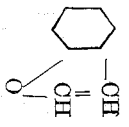


# 土木工事用塗料の話 (六)

西川榮三

(2) クマロン (Cumaron)-イソデン (Indene)-アクロレイン (Acrolein)-樹脂 (Resins)

クマロン樹脂はコル・タル・ナフサの溜出物を加熱して造られる。即ち 150~200°C に於て溜出する油に硫酸を加へて重合作用を起さしめ、或は鹽化アルミニウム、鹽化錫、鹽化鐵、磷酸等により重合せしめて造られるものである。クマ



ロンは左に示す如き化合物で、透明、油状、特異の臭氣を有し、その沸点 172°C、その比重 1.096、で 168~175°C の間に於て溜出するコル・タル・ナフサの中に存在する。このものはアルカリ及び多くの酸類に作用せられざる安定なる物質である。脱水性の酸 (80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の如きもの)、鹽類等と共に加熱すると重合してパラ・クマロンとなる。パラ・クマロンはアルカリ及び酸に作用せられざる樹脂で溶劑に溶解し(炭

化水素には溶解するがアルコールには溶解しない。)その化學式は (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub> にて表され、n は 4, 8, 12, 等である。そ

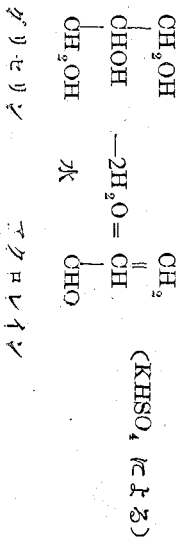
の熔融點は 107~109°C、その比重は 1.25 位である。

インデンは下に示す如き化學式を有し、無色油状、その沸點 182°C、熔融點 -2°C、比重 1.002 である。176~182°C



のコール・クール・ナフサ中に存在する。このものは空氣中にて酸化シクマロンとなる。室温に於て重合作用を起シパラインデソ樹脂となるものである。パラインデソは白色樹脂性の物質で濃硫酸によりて重合生成せられたるものは熔融點 210°C を有シエーテルには溶解しない。稀硫酸によりて重合生成せられるものは 2 種あり。その 1 つは熔融點 100°C にしてエーテル・アルコールに溶ける。他の 1 つは熔融點 165°C でエーテルには溶けるがエーテル・アルコールには溶解しない。

アクロレイン、アセト・アルデヒド、ベンヅアルデヒド等の重合或は縮合によりても樹脂の物質が得られる。アクロレイン (CH<sub>2</sub>=CH.CHO) は常温に於て有機、無機の鹽基、鐵或は鉛の鹽類によりて重合せしめる事が出来る。その熔融點 80~100°C、水に不溶解、炭化水素にも不溶解なるも、他の有機溶劑には溶解する。又アクロレインとフェノールとの縮合生成物 (1% NaOH によりて縮合せしめられる) は硬質樹脂性で絶縁材料とせられる。アクロレインはグリセリンの脱水によりて造られる。



(3) 油可溶のフォルム・アルデヒド・フェノール樹脂 (Oil soluble Formaldehyde-phenolic Resine)

ワニス、ペイント製造上、通常のアルデヒド樹脂は乾性油に不溶解なる不便がある。そのためこれを天然樹脂 (ロジン) に溶解して用ひるので、かくする時は油に可溶となり、その性質は一變して、ベンゾール、トルペント・ナフサ、四鹽化炭素等には可溶となり、アルコールには不溶となる。ロビソソンは  $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール及びフォルムアルデヒドより油可溶の樹脂を得て居る。又褐炭ター油 (Lignite tar oil) とアルデヒド (フォルム・アルデヒド以外のもの) より油可溶の樹脂をも得て居る。油可溶の樹脂は上記の他、種々の方法によつて造られて居る。

(4) 炭化水素及びアルデヒドによる樹脂

炭化水素及びフォルム・アルデヒドよりも、油可溶樹脂が造られる。硫酸の存在に於てナフタリン及びフォルム・アルデヒドより樹脂性の縮合生成物が得られる。これ等は淡黄色で、耐水性且つアルコール不溶であるが、ベンゾール、トルペント油等には可溶である。その性質は脆弱であるから、ワニス或はラッカーに使用する場合には、これに乾性油を加へる必要がある。 ㊦

