

かわのはなし

21. 仕上げ（3）

元川村通商株式会社技術顧問

鍛治 雅信

アクリル樹脂と硝化綿ラッカーを入手してからは、革の仕上げは飛躍的に向上しました。

特にクロム鞣し革との相性がよかったので、これ等の仕上げ剤を使用し、皮革業界は大きく発展しました。

新たな仕上げ剤の開発として、他業種で使用していた樹脂の使用も始まりました。

それはゴム業界で使用していたブタジエン樹脂を皮革に応用することでした。

以前私が働いていたドイツのバイエル社がブタジエン樹脂を導入したのがバインダーAFという商品で、溶剤のアセトン耐性が強いということで、Acetone Fastnessからのネーミングでした。

当時のアクリル樹脂は、耐溶剤性が弱いものが多かったので、好評でした。

中でも、香港地域での売り上げがずば抜けて高く、当時の香港のタンナー数から見てもおかしいと思っていたら、後でわかったことですが、皮革用ではなく造花の固着用に使っていたのです。70歳以上の方なら覚えていると思いますが、当時は香港フラワーと呼ばれる、布を使った造花が大流行で、香港から世界中に輸出されていました。

ブタジエン樹脂は被覆力が強く、分厚い塗装には最適な樹脂だったので、銀剥きや床革仕上げなどに多く使用されました。

ところが1980年頃になって、ブタジエン樹脂を使用して仕上げた革の表面が、製造後1年ほどすると塗膜割れを起こす事故が起きました。それまでは何の問題もない革が、一年ほどすると音を立てて塗膜が割れるのです。

最初は原因がわからず、硝化綿ラッカーが原因ではないかと調べましたが問題はなく、やがて同じ処方仕上げた革でも、色によって割れる革と割れない革があることがわかり

ました。赤と茶色の革に割れが多く出ていました。

しばらくしてバイエル社から顔料との相性に関するレポートが届きました。それによると、赤の成分としてカドミウムを使用している顔料では、ブタジエン樹脂を使用してはいけないということです。

当時の顔料メーカーは原材料の表示はしていなかったもので、国内の顔料メーカーに連絡してこのことを伝え、カドミウム使用の顔料を教えてもらい、その後の事故発生を防ぐことができました。今ではカドミウムなどの重金属を使用した顔料は、皮革業界では使用していないので問題はありません。

次に皮革業界が取り入れたのがポリウレタン樹脂です。

それまでもポリウレタン樹脂は、エナメル用樹脂として使用されていましたが、エナメル革を製造するにはそれなりの設備と技術が必要なので、使用するタンナーは限られていました。

エナメル革の製造は、正確に計ったウレタン樹脂液とイソシアネートの架橋剤液を規定のシンナーで希釈し、下塗り塗装を終えた革上に厚く塗装します。塗装時の革を広げたネットは可動式で、傾けてエナメル液が垂れない様に水平を保ちながら、ネットごと蚕棚状に作られた棚に上から順番に置いていき、埃が付かないようにした乾燥室で一晩かけて乾燥させるのです。この一晩というのが架橋反応に必要な時間なので、その間に埃が付けば表面にクレーター状の傷が付き失敗です。

作るには手間のかかるエナメル革ですが、漆のような高光沢を持ちながら柔らかく、布で拭くだけで汚れの取れる革は高級革として、靴やバッグに使用されていました。

1970年頃には、この柔軟性と優れた耐久性や耐溶剤性を持ったポリウレタン塗膜を、短い架橋時間で作ることでできる速乾性の商品も市場に出始めました。硝化綿ラッカーと同じように使用できるのですが、かなり高価だったのと、再塗装ができないためにあまり普及しませんでした。

しかし、1975年にポリウレタン樹脂の水性バインダーが発売されると、他のバインダーとの併用も可能で、少量の使用でもその優れた特性が得られるので、高価格にもかかわらず普及し始めました。

ポリウレタン樹脂のバインダーは自己乳化型といって、その樹脂構造の中に親水基を含んでいるので、水で乳化できます。一方、従来のアクリル樹脂のバインダーは、界面活性剤を使用して乳化するようになっています。

水で乳化したバインダーを革に塗装すると、バインダーは水と共に表面に留まり、一部は革の内部まで浸透します。この時、バインダーの粒子の大きさ等により、革への浸透程度が変わり、塗膜の密着性に影響します。

水は時間と共に乾燥し、バインダーは樹脂化して硬くなっていきます。しかし、界面活性剤は乾燥せずに残っているので、水を取り込もうとします。そこで耐水性の問題が起こるのです。一方、自己乳化型のバインダーは界面活性剤を使用していないので、耐水性に優れていると言えます。

しかし、自己乳化型のバインダーも、その内部に親水基を持っており、これをはずすには120℃ぐらいの温度が必要なのです。

実際にはここまでの高温ではありませんが、自己乳化型のポリウレタンバインダーを使用した後は、高温のアイロン掛けを行わないと、ポリウレタン樹脂本来の特性が引き出せないのが事実です。

このポリウレタン樹脂は、天然皮革よりも合成皮革や人工皮革と呼ばれる分野で大きく発展しました。

天然皮革に似せて作られた物には、色々あります。まだポリウレタン樹脂が発売されていない頃の皮革の本(昭和11年<1936年>版)には、擬革と書かれています。これは粉碎し

た革屑を、ゴムや樹脂を水に溶かしたものに混ぜ、ローラーで板状にして乾燥させたものの表面に革に似せた模様を付けた物と書かれており、現在のレザーボード(bonded leather)のことです。

英語では合成皮革をSynthetic Leatherといいますが、日本では合成皮革と人工皮革に分けられているようです。いずれも塗装面はポリウレタン樹脂ですが、基材と呼ばれる革にあたる部分に布や不織布を使った場合は合成皮革、特殊不織布(マイクロファイバー)を使用した場合は人工皮革とも呼ぶようです。

合成皮革にポリウレタン樹脂を塗装する方法には、湿式と乾式の2種類があります。

乾式は2本のロール間に離型紙という模様の付いた、樹脂が離れやすい紙を挟み込んで引っ張りながら、その表面に架橋反応中のポリウレタン樹脂を塗装し、乾燥させて巻き取ります。今度は同じ機械で塗装面の上に接着剤を塗布し、さらに基材を載せて圧着して乾燥させ、離型紙から剥がせば基材の表面に離型紙の模様が付いた合成皮革ができます。

湿式ではDMF(ジメチルホルムアミド)と呼ばれる、水と溶剤のどちらにも混ざる両性の溶剤に溶かしたウレタン樹脂を、2本のロールで挟んだ基材上に塗装し、そのまま水槽の中をゆっくりと通過させます。DMFは水に溶け出し、その部分に水が入り込んでウレタン樹脂と反応してポリウレタン樹脂となって固化します。その上に乾式の塗装を施すと、非常に柔らかな合成皮革ができます。

さらに、その上に天然皮革と同じスプレー塗装を施すと、一見ただけでは皮革のプロでも天然皮革との見分けがつかない様な物ができるようになりました。

合成皮革で使われる乾式の塗装方法を天然皮革に応用し、高度の物理特性を持たせた革の代表にランドセル用革があります。

ポリウレタン樹脂の登場で、非常に物理特性の高い革の製造が可能になり、特に耐久性が求められる家具用革や自動車用革に広く使用されています。ファッション性重視か、物理特性重視かによって、仕上げ剤や仕上げ方法も大きく変わってきます。