つた 後の場合には可成り満足な含浸が達せられるとはいへ其の結果は濕潤劑をラテックスに混合して得た含浸とは比すべくもない 然し濕潤劑イゼボン T は此の法則の例外をなす様である 此の非常に有効の濕潤劑はイゼボン A. P とは性狀が全然反對で含浸すべき纖維を配合ラテックスで處理する前にイゼボン T の稀薄溶液中に浸漬すると含浸を多少完全なものとする事が見出された

著者が今迄述べて來た實驗は總て 1 本の紐か又は比較的弛かに織られ餘り厚くない織物の含浸について行はれた ゴムの有機溶液を使用しても非常に緻密に織つた目のつんだ織物を完全に含浸することは不可能なる如く少くとも目下はかゝる織物を上述の方法で含浸することは同様不可能である しかし是等の困難を征服しかゝる織物をラテックスを使用して含浸することを可能ならしめる様に思はせる方法もある 試験の結果徑 1 吋の網及び厚さ約 $\frac{1}{8}$ 吋の靴底布を完全に含浸することは可能であつた これが可能となつた今日はラテックスは已に舊法の可能範圍を越え 1 歩踏み出したわけである 此等の結果はラテックスの知識とコロイド化學の知識が相俟つて重大問題の解決を可能ならしめラテックスを織物等と關聯して含浸防水及び他の方法に使用する場合の障害を除去したことを讀者に納得させたことと思ふ 目下はガソリンセメントを以て又は糊引によつて可能になると少くも同等な良好な含浸をラテックスを以て達成することは可能である

前に著者が述べた如くラテックスによる織物の含浸に關し 2; 3 の論文が近き將來に於て Transaction of the Institution of Rubber Industry 及び Kautschuk に發表される豫定である 勿論是等の論文は後日に米國の専門雜誌にも記載されるであらう 著者は我社在ヨーロッパのコロイド化學實驗室の過去及び最近の研究結果の 2; 3 について何等秘する所なく——我社は技術上の進歩を獨占しやうとは考へない故——讀者に報告した 著者は心から他の研究者も亦一般にはゴム工業の進歩のため又特にラテックス工業の助成のためこの政策主義を採用することを望む (芦澤 譯)

トルネシット (Tornesit) 抗腐蝕性 ペイント用鹽化ゴム

J. H. Frydlender.

(R. Age E., 1933, 14, 13)

生ゴムの生産過剰と價格の低廉は 2 つの異なる方面に於ける新應用に向つて研究を獎勵して來た 一方に於てはゴムの重要な性質即ち弾性を必要とする使用方面に發展が追求され他方にては天然ゴムと性質を異にする新物質の製造原料としてゴムが用ひられて來たゴムは非金屬と作用し得る不飽和炭化水素にして硫化は其の變移を示す一例である 特にハロゲンとはゴムと作用して夫れを根本的に變移させる 而して此の種多數の誘導物中鹽化ゴムが特別重要性を有して居る様に思考され

る フリッツ・ローゼンダーレ博士 (Fritz Rosendale) は此の問題に就き *Chem. Ztg.*, Sept. 14, 1932 に興味ある文獻を寄せた 以下此を多少敷衍して説明する

I トルネシットの製造及び性質

ゴムの鹽化は最近の發明ではなく 1859 年既にエンゲルハンド (Engelhand) 及びドレー (Dlay) 兩氏は鹽化ゴムの製造に關して英國の特許を獲得して居る 其の後グラッドストーン (Gladstone) 及びヒッバート (Hibbert) 兩氏は生ゴム溶液中に鹽素を導入すれば添加と置換の二反應が起る事を發表した 尠くして得た生成物の組成に就き多數の研究者が研究して何れも異なつた結果を得たと言ふ事は鹽素の含有量が鹽化の状態如何に依つて變化する事を暗示する 又我々はキルヒホッフ氏 (F. Kirchhof) の提唱する様に $(C_5H_7Cl_3)_x$ 及び $(C_5H_6Cl_4)_x$ の混合物として取扱ふ事も出来る

