
『クレーム事例から学ぶ革の特性19』

ウオータースポットの出現

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

前々回、前回は革製品を使用中に白いものが革の表面に現れたというような現象について紹介した。今回は革の塗膜にしみや水膨れができた事例について紹介する。これまでの報告¹⁾と同様にクレーム事例を示して、苦情の申出内容、外観観察、試験・分析等をとおして革の特性に基づく原因考察、並びに改善策などを考えてみたので参考にしていただきたい。

2. ウオータースポットの出現

製品を使用中に白化現象やシミ、水膨れができたという事例を紹介する。また、これらに類似した変色や白化現象についても紹介する。

2.1. 革製品の苦情事例

(1) 白化現象に関わる苦情事例

事例1：ハンドバッグの革（黒）が白色に変色してきた（写真1-1、1-2）

申出：ある日、出かけようと思ってハンドバッグを取り出したところ、底に近い部分の革に何かガしみ込んだか、何かガ這ったように白く部分的に変色しているのに気づいた。大変気に入って大切に使用していたので、このままでは使えなくなってしまう。私が使用中に何かに触れたのでしょうか。それとも革の中から何かが出てきたのでしょうか。革製品は耐

久性に優れていると聞いていたが、このようになるなんて信じられない。直せるものなら直して使いたいと思って修理が可能かどうか購入店に相談した。

外観観察：このハンドバッグを外観検査したところ、革は黒色の塗装仕上げ牛革であった。また、革表面にはキズや汚れなどの付着も見られず、非常に丁寧な取り扱いがなされていて新品同様のように見えた。表側、裏側、底の全てで同じ革が用いられていた。ただ、表側の革だけ底の革との境目から白く変色していることが確認できた。パーツによって正常、変色と異なることから、何かに触れたとか汚染などによるとは考えにくかった。非破壊での原因究明を求められたので、デジタルマイクロスコープや実体顕微鏡による観察に留めた。

原因：非破壊でということであったので、No.206で紹介した白い粉末の見分け方²⁾を試みることはできなかった。また、変色部と正常部の革を取り出して機器分析を行うこともできず有効な情報を得ることができなかった。デジタルマイクロスコープや実体顕微鏡による観察からは、肉眼による外観観察と同様に革表面の変色部に変色の原因となるような付着物などは見当たらなかった。

したがって、考えられる原因を推察す

ると以下のとおりである。1) 革中から何らかの原因でファットスピューが革表面に析出し、革表面と塗膜の間か、あるいは塗膜と塗膜の間に留まった。2) この部分の革にだけ、塗膜と塗膜の間に水が侵入して塗膜中の樹脂を白化させた。いわゆるウォータースポット現象が起こった。3) 汚れか何かを除去しようと手入れ剤を用いて手入れをした。結果的には、塗膜に影響を及ぼすような手入れ剤を使用してしまっていた。その後、よく確認などせずにしまい込んでいて、手入れをしたことを忘れてしまっていたことなどが考えられる。1) の場合、塗膜と塗膜の間に生じているので、No.206 に紹介した白い粉末の見分け方²⁾では判別はできない。いずれにせよ、これを現状の風合いを損ねないように修理することは難しいと思われる。

事例2：革衣料に白いものが付着していた
(写真2-1、2-2)^{3,4,5)}

申出：ある日出勤時に、紳士革製ハーフコートを着用しようと思ってクローゼットから取り出したところ、革表面に部分的に白いものが付着していることに気づいた。着用中に、何か白いものが降りかかってきたような記憶もない。乾いた布で拭いてみたが全く取れない。先日、クリーニングに出したところ、きれいに仕上がっていたので、喜んで着ていただけにショックだ。何が原因でしょうか。また、修理はできるのでしょうか。

外観検査：当該の革衣料は牛革製で非常にソフトな風合いの製品であった。実体顕微鏡で革表面の白い部分と正常部を比較して観察したところ、白い部分には特に異物が付着しているようなことはなかった。

