『クレーム事例から学ぶ革の特性28』
革のメンテナンス（5）

NPO法人日本皮革技術協会　**稲　次　俊　敬**

1．はじめに

これまで革・革製品のクレーム事例を紹介しながら革の特性について説明してきた[1)]。今回も革製品、特に、革衣料のメンテナンス・クリーニングに関わる事例について取り上げている。その中で、革や製品に問題のあったもの、メーカーの品質管理や企画・縫製などものづくりに関するもの、メーカーや販売店の情報、説明不足、消費者の取扱い方法や保管方法に問題があったもの、クリーニング店における受付時のチェックの不備、洗浄工程によって生じた事故事例などを紹介し、今後の皆様の業務において同じ過ちを繰り返さないための情報提供となれば幸いである。

2．革衣料品のドライクリーニングに関するクレーム

今回は、クリーニング後、納品された革衣料の耐水性が低下し、雨などの水滴でシミの発生や濃色化現象などを生じていた事例や、革だと思ってクリーニングに出したら、合成皮革製だと言われて驚いた事例などを紹介する。

2.1 ドライクリーニングによる耐水性の低下

事例１：クリーニング後、革製コートを着用していたら革表面に白いものが付着していた（写真1-1、1-2）[2,3,4)]

申出：紳士革製ハーフコートの汚れがひどかったので、シーズン前にクリーニングに出した。襟周りや袖口の皮脂汚れなどの脂汚れは綺麗に除去されていたので、クリーニングの出来栄えには満足していた。寒くなってきたので、新品同様に綺麗になったと喜んで着用していた。ある日出勤時に、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。何が原因か。また、修理はできるのか。

外観観察：この革衣料の素材は牛革製で非常にソフトな風合いの製品である。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、白い部分に異物か何かが革表面に付着している状態とは確認できなかった。

原因：非破壊での原因究明を求められた。このため、『かわとはきものNo.206[5)]』に紹介した白い粉末（spue, spew）の見分け方を採用することはできなかったが、実体顕微鏡による観察から、カビではないことは明らかであった。また、付着物でもないので、白いものを取り出して試験・分析を行うこともできない。したがって、これらの情報だけでは、この現象の原因を特定することは難しい。

革製品に雨や水がかかってそのままにしておくと、塗膜が浮き上がって水ぶくれのような状態になる、あるいは白化することがある[6]。この革は銀面模様が明確でソフト牛革であることから、この革の仕上げはアニリン仕上げ革の可能性が高い。

通常、革の塗装仕上げは塗膜形成剤として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、革の自然感を活かすために蛋白質系（カゼイン、卵白等）物質を用いた仕上げが行われる。このカゼイン等を用いた仕上げ革をアニリン仕上げ革という。カゼインとは、牛乳やチーズなどに含まれるリンタンパク質の一種であり、牛乳に含まれるタンパク質の80％を占める。カゼインは水に濡れると接着性を有するので、革の仕上げ剤のバインダーとして使用される。したがって、このカゼインは親水性が強くホルムアルデヒド液の添加で固定処理を施すが、この方法での仕上げは完璧な耐水性を得ることは難しい。このためアニリン仕上げ革が水に触れると革は親水性が高いので濡れやすくたちまち吸水し膨潤する。これが乾く時に革と塗膜の間に浸入した水分が乾燥とともに移動するとその部分に空間を残し塗膜を浮き上がらせてしまう。このため、外観的には水ぶくれができたように見える。また、同じような原理で、革の仕上げ塗膜と塗膜の間に水が浸入すると、塗膜に使用されているタンパク質系（カゼイン、卵白等）の仕上げ剤が親水性であるために使用されている樹脂を溶解し、白化することがある。今回の事例は、後者の現象が起因したものと推察される。

すなわち、大きな白いシミが革表面に多数確認されたのは，革の仕上げ塗膜と塗膜の間に水が浸入し、この水が親水性の樹脂（カゼイン）を溶解・白化させたからであると考えられた。

対策：溶剤によるクリーニングで塗膜の耐水性が低下するという報告がある[7,8,9]。この場合、皮革専門のクリーニング店では、洗浄、乾燥後の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。しかしながら、この革衣料のようにアニリン仕上げ革の場合、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ような処理を施す。このため、本来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思われる。

