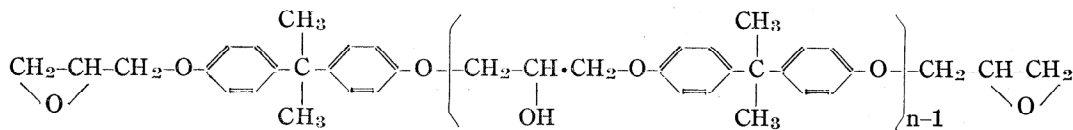


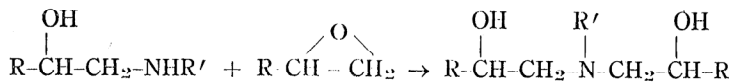
と考えられる。

エポキシ樹脂セメント

エポキシ樹脂をベースとする合成樹脂セメントは1950年以降急激に発展してきたものであり、軽量であるため特に耐腐蝕構造物の建設に広く用いられつつある。このセメントを使用するとコンクリート面を400 (lbs/in²) 以上の力で接着することが出来、250°F 以下では変形しないものも作られているためにコンクリート床の耐腐蝕という面での利用が大きい。特に金属と金属、ゴムと金属、ゴムと合成樹脂等の平滑な面の接着に最も適してい



硬化剤としては無水フタル酸、無水マレイン酸、苛性ソーダ、ピペリジン、メラミン等の有機第1級アミン類が使用され、第1級アミンは次のように2個のエポキシ基を結合せしめるものと考えられるので分子中に2個の



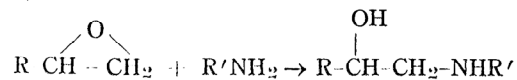
この網状化の反応は何等の揮発性副生物をも生じないので硬化に際しての体積収縮も0.5~2%程度のもので

るのでこの方面での用途も大きい。金属と金属間の接着力は軽合金でも5,000~6,000 (lbs/in²) に達する。

エポキシ樹脂は一分子中にエポキシ基を少なくとも2個持っているような化合物を初期縮合物とする合成樹脂であり、通常は2個のフェノールとエピクロロヒドリンとを苛性アルカリの存在下に反応させることによつて得られた初期縮合物を多塩基酸無水物、無機又は有機塩基で硬化せしめる。

2個フェノールとしては、ジフェニロールプロパン(ビスフェノール A)が一番広く用いられエピクロロヒドリンとの反応生成物は次のような型であると考えられる。

アミノ基を含むようなものを硬化剤として使用すると網状構造が生成して硬化が完結する。



あり、このためにセメントとして使用するのには非常に好都合である。

合成樹脂の塗料への應用

東亞ペイン K K*

研究係長 津島龍太郎

合成樹脂は近年非常に発達し、成型品、接着剤、塗料として、又繊維、皮革、紙等に加工されて我々の生活のあらゆる部面に滲透し、その利用面は年々広がりつつある。塗料の面に於ても昔は油や天然樹脂、ゴムその他の天然物が主として用いられていたが、合成樹脂を使用する様になつてからその性質は一段と向上し、殊に戦後に於ける進歩は目覚ましいものがある。

合成樹脂は種々の低分子化合物から化学反応によつて得られる高分子物質であつて、その原料化合物の種類、配合割合、製造方法により自由にその性質を変える事が出来、その生成物は夫々多くの優れた特徴を備えているが、反面に於て色々な欠点をもっている。従つてこれを

塗料に使用する場合には塗料として適した性能の物を選び又塗料に適する様に育て、行く事が必要である。然し場合によつては新しい塗装方法の研究により樹脂の特徴を活かす事も出来るのである。

(1) 油性塗料への反応

塗料が塗られる時には必ず流動性を持つ事が必要であつて、この流動的性質によつて物体面を均一に覆い物体を保護、美装するのである。塗料の原料の内最も代表的な物は油脂であつて、その内乾性油は最初液体の状態の物を塗装し、時間の経過と共に空気中より酸素を吸収し乾性油中の二重結合の部分に添加して酸素による橋渡しが行われ網状の結合を行う事によつて乾燥し強靱な皮膜を型成する。油は又顔料をよく潤おす性質を持つていて

