならず、裏面の染色堅ろう度試験を行う必要があることがわかる。特に、汗など湿潤試験に関するものを確認しておくとよい。

これらの5事例すべてに共通して言えることは、塗膜の耐水性と湿潤染色堅ろう性、特に、汗に対する染色堅ろう性を改善すること、企画段階での使用素材の染色堅ろう性を確認しておくことが必要だということである。

3.1.2 汗試験

ここで取り上げた汗試験について概略を触れておきたい。上記のような事例を取り

扱った当時は、革に対する汗試験はJIS(日本産業規格)には規定されていなかった。そこで、繊維で行われていた汗試験JIS L 0848に従って試験をし、原因究明、問題解決に寄与した。その後、革を対象にしたJIS規格が制定された。すなわち、JIS K 6560(2020)革試験方法—染色堅ろう度—汗に対する染色堅ろう度試験である。適用範囲は、全ての種類の革に適用可能であり、特に、汗に接触する頻度が高い革、例えば、手袋用革、衣料用革、靴裏革及び裏地を付けない靴甲革に対して有効である。原理としては、試験革に添付白布を縫い付けた複合試験片を、酸性($\text{pH}5.5 \pm 0.2$)、あるいはアルカリ性($\text{pH}8.0$)の人工汗液に浸漬し一定条件下(減圧して脱気)にした後、2枚のガラス板の間に挟んで規定の汗試験機に荷重をかけて固定する。これを $37 \pm 2^\circ\text{C}$ に設定した定温乾燥機中に 180 ± 10 分間静置する。その後、複合試験片を取り出して、試験革と添付白布が接触しないようにして室温で乾燥する。判定は、汚染用と変退色用のグレースケールを用いて、試験革の変退色及び添付白布の汚染等級を評価する。

添付白布についてはJIS L 0803に規定された多纖交織布か、あるいはJIS L 0801の6.2.2に規定された単一繊維布を用いることになっている。ちなみに、上記の事例(写真1-3、1-4)に例示したのは8種類の繊維を織り込んだ多纖交織布である。なお、この試験方法は、革にとって最も厳しい湿潤染色堅ろう度試験と言っても過言ではない。

3.2 塗装膜に関わる苦情事例

革の製造工程において、仕上げとは皮革業界では塗装仕上げのことであり、その時に生成される膜のことを塗装膜や塗膜、仕上げ膜という。仕上げ膜の剥離や割れが生じて色の変化が見られることもあることから、この剥離現象も革の色の変化と捉

える人たちも現実にはいる。そこで、ここでは、その色の変化の延長線上と捉えて、紹介する。なお、塗装仕上げで生じた膜のことを、ここでは用語を統一して「塗装膜」ということにする。

3.2.1 塗装膜の剥離

事例3：数回の使用で豚革パンツの臀部塗装膜が剥がれてきた^{7,9,11)}（写真3-1）

申出：大変気に入っているのに気つき戸惑った。目的地について、車から降りると写真のように革表面が著しく剥がれたようになっているのに気づき戸惑った。旅先でもあり、着替えもなく大変恥ずかしくて困ってしまった。特に、乱暴な扱いをしたこともなく大切に履いていたので、何かに引っかけたり繰り返し摩擦したりするような行動をしたこともなく、このようになった原因に心当たりはない。私の履き方が悪かったのでしょうか。後学のために、なぜこのようになったのか原因を知りたい。

外観観察：事故品のパンツは婦人物で、素材は豚革（黒）の肉面（スエード面）に高分子樹脂塗装膜を塗布したものである。いわゆる豚革を用いたナッパラン仕上げ革である。革表面が剥がれたように変色していた箇所は臀部および大腿部に相当する箇所であった。

原因：この豚革の塗装膜表面に蒸留水を滴下し、その部分を手で軽く撫でて広げてみると、蒸留水は簡単に革の中に完全に浸透してしまった。また、それと同時に革表面は少し粘着性を帯びてきた。さらに、促進試験として染色摩擦堅ろう度試験機（JIS K 6559-2試験機Ⅱ形（学振型））を用いて、規定の5倍の荷重である1,000gf、摩擦回数100回の条件で試験を行い、試験後の革表面を観察した。その結果、乾燥試験では塗装膜には全く

