アスファルト舗装における応用

稲 垣 健 三

東亜道路工業株式会社（横浜市南区中村町 5-318）

Application of Surfactants to Asphalt Road-Construction

Kenzō INAGAKI

Tōa Dōro Industry Co. Ltd., Technical Laboratory
(318-5 chome, Nakamura-chō, Minami-ku, Yokohama-shi)

1 は じ め に

近年わが国におけるモータリゼーションの発達は著しく、それに伴う道路舗装が急がれ、数年前までの日本の道路の悪評は解消されつつある。とくに名神高速道路、東名高速道路を始めとして、国際的な高速道路がどんどん延びていく反面、未舗装道路が沢山残されており、これらの舗装化が急務になっている。だが道路舗装というもの是非常に費用のかかるものであり（土地買収費などを別にしても、交通量、予算などを考え合わせて、高級舗装にするか、簡単舗装にするか、あるいは防じん（塵）処理的なものにするかが決められる。

道路舗装には大きく分けて2通りの方法がある。その一つはコンクリート舗装であり、もう一つがアスファルト舗装である。そして現在わが国の場合、その95%くらいまでがアスファルト舗装である。その理由としては、

- 1) コンクリート舗装の場合、長時間の養生時間を要し（1週間～2週間）、そのため新設のときはともかく、施工後すぐ交通開放しなければならないオーバーレイ（舗装が痛んできたとき、その上に舗装をカサ上げすること）、打ち直しとして補修用に使用することができない。
- 2) 日本のように地盤の悪いところでは、剛性舗装であるセメントコンクリート舗装よりも、タワミ性舗装であるアスファルト舗装の方が適している。
- 3) セメントコンクリート舗装よりもアスファルト舗装の方が作業能率が良い。
- 4) セメントコンクリート舗装は壊れた場合、その上にオーバーレイができない。舗装が壊れると下のコンクリートの小片が動きテコようになり、上の舗装体を破壊してしまう。そのため壊れた舗装をいったん取り除いた上、打ち直さねばならない。
- 5) セメントコンクリート舗装は、気温変化により膨

張、収縮を生じ、そのため目地を切らねばならず、舗装の平坦性が損なわれる。

などがあげられる。

さて、そのアスファルト舗装に対して界面活性剤の使われ方には二通りある。その一つはハク離防止剤としてであり、他の一つはアスファルト乳剤を製造するための乳化剤としてである。以下この二つについて、とくにアスファルト乳剤のことを中心に述べたいと思う。

2 アスファルト・ハク離防止剤について

アスファルトは製法により、ストレートアスファルト、ブローンアスファルト、および溶剤アスファルトに大別され、また原油の種類により、ナフテン系アスファルトとパラフィン系アスファルト、および混合基アスファルトとに分類される。そして道路舗装用として使われるのは、ほとんどストレートアスファルトであり、また原油事情からナフテン系アスファルトは少なくなりつつあり、大部分がパラフィン系アスファルトおよび混合基アスファルトである。

アスファルト舗装の多くは加熱アスファルトコンクリート舗装であり、とくに高級舗装の表層はすべて加熱アスファルトコンクリート舗装であるが、アスファルトはとくにパラフィン系のものは無極性であるため、アスファルトと石が良く接着せず、骨材面からアスファルトの被膜がはがれるという現象が生じることがある。とくに石質の種類、石の表面のよごれが多いものについて、地下水位が高いとか、排水設備の不備のため舗装体中に水が存在し、また重交通のため舗装体がかまれた場合、ハク離はひどく生ずる。アスファルト舗装は一般に5cm以上の厚みがあり、その表面にかかる荷重は骨材を介して下部層に分散伝達され、アスファルトはその荷重を分散伝達しやすい位置に骨材を固定する接着剤としての役目を果たしている。したがって骨材表面からアスファルト被膜がハク離すれば、アスファルトは接着剤としての