(5) フルフル・アルデヒド・レジン (Furfur aldehyde Resins)

フルフラール、 $(C_4H_3O \cdot OH)$  (Furfural) は1種のアルデヒドであるが、アルカリと加熱すると黒色樹脂性物質となる。フルフラールとフェノールの縮合物も樹脂を興へる。フルフラール、フェリンよりアンモニア (或は  $NaOH$ ,  $KOH$ ) の存在によりても樹脂が得られる、(加熱時間 3h, 温度  $140 \sim 150^\circ C$  又は  $70 \sim 80^\circ C$  にて 40h) 其の他アセトン、アモニアック・アミン (Aromatic amines) 等を用ひても樹脂が得られる。之等の樹脂はアルコール、ベンゾール、フルフラール

に溶解する。

(6) 尿素 (Urea) 及びチオユリテ (Thiourea) より樹脂

尿素及びチオユリテとフォルム・アルデヒドより非結晶質の物質が得られる。このものは白色硝子様の状態に於ても造られるし又、熔融性を與へる事も出来る。而して比較的せまい範圍の溫度で固化せしめられるものである。固化せしめられたものは不熔融性にして且つ耐熱的である。

## 第 9 章 塗料用溶劑及び稀釋劑

塗料用の溶劑及び稀釋劑としては種々のものが用ひられる。ワニス用溶劑としてはベンゾール (Benzol)、ソルベントナフサ (Solvent naphtha)、ヘビエ・ナフサ (Heavy naphtha)、等のコール・タール系統の製品、テレピン油 (Turpentine oil) パイン油 (Pine oil) 等のテレピン屬芳香油、ミネラルタープス (Mineral turps) 等が用ひられる。

ベンゾールの純品は  $C_6H_6$  にして約  $80^{\circ}C$  にて蒸發する液體であるが市販ベンゾールには種々のものがあり 100%、90%……50%ベンゾール等の名稱はそれぞれ  $100^{\circ}C$  に於ての溜出量を以てその品質の目安として居るものである。

これ等は 1 種の臭氣を有する微黄色液體でその中には少量の硫黄化合物を不純物として含んで居る場合がある。ソルベント・ナフサはトルオール ( $C_6H_5CH_3$ ……Toluol) キシロール ( $C_6H_4(CH_3)_2$ xylo) 其他の物質を含む混合油で、比重 0.865~0.880 で、 $120\sim 160^{\circ}C$  でその大部分を溜出するものである。

ヘビエ・ナフサは淡黄褐色又は暗褐色の液體でその比重は 0.880~0.910 である。その 90%以上は  $200^{\circ}C$  以下で溜出す

るものである。このものは主として稀釋劑に使はれる。

テレピン油は無色又は淡黄色液體にして芳香を有し、比重 0.860~0.880 (15°C) で、150~180°C の間でその 98% 以上を溜出し、引火點は 30~40°C である。このものはその揮發性が規則正しいものであるから稀釋劑としては好適である。軟質樹脂を溶解する性質を有し、又アルコールとはよく混和するものである。パイン油はその比重 0.880~0.940 でテレピン油の系統に屬するものである。

ミネラル・タープスは石油系統の揮發油でテレピン油代用品として使はれるものである。

ラッカー用溶劑及び稀釋劑についてはラッカーを説明する場合に記載する事とする。

## 第 10 章　　ワニス

### 第 1 節　　ワニス

ワニス是一般的に云へば次の 4 者の 2 つ以上のものより成り立つてゐるものである。

1. 樹脂 (人造樹脂を含む)
2. 乾性油 (或は半乾性油)
3. 溶劑及び稀釋劑 (共に揮發性)
4. 乾燥劑

これ等の成分は、互に相溶解して流動性液状をなし、これを物體面に塗る時は、揮發性溶劑及び稀釋劑は蒸發によりて失はれ、塗膜は漸次に硬化すると共に、其の中の乾性油 (或は半乾性油) はそれ自身の性質と乾燥劑の補助によりて乾燥し塗膜は漸次に固體と化する。

