
『クレーム事例から学ぶ革の特性8』

剥離(2)

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)}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^{8,9,10,11)}。

2. 塗装仕上げ

2.1. 革の仕上げ

皮革製品はほとんどの場合、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、前号にならって塗装膜と記す⁷⁾。革の仕上げは、塗装膜形成材料を用いて、革の表面に塗装及び着色を施し、また艶の有無を調整し、革表面を保護するとともにその美観を高めることを目的としている。木材や金属(代表的な物として自動車)等のようなものの塗装と基本的には相違ないが、皮革ではしっとり感、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。具体的には、革の銀面にある傷を覆ったり、銀面の色や質感を均一にして歩留まりを向上させる、染色堅ろう度を向上させる、耐引っ掻き傷性を向上させるなど耐久性を高めるために塗装を行う。このため、銀付き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ている。革の仕上げの特徴は金属など他の用途に比べ、革自体が3次

元的に柔軟な動きをするので、この多彩な動きに追随していかなくてはならないという厳しい条件が伴う。同時に、石油製品の普及によりプラスチック製品や合成皮革など合成品が多くなった現代では、天然皮革のもつ独特の感触、しっとり感、風合いといった「革らしさ」を求める傾向はますます高まってきているといえる。このため、天然物としての特性を損なわない塗装仕上げが求められている。

2.2. 塗装膜の構造

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、目止めや傷の隠蔽なども同時に求められる。塗装液は例えば、ポリウレタンの水性樹脂にワックスや油脂等を混合し、柔軟性に富んだ皮膜を形成するものを使用される。この塗装液の調製が不適切な場合、後から積層する塗装膜の形成が不完全になる。また、塗装膜全体の接着強さにも大きな影響を及ぼす。

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塗布を2~5回行い、色の均一性と保護膜を形成する。塗装膜全体の性質を決定づける層となる。塗装液としては、アクリル樹脂やポ

リウレタン樹脂に染・顔料を混合する。

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色落ちの防止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希釈型が使用されることが多いが、近年は水希釈型を使う傾向にある。

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た。

3.1. 塗装膜剥離に関わる苦情事例

事例1：紳士ベルトの表側の革の塗装膜が剥がれてきた (写真1)^{7,8,9,10,11)}

申出：使用中にベルトの表面塗装膜が容易に剥がれた。粗っぽい使い方をした覚えもない。

日焼けした後の皮膚のように、こんなに簡単に剥がれてきて驚いた。これまで、いろんなベルトを使ってきたが、このようになるのは初めてだ。原因を知りたい。

外観観察：使用中にベルトの表面塗装膜が容易に剥がれたものである。ベルト全体を観察しても申出どおり手荒に使用した形跡もない。

原因：革の塗装においては、まず下層（革表面との接点）は革表面の親水性に適合した親水性の塗料が塗布され革との密着性を高める。この時、革表面の親水性の度合いを毎回確認し、革表面の濡れ具合を把握したうえで、塗装液の調合を行わないと密着性が劣る原因となる。今回のこの事例は、革と塗装膜との間の密着性

が非常に低いために生じた事故である。なお、ベルトに使用される革は、脱着時には過度に引張ったり折り曲げられ、伸ばされる。また、着用中の汗にも触れ、革中に汗が蓄積することもあり、革にとっては非常に苛酷な条件が揃っている。革の塗装膜は湿潤に弱い傾向があるので、特に、ベルト用革の塗装膜については、湿潤剥離試験を行い、革との密着性が高いことを確認しておくことが必要である。

同様の事例をいくつか紹介しておく(写真2,3)。

事例2：紳士かばんの持ち手部分の色が剥げ落ちて白色の下地が出てきた¹⁰⁾(写真4)

申出：かばんを持って出勤した。出かけるたびに徐々にではあるが持ち手の部分がぼろぼろと剥がれてきた。一旦剥がれだすと、急に全体に剥がれが生じて手に付いて手が汚れる。このように剥がれてしまうと恥ずかしくて使えない。