なお、耐水性を維持、あるいは復元させるためには、新品時のソフトな風合いを諦め、若干膜厚感のある仕上げ膜を受け入れざるを得ない場合もある。

また、消費者ができることといえば、耐久性には若干劣るが、使用前に撥水剤を吹き付けることで耐水性の向上を図ることである。ただし、撥水剤を使用する前には、必ず目立たないところで試しをして、革の色の変化や塗膜の変化がないことを十分に確認してから行うこと。

事例２：クリーニング後、青色ロングコートの色が着用中に部分的に濃くなってきた（写真2-1、2-2）

申出：ロングコートをクリーニングした後、しばらく使用していたら部分的にだんだんと色が濃くなってシミができてきた。汚れがついたようにも思えない。辛抱してしばらく繰り返し使用していると、だんだんとひどくなるようだ。クリーニング前と同様の扱いをしているが、以前はこのようなことはなかった。クリーニングで何か特殊な処理などをしたからで

あろうか。

外観観察：このコートの素材は豚革のスエードである。申出どおりコートの革表面全体に亘って斑点状に濃紺のシミ様のものが確認できる。色の濃い部分について実体顕微鏡を用いて観察してみるが、革表面に異物などは付着してはいない。

原因：非破壊での原因究明を求められたので、変色部を取り出して試験・分析を行うことはできなかった。原因については事例3と同様と思われるので、そちらで詳述する。

事例３：茶ジャケット着用中に雨に濡れ、乾くと茶色い斑点状のシミができた（写真3-1、3-2）[2,3,4)]

申出：皮脂汚れがひどかったので、この紳士用の羊革スエード（茶）のジャケットをクリーニングに出した。納品されたので、早速着用して出かけたところ、あいにく雨降りにあってしまった。傘を持ち合わせていなかったので、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タオルで拭き取って風通しの良いところで陰干しをしておいた。乾くと茶色い斑点状のシミがジャケット全体に出ていて驚いた。クリーニング前に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陰干しして乾かしていたが、その時にはこのようなことにはならなかった。雨水の中に何か有害化学物質などが含まれていたのではないかと心配になった。

外観観察：申出どおりジャケットの革表面全体に亘って梨地状に茶色いシミが確認できる。外部から汚れなどが付着したのではないかと疑われたので、実体顕微鏡を用いて観察したところ、革表面に異物などが付着していることは認められない。

原因：この事例も事例２と同様に非破壊での原因究明を求められたので、変色部を取り出して試験・分析を行うことはできなかった。

この事例はクリーニングから返ってきて初めて着用したところ、突然雨に遭ってしまった。乾くと梨地状の色の濃いシミのようなものが衣料全体に浮かび出てきた、というものである。

事例２、事例３ともに共通の原因と思われる。すなわち、皮革専門のクリーニング店では、クリーニング後、このような起毛革に対しては通常、後処理工程で防・撥水処理を行う。この工程を怠ったためか、あるいは処理が不十分であったために起きた事故であると考えられる。スエードのような起毛革やアニリン仕上げ革が耐水性を失うと、雨などに遭ったときなどには革は水分を十分に吸水する。これが乾くときに、水がキャリアとして働き、革中の油脂や染料を革表面に移行させる。その後、キャリアとして働いた水分が蒸発するときに染料が凝集する。その結果、水分が蒸発後、革表面では部分的に色の濃いところができる。この事故はこの現象に基づくものと思われる。

なお、同様の事例を写真 3-3 にも紹介する。

事例４：紳士革製コートをクリーニングに出したら、部分的に何か黒いものがついて納品された（写真4-1、4-2）[10)]

申出：シーズンオフになったので、綺麗にしてしまっておこうと思ってクリーニングに出した。納品された革衣料を見ると、ポケットや袖全般に点々と何か黒いものが付着していた。クリーニング前にはこのようなものはなかったと申し出たが、クリーニング店からは最初からあっ

たのではないかという回答があった。これでは納得がいかない。

外観観察：この革コートの素材は成牛仕上げ革（グレー）である。襟周りに毛皮が使われている。両袖の切り返し部分とポケットの周辺に付着というより何かが黒くにじみ出ているようにも見える。確認のために実体顕微鏡で観察したが、付着物ではなかった。