而してワニス中樹脂及び溶劑、稀釋劑のみより成るものをスピリット・ワニス (Spirit Varnish) と稱し樹脂及び乾性油 (或は其他のものを含む) より成るものを油性ワニス (Oil Varnish) と稱する。スピリット・ワニス及び油性ワニスの兩者は其の乾燥の具合が根本的に異ると共に、塗膜の性質も亦大いにちがふものである。

## 第 2 節 油性ワニスの乾燥

油性ワニスは、前述の如くポイル油と樹脂とを主體とし更にこれに稀釋劑が添加せられたものであるから其の乾燥は先づ稀釋劑の揮發に始まり、次でポイル油の乾燥により行はるるもので、固化後の塗膜中には、樹脂、リノキノン (ポイル油乾燥生成物たる固體) 及び稀釋劑中よりの僅かなる殘留物 (テレピン油の場合の如き) 等より成るものである。

## 第 3 節 スピリットワニスの乾燥

樹脂 (ジエラツクの如き類) を酒精に溶解せるものであるから酒精の揮發によりて乾燥するにすぎない。従つて塗膜として後に殘る物質は大體に於て樹脂其のものである。故にこの種のワニスの塗膜の性質は、其の原料たる樹脂の性質に負ふ所がすこぶる多大である。

## 第 4 節 油性ワニスの種類

油性ワニスには種々の用途があり、其の分類は相當に困難であるが、これを用途によつて 2 大別すれば、内部用及び外部用となる。内部用のものは、其の裝飾的の效果に重點がおかれ、外部用のものは其の耐久性に重點がおかれる場合が多い。

ワニスの含有する樹脂と油との分量によつて分類すれば豊油性 (Long oil); 中油性 (Middle oil); 短油性 (Short oil)

に分ける事が出来る。豊油性ワニスには油分を多量に含み耐久性に富み外部用に適し、短油性のものは樹脂を多分に含み光澤に優れ外観美しきを以て内部用に適する。ゴールド・サイズ (gold size) (下塗用)、コーパル・ワニス (Copal Varnish) (中塗或は上塗用) 等は短油性或は中油性に属し主として室内に於ける塗装用に供せられる。

ボデー・ワニス (Body Varnish) は豊油性で専ら外部用に供せられ、元來車體外部の塗装に用ひられたものであるから、この名稱を有するものであるが、其の性質は耐久性に富むを以てこれをベイント塗膜の上に施す上塗に用ひれば、これに美しき光澤を興へるものである。

スパーク・ワニス (Spar Varnish) は内部及び外部の何れにも用ひられる豊油性ワニスで、樹脂としては、ロゼン又はエスデルエムを用い油としては支那種桐油が使はれる。このものは耐水性が強いから船舶用塗料、航空機用塗料として役立つ。

ラベック・ワニス (Rubbing Varnish) は内部用に供せられ、白ワニス (Dauner Varnish) は淡色のダブナー・テレピン油又はミネラル・スピリット等より成るもので油性ワニスには屬さない。

### 第 5 節 酒精ワニス (スピリット・ワニス)

酒精ワニスは樹脂、酒精 (樟腦白油、ミネラル・スピリット即ち石油揮發油) 等を主成分とするものでこの中には次のやうなものが含まれる。

1. シェラック・ワニス シェラックを酒精に溶解したもので通常シェラック 19~30%、アルコール 66~76%を含み、これに樟腦白油、石油或はロゼン等の少量を混する事もある。

2. 透明精ワニス      ゴンマー精ワニスを始め、コーバル、サンダラック、ツンバー、ワスタク等の樹脂類を用いたものもある。

3. 着色精ワニス      着色せる樹脂を用いたるワニスで特種の用途に供せられる。

ワニスは専ら建築用及び家具の塗裝等に用ひられるが土木工專用塗料として用ひられる事は比較的少いから其の詳説は避ける。其の阪神塗料製造技術員懇談會のワニス規格案を掲ぐれば次の如くである。ワニス規格はいづれ、商工省(JIS)にて定められることとなるであらうが、第1表は必ずしも其の原案をなすものとは考へられない。従つて JIS 規格が設けらるる時は、第1表の案とは相當に差異あるものが制定せらるるかも知れない。