原因：この持ち手は革製であった。よく観察すると、こげ茶の塗装膜の下に白色の塗装膜があることが認められた。いろいろな方の協力を得てこの革メーカーを見つけ出すことができたので、この状況を詳細に報告し、この事故の原因究明のために製造方法について聞き取り調査を行った。その結果、受注後、素早く対応できるように白色の下地塗装までしたものを常時用意していた。顧客から注文が入ると、要望の色をこの白色の塗装膜の上に塗装をして仕上げていたということであった。一旦塗装膜の膜形成ができ上がった後、この塗装膜上に再度塗装を乗せようとしても十分な接着性を得ることは難しく、このため密着不良を起こしたものである。このような方法では、下地との完全な膜形成は望めない。

対策：多品種小ロットの注文が多くなって
いる現状から、苦肉の策だとは思われる
が、このように、効率を優先して塗装の
接着性や造膜性をあまり考えない工程を
組んだ結果、白色下地とそこから塗装
した膜の接着性は非常に弱いことが考え
られる。このため、この2層間で容易に
剥離したものと考えられる。塗装工程は
ベースコートからトップコートまで一貫
した工程を組むのが原則である。

同様の事例を写真5、6に紹介する。こ
れらは共にスタジアムジャンパーである
が、革のクリーニングを行ったところ、
両者ともに塗装膜が剥離し破損した。そ
の下側には黒色や白色の塗装膜の存在が
確認された。

事例3：紳士かばんの持ち手部分がぼろぼ
ろと剥がれてきた^{10,12,13)} (写真7)

申出：ビジネス用のかばんを使用中に持ち
手部分がぼろぼろと剥がれて手に付いて
汚い。本体と同じ革でできているよう
であるが、本体は全く異常ないのに持ち手
だけこのように破損して醜い状態になっ
て困っている。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：持ち手部分の塗装膜が剥離してい
る。持ち手部分は工程上、革を強い力で
引っ張って曲げて作製する。この時、革
の塗装膜は必要以上に伸ばされるため、
その伸びに塗装膜が耐えられない場合
に、塗装膜上においては細かい亀裂が生
じることが考えられる。このような状態
の中、荷物を入れた状態で持つと、持ち
手の革は荷重でさらに伸ばされると同時
に手の汗を含んだ状態で揉みを加えるこ
とになり、塗装膜の劣化が促進されるこ
とになる。さらには、雨や汗が塗装膜の亀
裂部分から革の中に浸入すると、塗装膜の

密着性を一段と低下させる要因ともなる。

対策：塗装膜の伸びの弱い性質のもので
あったことが考えられる。革づくりにお
いて、塗装の処方を設定する時に、革の
風合いを重視するか、革の耐水性、耐久
性や染色堅ろう性などの保護性能を重視
するかによって樹脂や架橋剤の使用量は
異なる。樹脂使用量を減らし非造膜成分
が多くなると、膜の伸びが低下し、折り
曲げ、引っ張り、屈曲などで膜に亀裂が
生じ易くなる。この事例の場合には、本
体だけでなく持ち手にも同じ革が使用さ
れているので、樹脂成分を増やして様々
な物理性能を高くしておく必要があった
のではないかと思われる。

事例4：サンダルの色が剥がれて下地が見
えてきた¹⁰⁾ (写真8)

申出：ビーチサンダルの塗装膜が爪先の形
に剥がれてきて、みっともなく履けな
い。デザインも良く履き心地も良かった
ので大変気に入って購入した。このよ
うになって残念だ。夏場、素足で履いた
だけである。私の履き方、使い方がよくな
かったのでしょうか。

外観観察：事故品のサンダルは婦人物で、
素材は植物タンニン鞣しをした塗装革(濃
い茶)にヤシの木とヨットの図柄の型押
しをしたものである。革表面の塗装膜が
足の裏との接地部分から剥離していた。