*此花区高見町1丁目

容易に顔料と練合せることが出来、刷毛を以つて塗り広げる事も容易であり密着性、柔軟性、光沢も良く棄て難い長所を持つている。

油性塗料にはボイル油、ペイント、ワニス、エナメル等があり、これ等が昔より現在に至るまで塗料の重要な面を占めているが、昔の様な天然物のみを使つた油性塗料では到底文化の發達した現代の要求を満たす事は出来ない。合成樹脂が登場して以来ワニスに用いる樹脂としての研究が先づ行われ第一に取上げられたのがフェノール樹脂である。ベークライトが發明されて後この性質を塗料に取入れるべく研究が行われたが、ベークライトの成分であるフェノール樹脂は初期縮合物はアルコールに溶解し反応が進むと不溶性になつて油には溶解しない。そこでこの初期縮合物をロジンで変性しグリセリンでエステル化する事によりフェノール樹脂を乾性油、炭化水素に溶解させる事が出来る様になつたのでこの樹脂の特徴である耐水、耐薬品性を塗料に導入する事が出来た。その後ロジンを使用する事なくアルキルフエノールとポリアルマリンのみの縮合物所謂100%フェノール樹脂が研究され、これを桐油とたき合わせる事によつて耐水、耐薬品が更に優れ速乾性で硬度の大きいワニスを得る事が出来る様になり、その性質は素晴らしく進歩した。以上2つの樹脂は今尚、塗料用樹脂として重要な物であり耐水、耐薬品、防錆塗料等に広く用いられている。然しフェノール樹脂は熱、光によつて着色すると言う欠点を持つて居り白又は淡色塗料を作る事は困難であるがこれに代る物としてマレイン酸樹脂が出現した。マレイン酸樹脂はロジンの有する共軛二重結合に無水マレイン酸がチエン結合した物にグリセリン又はペンタエリスリットをエステル化して作つた物であつて耐水耐薬品性は前記フェノール樹脂に匹敵する。然しマレイン酸樹脂はロジン含有する故耐候性は余り良好でない。

マレイン酸樹脂は一面から言えば2価の酸と多価アルコールとのポリ縮合により出来た合成樹脂であつてこの型の樹脂をアルキッド樹脂と言うが、無水フタル酸とグリセリンのポリ縮合によつて得られるフタル酸樹脂は非常に重要な物であつて、この場合は乾性油が樹脂と化学的に結合しており、乾性油と同様に空気中の酸素を吸収して乾燥しその性質は非常に優れている。フタル酸樹脂は無変性のまゝでは淡色透明、硬質の樹脂であつて炭化水素には溶解せず、縮合度によつてアルコール、エステル、ケトン等に溶解し遂には不溶性となる。耐水性なく脆い等の欠点があるが、乾性油で変性された物は耐候性、密着性、強靱性、光沢の優秀さは、油ワニス等では到底得る事の出来ない所であつて、フェノール樹脂の様に変色する事もない。フタル酸樹脂はフェノール樹脂に

ついでかなり古くからあるが、金属用塗料としては代表的な物であり、その後益々改良が加えられて今尚合成樹脂塗料中の王座を占めている。乾性油変性フタル酸樹脂は乾性油(不飽和脂肪酸グリセライド)とフタル酸グリセリン樹脂の中間に位する物であつて両者の割合によつて性質を異にし油の多い物は柔軟性、可撓性に富み少ない物は硬度乾燥に優れており耐候性、耐水性は中間の物がよい。従つて使用目的によつてその組成を異にしている。然しフタル酸樹脂も無水フタル酸とグリセリンと乾性油とで作つた物は塗膜を水に浸漬すると次第に白化し、水から引上げて乾燥後も白化が残り、乾燥は遅く硬度が低い等種々の欠点があり、亜麻仁油等のリノレン酸を含有する油で変性した物は黄変する可能性がある。従つて最近ではグリセリンの代りにペンタエリスリット、ソルビット、マンニット、 α メチルグルコンド等を一部置換え耐水性、硬度等を補い製造方法の改良と共に乾燥性も良くなり、又油の精製法の發達によつてリノール酸を主成分とする脂肪酸が得られる様になつて、乾燥早く黄変性の少ない物も得られる様になつた。最近ではエポキシ樹脂と称してデフェニロールプロパンの様なビスフェノールとエピクロロドリンより出来た新しい樹脂が登場し、耐薬品性、硬度、耐摩耗性等に於て劃期的役割を果す様になつたが、この樹脂が一種の多価アルコールと考えられ樹脂中のOH基及びエポキシ基を不飽和脂肪酸でエステル化して同様の目的に使用されている。この樹脂は密着性、耐候性、光沢、耐薬品性等フタル酸樹脂よりかなり優れた物である。又珪素樹脂をアルキッド樹脂で変性した物も常温乾燥性で非常に優れた耐候性を示している。