異常は認められなかったが、湿潤試験では、塗装膜が剥離し事故品と同様の現象が再現された（写真3-2）。

また、セロハン粘着テープ（以下セロハンテープ）による接着剥離試験を行った。すなわち、この塗装膜表面にセロハンテープを貼りその後剥がしたところ、塗装膜は事故事例のようには剥離しなかったが、革表面から塗装膜は浮き上がり革と塗装膜の間に空気の層ができた。すなわち、塗装膜と革とが完全に分離して空洞ができてしまった。

以上の結果より、この革の塗装膜は耐水性が非常に低く、さらに革表面に塗布された塗装膜と革の密着性が非常に低い革であることがわかった。一般的に、塗装膜と革の密着性は湿潤状態になると、さらに低くなることが知られている。

これらの結果から、この豚革のパンツを着用中に水などに接触した後や自動車の座席や椅子などに座っていて汗をかきその汗を革が吸収し蓄積すると、椅子などと摩擦や摩耗を長時間にわたり繰り返した場合、今回のような剥離現象は容易に起こることが推定された。なお、このセロハンテープテストについては後述する。

対策：これは革の塗装膜の耐水性の欠如と塗装膜と革との密着不良によるものと考えられた。まず、塗装膜の耐水性の向上を図ることである。一方、塗装膜の革からの剥離を防ぐには、塗装膜の最下層では革表面に対応した仕上げ剤の選択と配合に注意し、革と塗装膜の柔軟性が相互にバランスを適度に保っていることが重要である。すなわち、塗装仕上げ作業にかかる前には、革表面の親水性—疎水性のバランスをいつも注意しておかなければならない。これは革表面における水滴の浸透度合いで判断できる。タンナーは、ロットごとに革表面の親水性—疎水

性バランスは異なるものと考え、面倒がらずに習慣づけておくべきである。また、塗装膜の密着性について常時品質管理に努めなければならない^{16,17,18)}。例えば、納品前にはセロハンテープテストなど塗装膜の簡易剥離試験は必須項目であり、一定の基準に満たない製品を出荷しないことが、事故を未然に防ぐためには大変重要である。

事例4：財布（内側）の革（茶）の色が部分的に白くなってきた（写真4）

申出：海外高級ブランドの財布を購入し大切に使っていたが、内側の革が徐々に白っぽく変色してきた。よく観察すると、革表面が梨地状に剥がれきっているように見える。支払いの時に財布を開くと、この部分が白く汚く見えて恥ずかしくて使えない。有名なブランドであることを信頼して高額商品にもかかわらず思い切って購入した。特に、荒っぽい使い方をした覚えもない。購入店に相談したが、特別に苦情品について詳しく調べるという姿勢は全く見られなかった。当然、品質試験に応じるという回答も得られなかった。逆に、その商品に対するこのような苦情は初めての申出で経験がないという。使用方法に問題があるのではないかと私のせいにされた。これでは納得がいかないので、市の消費生活センターに相談した。販売店の対応が非常に不満であるとともに、なぜ、このようになったのか原因を知りたい。また、今後、私のような思いを他の消費者の人にしてほしくないので、その意味でも、この原因を徹底的に調べてほしい。

外観観察：事故品の財布は婦人物で、素材は塗装革（茶）の型押ししたものである。革表面の塗装膜が細かく壊れ、部分的に剥離していた。このため、白く淡色化したように見えたものと思われた。

原因：この財布の革表面を用いて、セロハンテープによる接着剥離試験を行ったところ、その結果は写真4に明らかなように四角く白くなっている箇所に相当し、塗装膜は完全に剥がれた。3.2.2で後述するが、この試験で、このような剥離を生ずる場合は、塗装膜と革との密着性は著しく弱いことを表している。したがって、この申し出者が特段の手入れなどをしていない限り、この商品と同等商品でも、当然このような事故を既に起こしているものと思われた。

販売店は、このような消費者からの苦情は真摯に受け止め、その原因が商品そのものにあるのか、あるいは消費者サイドの取り扱い上の問題なのかを明らかにする必要がある。その上で、消費者に丁寧な説明をすることが望まれる。今回のような事例は、商品に問題があることは明らかであり、この苦情の申出を適切に対応していれば、この商品の販売を至急取り止め、その後の他の消費者に同様の迷惑をかけることもなかつたと思われる。こういう対応を続けているとブランドの信用は失墜していき、いずれは消費者から見放されていくことが懸念された。このことは、この会社一社のみの問題ではなく、消費者の革製品離れの一因にもなりかねず、このようなことが積もり積もって消費低迷の原因とならないかを心配した次第である。