原因：素足で履いたようで汗ばんだ足で繰
り返し摩耗・摩擦が行われた。その結
果、塗装膜が着用者の足の力のかかる所
から剥離を始めた。この事例も事例1と
同様に、革と塗装膜の密着性が非常に低
いために起きたものと思われる。当然、
このような使用方法は想定内であり、通
常の着用で簡単に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つ
たものと思われる。また、同様の事例を写

真9に紹介しておく。

事例5：婦人靴(黄色)の色が部分的に薄くなった^{10,12,14,15)}(写真10)

申出：婦人靴が雨に濡れたので、帰宅後、乾いた布で水を拭き取ったところ、翌日、部分的に色が薄くなって元に戻らない。

外観観察：この靴の甲革は黄色のアニリン調仕上げをした子牛革であった。元の色(以下正常部)と色の薄いところ(以下変色部)で直線的に境界があることが観察された。

原因：変色部を実体顕微鏡で観察すると、塗装膜が全体的に溶解して無くなっているのが確認できた。正常部を蒸留水で濡らして申出どおり乾いた布で拭いてみたが、写真10のような変色や剥離は再現できなかった。そこで、種々の代表的な生活用品類を綿棒に付けて正常な革表面を擦ってみたところ、有機溶剤(エタノール)を用いた時、事例と同様な現象が再現できた。この結果から、エタノール系の何かにより革の塗装膜が溶解除去された可能性が示唆された。以上より、靴が雨に濡れた後、革の水分を拭き取った後、汚れを除去しようとエタノールのような有機溶剤を含む手入れ剤で革表面を手入れしたものと考えられる。汚れのひどい部分だけを手入れしたために、手入れをしなかった部分は剥離しなかったものと思われる。なぜ、その直後に気がつかなかったのかというと、おそらく手入れ剤によって革表面が濡れ現象を生じ色が濃く見えたので、その変化に気づかなかったものと思われる。

翌朝、革が乾くと、塗装膜の剥離した箇所、すなわち手入れをした箇所の塗装膜が無くなり、その結果、色が薄くなっていたのではないかと思われる。

対策：これは革の手入れ方法を誤ったため

に生じた事故である。革製品の手入れを行うときは、用いる手入れ剤を極少量革製品の目立たない箇所で試してみて、革に何か変化がないかどうかを十分に確認してから、全体に使うように心がけることが大切である。事例のようにアニリン革、中でも淡色の革は、革製品の中でも最もデリケートな革であるので、必ずアニリン革専用の手入れ剤を使うこと。販売時にはアニリン革の手入れ方法について説明を丁寧に行うことや説明書(取扱書)にもこの注意書きは必要である。

事例6：婦人靴(えんじ)の色が部分的に剥がれた(写真11,12)

申出：婦人靴を着用中、踵部分と舌革部分の色が剥がれてきた。醜くて履けない。

外観観察：この靴の甲革はえんじ色のアニリン調仕上げをしたソフトな羊革であった。踵部分は何かに擦れたか、反対側の靴や靴底などと接触したために剥がれたことが考えられる。同様の現象があちこちの突起部分にも確認できる。何かと接触する部分の剥離が目立つ。舌革部分の変色は紐できつく縛った時、爪革の裏側が強く押し付けられた部分が剥離し、下地の色が出てきているように見える。

原因：変色部を実体顕微鏡で観察すると、それぞれ同様に革の塗装膜の剥離が観察された。

先に紹介したXカットテープ法⁷⁾を行ったところ、評価点数は『0』であった。この結果からも分かるように、革と塗装膜の間の密着不良が原因と考えられる。

事例7：婦人靴(モスグリーン)の塗装膜が梨地状に剥がれた(写真13)

申出：婦人靴を着用中、甲革の屈曲部分を中心に色が剥がれてきた。それでも目立たないように靴クリームなどで手入れを

しながら履いていたが、この剥がれは一向に収まりそうにない。なぜこのようになったか心当たりもないので、原因を知りたい。

原因：甲革は塗装仕上げ牛革であった。FT-IR（フーリエ変換赤外吸収分光法）による表面分析の結果、塗装膜の主成分はポリウレタンであることがわかった。明らかに塗装膜の劣化とそれに基づく剥離であると思われる。