(2) 焼付塗料への応用

常温乾燥性塗料には上記の様に酸素を吸収して乾燥塗膜を得る物とラッカーの様に溶剤の揮発により固型皮膜を残す物、又は第3の添加物により化学反応を起して硬化する物があるが、一般には常温乾燥塗料の塗膜は硬度低く耐薬品性も劣つていて高度の機械的、化学的性質を要求する場合には加熱によつて乾燥を促進する。化学反応速度は一般に温度の函数であつて温度の上昇によりその速度は幾何級数的に上昇し、又常温では殆んど反応しない様な物で温度が上昇すると急速に反応する物があり、又単に溶剤の揮発によつて乾燥する物でも温度の上昇により溶剤の蒸気圧が大きくなり、樹脂の分子と会合又は吸着されていた物が飛び出し、樹脂分子同志の引力が働き易くなり、重合度が増大する等二次的効果を表わす場合もあつて加熱乾燥により一般に塗膜の性質は向上する。

油性塗料に於ては焼付を行う事によつて酸化重合が促

生産と技術

進されるのみならず、乾性油の不飽和結合同志が重合してその網状構造が更に密になり、而も塗膜中の溶剤その他の低分子物質が揮発して塗膜は非常に強固なものとなる。油性ワニス類、フェノール樹脂、アルキッド樹脂はすべて焼付塗料に使用し得るが、その温度は 150~200° 30分~2時間を要し、塗膜は着色して黄褐色乃至赤褐色となり、淡色仕上げを行う場合、又は迅速な作業には適しないし場合によつては塗膜の表面に皺の出来る恐れがある。

低温焼付の代表的な物は尿素、メラミン樹脂塗料であつて、その焼付温度は 90°~130° で20分~60分よく硬化速度の早い事と淡色の焼付塗膜の得られる事は最も大きな特徴である。今各種塗料の焼付条件を示せば次の如くである。

| | | |
|-----------|-----------|---------|
| メラミン樹脂塗料 | 100°~120° | 20~40分 |
| 尿素樹脂塗料 | 120°~130° | 30~60分 |
| アルキッド樹脂塗料 | 130°~150° | 40~90分 |
| フェノール樹脂塗料 | 150°~180° | 60~120分 |
| エポキシ樹脂塗料 | 150°~200° | 10~60分 |
| 珪素樹脂塗料 | 200°~250° | 60~180分 |

特に最近発達した赤外線焼付装置では、塗装された物体がコンベヤーによつて赤外線電球を多数付けたトンネル中を通過し大量且つ迅速に塗装されているが、かかる工業的塗装法に於ては最高 150° 25分位で大抵の場合には130°以下で焼付を行つている故、これに適した焼付塗料は尿素、メラミン樹脂塗料を措いて外にはない。

尿素、メラミン共に炭素に結合したアミノ基を有し、この活性水素がフォルマリンと反応してメチロール化合物となり、メチロール基同志の縮合によつて樹脂化するのであるが、出来た樹脂は無色透明、非常に硬く脆い物であつて、初期縮合物は水溶性であるが、縮合の進むに従つて不溶性となり、而も初期縮合物の水溶液は不安定であつて、そのままでは塗料とする事が出来ない。この欠点を補うために樹脂中のメチロール基に炭素数 3~8 (普通には 4) の一価アルコールをエーテル型に結合すると極性基が塞がれて水溶性は転じてアルコール乃至ベンゾールに可溶性となり、炭素原子の多いアルコールとエーテル化し、又エーテル化の進む程樹脂の溶解性を増す。エーテル化樹脂は安定であるが尚脆く密着性が不良のため、アルキッド樹脂と混合して使用し、硬化能を阻害する事なくこれ等の性質を補う事が出来る。否寧ろ各樹脂単独よりも遙かに優れた性質を持つ様になる。この塗料は最近10年の間に発達した塗料であつて、年々おびただしい勢で増産されつゝあり、車輛、船舶、電気機器、機械類、家庭用品、事務用品その他あらゆる方面に使用されている。尿素、メラミン樹脂に使用するアルキ