役目を失い骨材は交通により動き、荷重を支えることができなくなり、舗装体は破壊してしまうであろう。

そこで、アスファルトに極性物質を添加し、そのハク離防止性を向上させようという試みがなされてきた。アルキルアミンまたはその誘導体がハク離防止剤として効果があるとされている⁶⁵⁾。

アスファルト・ハク離防止剤の効果はアスファルトの骨材表面への付着張力の増大にあるといわれている。すなわち、水の骨材表面への付着張力よりもアスファルトの骨材表面への付着張力の方が大きければ、たとえ水が存在してもハク離は生じないわけである。

さて、アスファルト・ハク離防止剤が効果があるかないかを土木的に室内試験で行なう方法としては、(1) マーシャル安定度試験(非水浸および水浸による)、(2) アスファルト被膜のハク離試験法(アスファルト舗装要綱付録改訂 b. アスファルト舗装要綱付録 4-7) などが通常行なわれている方法である。

しかし、これらの室内試験で良好だったものが、実際に現場で使用した場合必ずしも好結果を得るとは限らず、ほかにもっとよい試験方法がないから、仕方なしに行なっているのが実情である。

市販されている数種のアスファルト・ハク離防止剤について当社で試験を行なった結果を一部記す。

試験内容

1. アスファルト……………クエート原油使用 80/100
2. 石質……………石灰岩，硬質砂岩
3. 試験法……………①静的ハク離試験方法(アスファルト舗装要綱付録 b)
②マーシャル安定度：60℃
30 min, 60℃ 12 hr
③ウェット，トラックアブレーション試験
4. 添加量……………全種ともアスファルトに対し 0.3%

表-1 静的ハク離試験結果

ハク離防止剤種類	ケイ石質岩(%)	石灰質岩(%)
0	8.1	6.0
A	0.0	0.0
B	0.0	2.0
C	0.0	1.0
D	3.0	1.0

表-2 マーシャル安定度 (60℃ 30 min 浸水)

石 質	種類	密度 (gr/cm ³)	安定度 (kg)	フロー値 (1/100 cm)
ケイ石質岩	0	2,332	1,019	44.1
	A	2,323	630	35.5
	B	2,320	809	27.9
	C	2,341	1,042	29.3
	D	2,340	1,073	27.3

石灰質岩	0	2,321	910	25.5
	A	2,383	984	22.6
	B	2,375	877	22.8
	C	2,437	1,369	33.0
	D	2,392	1,191	30.5

注) 5号 18.6% アスファルト 7.0
6号 18.6%
配合
7号 16.3% 混合温度 130~140℃
砂 33.0% 突き固め温度 110~120℃
石粉 6.5%

表-3 マーシャル安定度 (60℃ 12 hr 浸水)

石 質	種類	密度 (g/cm ³)	安定度 (kg)	フロー値 (1/100 cm)
ケイ石質岩	0	2,360	813	27.9
	A	2,335	484	35.5
	B	2,341	506	30.5
	C	2,319	532	24.2
	D	2,328	584	33.0
石灰質岩	0	2,418	746	43.2
	A	2,412	810	45.7
	B	2,390	498	40.6
	C	2,397	813	45.7
	D	2,414	897	41.6

注) 試料は 表-2 のものと同じものを作成使用

表-4 ウットトラックアブレーション試験

種 類	ケイ石質岩 (%)	石灰質岩 (%)
0	3	15
A	4	15
B	3	10
C	3	15
D	5	15

注) 試料は 表-2 と同じものを作成使用

上の表からわかるように、アスファルト・ハク離防止剤を入れたものは静的ハク離試験に効果を示す。とくに石灰岩の場合に顕著である。マーシャル安定度の場合、それほど効果はみられない。むしろケイ石質岩を使用したときは悪くなっている。ウェットトラックアブレーション試験においてはまったく差が見られない。