3.2.2 塗装膜の剥離試験^{7,11)}

革の塗装膜の耐水性が劣るとか、仕上げ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。そのような革を簡易的な手法で見分ける方法について紹介する。革の表面に施された塗装膜と革との密着性を評価する試験方法に、JIS K 5400（廃版、後継JIS K 5600-5-6（1999））に規定されていた付着性の試験法の中の碁盤目

テープ法、Xカットテープ法と仕上げ膜の剥離強さ試験（JIS K 6557-9（2018））などがある。ここでは、簡易的な手法である碁盤目テープ法とXカットテープ法を取り上げる。この方法によって、革と塗装膜の密着性（接着性）を予測することができる。これは塗料の試験で行われていた試験法であり、この方法は非常に簡便にできるメリットがある。なお、仕上げ膜の剥離強さ試験法については誌面の関係上、次回に取り上げることにする。

1) Xカットテープ法

用意する道具は、セロハンテープ、カッターナイフ（剃刀の刃でも可）、消しゴム、定規。

手順は下記の①～④のとおりで、試験後、試験面とセロハンテープ表面を観察して表1と対比して評価する。

- ①革試料（図1. 試験片）の塗装膜面に鋭利なカッターナイフか、剃刀で図のようにそっと塗装膜のみ（革本体は切らないことが重要）をXにクロスカットする。
- ②その上にセロハンテープを丁寧に貼り、消しゴムで字を消すように擦って革とセロハンテープの間にある空気を追い出す。
- ③1～2分放置後、革が浮き上がらないよう革を指で押さえつけながら、図2の

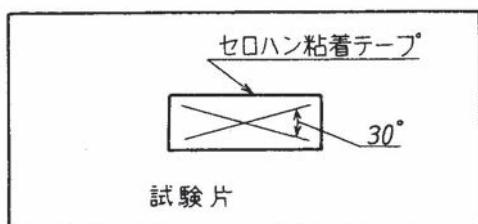


図1. Xカットテープ法（平面図）

とおりに一気にセロハンテープを矢印の方向に引き剥がす。

- ④セロハンテープを除去した後の革表面を観察して、以下の表1と対比をして等級を決める。

2) 碁盤目テープ法

要領は先のXカットテープ法と同じであるが、革試料に切れ目を入れる方法が異なる。図3にあるように碁盤目に切り込みを入れ、Xカットテープ法と同じ要領でセロハンテープを貼って、一気に剥がす。剥がした後の状態を下記の図3と表2を参考にして等級付けを行う。この方法の場合には、碁盤目に正確に切れ目を入れないといけないので、適格に試験を行うためには、カッターガイドを用いた方がよい。革の場合には、表1、2の「8点」以下であれば、何らかの問題ありと考えた方がいいと思われる。その意味では、複雑な作業

表1. Xカットテープ法の評価点数

| 評価点数 | Xカット部の状態 | 現象 |
|------|----------------------------------|----|
| 10 | 剥がれが全くない | |
| 8 | 交点に剥がれがなく、Xカット部にわずかな剥がれがある | |
| 6 | Xカット部の交点からいずれかの方向に1.5mm以内の剥がれがある | |
| 4 | Xカット部の交点からいずれかの方向に3.0mm以内の剥がれがある | |
| 2 | テープを貼ったXカット部の大部分に剥がれがある | |
| 0 | Xカット部よりも大きく剥がれる | |