此の反應に就いての詳細な研究は硫化方法夫れ自身に或る光明を與へるから相當興味が懸けられる

ピーチー氏 (Peachy) はゴムの鹽化に敏捷な注意を拂ひ英國特許に續いて 1916 年には後述する様な獨逸特許 (No. 329,293) を得た 彼は大規模に鹽化ゴムを製造して市場に出したけれども當時此の製品は何等廣い用途を有しなかつた 米國にてもカールトンエリス氏 (Carlton Ellis), ブラッドレー氏 (Bradley), エヂソン氏 (Edison) 及び其の他の人々は鹽化ゴムに興味を抱いたが經濟的の製造方法を提出し得なかつた 1930 年になり初めて鹽化ゴムの大規模製造が New York-Hamburger Gummi-Waren-Companie 及び Brennerei und Presshaffefabrik Tornesch G. m. b. H. の共同作業に依り重大視された 此等の會社で製つた製品を Mannesmann-Rohrenwerke が實驗的に抗腐蝕性ペイントとして使用し満足な結果が得られた時に商品名「トルネシット」なる鹽化ゴムは逐次其の用途を開拓して來た 鹽化ゴムを抗腐蝕性ペイントに用ひる爲には其の物は多數の困難な條件即ち特に應用に關係する性質の内粘着性、屈撓性及び安定性を満足しなければならぬ

鹽化ゴムの粘度、乾燥膜の厚さ並びに其の安價性は鹽化の程度に共に變化する 均一な性質を持つ製品の製造を發展させる際の工業的困難は出發點に於けるゴム其の物が代表的のコロイドであるから相當大きかつた 安定な鹽化ゴムの製造法は New York-Hamburger Gummi-Waren Companie の獨逸特許 535,054 及び デセニス (Deseniss), ニールゼン (Nielsen) 兩氏の英國特許 328,818 に記載されてある 一定の粘度を持つ製品を造ろうとして特別の手段が工夫されそして獨逸特許の裝置に依れば多量の鹽化ゴムを安價に製造する事が出来る 該特許にては鹽化法の條件が特別であるから製品は貯藏中分解も鹽酸の遊離も無く安定である 特許法の要旨は四鹽化炭素或はヘキサクロールエタンと四鹽化炭素の混合物の如き鹽素に作用せぬ溶剤を用ひたゴム溶液に鹽素を處理するものにしてゴム溶液を逆流冷却器のある反應容器の中に入れ 80—110°C に加熱してから鹽素を導入する 内容物が所期の状態に到達した事を試料が示せば鹽素の供給を中止し最早鹽酸の發生を見なくなる迄加熱を繼續する 反應生成物は沈澱法或は好んで溶剤の蒸餾に依り分離される 夫れを平板

上に冷却すると透明な屈撓性を有する薄膜となり又酒精を用ひて沈澱させると透明な繊維の鹽化ゴムが得られる

溶液を熱くしてから反應を開始すると言ふ事が最も大切な條件にして若も常温のゴム溶液に鹽素を通すれば唯だ不安な生成物を生ずるに留まる 掲載してある操作法は分解し易いゴム—鹽酸添加化合物を除外して置換化合物の生成に終つて居る 生ゴム許りでなく硫化ゴムも亦此の方法で鹽化する事が出来て後者の場合には硫黄が鹽化硫黄となつて驅逐せられた生ゴムより出發した時の如く同じ鹽化ゴムが生成する 即ちゴムは一操作中に再生されて後鹽化を受ける事になる

此の様に調製したトルネシットは比重 1.5 の白色粉末にして 150°C 迄加熱する事が出来るが此の温度を越えると褐色に変化する 焰に直接當ると燃えずに炭化し 0.32—0.42% の水分、0.13% の灰分及び 0.13% の窒素を含有して居る 鹽素の含有率は比較的高く 72—76% に上りゴム分子と固く結合して居るから紫外線に 17 日間 (毎日 4—5 時間) 照射しても鹽酸の生成はない トルネシットのベンゾール或は四鹽炭素溶液の粘度は紫外線の作用に依り相當減少する トルネシットはベンゾール及び同族體、醋酸エチル、アセトン、二硫化炭素、四鹽化炭素並にクロロホルムに容易に溶解し又亞麻仁油、桐油或は罌粟油の如き植物性油にも溶解する トルネシット 65% のベンゾール溶液は粘着性の物となり尙夫れ以上の濃度になると捏練し得る糊となる トルネシットは水、酒精及び礦油に事實上溶解せず 70—85°C にて沸騰する酒精は唯だ其の痕跡を溶解する ゴムの鹽化は生成物の溶液の粘度を非常に低下し 1% ゴム溶液はオストワルド粘度計にて 30—40 の比粘度 (使用溶劑に比較) を有し數% ゴム溶液は最早流出しないがトルネシット濃度を相當大にしても尙溶液は良好な流動性を持つ 此の事實はワニスを造る際に最も大切なものにして次表は數種の粘度數値を示す