原因：非破壊での原因究明を求められたの

で、No.206に紹介した白い粉末の見分け方²⁾はできなかった。また、白いしみを取り出して種々試験・分析を行ったが、原因を究明することはできなかった。したがって、原因について確かなことは言えないが、革の仕上げ塗膜と塗膜の間に水が浸入し、塗膜に使用されている親水性の樹脂を溶解・白化させたものと推察される。

聞き取り調査によると、このコートは汚れがひどかったので、シーズンオフにクリーニングに出していた。クリーニングでは襟周りや袖口の皮脂などによる脂汚れはきれいに除去されていたので満足して着用していたという。

溶剤によるクリーニングで塗膜の耐水性が低下することがある⁶⁾。この場合、革製品専門のクリーニング店では、後処理として耐水性を付与するような処理が行われるのが通常であるが、風合いの低下を極力防ぐことを優先してできるだけ膜厚感を出さない処理を施すことがある。このため、求められる耐水性の復元には至らなかったのではないかとと思われる。

(2) 水膨れに関わる苦情事例

事例3：バッグの革表面に水膨れができた
(写真3-1)^{3,4,5)}

申出：バッグを使用中に土砂降りの雨にあった。身体がずぶ濡れであったので直ぐに衣服を脱いで着替えた。このため、バッグが濡れたままであったことをすっかりと忘れてしまっていた。翌日、使おうと思ってバッグをよく見ると、革表面にぶつぶつと水膨れがあることに気づいた。

外観観察：バッグは茶色の革と焦げ茶の革の組合せたデザインであった。その中の焦げ茶の革表面を観察すると、申出どおり革表面に水膨れが多数確認された。

原因：革製品に雨や水がかかってそのままにしておくと、この事例のように塗膜が浮き上がって水膨れのような状態になることがある。通常、革の塗装仕上げは塗膜形成剤としてアクリル樹脂とかポリウレタン樹脂などの合成樹脂が主に用いられているが、高級革製品用の革の仕上げには、革の自然観を強調するために合成樹脂を用いずにカゼインなどタンパク質系の仕上げ剤が用いられている。このカゼインは親水性が非常に強くホルムアルデヒド液を添加して固定処理を施して被膜を形成するが、このような塗膜は完璧な耐水性を得ることが難しい。このため、塗膜が水に触れると、たちまち吸水し塗膜は膨潤する。これを乾かすと水分は蒸発して無くなるが、塗膜の方は膨潤したままの状態にあると、水が無くなった後には革と塗膜の間に空間ができる。この結果、塗膜が浮き上がり、外観的に水膨れができたように見える。この事例は正にこの現象が起こったものと思われる。

対策：このようなカゼイン仕上げ革は、先にも述べたように銀面の美しさを生かすためにデリケートな仕上げを施しているため、原則、水に濡らさないことである。万一、濡れてしまったら即座に乾いた布などで拭き取り、革の塗膜の中に水分を侵入させないことである。要は、水に濡れなければ起こらない現象であるので、革表面に撥水剤を用いて撥水性を持たせておくことも一つの方法である。ただし、撥水剤によって革が変色したり、塗膜が劣化することもあるので、事前に目立たない箇所で試して色の変化や風合いなど質感の変化がないことをよく確かめた上で使用する必要がある。