原因：この件も非破壊での原因究明が求められたので、客観的なデータが得られないため確証を得るには難しい事案と思われた。これは、先の事例1、2とは異なり、かわとはきものNo.195　事例2で紹介した事例と同様の現象と思われた[11]。すなわち、縫い合わせ時に補助的に用いられた接着テープ（シート材：表：黒い色素で染められた薄い樹脂被膜、裏：基布）か天然ゴム系溶剤型接着剤（業界ではゴム糊と呼称）がクリーニング溶剤によって溶解・脱落し、クリーニング工程におけるクリーニング溶剤の脱液、乾燥工程によって接着テープ中の黒い色素か樹脂、あるいは天然ゴム系溶剤型接着剤が革表面に移行してきたものと考えられる[12,13]。

クリーニング処理を行ったクリーニング店は皮革専門のクリーニング店ではなく、繊維製品専門の店であった。また、この店に出向いて聞き取り調査を行ったところ、製品を持ち込まれたときの受付商品確認記録はなく、受付時の目視点検では、この斑点は、特に、記憶にはなかったという回答であった。

対策：革の特性を理解せずに革衣料のクリーニングを行わないこと。受付時の点検では、この斑点は、特に、記録されていなかったが、受付時には、マニュアルに則った点検項目（全体像、色やキズ、製品の損傷度合い、ボタンや飾りなど付属品）に従って厳密に行うと同時に、写真などに記録を残すこと[3,4,14]。

なお、皮革専門のクリーニング店であれば、このような革衣料の特性によく精通しているので、洗浄後このような状態になっても後処理として工夫を凝らして比較的目立たないような形に仕上げることで対応している。したがって、繰り返しにはなるが、繊維製品を専門とするクリーニング店では皮革の専門知識や的確な修復技術や設備を持ち合わせていないので、安易に革衣料のクリーニングを行わないことが肝要である。このような商品は皮革専門のクリーニング店に相談するか、任せるべきである。

2.2　界面活性剤による耐水性の低下

2.2.1　界面活性剤の使用量の影響

皮革衣料品は水に濡れることによって形状変化や風合いの変化を生じやすいので、クリーニングは一般的にドライクリーニングが行われている。しかし、ドライクリーニング処理によって革の耐水性が低下することが報告されている。先の３つの事例が正しくそれに該当する。耐水性が低下すると、水に濡れやすく雨などの水滴による斑点の発生や色落ちを生じる。さらには、耐水性の低下から吸水性が増すと、水の蒸発に時間を要したり、吸湿度が高まることにより、カビの発生や重量増加をもたらすなど様々なトラブルの原因となる。現場では、クリーニング後、この耐水性の低下を防ぐために製品毎に種々工夫がなされている。

ここでは、革の耐水性が低下する主な原因は何なのか考えてみたい。この耐水性の低下の要因について研究報告があるので参考のため紹介しておく[15]。

まず、耐水性の非常に高いクロム鞣し革を用意した。この革はクロム鞣し革にモノ

アルキルリン酸エステルを主成分とする加脂剤で処理したもので、革繊維そのものを高度に疎水化することで革の耐水性が飛躍的に向上することが知られている[16]。因みに、この技術はウオッシャブルレザーの製造を可能とした[17]。

この革の動的耐水度(IUP-10法、屈曲53回/分)を測定したところ、6,000回(約120分)であった。因みに、特に耐水処理をしていない一般の革の動的耐水度は屈曲回数がせいぜい100～300回（数分）程度である。また、ドライクリーニング試験はJIS K6552に従った。すなわち、ドライクリーニング溶剤は塩素系（パークロルエチレン)、石油系（工業ガソリン)、フッ素系溶剤の３種類を用いた。準備した耐水性の高い革に対して界面活性剤の使用量を各ドライクリーニング溶剤100ml当たりノニオン（非イオン）系、アニオン（陰イオン）系それぞれ規定量0.5gを水分0.1mlと混ぜて準備する。また、これと同様の手順で、両界面活性剤を順次0.25g、0.10g、0.05g、0gと減少させた溶液を準備する。これらのものを３種類のドライクリーニング溶剤を用いてJISに規定された洗濯試験機にて、温度40℃、30分洗浄を行う。洗浄後、十分に乾燥した上で、これらの革について、動的耐水度試験を行い耐水性の評価を行う。