トルネシット%	5	10	15
溶 劑	粘	度	
ベンゾール	1.47	5.84	14.9
四鹽化炭素	2.17	28.8	214.3
二硫化炭素	5.52	8.63	29.3
クロロホルム	4.44	18.2	57.4
トリクロール エチレン	4.13	16.2	55.4

トルネシットは各種濃度の酸、アルカリ、水、鹽類の溶液、瓦斯及び蒸氣 (溶劑を除く) 等に對し常温或はトルネシットの分解温度以下に於ては全く不活性である 即ち弗化水素酸、濃硝酸、鹽酸、硫酸及び 5% の苛性曹達溶液はトルネシットに作用せず又硫化曹達、次亞鹽素酸、クロム酸加里更に酸素、鹽素、亞硫酸瓦斯に就いて

も同様である 此等は抗腐蝕性ペイント以外に耐化學藥品材料としての研究の價值ある事を示す トルネシットは絶縁物質と磨擦に依り帶電する 其の推斷抗張力は 296kg/sqcm (約 4200lbs/〇'') で扯斷伸長は數%に過ぎない トルネシットの硬さはデエチルフタレート、トリレシチン、トリクレシルホスフェートの如き軟化劑及び亞麻仁油或は罌粟油等にて加減する事が出来る 生ゴムも亦軟化劑にして採用され例へば生ゴムを 10—15% の割合で反應容器中の鹽化ゴムに添加して溶劑を蒸發すれば二物質の均一な混合物が得られる

II トルネシットの應用

トルネシットは各種化學藥品に絶大の抵抗を有して居るから抗腐蝕性ペイントの製造及び漆喰の保護用材料に卓越して居る事が判明する マウエルマン氏 (Mauermann) の研究に依ればトルネシット被覆は導管、容器及び其他の鐵製品を大氣の侵蝕に對して甚だ有効に保護するけれどもトルネシットの溶劑、アニリン、飽和硫化水素に接觸する所では無効となる トルネシット被覆を施すには豫め金屬の表面を酸にて清掃してからアルカリで洗滌中和しておかねばならない 瓦斯管及びベンゾール精製の酸殘渣輸送用パイプの時は内部にトルネシット被覆を施しても石炭瓦斯或はベンゾール洗滌液中に存在する炭化水素に侵さるから用をなさぬ 此の場合にはフォルマリン—石炭酸の合成樹脂が内部保護に採用される 鐵鑄を防ぐ爲には述の溶劑中何れかのトルネシット 30%溶液を應用すれば暫時の後溶劑が揮發して光澤ある透明の耐久性薄層が形成する 而し一般に軟化劑或は油を以てトルネシットを軟化し樹脂及び顔料を添加するのが有利である 軟化劑の中トリクレシルホスフェート、バラチノール、シバリン、亞麻仁油、桐油が歡迎される 樹脂は主に合成物が用ひられ顔料はトルネシットに依り少しも影響されぬから無機、有機何れも差支へない

次にトルネシットを含むペイント及びワニスの 2; 3 の配合を掲げる

基礎ペイント	(トルネシット 22%	揮發油 41	鉛丹 37)
彈性基礎ペイント	(トルネシット 16%	煮沸亞麻仁油 6	キシロール 43 鉛丹 34)
被覆ペイント	(トルネシット 33%	亞麻仁油 6	合成樹脂 8 赭土 10 トルオール 43)
彈性ワニス	(トルネシット 20%	桐油 10	キシロール 60 トルオール 10)
耐酸ワニス	(トルネシット 20%	バラチノール 2	合成樹脂ワニス 6 トルオール 72)

此等のペイント及びワニスを溶劑で適當に稀釋し噴霧器を用ひて應用するのである

適當な組成を持つトルネシットワニスは最も腐蝕性のある亞硫酸瓦斯乃至は王水に對しても鐵を保護する 又其薄層は水に對し抵抗性が非常に大きく膨脹しないから完全な防水保護が得られる 例へばトルネシットペイントは船舶及び其の他總べての鐵製品を水の作用に對して完全に保護する トルネシットは約 135°C にて分解を始めるから其被覆は過激の高温には抵抗し得ない 此の被覆は 30 分乃至數時間にて急速に乾燥するから硝化纖維素ワニスの代用となり而もより硬くて光線を遮蔽し不燃燒の利點を有して居る 乾燥劑を配合したトルネシットは樹脂ワニスに比較して耐久性が勝る トルネシットを應用した物は可塑性物質、薄板、線條、擬革及び床覆等の製造に新用途を發見し得る トルネシットは不燃性であるからカーテン、スクリーン、日覆、シャッター、大天幕及び其他の可燃物質に防火性を賦與するに應用される (鹽口)