JIS K6557-11(2020)の物理試験に、「はっ水性の測定」法が定められている⁷⁾。い

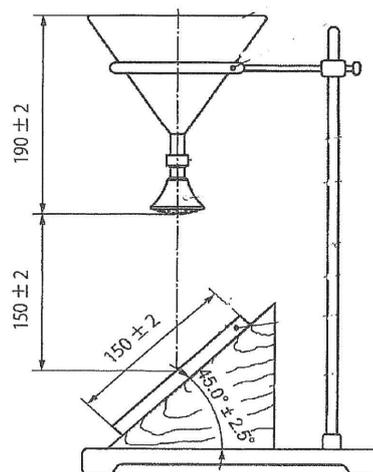


図1. はっ水度試験装置⁷⁾

わゆるスプレー試験である。試験片を刺繍枠と同様の原理で作られた保持枠に固定する。この保持枠は互いにかみ合うサイズの異なる2個の金属製リングからなり、試験片を2個のリングの間にしっかりと固定することができるものである。それを図1に示すように45.0度の角度に固定した保持具の上に革の使用面を上にして、その上から250mLのイオン交換水を一定速度でシャワー状に散布する。その後、保持具から革を取り出して余分な水分を取り除いたのち、革表面の湿潤状態を観察する。この時、湿潤状態の比較見本と対比して等級付けするものである。写真3-2は試験後、水膨れが確認された事例である。今回の事例と同様の現象が再現できている。

企画段階で、革の特性を把握しておくことは大変重要である。上述の試験の簡易的な方法を紹介しておく。革表面に蒸留水をスポイトで1滴滴下して、水滴が無くなるまで待つて革表面を観察する。さらに、一昼夜放置した後に観察して、水膨れや輪じみ、変色などを生じていないことを確認すれば、このような事故は未然に防ぐことができる。

事例4：革コート着用中に雨に濡れ、乾くと茶色い斑点状のしみができた（写真4）
3.4.5)

申出：外出中に雨にあった。傘を持ち合わせていなかったため、全身雨に濡れてしまった。

帰宅後、すぐに革表面の水滴を乾いた布で拭き取って風通しの良いところで乾かしておいた。乾くと茶色い斑点状のしみがコート全体に出ていて驚いた。これまでも同様の経験はあったが、その都度、乾いた布で拭き取って乾燥させていたがこのようなことにはならなかった。昨今、酸性雨のような話も聞くが、雨の中に何か有害化学物質でも含まれていたのではないかと心配になって、市の消費生活センターに相談した。

外観観察：この製品は羊革スエード製の紳士ハーフコート（茶色）であった。申出どおりコート全体に亘って大きな茶色いしみが革表面に観察された。汚れの付着かどうか確認するために実体顕微鏡を用いて観察したが、表面に異物のようなものが付着していることは認められなかった。

原因：非破壊での原因究明を求められたので、茶色のしみを取り出して試験・分析をすることはできなかった。変色現象を確認したところ、しみは濃色化のように思われた。雨などの水に濡れた後、乾燥時に染料が移行したのではないかと推察される。すなわち、革に水が浸透すると、革中の染料が水によって溶け出す。水分の蒸発に伴って水に溶解した染料は移行し部分的に凝集して濃色化し、しみが生じたものと思われる。

聞き取り調査によると、この羊革スエードコートも皮脂などの汚れがひどかったため、クリーニングに出していたという。クリーニングでは汚れはきれい

に除去されたものの、事例2と同様にその後の耐水処理が十分でなかったことが考えられる。このために水に濡れやすくなって生じた事故だったのではないかと思われる。

（3）香水・化粧品によるシミ・濃色化

事例5：財布を使っていたら、徐々に赤いしみが革の中から出てきた（写真5-1）⁸⁾

申し出：財布が部分的に徐々に赤くなってきた。何かをつけた覚えもない。

外観観察：財布の色は濃いベージュで、革はワニ型押しエナメル仕上げ牛革であった。申出どおりに部分的に赤く変色していた。赤色に変色した部分を実体顕微鏡で観察したところ、塗膜の一部が溶解しているのを確認した。