他の試験結果からみてもハク離試験の結果は確かにハク離防止剤を使った方が好結果が得られるようである。だが実際に現場においてどれほどの効果があるかどうかは不明である。アスファルト混合物の性質はアスファルトの量およびその性質、骨材の量およびその性質、アスファルトと骨材の界面の性質の三つに分けられるが、アスファルトと界面の性質である接着効果が混合物全体の性質にどれほどの影響を与えるか不明であり、ハク離防止剤がアスファルトに悪い影響を与える場合は接着効果だけ改良できても意味を持たない。その上実際に施工するに当たっては、合材の性質ばかりでなく、路床の状態

路盤の状態、施工の良し悪しなど舗装の寿命に影響する因子が多く、ハク離防止剤が舗装の寿命を長くするという証明は困難である。またアスファルト・ハク離防止剤はかなり高価なものであり、これを添加することによるコストの上昇する分だけ良質な路盤材料を使ったり、厚みを増したりするのとどちらが有効であるかということ で説得力に欠ける。これらの点が解明され、はっきりとハク離防止剤の有利性が証明されれば、アスファルト・ハク離防止剤への期待と需要は急速に高まっていくことであろう。

3 アスファルト乳剤について

3-1 アスファルト乳剤の歩み

アスファルト乳剤がわが国で初めて使われ始めたのは、大正の終りころ、当時の東京市が大震災で荒廃した道路の舗装に使用したのが始まりで、昭和3年東京市の直営工場においてL型ハレルホモジナイザーを使って乳剤を製造し始めたのがわが国における乳剤国産化の始まりである。その後昭和5,6年にかけて数社の民間企業でいっせいに企業化し始めた。しかし、当時アスファルトは、製造技術が悪く、今日のような良好なものは少ない上に、品質にもむらがあり、アスファルト乳剤用アスファルトとしては不向きであった。また乳化剤も今日のように進歩していなかったのも、その種類も限定されていた。その上、使用する側も乳剤というものに対して知識や経験が浅く製造と使用両面で多くの支障にぶつかり、苦勞したようである。戦争のため一時中断されたアスファルト乳剤も、戦後の立ち直りは早かった。

1951年(昭和26年)ころ、ヨーロッパにおいて、今迄の陰イオン乳剤とは異なる陽イオンアスファルト乳剤が開発された。この新しい乳剤は、骨材表面へのアスファルト被膜の接着性、ハク離抵抗性があるばかりでなく、陽イオン乳化剤はいままで乳化しにくいといわれていたパラフィン系アスファルトも良く乳化する。そして陽イオン系乳化剤の欠点であった高価である点も、界面活性剤業界の長足の進歩により廉価に求められるようになった。その他、原油事情がナフテン系のものが少なくなり、パラフィン系のものが多くなってきたなども、急速に陽イオンアスファルト乳剤が延びていった原因の一つであろう。1957年(昭和32年)、アメリカンピチュマルス社により米国に紹介された陽イオン乳剤は、その後まもなくわが国にも紹介され、1959年(昭和34年)に商品化され発売された。これらと相まって、製造技術と施工技術の発達により、応用面がしだいに拡大され、乳剤の種類も増えていった。わが国のアスファルト乳剤は、大部分が道路舗装用であり、防水用、接着用、セメント養生用、植物養生用、法面保護用、競技場などの弾力性舗装などはまだまだ需要は少ない。しかし、これら

の中には、着実に延びているものもあり、その内大きな需要を見込むものと思われる。

3-2 アスファルトの使用法

アスファルトを使用しようとするとき、まず半固体状をなしているアスファルトを取り扱いやすいようにしなければならない。その方法としてつぎの三つがある。

1) 加熱溶解：アスファルトを120～180°Cに加熱して流動性を与え、撒布または混合を行なう。

2) カットバック：溶剤によりアスファルトを溶解させ、液状にして撒布または混合に使用する。

3) 乳化：アスファルト乳剤の場合は、一般に水を分散相としたO/W型エマルジョンにする。

1)において、加熱アスファルトコンクリートの場合は大きな設備が必要であり、また煙、粉じんなどのため、住宅地の側には設置できず、勢い舗設現場まで合材や長時間運搬しなければならない。そのため、大規模な工事には良いが小規模の工事には割高となってしまう。またストレートアスファルトの撒布は現場でアスファルトを溶解するのに非常に時間がかかり、温度管理もうまへいかず、撒布も均一に設計量だけきちんとまくのはなかなかむずかしい。