第 1 表      ワニス規格案 (阪神塗料製造技術員懇談會) 昭和 9 年 6 月

(油性ワニス)

項 目	(1) 地 塗 用	(2) 下 塗 合 用	(3) 内 部 上 塗 用 コーバル・ワニス	(4) 外 部 上 塗 用 ボライ・ワニス	(5) 家 具 用 ワニス
1. 外觀及一般性狀	砥の粉と混じ、目止め、及下塗に用ゐる油性ワニス。	透明仕上の下塗用として光澤を増加し、乾燥を早め、且つ被膜の硬度を高むるための油性ワニス	透明仕上の内部分中塗及上塗又は外部用中塗に用ゐる油性ワニス	外部上塗用油性ワニス	家具透明仕上用中塗及上塗に使用し、耐水性、不粘着性の油性ワニス。



2. 色	.....	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.84) 100C O中にK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 5g を溶解せる液より 淡色なること。	同左。但し、 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の量は3g とす。	同	左	同	左
3. 不揮發物 105~110°C 1.5g, 3h	>45%	>50	>50	>50	>50	>50	>50
4. 地 漆 試 験	磁の粉2, 試料1の 混合物を0.1~0.3 mm厚とし, 24h 後, 水及輕石にて 研磨シラること	.....	.....	.....	.....	.....	.....
5. 白鉛に對する作用	白鉛1及試料1を 密閉器中に3日放 置するも固結せず						
6. 乾燥時間(20~30°C) 指觸乾燥 硬化乾燥 h h	..... .....	<2 <7	<4 <18	<7 <24	<3 <8		
7. 亞麻仁油との混合	.....	試料1, 亞麻仁油 5の混合物は24h 後滴濁せず, 粘度 の増加なきこと	.....	.....	.....	.....	.....
8. 白亜鉛ペイントの 混和	.....	ペイント8, 試料 1の混合物を密閉 器中に3日放置 するも流動性を失 はず	.....	.....	.....	.....	.....

9.	刷毛捌及塗膜状態	.....	刷毛捌良好。塗膜は平滑、光澤あり、硬度よるしきこと	同	左	同	左	同	左
10.	粘度 オストワルド計	1.0~2.5	1.5~3.5	1.5~3.5	1.5~3.5	1.5~3.5	1.5~3.5	1.5~3.5	1.5~3.5
11.	研磨性 4900孔篩通過軽石粉、水フェルト片	.....	.....	48h 以内に研磨しうる状態となるし	.....	.....	.....	48h 以内に研磨しうる状態となるし	.....
12.	水性	.....	.....	冷水中 18h, 次に引き上げ 2h 後塗膜に異状なきこと	同	左	左	冷水中 18h (或は煮沸 15分) 後引き上げ 2h 後白濁、異状なきこと	.....
13.	可撓性	.....	.....	.....	合	格	.....	.....	.....
14.	不粘着性	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	見本品以下

第11章 ラツカー Laquer

第1節 概 説

ラツカー (Laquer) は、1882年ステヴァン氏が硝化綿 (Nitro cellulose) をアミル・アセテート (Amyl acetate) に溶解して塗料を製造したるを嚆矢とし、其の後種々の研究が行はれたが、其の發達は比較的最近の事に屬する。

ラツカーは硝化綿を塗膜組織の主成分とする塗料で、最近低粘度硝化綿の完成、溶剤工業の發達、噴霧塗装法の成列等

により、其の發達を促され、過去數ヶ年間に於て、我國にも、大いに其の發展を見るに至つたものである。

ラツカーは乾燥頗る速く、耐久力強く、塗膜は堅靱であり、粘着性なく、光澤よろしく、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アルコール性、耐油性等が大であるのを特徴とするも、刷毛塗りに適せず、塗膜は概して薄く、日光に弱く比較的  
高價なるを缺點とする。然し刷毛塗りに代ふるに噴霧塗裝を以てすれば塗裝法上の困難には打ち勝つ事が出来る。日光の  
作用に對しては、顔料其他の粉末體を混じてラツカー・エナメルとなして使用すれば屋外用としても適するに至る。其の  
價格の高い點はラツカーの有する優秀なる特性を以て償ふて餘りあるものである。