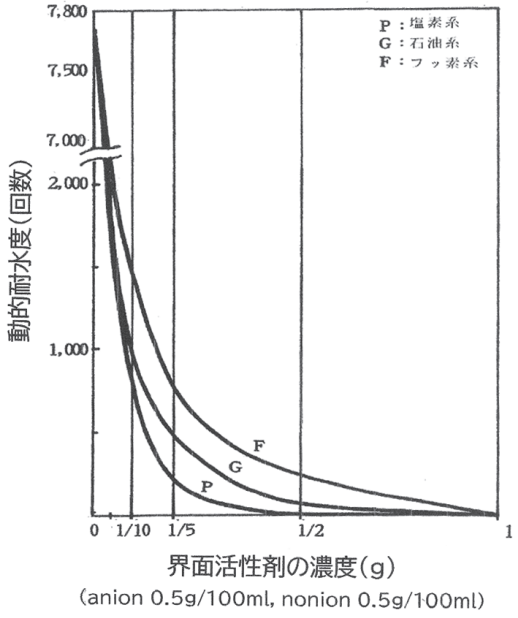


図１．耐水性に及ぼす界面活性剤使用量の影響

その結果、クリーニング前の革の動的耐水度は6,000回であったが、ドライクリーニングすると、図1に示すとおり、溶剤の種類に関わらず耐水性は限りなく０に近づき、著しく低下した。ノニオン系、アニオン系両界面活性剤の量をそれぞれJIS法の1/2（0.25g）に減量しても、動的耐水度はほとんど変わらず０に近い値を示した。さらに、両界面活性剤の量を1/5、1/10に減らしてみても動的耐水度の向上はみられず、著しい動的耐水度の低下が認められた。

一方、界面活性剤を全く加えないとき（0g、溶剤のみ）のクリーニングでは、３種類の溶剤共に耐水度は低下せずに、逆に6,000回から7,750回（約145分）とその耐水性は約30％向上している。この原因は、この革はモノアルキルリン酸エステルを適用して耐水性を付与させている。この革に溶剤処理を行うと疎水性が向上するということが報告されている[16,17]が、そのことを再現したことになる。したがって、この研究はその効果を検証した結果ともなっている。

これらの結果から、革のドライクリーニングによる耐水性の低下要因はドライクリーニング溶剤によるのではなく、界面活性剤の影響が大きいと考えられた。

２．２．２　界面活性剤の種類による影響

高耐水（疎水）性革の耐水性を低下させた最大要因は界面活性剤にあることを明らかにした。次に、アニオン系とノニオン系の２種類の界面活性剤が、革の耐水性にどのように影響を及ぼしているかを確認するために以下の実験を行った。すなわち、塩

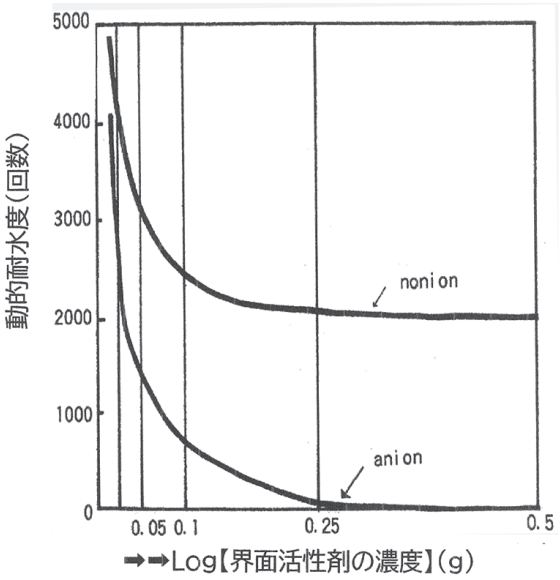


図2．耐水性に及ぼす界面活性剤の種類の影響

素系の溶剤中でアニオン系とノニオン系界面活性剤をそれぞれ単独で用い、使用量を規定の0.5gのものと、先の手順と同様に1/2、1/4、1/5、1/10と減量した時の動的耐水度を測定した。その結果を図2に示すが、アニオン系、ノニオン系いずれの界面活性剤も濃度の増加に伴って動的耐水度は低下した。中でも、特に、アニオン系界面活性剤の方が動的耐水度に及ぼす影響が著しいことが明らかであった。