2)の場合は、火災の危険や臭気があり、また溶剤が完全に飛んでセットが良くなるまでにかなり時間が要する。

3)アスファルト乳剤は、スプレーヤーかミキサーそれに小さなローラーのような簡単な機械があれば良く、臭気もなく、セットする時間も早くてとくにむずかしい技術も必要としない。このような利点を買われて、わが国の簡易舗装の多くにこの乳剤が使われてきた。そしてここ数年来、工法、機械の改良とわが国の未舗装率の高いことも相まって、急速に乳剤需要が伸びつつある。その上最近では、乳剤は簡易舗装ばかりでなく、高級舗装の上層路盤または基層にまで使われ始めた。今後も道路整備事業とともにアスファルト乳剤も発達していくことであろう。

3-3 アスファルト乳剤の種類について

わが国では、JISが石油アスファルト乳剤として、種類品質、試験法を規定している。当社におけるアスファルト乳剤を種類別、用途別に分類すると、下のようになる。

これについて少し述べると、

クレータイプ乳剤：これは乳化剤として、ベントナイト、粘度、石粉など水に不溶性の鉱物質を中心として、アスファルトを乳化させたものである。ただ、鉱物質だけでは乳化が不充分なので、数種の界面活性剤を入れる。このものは電解質に強く、混合安定性はあるが粘度が高く、ホモジナイザーまたはコロイドミルによる量産ができず、接着性なども悪いので、道路舗装用としては使われていない。

陰イオン混合用乳剤：セメントと混合しても破壊しないなどの特性はあるが、他の性質が陽イオン混合用に及ばないので、一部の特殊用途を除いて現在ではほとんど生産されていない。最近欧米で行なわれているスラリーシールにはこの型のものがある。

陰イオン浸透用：マカダム舗装用のものは、JIS. PA-1 (冬期の場合は PA-2). PA-3, PA-4 の三つの規格に合うように作られている。乳剤としての諸性質はいずれも陽イオン乳剤に劣るがコストが安いので、多少生産されている。

その他陰イオン乳剤：その他の陰イオン乳剤には植物養生用、石膏ボード防水用、接着用特殊混合用などがある。この特殊用は、一般道路舗装ではなく競技場、公園などのカラー舗装に使用されるものである。

陽イオン常温混合用：常温混合用の中に3種ある。第一は表層、基層、上層路盤など厚みのある舗装に使用するもので、JIS. MK 1~3 はこの中にはいる。ただし、実際には気温、砕石の種類、配合、混合してから施工するまでの時間などの施工条件に合致させるためには、JIS の3種類では間に合わず、当社においては約30種類のものを製造している。つぎに燈油、ガソリンなどを混ぜ、アスファルト合材に柔軟性と粘性および貯蔵性を持たせたものが補修混合用乳剤である。穴埋め、クラックのはいった舗装のオーバーレイなどに用いられる。

陽イオン混合用加熱タイプ：これは常温混合式と異なり、100~180°C に加熱した骨材に乳剤（これは常温）を入れて混合する。混合は普通、アスファルトプラントを利用している。骨材を加熱するため普通の常温混合式工法に比べ手間がかかるが、その代わり加熱アスファルトコンクリートのような混合物になる。このものの特徴は、

a) 油量の添加量、アスファルトのグレードなどにより、タワミ性、安定度、硬化性など混合物の性質を調節

でき、パッチング用、オーバーレイ用、薄層舗装など使用者の要望どりのものを製造することができる。b) 混合時に乳剤中の水分が加熱骨材に接触したとき水蒸気となり、フォームドアスファルトに似た作用をしてスムーズな混合性を示す。c) 乳剤中の界面活性剤がハク離防止剤として働き、骨材との付着性を良好にするなどの特徴を持つ。