## 第 2 節 ラツカー (Laquer) 及びラツカー・エナメル (Laquer enamel) の原料

ラツカーは硝化綿を主たる塗膜組織の原體とするも、其の附着力、光澤等を増すために、これに樹脂類を混和し、更に  
其の撻靱性を興ふるために、フタテイサイザー、柔軟劑を加へこれ等を溶劑に溶解し、稀釋劑を以てうすめ、更に色彩を  
附するために顔料或はレーキ (Lake) 類をこれに配する。即ちラツカー及びラツカー・エナメルの原料は大約次の如きも  
のである。

1. 硝化綿
2. 樹脂
3. フタテイサイザー、柔軟劑
4. 溶解、稀釋劑
5. 顔料、レーキ

## 第 3 節 硝化綿 (パイロキシリン) Pyroxolin

硝化綿即ちパイロキシリンはラツカーの塗膜組織の本體中最主要成分である事は前述の通りであるが、このものは木綿  
纖維を硝酸及び硫酸混液にて處理してニトロ化 (Nitrication) せるもので、硝化纖維素 (Nitrocellulose) である。ニト  
ロ化とはニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) を結合させる事である。

ニトロ化作用には、硝酸 25%、硫酸 60%、水 15%位の混液を使用し、この混液中に纖維を浸漬して行ふ。温度は 30～50°C 位が適當でニトロ化後はこれを極めてよく洗滌するものである。この場合硝化後、加壓罐中で 130°C 以下にて水と煮沸すれば硝化綿の粘度は低下し塗料用の材料として適當なものとなる。この際煮沸の温度と時間を加減すれば種々の粘度を有する硝化綿を得る事が出来る。

塗料用硝化綿の硝化度は火薬用の硝化綿のそれよりは低く、セルロイドのそれよりは高いものである。即ち其の窒素含有量 11.5～12.0%位である。

#### 第 4 節 パイロキシリン粘度測定法

硝化綿の粘度は、ハーキュレス・パウダー (Hercules Powder Company) の方法によつて測定せられる。其の概要次の如し。

長 35.6cm (14in)、径 2.54cm (1in) の硝子管の上下兩端より 5.08cm (2in) の所に目盛を施し (目盛間の間隔 25.4cm = 10in) たるもの及び径 0.793～0.797cm、重量 2.046～2.054g の鋼球數個と溫度計、ストツブ・ウラツチ等によりて測定を行ふもので、硝化綿 12.22% (0.94)、95% 酒精 (變性アルコールにてもよろし) 22% (1.69)、エチル・アセテート 17.5% (1.35)、ベンゼン 48.3% (3.71)……折瓶内は容積割合、容積の計 6.69……を混合溶解し、1 時間放置し 25°C となしこれを前記硝子管中に充し、鋼球を静かに其の中央に落し、上下兩目盛間を鋼球が落下するに要する秒數を讀むものである。粘度少きものでは硝化綿 20% の溶液を用ひて試験する。其の溶液の配合割合を表示すれば次の如し。

第 2 表 硝化綿粘度測定用溶液配合表

硝 化 綿	I		II		備 考
	重量%	容積%	重量%		
エチル・アルコール	12.2	0.94	20		I は粘度稍大なるものに用ひ、 II は低きものに用ひる。
エチル・アセテート	22.0	1.69	20		
ベンゾ ー ル	17.5	1.35	16		
計	48.3	3.71	44		
	100.0	6.69	100		

II の液の測定の結果は 4 秒の硝化綿 10% 溶液の粘度に一致する。

### 第 5 節 バイロキシリンの性質

バイロキシリンは其の外観通常の綿に類し、稍粗なる感じがある。而してアルコール臭を有し引火し易い。比重は 1.6 である。これを溶剤に溶解したる後物體面に塗り乾燥せしめると、透明なるフィルムを殘す。このフィルムは堅硬にして耐久性が大である。

バイロキシリンは冷水及び温水並に酸に對して抵抗力強く、木精（メチルアルコール）アセトン、等に溶解するも、石油揮発油、四鹽化炭素等には侵されぬ。アルカリに對しては徐々に侵され、硫化ゴムモームには著しく作用せられ分解する。