2．2．3　すすぎの影響

ドライクリーニングすると、動的耐水度はドライクリーニング溶剤の種類に関わらず、8～10回（9～11秒）と著しく低下した。そこで、ドライクリーニング後、界面活性剤と水を加えずに溶剤100mlのみですすぎ（再洗浄、40℃、30分間）を1～6回行った。表1に各々の洗浄溶剤で洗浄時（0回）とすすぎ時におけるそれぞれの革の動的耐水度を示す。その結果、いずれの溶剤で洗浄しても動的耐水度に及ぼすすすぎの効果は認められない。したがって、溶剤のみのすすぎはドライクリーニング後の革の耐水性の改善には有効ではなかった。

表1.すすぎ回数が動的耐水度の及ぼす影響

ドライクリーニング溶剤の種類	動的耐水度（回数）			
すすぎ回数	0	1	3	6
塩素系*1	10	7	9	10
石油系*2	9	10	10	9
フッ素系*3	8	11	17	6

*1：パークロルエチレン、*2：工業用ガソリン、
*3：1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン

2．2．4　疎水性革の耐水性低下の原因

以上の結果から、革衣料をドライクリーニングすると耐水性が低下する原因は、革に界面活性剤が吸着し革の親水性が著しく増大することによると考えられる。この革を繰り返し溶剤によってすすぎをしてもこの界面活性剤を除去することはできず、この革の疎水性を改善することができないことが明らかであった。

したがって、皮革専門のクリーニング店ではこれを改善するために、後処理工程で加脂剤の付与や防・撥水処理など様々な工夫をし、耐水性の付与を成し遂げている。

2．3　人工皮革・合成皮革製衣料品のドライクリーニング

事例5：革製のハーフコート（紺色）を皮革専門のクリーニング店に出したところ、肩の周囲がぼろぼろに剥離し、全体にごわごわで硬くなって返ってきた(写真5-1)[18]。

申し出：4年間着用し汚れが目立ってきたので、皮革専門のクリーニング店に出したところ肩回りがぼろぼろになって使用に耐えない状態で返品された。店側から革が劣化していたからこのようになったと言われたが納得がいかない。

外観観察：肩口を中心に塗膜が剥離していて基布のようなものが露出しているの

を確認した。表素材の成分はFT-IRによる分析からポリウレタンであることがわかった。したがって、この革衣料は天然皮革製ではなく、基布の上にポリウレタン樹脂を塗布した合成皮革製であった。

原因：この衣料の表面素材のポリウレタンは長期に水に触れる、あるいは高温多湿な環境に長時間に曝されると加水分解を起こし著しく劣化することがよく知られている[19,20]。この事例は、まさしくポリウレタンの加水分解の代表例である。

肩回りなど直射日光に触れやすい箇所を中心に劣化が著しい。この事例については、加水分解のみならず、特に直射日光に曝される機会も多いことから、光や熱による酸化劣化などの複合した劣化が考えられる。

ポリウレタン製品は、着用や保管中の湿気、温度などによって劣化が起こりやすく、寿命は 5 年前後ともいわれている。購入後時間を経たものをクリーニングすると、この劣化が促進され、部分的に著しく塗膜の溶解・脱落が起こったものと思われる。このような合成皮革の塗膜が溶解除去され基布が露出した状態になると、天然皮革とは異なり、後処理による塗膜の修復は難しいと思われる。

対策：メーカーはポリウレタン製品についての情報提供が必要である。また、製品を預かるクリーニング業者は、受付時に品質表示の確認等から合成皮革製品であることを把握し、合成皮革製品として仕分け分類した上で、それに適した取り扱いを行う必要がある。また、ポリウレタン製品の特性について十分に理解するとともに、消費者に対してもこれらの特性を十分に説明した上でクリーニングを行うこと。

