

土木工事用塗料の話 (七)

西川 榮三

第3節 アビエチン酸 Abietic acid

アビエチン酸は樹脂の主成分たる樹脂酸中で最も深く研究され、最もよく知られたもので、而も最も普通に得られるロジン (Rosin, Colophony) 即ち通常松脂と稱せらるゝものの主成分をなすものである。アメリカン・コロホニー中にはアビエチン酸 90%以上を含むもので、この酸については少しく知つて置く必要がある。

即 Tschirch 及 Stauder によれば、ロジンは下記の組成を有する。

α—アビエチン酸	30%	計	93.5%
β—アビエチン酸	32%	レゼン	6~8%
γ—アビエチン酸	31.5%		

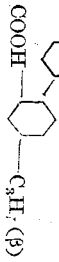
諸師の學者によりて研究された、ロジン酸について略記すれば

軟化點 備 考

1. γ -Pinic acid	75°C	γ メリカ、コロンビアの90%を占む
2. Sylicic acid	81~83°C	γ -Pinic acid よりアルコール處理によりつくられる
3. α -Pinic acid	98~100°C	上記によりつくられる
4. β -Pinic acid	水溶性、oxy abietic acid である
5. α -abietic acid	150°C	} α 或は β -Pinic acid を熱アルコールより析出せしめると得られる
6. β - "	160°C	
7. γ - "	162°C	

アビエチン酸は $O_{20} H_{30} O_2$ なる分子式を有するものと認められて居り、其の化學構造はベンゾール・リソング3個を有し、左記の如く OH_3 を2個、 O_3H_7 酸基 $COOH$ 1個を有するものとせられて居る。

アビエチン酸の化學的構造概略が知らるゝに及んで、其の性状が明らかとなると共に、之を人工的に造り出すことも、其の目標を捕ふる事が出来る様になつたので人造樹脂發達に大いに貢獻する所があつた。
(アビエチン酸構造式)



第4節 ロニス用樹脂の分類

Tschirch 及 Dieterich は夫々、樹脂について化學的見地より分類を行つて居るが、こゝには之を略し、塗料用樹脂(主としてロニス用樹脂)について、Hofst, Gardner, 及 Gamson (U.S. Paint manufacturers Assoc. (ircular No. 159, 1922) が其の溶解度を基準として行つて居る。分類を見るに次の如く分けられる。

1. 遊離酸を主とし、之に少量の揮発性成分及不鹼化物を含むもの。之を更に分ちて a, b とする。

a. 酸の量 64~80% にして酸價 50~75 のもの

b. 酸の量 82~96% にして酸價 100~160 のもの

この部類に属するものは、アルコール・ベンゾール液に全く溶解するものである。

2. 不鹼化物及鹼化物を共に含み、鹼化物より分離せられうる酸はアルコール・ベンゾール混液に溶解し、不鹼化物は溶けないもの。之を更に分ちて a, b となす。

a. 酸價 60~90 で、酸は 100°C では硬いもの

b. 酸價 100~140 で、酸は 100°C では軟いもの

3. 主として不鹼化物を含み、不鹼化物はベンゾールには溶解するも、アルコールには溶解せず、酸價 15~30 のもの

第 5 節 樹脂の溶解性

樹脂は之を塗料に用ゐるに當つては、塗料中に溶解せしむるものである。従つて其の溶解性に關しては少しく心得ておく必要がある。これを大別して見ると、前述の如く、樹脂中には、ある種の有機溶剤には殆ど完全に溶解しうるものと、然らずして、其の中の一部のみが溶解せられて、他の部分は溶解せられずして残るものとの 2 種がある。

今 D.B. Keyes (Cg. Ind. Eng. Chem. 1925. Vol. 17. p 558) によれば、各種樹脂の諸種の溶剤に對する溶解性は第 1 表の如くである。