原因：変色した部分に掌を添えると5本の指の位置と一致した。この製品を分解して、赤く変色した部分の塗膜を切り出してデジタルマイクロスコープを用いて断面観察を行った。その結果、塗膜の上や塗膜の中に赤い物質は見当らず、赤い物質は革の染色表面にあることが疑われた（写真5-2）。さらに、変色部分と正常部分について次のような試験を行った。すなわち、蛍光X線分析、赤外線分光分析を試みたが、これらの分析結果からは原因物質を特定することはできなかった。さらには、人工的に紫外線を照射してみたところ、革表面は熱によって全般に黄変した。特に、紫外線に曝露した個所はさらに著しく黄変したが事故のような赤く変色するような現象は再現しなかった（写真5-3）。次に、革中から採取した染料と変色部の赤い色素について固定相としてシリカゲルを用いた薄層クロマトグラフ法⁹⁾による分離を行った。その結果、展開後の分離状態を観察するとこれらは

全く同一の挙動を示した(写真5-4)。この結果から、革中の染料と赤い物質は同一のものと考えられる。

次いで、生活用品(機械油、アルコール、漂白剤、整髪料、マニキュア、除光液、ネイルエナメル、口紅)、接着剤成分(トルエン、*n*-ヘキサン)を用いて再現試験を行ったところ、上記条件の中でエタノールを含むものが共通して塗膜の一部を膨潤・溶解させた。

以上の結果から、使用者は何か塗膜を溶解するような物質に触れたことが考えられる。例えば、エタノールのような有機溶剤を含む何かに触れた手で財布に触れた。または、生活習慣的に、いつも財布の同じ場所を持つ癖があることが推察される。すなわち、この有機溶剤は革の内部まで浸透し、革中の染料を溶解した。一旦溶解したこの染料は溶剤が気化する時に凝縮したために周囲より赤く濃くなったことが考えられる。このような塗膜を溶解するような有機溶剤(特にエタノール)を含む生活用品としては、酒類、化粧品(整髪料、マニキュア、除光液)、燃料、消毒液(皮膚、器具の殺菌)などが考えられる。例えば、除光液などを使った後、よく手を拭かずに財布に触れたとか、コロナ禍の中で習慣づいたアルコール系の消毒液で頻繁に手指消毒を行った直後に財布に触れたことなどが考えられる。

事例6: 紳士ハンディーケース(黒)を使用中、部分的に白くなってきた(写真6)⁸⁾

申出: 使用中に革表面が徐々に白くなってきた。革が悪いのではないか。

外観観察: この製品の革は黒色型押し塗装仕上げ牛革である。変色部分を実体顕微鏡で観察したところ、塗膜の一部が溶解

しているのが確認できた。

原因: この事例も事例5と同様に白くなった部分に掌を添えてみると、変色部と一致した。白くなっている部分と親指の位置がちょうど一致したので、いつもケースの下側から支えて持ち上げていたものと思われる。外観観察から塗膜の一部が溶解していることを確認していたので、事例5と同様に生活用品(特に液体)を収集し、その液体を綿棒につけ革表面を摩擦してみたところ、整髪料を含む綿棒で摩擦したときに事例と同様の現象が再現できた。この結果から、整髪料中に含まれる有機溶剤により革の塗膜が膨潤・溶解し、白く変色したものと思われる。使用者の聞き取り調査から、使用者は日頃整髪料(リキッドタイプ)を使用し、髪の毛を何度も触れる習慣があることを申告していた。

事例7: 白色のハンドバッグを使おうと思ってタンスから出したところ、部分的に黒くなっていた(写真7-1、7-2、7-3)⁸⁾

申出: 使用中に何かをつけたことも何かに触れたとか何か落ちてきたような覚えはない。有害化学物質ではないかと心配です。

原因: 同じような申出が3例あったので、写真で紹介する。いずれのケースも申出者の希望で非破壊での原因究明を求められた。このため、何ら化学的なデータを得ることができなかったため、いずれも原因を特定することはできなかった。それぞれ発生地域も、メーカーも全く異なる商品であるにもかかわらず、同時期に相次いで発生しており、珍しい事例として紹介する。ただ、これらに共通して考えられることは、硫化物や植物タンニンと金属(鉄、ニッケル、鉛)との反応に