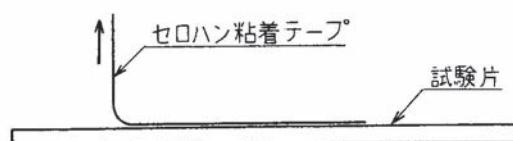


図2. Xカットテープ法（側面図）

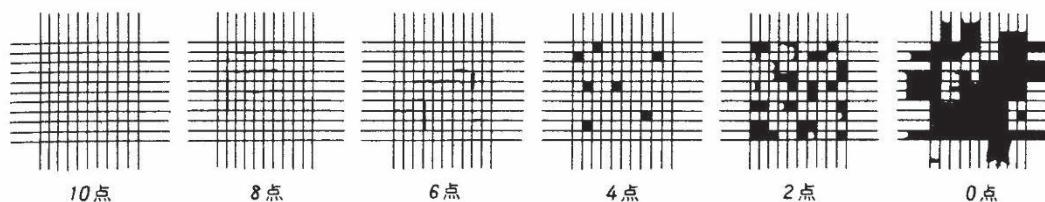


図3. 碁盤目テープ法（評価の一例）

表2. 墓盤目テープ法の評価点数

| 評価点数 | 傷の状態 |
|------|--|
| 10 | 切り傷1本ごとが、細くて両側から滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。 |
| 8 | 切り傷の交点にわずかな剥がれがあつて、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。 |
| 6 | 切り傷の両側と交点とに剥がれがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%。 |
| 4 | 切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%。 |
| 2 | 切り傷による剥がれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%。 |
| 0 | 剥がれの面積は、全正方形面積の65%以上。 |

を必要とする墓盤目テープ法までの試験の必要性は無いと思われる。

いずれにせよ、これら的方法は、どこでもだれでも大した道具を用いることもなしに簡単に実行るので便利である。カットをするときに、とにかく力を入れ過ぎて革を切らないことがポイントである。革の使用目的や用途によっては、セロハンテープではなくガムテープで行っている所もあると聞いている。

以下に、上述した2事例以外で、セロハンテープテストを実施して再現試験、あるいは評価した事例をいくつか紹介する。

事例5：紳士靴の甲革の塗装膜が剥がれた
申出：着用中に両足ともに甲の屈曲部分の革表面が剥がれを起こしてきた。みっともなく履けない。特に、この靴を履いてサッカーをしたとか何かを蹴飛ばすなど手荒なこともしていないし、特に、目立った手入れなどをした覚えもない。

試験：この靴甲革の剥離していない部分でセロハンテープテストをおこなった。Xカットはせずに、セロハンテープを貼って、剥がしたところ、写真5-1のように塗装膜が剥がれた。剥がれた塗装膜は写真5-2に示すようにセロハンテープに付着していた。

事例6：紳士鞄の革の塗装膜の剥離（写真6-1）

申出：鞄を使用中に、ところどころ革表面

が剥がれてきたので、心配になって販売店に相談した。

試験：この事例についても、事例5と同様に剥離していない部分でセロハンテープテストを行った。Xカットはせずに、セロハンテープを貼って、剥がしたところ、写真6-2のように塗装膜が剥がれた。剥がれた塗装膜は事例5と同様の状態でセロハンテープに付着していた。

4. まとめ

今回もこれまでに引き続いて染色堅ろう度、特に、汗に基づく汚染事例を取り上げた。すなわち、財布の表革から内側の革を汚染した事例、革製リュックサックから衣料を汚染した事例である。一方、塗装膜が剥離した事例も紹介した。これらを防ぐための品質管理手法としての試験方法についても解説した。特に、塗装膜の接着剥離試験については簡易的な方法を紹介した。

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) 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
- 8) 新版皮革科学, 258~266(1992)：日本皮革技術協会編
- 9) 皮革ハンドブック319-347(2005)：日本皮革技術協会編
- 10) 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)
- 11) 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
- 12) 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(2), 89-102(1991)
- 13) 中村蔚、皮革の堅ろう染色のための染料選択、皮革化学, 34(2), 83-90(1988)
- 14) 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)
- 15) 田尻弘水：染色工業, 6, 363(1958)
- 16) 安藤博美、岡本和吉、革の仕上げ膜のはく離強さの簡易評価法、皮革化学, 28(3), 158-161(1982)
- 17) 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)
- 18) 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



写真 1-1



写真 1-2

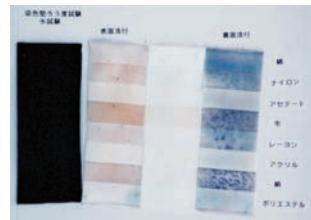


写真 1-3



写真 1-4



写真 1-5



写真 1-6



写真 2-1



写真 2-2



写真 2-3



写真 2-4



写真 2-5



写真 3-1



写真 3-2



写真 4



写真 5-1



写真 5-2



写真 6-1



写真 6-2