陽イオン浸透用（マカダム舗装用）：乳剤中最も多量に作られているもので、JIS. PK-1 (冬期は PK-2) PK-3, PK-4 の規格に合うように作られている。用途は陰イオン浸透用と同じである。陰イオン乳剤に比べ、骨材に対する接着性、対ハク離性が良い、分解時間が速い、乳剤の安定性が良い、パラフィン系アスファルトを使用したものでも良い乳剤が得られる、などの長所がある。

陽イオン浸透用、特殊用途乳剤高濃度乳剤—通常の陽イオン浸透用乳剤は、アスファルト含有量が55~56%に製造されているが、このものは60~69%に作られる。アスファルト含有量を多くすれば、水分がそれだけ少ないから分解が早く、流失などのロスもなく、接着性も良い。そのためこの種の乳剤が徐々に増えつつある。ただし、68~69%くらいの高濃度にするとう常温撒布ができず、加熱が必要となる。プライムコート用乳剤-JIS規格通りの乳剤ではあまり浸透性が良くないので、溶剤を添加したり、アスファルト含有量を減らしたりして浸透性を改良したものである。そのほか基層と表層との接着性を高めるため、用いるタックコートなどがある。

4 乳 化 剤

アスファルトの乳化については、陽イオン界面活性剤を初め陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、および両性界面活性剤とほとんどの界面活性剤がその用途に応じて利用の対象となる。また安定性保護剤的な役目を持つものとしてパルプ廃液からとれるリグニン、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコールなども使用されている。ここでは紙面のつごうもあり、現在最も多く用いられている陽イオン界面活性剤を中心に非イオン界面活性剤および陰イオン界面活性剤について簡単にふれる。

陽イオン界面活性剤

Amine type

Quaternary salts type

その他

陰イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤

アミン系の界面活性剤は効果的な界面活性剤ではあるが、それ自身では中性の水に溶けにくく、酢酸および塩酸を用いて酸性側で溶解して使用する。この場合、塩酸で $\text{pH}=2$ 、酢酸で $\text{pH}=4.5 \sim 5.5$ 前後が良好なようである。エチレンオキシド付加物はそれ自身も乳化力を十分に満たしているが、コストがやや高くなるため乳化以外の要素が要求される場合に用いられることが多い。たとえば、混合用乳剤の骨材と乳剤の混合後の分解時間の遅延などが要求される場合にこの種のものが使用される。ただし、エチレンオキシドの付加モル数が増えると陽イオン性が弱まり、非イオンの持つ欠点（石との付着性が悪いなど）が現われることがある。非イオン界面活性剤も陽イオン界面活性剤と併用されているが、特殊な場合だけに限定されている。とくに、鉱サイが骨材として用いられる場合、鉱サイがアルカリを溶出するため、陽イオン界面活性剤のみで乳化された乳剤は、アルカリにより、分解が急速に起こり、舗設する際の作業に非常な障害となることがある。ゆえにこのような場合非イオン界面活性剤を合わせて乳化しておく、エチレンオキシドの水和構造により乳剤の安定化を保てることになる。これら特殊なものを除くと非イオン界面活性剤はあまり利用されていない。また浸透用乳剤と比べ、混合用乳剤は極度の安定性を要求されるが、これを満足するには界面活性剤の親油基の長さがある程度長いことが必要条件である。つぎに陰イオンおよび陽イオン乳剤についてのモデルを示す（図-1、図-2）。