第 1 表 樹 脂 の 溶 解 性

番 號	樹 脂 名	完全に溶解する溶剤の名稱	一部分を溶解する溶劑	不 溶 劑
I	Rosin Thus	アルコール エスチル
	Elemi Mastic	炭化水素 ケトソ
II	Dammar Ester gum Cumar	エスチル 炭化水素 アルコール+炭化水素 アルコール+エスチル	アルコール ケトソ
	Shellac Shadarae	アルコール アルコール+エスチル+ケトン	エスチル 炭化水素
W	Kauri	アルコール	ケトン	エスチル 炭化水素
	Portiannae Soft manillas	アルコール+炭化水素 アルコール+エスチル	ケトン	エスチル 炭化水素

Y	Hard manilas	アルコール アルコール+エステル	エステル 炭化水素 ケト
	Congo Benguela Angola Madagascar Zanzibar			

I は表示の如く、比較的軟質の樹脂で諸種溶剤によくとけるものである。II は之につゞ溶解度をもち、III はエステル、炭化水素には不溶解である。W は III に類するも溶剤の種類を異にし、Y はいづれの溶剤にも完全には溶解しない。尚各樹脂の各種溶剤に對する溶解度は次の如くである。(第2表) (Coffignier による。又 Y. Hedley Barry : Natural and Synthetic Resins p 17)

第 2 表 各種樹脂の溶解度 %

樹脂種別	エチル・アルコール	エーテル	アミル・アルコール	テレピン油	四鹽化炭素
Zanzibar	14.10	25.00	36.70	不溶解	不溶解
Madagascar	26.20	35.00	77.60	39.70	15.00
Damocara	27.90	44.60	47.00	7.50	24.50

Congo	74.70	51.70	97.80	31.80	30.90
Sierra Leone	37.70	52.20	95.20	28.60	29.10
Brazil	69.80	70.30	98.20	51.80	55.10
Benguela	83.50	56.30	99.10	31.20	26.00
Kissel	42.60	57.40	91.50	20.40	30.10
Kamerunz	33.30	44.20	70.80	21.40	26.30
Aoora	52.20	56.00	95.90	20.30	19.70
Kauri (blond)	93.40	38.20	溶 解	22.50	18.90
Kauri (brown)	64.20	38.20	同 上	26.40	22.70
Kauri (bush)	87.70	52.70	同 上	27.10	28.10
Manila (hard)	44.10	41.50	同 上	26.80	31.00
Manila (friable)	溶 解	71.30	同 上	35.90	38.00
Pontiac	同 上	54.00	同 上	33.60	38.09
Blue Angola	84.90	72.70	98.60	30.60	38.70
Red Angola	62.40	48.70	93.00	23.00	22.30
Colombia	83.00	50.00	95.10	31.30	30.40

第 6 節 樹脂の酸價、鹼化價、沃素價

樹脂中には酸性物質を幾分含む。其の程度を比較するに酸價の測定を行ふ事がある。(第2號 頁参照) 樹脂の溶解度を増す爲に加熱處理を行ふ事があるが、この場合には酸價は減少する。酸價の高い場合には、鹽基性顔料に對しての作用を考慮する必要もある。樹脂の酸價測定には溶劑により樹脂を溶解したる後、滴定を行ふものであるが、この時の溶劑の選擇には注意を要するものである。但しここには其の詳説を避ける。鹼化價、沃素價等については、種々考ふべき事が多いが、あまりに化學的細説に亘るを以て省略する。

Morrell による樹脂化學性質表を掲げれば次の如くである。

第 3 表 樹脂の化學的性質 (Morrell)

コ	ー	パ	ル	比	重	トル	コ	ール	酸	價	Koettstorfer	沃	素	價
						不					Value			
						溶								
						解								
						物								
							%							
Zanzibar				1.058		83.8		60~123		75~92		79		
同 (精融)					61		37		127		
Madagascar				1.056		92.6		48~78		66~83			
Demerara					67.2		97		98~110		50~55		
Penangia				1.058		16.6		123~134		73~157		61~85		
Angola (red)				1.066		45.3		128		130~147		63~137		
同 (white)				1.055 (17°C)		28.6		127		115~160		130		
Accra				1.033 (27°C)		47.8		85~98		132		122~143		