ッド樹脂は加熱により着色しない事と相溶性の良好な物が必要であり、その為大豆油、椰子油、蓖麻子油等で変性の短油系とする必要がある。就中電気冷蔵庫庫、電気洗濯濯器等に使用する物は純白仕上げを行う為充分に精製した飽和脂肪酸を使用し、アルキッド樹脂を製造するに当つては極力着色を避ける様努力が払われている。

(3) 速乾性塗料としての応用

常温乾燥性塗料である油性塗料は乾性油と酸素の反応が乾燥の主な役目を成す物であつて、酸素を運ぶ役割をする乾燥剤として鉛、マンガ、コバルトの脂肪酸、樹脂酸、ナフテン酸塩或は最近ではナフテン酸塩やヘキソエートが使用され、又ジルコニウム塩等も乾燥を早める為補助剤として使用される様になつたがその乾燥の早さには自から限度がある。従つて迅速な作業をする場合にはラツカーが好んで用いられて来た。ラツカーは硝酸纖維素の溶液に樹脂、可塑剤と顔料を加えた物であつて樹脂としてはダンマー、エステルゴムが用いられるが従来のラツカーは固型分少なく耐候性、光沢等が劣つてゐる故塗回数を少くし肉乗りと光沢のよい而も耐候性その他の諸性質も優れた塗膜を得る目的で不乾性油変性アルキッド樹脂、メラミン樹脂等を用いたハイソリッドラツカーが現われ、最近では 80°C 位の温度で吹付塗装を行うホットラツカーが出現し、更に高濃度となつてその効果を上げてゐる。一方纖維素誘導体も硝酸纖維素のみならずエチル纖維素、アセトブチル纖維素が次第に利用されつゝある。

重合系合成樹脂であるビニル樹脂はビニル化合物が多数附加的に結合した物であつて線状の長い分子から成りその溶液はラツカーと同様溶液型の塗料として使用する。ビニル樹脂は近代重化学工業の産物であるアセチレン、エチレン等より誘導した多くのビニル化合物より製造される物であつて、醋酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸及びメタアクリン酸エステル、スチレン、ブタチエン、アクリロニトリル等の重合体、共重合体又はポリ醋酸ビニルより得られるポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等が塗料に使用せられ。これ等の多くは無色透明、可撓性、耐薬品性に優れ各々その特徴によつて一般光沢塗料ともなり、又特殊塗料にも使用される。重合系合成樹脂の特徴は線状高重合体であつて重合度の増すに従つて溶液の粘度は高くなり、作業性が次第に悪く刷毛塗では塗広げるのに大きい力を要し、スプレー塗の場合には糸引現象がある。粘度を適当にした物は濃度が余りにも低く塗膜の厚さが非常に薄くなり、又或場合には高重合度のために溶解し難い事もある。以上の如く塗料用重合系樹

脂の重合度には限度があり250~500程度が適当とされ、通常20~30%溶液として使用される。然るにこれ等合成樹脂の分子量は決して均一な物ではなく、広い重合度分布を持つていて、必ず低重合度の物がかなり多く存在し、その為温度が上昇すれば塗膜が軟化し、溶剤を吸収して離し難く又化学的抵抗力が劣るので之を両立させる為には性質の異なるビニル化合物を共重合させ溶解性、分子の極性を調節し、溶剤軟化剤等を適当に選択して満足な性質を得る様努力が払われている。ビニル樹脂の出現により純白のラッカー、耐薬品用、防火用、コンクリート用、木材用、車輛船舶用、その他広範囲の新用途を持ち而も色々の性質を兼備する優秀な塗料が作られる様になった。これ等は樹脂を溶剤に溶かしただけの物であるが同じくビニル化合物であるスチレンは単一の重合物としては硬度高く無色透明で電氣的性質に優れ、耐水耐薬品性も極めて良いが脆く溶剤に感じ易く、耐摩耗性が弱いため余り利用されなかつた。然し近年合成ゴムの発達と共にブタジエンとの共重合物が溶液型として使用される外、乾性油、マレイン酸等と共重合し易い所から一つはスチレン化油、スチレン化アルキッド、スチレン化エポキシ樹脂として、今一つは不飽和ポリエステルと共に用いて新たな分野を開拓した。前者は従来の油性塗料の欠点であつた粘着が無くなるまでの乾燥に早くて2時間遅ければ10時間もかゝつていた物が、20~60分で粘着が無くなるという特性を持つており、その後徐々に完全乾燥して行くのでラッカーと油性塗料の特性を兼備すると言う理想を実現させる事が出来た。スチレンを乾性油又は乾性油変性樹脂に共重合させると脂肪酸基にポリスチレンの枝が出来るためポリスチレンの溶剤を離し易いという性質によつて速かに粘着を失い後は乾性油の酸化重合が実際の作業に支障を来す事なく進んで行くのである。完全乾燥後は更に耐水耐アルカリ、耐アルコール性が附加されて縮合系の耐傷性、光沢密着性、耐酸性と共に縮合重合系の性質を共に具備する事になる。然し二回塗の困難な事と脆くなる事が欠点として残るのはポリスチレンの悪い面が現われるためであろう。後者は無水マレイン酸と二価のアルコールより生成したポリエステルにスチレン、重名触媒促進剤を添加すれば最初は流動性を性つているが次第にスチレンが共重合して全体が不溶性の固型樹脂となる物でスチレンは溶剤として作用すると共に樹脂の成分に成る物で一名無溶剤ワニスと言われ、圧力を加えずに成型出来る所からコンタクトレジンとも言われる。この樹脂は機械的、化学的性質が特別に優れた物であつて硬化には約2時間を要するのみであり、顔料を混じてパテとして使用する場合は体積の変化なく金属面の凹みを迅速に埋めるには最も適した物であり、又耐薬品塗料としても素晴らしい性能を持つてい