また、汚れを徹底して除去しようとすると、比較的メンテナンス性に優れた合成皮革といえどもその素材にダメージを与えてしまうことがある。まずは、原則として素材を傷めないという姿勢で汚れを落とすことを心がけること。このためには、受付時に、消費者に対して表面素材の合成皮革を傷めないように汚れを除去することの難しさを説明し、汚れの除去には限界があることを伝えて了解を得ておく必要がある。

このようなデリケートな商品は、できれば、汚れの著しい箇所のみを部分洗いするか、拭き洗い程度で済ませるべきである。

同様の事例を多く経験したので、写真 5-2、5-3、5-4 に紹介しておく。

3．まとめ

今回も、革衣料のクリーニングの事故事例について取り上げた。まず、革衣料はドライクリーニングされると革の耐水性が著しく低下する。耐水性の低下要因について界面活性剤の影響によることを化学的に示し、特に、ノニオン系よりアニオン系の界面活性剤の影響が著しいことを紹介した。この界面活性剤を除去するために溶剤のみで6回もすすぎを繰り返し行っても耐水性は改善しないことを示した。これを改善するために、クリーニング後の修復処理として、加脂剤、撥水剤や防水剤等を選択的に適切に付与することが現場では行われていることを紹介した。また、合成皮革製衣料品の事故事例なども紹介した。

革衣料のクリーニング方法については繰り返し記載しているが、クリーニング溶剤中に加脂剤を添加すること、クリーニング後の後処理、すなわち、色の補修や塗装仕上げ、風合い復活処理、再縫製などの技術や設備を必要とすることが一般の繊維製品

を洗う場合とは大きく異なる。このような対応ができないなら、皮革専門のクリーニング店に任せることが必須である。革の特性や革の取扱い方法について十分な知識や経験、そして技術や設備もない状態で革衣料を安易に洗わないことである。

4．参考文献

1）かわとはきものNo.189(2019)-No.216(2026)：東京都立皮革技術センター台東支所編
2）皮革ハンドブック, 347-348(2005)：日本皮革技術協会編
3）稲次俊敬：革衣料のクリーニングセミナーテキスト(2023)(一社)関西繊維商品めんてなんす研究会編
4）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
5）かわとはきもの, No.206, 21-28(2023)：東京都立皮革技術センター台東支所編
6）かわとはきもの, No.208, 20-23(2024)：東京都立皮革技術センター台東支所編
7）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)：日本皮革技術協会編
8）稲次俊敬, 中村蔚：ドライクリーニングが衣料革の染色堅ろう度に及ぼす影響, 皮革化学, 32.89-96(1986)：日本皮革技術協会編
9）LEATHER CLOTHING Its make-up and drycleaning British Leather Manufacturers'-Research Association Dyers and Cleaners Research Organization, P.66 (1976)
10）皮革ハンドブック, 330-331(2005)：日本皮革技術協会編
11）かわとはきもの, No.195, 21-22(2021)：東京都立皮革技術センター台東支所編
12）かわとはきもの, No.192, 22-23(2020)：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.195, 21-22(2021)：東京都立皮革技術センター台東支所編
14）かわとはきもの, No.213, 27(2025)：東京都立皮革技術センター台東支所編
15）稲次俊敬, 佐藤恭司, 中村　蔚, 中野英彦, 山本統平：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, 90-97(2008)：日本皮革技術協会
16）佐藤恭司：モノアルキル燐酸エステルで加脂したクロム革の防水効果, 皮革化学, 33, 211(1988)
17）佐藤恭司：モノアルキルリン酸エステル加脂革における繊維の疎水化と柔軟効果の関係, 皮革化学, 35, 15-22(1989)
18）皮革ハンドブック, 367-369(2005)：日本皮革技術協会編
19）秋葉光雄, ポリウレタン靴底の劣化要因, 皮革科学, 42, 83-89 (1996)
20）蔭地駿作, 衣料用ポリウレタン加工素材の経時変化に対する評価法の研究, 染色工業, 41, 56 (1993)



写真1-1



写真1-2



写真3-1



写真2-1



写真2-2



写真3-2



写真3-3



写真4-1



写真4-2



写真5-1



写真5-2



写真5-3



写真5-4