Cameroon	1.052 (27°C)	27	160	157	55~66
Kissel	1.066 (")	19	70	118
Siera Leone	1.0645	62.3	110	115~130	63~138
Brazil	1.053	20	123~149	132~153	123~134
Congo (hard)	1.061	25.3	132	124~132	58~59
Kauri (br.wn)	1.053	46	70~93	79	177
同 (ba.h)	12	51~83	83
Manila (hard)	1.065 (17°C)	3	72~136	87~215	90
同 (Soft)	2	145	187	106
Amber	1.080	74	97~140	115~154	62
Sandarac	1.073	溶解	139~154	154~157	134
Mastic (ears)	1.057	47.2	50~70	70~79	64
Damar (Batavia)	1.032	32	19~35	20~47	64
同 (Singapore)	1.057 (18°C)	20	30	39	123
Pontianac	1.037 (16°C)	溶解	134	186	119~142
Terpenhine oleoresin	0.856	同上	70~164	157~210	143.6
Rosin	1.07	同上	145~185	168~176	116~257
Shellac (Sticklac)	1.009 (16°C)	14.4	34.7	173.9	16.0

第 7 節 ロゼンの加工品 Rosin Products.

塗料用天然樹脂には、上記の如く諸種の物質があつて、其の物理性及化學性が各相違して居る。これ等の中最も普通なもので比較的安價なものはロゼン (Rosin; Colophony) であるが、其の性質は塗料用として高級とは言はれない。こゝに於てこれに加工して其の性質を向上せしめることが考へられる。

ロゼンの主成分はアビエチン酸 (Abietic acid) であることは既説せる所であるが、このものは、不飽和の一鹽基性の酸 (Unsaturated monobasic acid) であるから、他物と化合してエステル (Ester) をつくり、又化學的變化をうけてアルコールとなりうるものである。又アビエチン酸は、重合油、石鹼類、アスファルト、合成樹脂 (Synthetic Resins) 等に對して、強力なる溶劑或は分散媒として働き得るもので、其れ自身はアルコールによく溶解する。

第 1 款 ライム・ロゼン (Lime Rosin)

ロゼン加工品の 1 種として、ライム・ロゼンがある。ライム・ロゼンは、ロゼン自身に比して硬く、且つ粘着せず、ワニス用として良質である。ライム・ロゼンはロゼンの酸と石灰とを化合せしめたもので、ロゼン酸石灰であるが、其の中のもの量は 6~8% 位で、不純物として入つてくるのはマダネツウム (Mg); 鐵 (Fe) 等が、考へられる。ライム・ロゼン中にマダネツウムの存在は其の溶解度を低下するし、鐵の存在は色合を悪くするので嫌はるゝ所である。

ライム・ロゼンを造るには、先づロゼンを 300°C (575°F) 位に加熱溶解し、次に溫度を 204°C (400°F) に低下し、攪拌しつ、石灰 (CaO) の粉末を入れる。この際少量の亞麻仁油 (Linseed oil) 及水、0.1% 位の醋酸カルツウム (Ca(OO)₂, Ca) 或は醋酸鉛 (CH₃COO)₂Pb を接觸劑 (Catalizer) として使用すれば、化學反應を促進せしめる。

次に之を 260°C (500°F) に攪拌しつゝ加熱し、水分がなくなつた後に冷却鍋に注入して冷却する。6%の石灰を加ふれば、酸價は 165 より 70 位まで低下するもので、酸價 95 に相當するだけ、ロゼン酸が石灰石鹼に變化したものである。又別法としては、100kg のロゼンに對して、40kg のミネラル・スピリット (石油揮發油) を加へ、 88°C (190°F) に加熱しつゝ石灰を添加し、徐々に温度を高めて 110°C (230°F) に達せしめると化合が行はれる。かくして 150°C (300°F) にて水を全部驅逐し (この水は化學變化によりて生ずる)、更に 40~60kg のミネラル・スピリットを加へてライム・ロゼンの溶液をつくる方法もある。この方法によれば加熱温度低く、其の色は淡く上等品が得られるが、やゝ高價につく。

