

かわのはなし

20. 仕上げ（2）

兵庫県立工業技術センター技術アドバイザー
鍛治 雅信

革の傷を目立たなくするには顔料が良いのですが、顔料だけでは革に固着しないので、糊としての樹脂と共に使用します。

樹脂とは水や有機溶剤などに溶け、それらが揮発後に固まるものですが、皮革の仕上げに使用される樹脂にもいろいろと種類があり、それらは天然の物と合成の物に分かれます。

天然の物には、樹脂の漢字からも分かるように、樹木からの脂、つまり松脂や漆などがあります。

漆器などに使われる漆も、甲冑などの皮革製品の仕上げに使用されています。

皮革への漆塗装としては、江戸時代に大成した文庫革が有名ですが、甲冑と同じく硬いものへの塗装です。そこで、柔らかな皮革でも、この漆の光沢を出せるように、ポリウレタン樹脂によって人工的に作ったものがエナメル革です。この製法には特許が取得されたために、英語で「特許」を意味する「patent」を用いて、パテントレザーと呼ばれていました。

漆から話がそれましたが、天然の樹脂の中でも動物由来のタンパク質からできているものは、皮革も同じくタンパク質からできているので相性が良く、広く使用されています。

タンパク質の中でも、血液や卵白などを原料とするアルブミンや、牛乳に含まれるミルクカゼインは、植物タンニン鞣し革が一般的な時代から現在に至るまで、革の仕上げに使用される代表的な樹脂です。

カゼイン樹脂の特徴は、オイルを加えることで、硬さが調節できることです。カゼインだけを乾燥させると、硬い膜となり曲げると割れます。そこにオイルを入れることで可塑性が得られます。オイルを多く入れると柔らかく、少なければ硬い膜となります。また、

皮革との密着性が良いので、下塗りから、トップ塗装まで使用することができます。

さらに、熱変性しないので高温のアイロン掛けが可能で、グレージングという円筒形のガラス棒で革を強く擦る機械にかけると高光沢が得られます。

組成がタンパク質なので、ホルマリンを使用して架橋させることができ、酢酸などの酸の添加でより強い塗膜を作ることができます。

私が業界に入った1970年頃は、このカゼインを使った仕上げが多く行われており、私もよく行いました。

当時は靴用革の生産が多く、ほとんどの靴用革では手塗と言う工程を行っていました。これにはテレンプ刷毛という道具を使い、革に仕上げ液を塗り込みます。

このテレンプというのは、電車の座席などに使用されている布の名前です。綿糸で織られたパイル生地で、ピロードの様な細かい毛羽の表面を持っており、仕上げ液をたっぷり含むことができる上に、耐久性に優れていたので好んで使用されていました。

その布を30～50cmぐらいの板に張り付け、手にはめられる様にバンドを付けた物です。形はタンナーによっていろいろあります。

これをバットと呼ばれる浅いホーロー容器に入れた仕上げ液に浸し、容器の淵で一度しごいて布に含ませる液量を調整して革に塗り込みます。刷毛あとを残さないように塗ることは、それなりの経験が必要な職人技でした。

カゼイン仕上げの代表的な物にボックスカーフ仕上げがあります。

当時、ドイツボックスカーフ革は高級品で、私もドイツ本社から送られてきた処方箋を、なんの疑いもなく行っていました。その方法は、

カゼイン、ワックス、染料、顔料に重クロム酸ナトリウム、牛血に水を加えた下塗り液をテンプで何度も革に塗り込むというものです。途中でグレージングやハンドアイロン掛けを挟み、最後に硬いカゼイン樹脂とワックス、オイルを水に混ぜてスプレーし、乾燥後に固着という処理を行います。

この固着処理に、ホルマリンの10%溶液に酢酸を加えた物をスプレーするのです。

スプレーブースには排気用の換気扇が付いていますが、革に吹き付けた液の大半は跳ね返って目の前に滞留しています。これを吸い込めば激しくむせ返ります。何せホルマリンの10%溶液ですから。そこで、息を止めてスプレーするのですが、今度は目の方が痛くなり、涙が止まらなくなります。

ドイツ本社から送られて来た処方そのまま行っていました、今思えばとんでもない処方だったのです。

カゼイン樹脂に話を戻しますが、この高光沢で透明感のある硬い樹脂にも大きな欠点があります。それは水による膨潤です。この性質を改善するためにホルマリンを使用して架橋させるのですが、今では他の架橋剤も色々開発されています。イソシアネートやカルボジイミドなどは有効ですが、この耐水性を完全に克服するには至っておりません。

皮革以外の分野でも、合成の樹脂が発明されるまでの塗装は、硬い鉄にはガラスのホーロー、柔らかいものにはワニスを中心でした。

それが20世紀に入ると、ドイツでアクリル酸をベースにした重合樹脂が開発され、1927年にドイツからアメリカに渡ったローム&ハース社が最初にポリメチルアクリレート製品を発売し、ワニスの代わりに柔軟性のあるケーブルの塗装に使用しました。

1930年代に入ると皮革の塗装への応用も始まりました。合成樹脂時代の幕開けです。

アクリル樹脂の特徴は、耐水性と熱可塑性です。これまでの天然樹脂にはなかった耐水性を持ち、アイロンで熱と圧力を掛けることで平滑で強い表面が得られます。

さらに合成樹脂の特徴の一つに顔料を包み込む力の強さがあります。

樹脂によってこの力は違うので、私の勤めていた会社では、この力をPigment Holding Powerと呼び、仕上げ処方を作るときに、使用顔料に対する樹脂の量を決めるのに利用していました。同じ量の顔料を使っても、樹脂の量が少なければ、自然な革らしさが出るからです。

合成樹脂が発明されるまでの天然樹脂では、顔料を包み込む力は弱く、さらに耐水性も弱かったので、革製品に水は禁物でした。濡れた革製品を擦ると色が落ちるのはあたり前だったのです。

しかし、この問題を克服したアクリル樹脂にも弱点がありました。下塗り液に使用はできますが、トップコートと呼ばれる表面の塗装に用いるには柔らかすぎるのです。

そこで次に登場するのがラッカーと呼ばれる硬い樹脂です。

ラッカーの原料であるニトロセルロースは、1845年にシェーンバイン氏によって容易な合成法が偶然発見されました。

ニトロセルロースは日本語では硝化綿と言います、木綿を濃硝酸と濃硫酸の混合酸で処理したものです。窒素の含有量で分類されます。含有量の高いものは無煙火薬の原料になり、低いものはコロジオンと呼ばれ、これを溶剤で希釈して可塑剤としてオイルを加えた物が硝化綿ラッカーやマニキュアの原料です。

このニトロセルロースを使ったラッカーをアクリル樹脂塗装膜の上に塗装することで、下塗りからトップコートまでの革の仕上げができるようになりました。

余談ですが、ニトロセルロースに樟脳を加えた物がセルロイドで、初めて商品化されたプラスチックです。軽くて丈夫なのは良いのですが、割れやすくすぐに壊れるのが欠点です。今ではセルロイドという言葉も、あまり使われなくなりましたが、私が小学生の頃は、筆箱から下敷きまで広くセルロイド製品が使われていました。