日光及び紫外線はバイロキシリンを衰滅せしめる。然しながらこの作用は不透明顔料の共存する場合には著しく弱めら

れる。パイロキツリンのフェルムはそれのみではあまり光澤がない。尚パイロキツリンの溶解を擧ぐれば次の如くである。

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1. エチル・アセテート (Ethyl acetate)                             | 2. ブチル・アセテート (Butyl acetate)         |
| 3. アミル・アセテート (Amyl acetate)                              | 4. プロピル・プロピオネート (Propyl Propionate)  |
| 5. 2-エチル・フタレート (2-Ethyl Phthalate)                       | 6. 2-エチル・カーボネート (2-Ethyl carbonate)  |
| 7. $\beta$ -クロロル・エチル・アセテート ( $\beta$ -Chlorethylacetate) | 9. アセトソ (Acetone)                    |
| 8. エチル・ラクテート (Ethyl lactate)                             | 11. 2-アセトソ・アルコール (Diacetone alcohol) |
| 10. アセトソ油 (Acetone oil)                                  | 12. 樟腦 (Cauphor)                     |
| 12. メシチル・オキシド (Mesity Oxide)                             | 13. グリコール・エステル (Glycerol ester)      |
| 14. アルデヒド (Aldehyde)                                     |                                      |
- 其の他

パイロキツリンは次のものには溶解しない。

1. コール・タール炭化水素、即ちベンゾール、(Benzol)、トルオール (Toluol)、キシモール (Xyol)、メルベント・ナフサ (Solvent naphtha)

## 2. 石油揮發油。

### 第6節 ラツカー用樹脂

ラツカー用樹脂としては、コーパル、グズラー、シエラツク、エスチル・ギム、松脂、及び各種人造樹脂が用ひられる。

ラッカー用樹脂として必要な性質は硝化綿と共通な溶剤に可溶性な事であるが實際上これは望み難い事で硝化綿及び樹脂を同時に溶解するには2種以上の溶剤の混合物を必要とするものである。

ラッカー及びラッカーエナメルに樹脂を用ひる事は其の値段を低下し其の粘度を減じ其の光澤を興へこれに附着性を附與する事を目的とするものである。實際上ラッカー及びラッカーエナメルに使用される樹脂類の數例を掲ぐれば次の如くである。

1. シェラック (Shellac) ;
  2. グンマー (Dammer) ;
  3. コーパル (Copal)
- コーパルとしては、Zanzibar copal, Congo copal, Kauri copal, Manila copal, Elemi gum, Pontianak gum, Sandarac gum 等がある。

4. マスチック (Mastic)
5. 溶解コーパル (Disolved copal)
5. ギルソナイト (Gilsouite)
6. 合成樹脂 (Synth the Resins)

#### 第7節 可塑劑 (Plasticiser) 及び柔軟劑 (Softner)

可塑劑はラッカーに可撓性、彈力性、附着力等を興へるために用ひるもので、硝化綿と固溶體を作り得るものである。柔軟劑はこれに柔軟性を興ふるものであるが硝化綿には溶けないものである。可塑劑の例を擧げれば次の如くである。

第 3 表 可 塑 劑

番 號	名 稱	英 名	熔 融 點	沸 點	比 重
1	樟 腦	Camphor	44.9	245	1.25
2	トリフェニルホスフエート	Triphenyl phosphate	.....		
3	トリクレシルホスフエート	Tricresyl phosphate	液體	300	1.176
4	ブチルステアレート	Butyl stearate	19.5	220~225 (25mm)	0.855~0.857
5	ブチルタータレート	Butyl tartrate	10~21	203 (28mm)	1.092(21°C)
6	ジエチルフタレート	Diethyl phthalate	液體	295	1.129
7	ジブチルフタレート	Dibutyl phthalate	液體	212 (37mm)	1.043~1.050.

柔軟劑は硝化綿の溶劑とはならざるも、塗膜組織の空隙を填充しこれに可撓性を與ふるものでこれには蓖麻子油 (Castor oil)、亞麻仁油 (Linseed oil)、桐油 (Jany oil) 等が用ひられる。