よる黒変である。例えば、タンズに保管中にタンズの金具の鉄錆に触れたことによって生じるタンニン鉄の生成による黒変が考えられた。タンズといえども湿度の高い環境にあると金具は錆びることもある。あるいは、革中の金属（鉄、ニッケル、アルミニウム、金）と硫化物（タンズの中のボール紙、ゴムなどを含む）との反応なども考えられる。しかしながら、いつどのようにこれらと接触したかを考えると、あまりにも情報不足のため原因を特定することは困難であった。

対策：事例5、6はマニキュアや除光液、整髪料の中に含まれているエタノール系の有機溶剤で革の塗膜が溶解されたことが原因と思われる。製品づくりにおいては、このようなケースにも耐えられるような耐溶剤性の塗膜を有する革の採用が必要である。また、企画段階で塗膜の耐溶剤性試験^{10, 11)}を必ず行うことが肝要である。事例7については、タンズの中の金具を錆させないことや革製品を硫化物と接触させないことなどが挙げられる。

4.まとめ

今回は、白化現象や水膨れ、濃色化などの事例を紹介した。いずれの事例も雨などの水に濡れることが原因で起こる現象であった。我が国は雨の多い環境にあることを忘れず、それにうまく順応することが大切である。すなわち、革製品の使用時に濡らさないこと、濡れたら即座に水分を拭き取ること、保管中には乾燥状態を保つことなどが大切である。なお、革製品が濡れた時には、決して急激な熱を掛けて乾かすことをしてはいけない^{12, 13)}。型崩れを防ぎ風通しの良い日陰でゆっくりと時間をかけて乾かすことが鉄則である。

また、革製品の取扱い方の中で生活習慣

上の問題や新たな感染症に対する生活の変化から、変色や塗膜の劣化を生じたと考えられる事例も紹介した。

これらの事故を防ぐには、皮革関連業界としては、消費者サイドに革の特性と取扱い方についての正確な情報提供を行っていくことが求められる。

5.参考文献

- 1) かわとはきものNo.189(2019)-No.207(2024): 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.206,27(2023): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 3) 皮革ハンドブック, 347-349(2005): 日本皮革技術協会編
- 4) 皮革工業No.11, 11, (2000): 日本皮革技術協会, (社)日本タンナーズ協会編
- 5) 新版皮革科学, 261(1992): 日本皮革技術協会編
- 6) 稲次俊敬, 佐藤恭司, 中村蔚, 中野英彦, 山本統平, 皮革ドライクリーニングが革の耐水性低下に及ぼす影響, 皮革科学, 54, 2, 90-97(2008)
- 7) JIS K6557-11(2020): 革試験方法—物理試験—第11部: はっ水性の測定
- 8) 皮革ハンドブック, 333-335(2005): 日本皮革技術協会編
- 9) 鈴木郁生, 薄層クロマトグラフィーの実際(1964), (株)廣川書店
- 10) 由良好史, 石原矩武, 宝山大喜, 前田昭二, 革塗膜の耐溶剤試験の簡便法について, 皮革化学, 28 (4), 220-224 (1983)
- 11) 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)
- 12) かわとはきもの No.201,20-26(2022): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 13) かわとはきもの No.202,21-28(2022): 東京都立皮革技術センター台東支所編



写真1-1



写真1-2



写真2-1



写真2-2



写真3-1



写真3-2



写真4



写真5-1



写真5-2

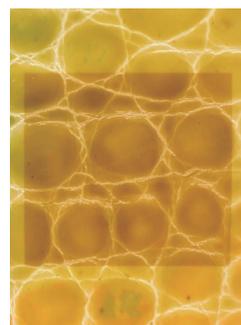


写真5-3



写真5-4



写真6



写真7-1



写真7-2



写真7-3