図-1 陰イオン分散粒子

図-2 陽イオン分散粒子

5 乳 剤 の 諸 性 質

5.1 粘度：アスファルト乳剤の粘度は、その用途上かなり高濃度（ $\phi \approx 0.4 \sim 0.69$ ）で使用されること、また用いる乳化剤およびアスファルトの性質に依存するため、一般式で表わすことは不可能と思われる。これはアスファルト自身が混合物ゆえ、あまり理論的な議論の対象に成りにくいことも原因の一つであろう。しかし、陽イオン乳剤の乳化安定性と粘度に関しては、和田、小池ら⁽⁵⁸⁾の貴重な報告がみられる。かれらは粘度について、Eilers⁽⁵⁹⁾が陰イオンアスファルト乳剤について提案した分散粒子の集合時における相互のつめこみの効果を考慮した粘度式を陽イオンアスファルト乳剤に適用し、ほぼ一致をみている。しかしながら、この式もアスファルト乳剤一般に適用するには検討の必要があると思われる。著者らは、同じアスファルト乳剤でも浸透用と乳化の良好な混合用乳剤では、 $\eta_r-\phi$ 曲線が非常に異なることから、Roscoe⁽⁶⁰⁾の式を変形し、乳化剤およびアスファルトの性質による係数（ k ）の変化を仮定し、つぎのような適用を試みた。

$$\eta_r^{-2/5} = 1 - k\phi \dots \dots \dots (1)$$

ϕ : volume fraction

$\eta_r^{-2/5}-\phi$ プロットは、一般の浸透用乳剤の場合直線関係を示すが、乳化の良好なものほど、 k は大きな値を示す。しかしながら、混合用乳剤のように数種の乳化剤を

用い、また乳剤使用量も多い（乳剤が良く分散粒子の径も浸透用乳剤と比べてかなり小さい）ものは、直線からのずれを示す。この場合は、分散粒子間の相互作用を考慮し、二次の項を加えて補正して適用した。

$$\eta_r^{-2/5} = 1 - k\phi + a\phi^2 \dots\dots\dots(2)$$

しかしながら、このような取扱も乳剤によっては完全な二次曲線ではない場合も多く、問題がある。いずれにせよ、係数 k , a , ϕ はの増加による増粘性の尺度となりうる。一般には、 ϕ 一定の場合、浸透用乳剤の方が粘度が低く、構造粘性も顕著でない。

5・2 粒度分布：アスファルト乳剤の粒度分布は、一般のエマルションと同様に、乳化当初はかなりシャープなガウス分布を示すが、図-1 に示されるように、径時とともに分布はブロードとなり、平均粒径は大きくなる。

図-3 粒度分布のグラフ

粒度の測定は、顕微鏡による写真撮影が多く利用されているが、正確な分布を知るためには 2000 個以上の粒子を測定する必要がある⁶¹⁾。図-2 に、混合用乳剤の写真を示す。一般に粒子が微細なほど安定性が良いようである。

5.3 碎石（骨材）との付着性：アスファルト乳剤の最も指摘される特徴は、ぬれている骨材にも付着し、碎石表面において分散粒子が水と置換することにより、バインダーとしての効果を示すことである。この効果はとくに、陽イオン性乳剤のシリカ系碎石に対するものが顕著であるといえる。一方、カルシウム系碎石に対しては、陰イオン乳剤が良好な付着性を示すとされている。これらについて、Mentens と Wright⁶²⁾ は、つぎに示されるモデルを提案している。

すなわち、碎石表面から水が完全に脱離（分解）し、除外されると、接着効果が増大し、良好な舗装材となる。そのほか、石質や考慮した分解のメカニズムについては、Gestel⁶³⁾ らの議論もある。

図-4 アスファルト乳剤の顕微鏡写真

図-5 シリカ表面に対する陽イオン粒子の作用

図-6 カルシウム表面に対する陰イオン粒子の作用

6 アスファルト乳剤によるおもな工法

6.1 浸透式工法：この工法は、乳剤を用いて 簡易舗装の表層に用いられるもので、粒度の異なる碎石を粒度別に施工厚に応じて何層かに仕上げるものである。つぎにその一例を示すが詳しくは簡易舗装要綱⁶⁴⁾に定められている。

図からも明らかなように、乳剤を散布後ただちに骨材を敷きならし、ローラーにて転圧する操作の繰返しによるものである。したがって、浸透用乳剤は、貯蔵安定性と散布性（ポンピング）および分解が早いことが望まれる。