劣化原因として3つのことが考えられる。すなわち、加水分解の発生、造膜性の不良・不足と架橋剤の使用量の問題である。まず第一に考えられるのは、ポリエステルポリオール系のポリウレタンの場合はエステル結合の切断が生じ易く加水分解を起こし易い。この場合、粘着が出たり割れが発生することが多い。次に、造膜性不良は製革工程中に塗装と乾燥の繰り返しを行うが、この間に塗装膜の形成がうまくいかない場合に起こる。また、冬場、低温であるために十分に造膜しない場合がある。夏場と冬場では当然、樹脂、溶剤、可塑剤の使用量を季節に合わせて適切に管理しなくてはならない。さらに、架橋剤が原因の場合、架橋剤の使用量が少ないと粘着や強度不足を生じ、多すぎると膜は固くなり、伸びの低下や割れの原因となる^{12,13,16,17,18)}。

革衣料で、同様の現象を経験したので、参考のために写真14に紹介しておく。

事例8：婦人羊革コート表面の塗装が剥がれてきた¹⁰⁾ (写真15)

申出：百貨店の売場に婦人羊革コートを展示中に表面の塗装が亀裂を生じぼろぼろと剥がれてきた。誰かのいたずらでしようか。それとも劣化している様子から仕入れ担当者がかなり古い商品を見誤って仕入れてしまったのでしょうか。

外観観察：この製品はナッパラン加工した羊革である。店頭に展示していただけて塗装膜に割れが生じ、徐々に剥離していったものと思われる。なお、ナッパラン加工革とは、ウールシープなどのスエードやムートンの肉面を塗装、またはフィルムを貼って仕上げた革のことである。

原因：この場合も事例7と同様の原因が考えられる。革づくりにおいて仕上げ塗剤中の架橋剤の使用量の過不足、造膜性の不足、塗装膜形成能力の劣化などが原因と思われる。また、ポリウレタン樹脂の加水分解が生じたことによるものとも考えられる^{12,13,16)}。

事例9：婦人羊革コートをクリーニングに出したら塗装が剥がれて返された^{10,19)} (写真16)

申出：銀面調塗装仕上げ羊革ロングコートをクリーニングに出したら、塗装膜が剥がれ、元どおりには直せないという。クリーニング店からは、革の経時劣化など革の不良を指摘されたが納得がいかない。大切に使っていた。一度綺麗にしようと思ってクリーニングに出した。元どおりにしてほしい。

外観観察：この製品も事例8と同様にナッパラン加工した羊革である。

原因：羊革製衣料などでは、衣料を軽量化するために革の厚さを薄くする目的で、革の網状層を漉くことがよく行われる。そして、漉いた後、銀面側（ヌバック面）や肉面側（スエード面）にポリウレタン樹脂を用いて塗装を行い、銀付革に似せた製品にする。これを業界ではナッパラン加工と称し、幅広く商品化され、軽くて風合いが良いことから高額商品が多い。このような商品をクリーニング時に通常の銀付革と同様に洗浄溶剤に浸けてクリーニングを行うと、このポリウレタ

ンの樹脂が剥がれてしまうことがある。
この場合、多くは修復不能である。

ポリウレタン樹脂は時間の経過とともに劣化が著しいことがよく知られている。ポリウレタンの加水分解による劣化は、使用環境にもよるが、おおよそ5～6年といわれている。この経時劣化に伴い耐クリーニング性は低下し、その結果、溶剤クリーニングによってポリウレタンの塗装膜は容易に剥離する場合がある。

対策：このようになった状況からすると、洗えない商品は、販売時にこの革の特徴を十分に説明し、メンテナンスをどのようにすればよいかなどの情報を適切に提供すべきである。また、クリーニング店においては、受付時や洗浄前の点検時に洗えない商品であることを見極め、クリーニングできないことを依頼者に伝えることが重要である。