第三法としては、まづロゼンに苛性ソーダを作用せしめてナトリウム石鹼となし、こゝに得られた鹼化物に鹽化カルシウム溶液を加へてライム・ロゼンを沈澱せしめよく水洗してつくる方法もある。この方法によつたものは色が淡く且つ溶解度がよるしい。

グロス・オイル (Gloss oil) といふものは、ライム・ロゼンを石油ナフサに溶解せしめたもので、ライム含有量の多いものは粘度がつよい。石灰は 10% 以下をよしとする。

ライム・ロゼンは塗料に光澤を興へるによろしいが、屈撓性、耐久性等は少い。

第 2 款 ロゼンと他の金屬との化合物

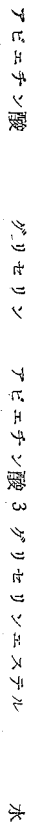
ロゼンに石灰を作用せしめる代りに、他の金屬を以つてしたものもある。3% の ZnO 及 CaO を用いたものは硬度が良好である。マゼネツウム・ロゼン (Magnesium Rosin) は油及ナフサに對する溶解度がよろしくない。鉛 (Pb); マンガン (Mn); コバルト (Co) 等のロゼン鹽はペイントの乾燥劑 (Drier) となる。其の量は夫々 24~10% (Pb の場合); 7%

(Mn の場合); 1~2% (Co の場合) 位で、コバルトを多量に含んだものは自然發火を起し易い危険性がある。銅 9% 含んだものは、船底塗料に使用せられる。又木材の滲透劑としての用途もある。

ナトリウム或はアンモニア・ロゼンは水に溶けベイントの乳化劑とせられる。

第 3 款 ロゼン・エステル Rosin ester

ロゼンに 10% のグリセリン (Glycerine) を作用せしめると、アビエチン酸とグリセリンとは化合して、アビエチン酸グリセリンエステル (Abietic triglyceride 及幾分の diglyceride, monoglyceride 並に原ロゼンの混合物) を生ずる。其の酸價は 4~6 で、ロゼン中の大部のアビエチン酸はエステル化されて居る事が分る。



アビエチン酸 グリセライド



モノグリセライド

このエステルは軟化點 (R. and B) 82~88°C で、色合は淡く、色合の濃きものは揮發油 (Gasolin) 其の他のものと對する抵抗力が強いから、戶外用塗料に使用して耐久性大であり、又鹽基性顏料に侵されなない特徴をもつて居る。

又、アビエチン酸とエチレン・グリコール (Ethylene glycol); プロピレン・グリコール (Propylene glycol) との化合物たるエステル中、モノ・グリセライド (Monoglyceride) は醋酸纖維素 (Acetyl Cellulose) と比較しうべき性質をもつて居る。

アビエチン酸のメチル或はエチルエステルは液状樹脂として一種の塗料たるバイロキソリン・ラツカー（後に説く）に使用せられる。このものは他の樹脂に對しては溶劑となり、膠着性を増加する性質をもつて居る。徐々に暗色化し硬化して脆くなる傾向はあるが、水、酸、アルカリ等に對する耐久性は大である。

第 8 節 合成樹脂 Synthetic Resins

樹脂の用途が各方面に擴大せられるにつれ、其の性質、産額等の上に於て天然樹脂のみに満足することが出来なくなつて來た。例へば多量に安價に得らるる、ロゼンの如きは、塗料材として上等のものではなく、他の上等品は或は高價であつたり、使ひにくいものであつたりする計りでなく、天産品には其の性質が一定せざる事もある。かゝる状況の下に塗料界は漸次發達し來り、これと同時に合成化學が各方面で一たび飛躍を行ひつゝある機運に促進せられて、樹脂或は之と同様の性質を有するもの；否之より上等な性質を有する化合物を合成することが、各方面で考へられて來た。この影響は塗料界にも波及して、之れを塗料に應用する事が近年盛になつて來た。前節に記したロゼン加工品の如きも一種の人工品と見られぬ事はないが、其の外に全然其の原料を他に求めて製造せらるゝ合成樹脂の發達は自覺ましいものがある。合成樹脂を大別すれば、