る。たゞ使用可能時間の短かいのが欠点であつて、表面塗装に使用する目的でポリエステルスチレン混合物を2分し一方に重合触媒、他方に促進剤を溶解して別々の容器に入れスプレー中に混合する方法をとつてこの欠点を除いている。こゝまで来ると塗料とプラスチックの間に境界が無くなつた感がありポリエチレンが弗素樹脂のフレームスプレー等と共に全く新しい分野であろう。

速乾性の今一つの型は自然乾燥性尿素樹脂塗料でエーテル化尿素樹脂は無変性アルキッド樹脂、スルフォアミド樹脂等を混じ酸性の硬化剤を添加して硬化させる型の物であつて主としてアルコール溶性の木材用塗料であり1時間以内で硬化乾燥し非常に硬く耐溶剤性の塗膜を与える。耐光性が弱く亀裂が生じ易いのが欠点であるが下駄、玩具、運動具、家具、等の迅速淡色に仕上、鮮明な仕上げに使用されている。

(4) エマルジョン型樹脂の応用

塗料の乾燥性を中心として合成樹脂が塗料に導入される状態は主として以上3項目の内に包含されるが樹脂自身は化学的に不変のまま塗膜を型成する点に於ては(3)に属する物と同じく、たゞ溶液又は均一な液体としてでなくエマルジョン又はサスペンションの状態即ち不均一な分散系より分散媒が揮発し、又は加熱により均一系に移行する事によつて連続した塗膜を型成する様な型の合成樹脂製品がある。溶液型では前述の様に分子量と溶解性の面で制約を受けるため水又は不活性溶剤中に高重合体を分散させて高重合体本来の性質を活かし而も高濃度の塗料を得る目的の物がこの型の樹脂であつて乳化重合体、デイスパーションレジン、オルガノゾル、プラスチック等がある。

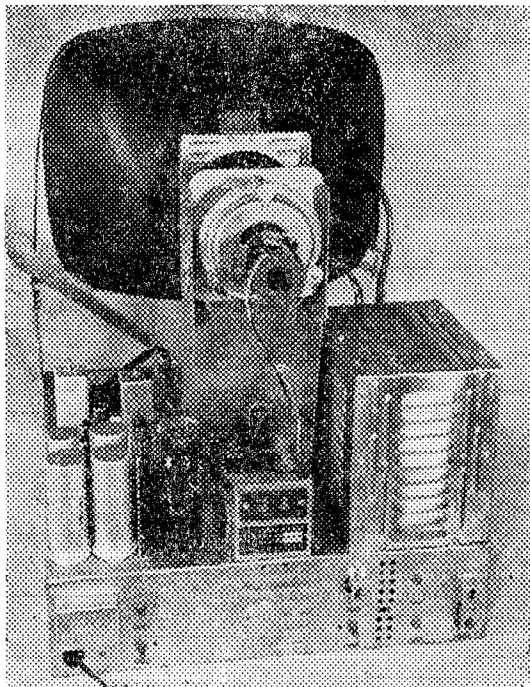
乳化重合体はビニル樹脂、合成ゴム等を乳化重合によつて製造した物であつて溶液型の場合より遙かに重合度高く而も微粒子が水中に分散しているため塗装後水分が蒸発すれば重合体粒子が粘着し合つて連続皮膜をつくりその厚さもかなり厚い物が得られる。従つて機械的、熱的、化学的性質も溶液型よりは優れた物となる。又水を以つて稀釈する事が出来而も乾燥後は水に溶けない故従来水性塗料に代つて急激な発展を遂げた。これ等の樹脂は耐アルカリ性不燃性の物が多く顔料と練合せた物はコンクリート、モルタルその他の壁に塗装するに適し建築用塗料としては優秀な物である。又近年皮革、織物の処理剤としても使用される様になつた。然し乳温状態を保つために保護コロイドを要し又塗膜は光沢のある物は得られない。欠点としては寒冷に於ける安定性とPHに敏感なため顔料が限られその他多少注意を要する点がある。