3.2. 革と塗装膜との密着不良の原因考察¹²⁾

製革段階では、仕上げ前の革の表面状態によって革と塗装膜の密着不良が起こることがある。加脂工程後の革中の油脂の分布が大いに影響を及ぼすことがある。水温の低くなる冬期は油脂の革中への浸透が悪く、革表面に過剰に加脂剤が留まってしまう。いわゆる表面過脂になる傾向がある。この時、革表面は疎水性が非常に強くなるために、仕上げ工程で水性樹脂の浸透が阻害され、その結果、革との密着性を悪くする。また、加脂剤の中には表面撥水性を有するものがあり、この場合も密着性を悪くする。対策として、このような場合には浸透剤や水溶性の溶剤などで革の濡れを促進させることや浸透力の強い樹脂の使用量を増やすことなどが有効である。塗装仕上げ前には、革のロットごとに革表面に水滴を滴下し、水の浸透度合いを必ず確認する。その結果に基づいて、親水性/疎水性のバランスを考慮した塗装液

を調製する必要がある。

次に、革製品の製造段階では、副資材からの影響で革と塗装膜の密着不良が起こることがある。革の裏側に何かを貼り合せる場合、溶剤系の接着剤を使用すると、この溶剤によって塗装膜と革との密着性を弱めることがあるので、接着剤の選択は慎重に行わなければならない。

また、塩化ビニル (PVC) やシリコンゴムなどと組み合わせて使用する場合、PVC やゴム中の可塑剤が接着剤の溶剤によって引き出され、革中に取り込まれることで塗装膜の界面で剥離が生じることがある。このような事例は持ち手などで多発している。

塗装膜間での剥離の場合(図1参照)、ミドルコートで乾燥後の塗装膜上が疎水化し、その上に塗り重ねをしても密着性が悪く、層間剥離を生じてしまうことがある。これは塗装液中にワックスなど疎水性成分の使い過ぎにより、あるいは塗装膜と塗装膜の間に熱アイロンを掛けると表面が疎水化し、その後に塗布する塗装液が十分接着しないことが考えられる。

4. まとめ

今回は前回に引き続いて、塗装膜が剥離した事例を紹介した。これらの剥離の原因と対策についていくつか紹介した。是非、再発防止のための参考にしてほしい。また、これらを防ぐための品質管理手法として、先に紹介した簡易的な試験方法に対して、客観的な評価方法である仕上げ膜の剥離強さの測定方法(JIS K6557-9 (2018))について詳細に説明する予定であったが、誌面の都合上、次回、その他の事故事例と併せて紹介する。

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)：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) 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
- 9) 新版皮革科学, 258-266(1992)：日本皮革技術協会編
- 10) 皮革ハンドブック331-332, 341-346(2005)：日本皮革技術協会編

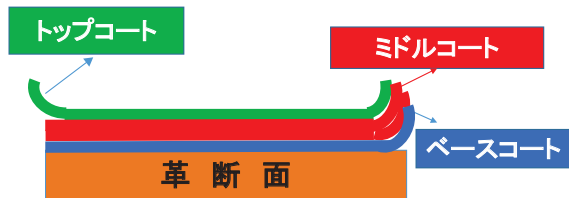


図1. 塗装膜の概念図(3層構造)

- 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) 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)
- 13) 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
- 14) 倉田彰夫：消費者のための「革製品の手入れ・保管法」, 皮革技術, 31,45-49(1989)
- 15) 寺嶋眞理子, 今井哲夫, 岡村浩：市販皮革手入れ剤が衣料用革の革表面の性質に及ぼす効果, 皮革科学, 40(1), 59-66(1994)
- 16) 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)
- 17) 吉信至：Q&A, 皮革科学, 43(2)94(1997)
- 18) 上山卓一：Q&A, 皮革科学, 45(3)94(1999)
- 19) 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)



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

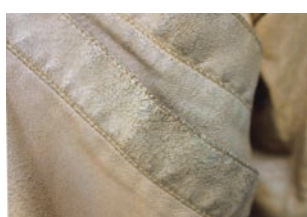


写真14



写真15



写真16