6.2 常温混合式工法：この工法は、中央混合法と路上混合法の二つに大きく分けられ、中央混合法はつぎに示すような固定されたプラントのミキサー（パッグミルと呼ばれる）において、粒度を調製された骨材に対し約 7～8%の混合用乳剤を添加し混合したもの（合材）を、ダンプカーなどで現場に運搬し、舗設する。

図-7 アスファルト乳剤による浸透式工法的设计例 (100 cm² 当たり)

図-8 中央混合プラント

図-9 スタビライザーによる工事

舗設は、合材を敷均しローラー転圧を行なう。一方、路上混合法は、舗装する路上にあらかじめ骨材を敷均し、その上をつぎに示されるスタビライザーといわれる機械（乳剤を撒布しながら、路上で混合を行なう）により混合するものである。

これは施工能率の高い工法であり、最近急に延びつつある工法である。前述したように、この混合用乳剤は機械的に骨材と混合するゆえ、この混合に耐えうるような充分な安定性が要求されることや、石質にもかなり左右されるため、浸透用と比較するとかなり高度な技術が要求される製品である。そのほかに種々の工法があるが、ここでは省略する。

7 おわりに

以上のように、アスファルトに対する界面活性剤の利用は多岐に及ぶが、アスファルトの用途上、理論的な議論および微視的な考察はあまりなされていないのが現状である。しかしながら、アスファルト乳剤はあくまでも物理化学のプロセスにより製造されるものゆえ、もっと基礎的な研究が望まれる。最近国外において注目されているスラリーシールや、ハク離防止剤などが、国内でも

実用的段階にはいれば、土木材料に対する界面活性剤の重用性もさらに高まるであろう。

(昭和 44 年 5 月 17 日受理)

文 献

- 1) Shell Development Co. U.S., 2, 706, 688 (1955)
- 2) Standard Oil Co. U.S., 2, 780, 557 (1957)
- 3) 和田, 小池: 油化学, 16 (1), 23-29 (1967); 高麗, 芝浦工大研報 [14] 35-40 (1966)
- 4) Esso Standard Societe Anon. francaise, Brit., 792, 648 (1958)
- 5) A.V. Bernshtein, S.V. Nashivanko, Avtom. Dorogi 24, (7), 16 (1961)
- 6) Armour and Co., Brit., 1,054,164 (1967)
- 7) Institut Francais du Petrole des Carburants et Lubrifiants, Fr., 1,475,628 (1967)
- 8) Chevron Research Co., U.S., 3,340,203 (1967)
- 9) Phillips Petroleum Co., U.S., 3,389,090 (1968)
- 10) Societe Chimique, Routiere et d'Enter Prise Generale (S.C.R.E.G.) Fr., 1,479,444 (1967)
- 11) 日瀝化学工業株式会社, 日本特許公告, 昭 39-19,460
- 12) Shell Development Co., U.S., 2,393,573 (1946)
- 13) California Research Corp., 3,050,468 (1962)
- 14) Herbert Kleinert Horst Luckau and Alfred Barsnick. Ger. 34,178 (1964); 35,622 (1965)
- 15) Merton J. Bargfeldt., U.S., 3,220,953 (1965)
- 16) Phillips Petroleum Co., U.S., 3,276,886 (1966)
- 17) Taroslav Buchta, Czech., 120,252 (1966)
- 18) アーマー社 (米国), 日本特許公告, 昭 37-56,127
- 19) アーマー社 (米国), 日本特許公告, 昭 37-58,542
- 20) インターナショナル, ビチューメン (米国), 日本特許公告, 昭 39-19378
- 21) アーマー社 (米国), 日本特許公告, 昭 42-26,762
- 22) California Research Corp. U.S., 3,062,829 (1962)
- 23) California Research Corp. U.S., 3,097,174 (1963)
- 24) Imperial Chemical Industries Ltd., Brit., 914,775 (1963)
- 25) California Research Corp., U.S., 3,096,292 (1963)