デイスパージョンレジン^①の代表的な物は油変性フェノール樹脂を不活性溶剤に分散させた物で油性塗料に混じり速乾性と耐溶剤性を賦与しプライマー等に使用されている。オルガノゾルと一般に言われる物はビニル樹脂を同じく不活性溶剤中に分散させた物で加熱により均一な塗膜をつくり、高重合ビニル樹脂の特性を活かす様調製された物である。プラスチックは溶剤の代りに可塑剤中に分散させた物でペーストレジンとも言われ、ヘラで塗布する事が出来同様な目的に使用される物である。

(5) むすび

塗料は塗装と言う手段によつて物体の表面に固体皮膜を型成してその目的を達成する物であつて、合成樹脂が塗料に導入される場合先づ考えなければならない問題はこれが如何なる型の塗料になり得るか、又は如何なる塗装法を適用すれば最もその合成樹脂の特徴を生かし得る

かであつて、合成樹脂自身が如何に優れた性質を持つていてもこれを目的の物体に塗装し満足な固型皮膜となし得ない場合はこれを塗料に対する適応性と塗装の両面から検討して、この目的に適する様研究して行かなければならない。この観点から塗料の乾燥機構を主眼にして合成樹脂が実際に塗料に用いられている状態及びそれが如何に塗料に於て活かされているかを説明した。勿論合成樹脂自身の持つ種々な特性が究極に於て如何なる役割を果たしているか、又成々が好む性能は如何なる合成樹脂を使用すればよいかは非常に興味があり重要な問題であるが現在及び近い将来に於て塗料に使用される合成樹脂の数は夥しい数に上るためその個々について詳論する事は限られた紙面では困難であつて、これ等については又最近多数の文献が発表されているのでそれ等を見て頂く事としこゝでは省略させて頂く。



第1図 テレビジョンセットの背面

緒言

プラスチックが電気器具に応用される事は非常に多い。これ等の中からテレビジョン・セットに応用された高分子物質や、最近新しいと思われる燐光プラスチック、プリント回路、耐衝撃性が非常に優秀でその上電気的絶縁性も優れている為注目をひいて来たゴム・フェノール樹脂についてのべようと思う。

*北河内郡門真町

電気器具への應用

松下電工KK 喜多敏郎

テレビセット

テレビジョンセットに用いられたプラスチックはポリエチレン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂等々に及んでいる。中でも高周波絶縁用として優秀な性能をもつポリエチレン及びポリスチレンの利用は大きい。

ポリエチレンを使用した箇所の中、セットの外に現われたものにフィーダーがある。このフィーダーはラジオの引込み線の如く単線ではなくて、丁度真田紐の両へりに銅線を埋没した様な型状を呈している。即ち銅線を平行に置いてポリエチレンでこれを支えたと思えばよい。アンテナに補促された高周波電圧が互に弱まるのを防ぎ合いながら受信器に伝達されるわけである。この場合ポリエチレンの減衰量は10MCに於て12db/km以下であつて、アンテナから引き込みの長さが100mあつても電圧の減少がないとみてよい。若しこれを普通の電灯線を代用した場合、5m位で殆んど電圧が無くなつたと考えられる程になる。以上の様な理由でポリエチレンは高周波部分の絶縁用として使用されている。その他高圧リード線や、偏向コイルの絶縁棒としても用いられているが、パラフィンやマイクロクリスタリンワックス中に、ポリエチレンの10~20%程度を混入すると溶融点