1. フォルムアルデヒド・フェノリック樹脂 (Formaldehyde Phenolic Resin)
2. 硬化ロゼン及クロリネーデツド・ロゼン (Hardened Rosin; Chlorinated Rosin)
3. クマロン、インデン、アクロレイン、レゼン (Coumarone, Indene, Acrolein Resin)
4. 其の他のアルデヒド・レゼン (Other Aldehyde Resin)

5. アルキツド・レジン (Alkyd Resin)

等がある。

(1) フォルムアルデヒド・フェノール・レジン (Formaldehyde-phenolic Resin)

このものはフォルムアルデヒド(HOCHO)及フェノール性化合物の縮合作用によりて生ずるもの(Condensation products)である。この際化学變化に伴つて一方に水を生じ、他方に樹脂性の物質を生ずる。こゝに生じた樹脂性物質は更に重合作用 (Polymerisation) によつて其の性質を完成してゆくものである。

この種類に屬する代表的のものはベークライト (Bakelite) である。米國に於ける Redmanol, Condensite, Amberite, Phenoform, Sibolite, Nuloid, Amberdeon, Abalack 等、佛國に於ける Melusite, Cerit 等、英國に於ける Elo, Bakelaque 等の商品名を有するものはこの種に屬する。

其の製法の概略は、フォルム・アルデヒド溶液及フェノール或はグレゾール (Gresol) を加熱し、之に接觸劑(化学反應を促進する藥品で、それ自身は變化を受けなまゝ残る)を添加すれば、發熱反應を起し、縮合作用が行はれる。この作用により生ずる熱の爲、温上は上昇し易いから、必要に應じて冷却して適當の溫度に數時間保つ。次に縮合作用により生じた水分を除去し、更に加熱を繼續し、時には真空加熱を行ひ水分の痕跡まで除去する。かくて後、冷却鍋に移して冷却すれば、こゝに合成樹脂が得られるもので、その生成物はアルコールに溶ける。

上記反應の接觸劑には、酸性のもの及鹽基性のもの兩者が使用せられる。苛性カリ (KOH), アンモニア (NH₃), クサメチレン・トリアミン ((CH₂)₆N₄)、硫酸等 (H₂SO₄) 等之である。

この合成樹脂は、加熱すれば容易に熔融せられ、アルコール其の他の溶剤に溶解することは天然樹脂たるロゼンに類するも、合成樹脂は之を長く加熱する時は、不熔融性物質に變化し、溶解度に變化を生ずる。又この合成樹脂は、熔融物の流動性、收縮性等が型づめには不適當であるから、之にアスベストの如き纖維質の物質を混合すると型結に適當するものとなると言ふ。尚其の性質を天然樹脂其の他の物質と比較すると次の例の如くである。

第 4 表 合成樹脂と天然樹脂との比較

	カゼイン強附 壓縮木板	角	天然樹脂 ツラツク	天然樹脂 フェノール、 レジン	合成樹脂 Celite
絶縁性 (Dielectric Strength) volt/mm	3400 にて 破壊	4850 にて 破壊	7000 まで 耐へる	6800 まで 耐へる	5000 に 耐へる
對蒸氣抵抗 1/2h	作用なし	軟化	軟化	軟化	作用なし
吸水率 24h	4.5 %	1.5	0.2	0.2	0.02
燃焼性、 ガス焰中	燃焼困難 燃焼止む	同	燃焼す 燃焼繼續	燃焼す 燃焼繼續	燃焼困難 形を損せず
ガス焰 除去後		同			

フェルムアルデヒド合成樹脂には可溶(アルコールにとける)可融のもの即ちツエラツク代用品となるもの(但しアルコールにはとけるが、炭化水素にはとけぬ)ので、之をノボラツク(Navolack)と稱する)と、加熱処理によつて不溶解、不熔融となるもの(之をレジン Resinoid)稱するとの2種がある。

この種の合成樹脂は本邦の塗料工業に於ても盛に利用せられて居る。