- 26) Esso Research and Engineering Co., *U.S.*, 3,207,594 (1965)
- 27) Zjednozenie Przemyslu Izolacji Budowlanej (Zaklad Badan i Dowiadczen) (by Romuald Bogoczek,) *Pol.*, 53,905 (1967)
- 28) Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. chem., Geol. Biol. (1966) (6), 491~501
- 29) インターナショナル, ビチューメン (米国), 日本特許公告, 昭 39-19377
- 30) Union Oil Co. of Calif., *U.S.*, 2,318,932
- 31) E.R. Hatt, W.R. Peard, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 243-53 (1945)
- 32) International Bitumen Emulsion Ltd., *Brit.*, 577,468 (1946)
- 33) Shell Development Co., *U.S.*, 2,550,481 (1951)
- 34) Kerr-McGee Oil Industries Inc., *U.S.*, 3,036,015 (1962)
- 35) M. Gerasimov, D. Rushev, Kr. Raikov, L. Branyakov, *Godishnik Khim-Tekhol. Inst.*, **8** (1), 183-203 (1961)
- 36) Axel O. Bolm (Dommarks Tek. Hojskole, Copenhagen) *Finska Kemist Samfundlt Medd.*, **72** (4), 196-201 (1963)
- 37) S.V. Egorov, A.V. Bernshtein, E.M. Nashivanko *U.S.S.R.*, 171,307 (1965)
- 38) Ciupka, Ignacy Lipp. Joachim (Inst. Chem. Przerebki Wegla, Zabrze, Poland) *Koks. Smola. Gaz (Poland)* **13** (5), 134-138 (1968)
- 39) Uwe Jens Moeller (Esso A.G., Forschungslab., Hamburg-Harburg, Ger.) *Bitumen, Teere, Asphalts, Peche*, **19** (1), 3-9 (1968)
- 40) Atlantic Refining Co., *U.S.*, 2,472,583 (1949)
- 41) Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili (A. N.I.C), *Ital.*, 420,771 (1947)
- 42) Lubri-Zol. Corp., *U.S.*, 2,503,246 (1950)
- 43) Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili, *Ital.*, 443,199 (1948)
- 44) America Bitumuls & Asphalt Co., *U.S.*, 2,585,336 (1952)
- 45) Asphalt Specialitis Co., *U.S.*, 2,579,652, (1951)
- 46) A.G. Ruetgerswerke (by Wolfgang Malchow), *Ger.*, 1,124,416 (1962)
- 47) State Automotive-Highway Scientific Research Institute, *U.S.S.R.*, 206,375 (1966)
- 48) 昆布谷, 日本特許, 209,365 (1954)
- 49) 岡翠, 日本特許公告, 昭 42-14,640
- 50) 木村木, 日本特許公告, 205,484 (1954)
- 51) Phillips Petroleum Co., *Fr.*, 1,415,875 (1965)
- 52) phillips Petroleum Co., *U.S.*, 3,345,193 (1967)
- 53) State Automotive-Highway Scientific Research, *U.S. S.R.*, 206,374 (1967)
- 54) エッソ, リサーチ Co., 日本特許公告, 昭 38-10,182
- 55) 昭和石油 K.K., 日本特許公告, 昭 315,353 (1962)
- 56) Owens-Corning Fiberglass Co., *U.S.*, 2,701,777 (1955)
- 57) California Research Corp. *U.S.*, 2,993,002 (1961)
- 58) 和田ら, 油化学, **16**, 23 (1967)
- 59) P. Becher "Emulsion Theory and Practice" 2-nd Edition p. 61~65, New York, Reinhold Publishing Corp. (1957)
- 60) R., Roscoe. *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 267 (1952)
- 61) P. Sherman "Emulsion Science" London, New York Academy
- 62) Mertens & Wright, H.R.B. Proc. 38,386 (1958)
- 63) Gestel Chemistry and Industry, Feb. 11,221 (1967),
- 64) 日本道路協会 "簡易舗装要綱" p. 20~ (昭和 42 年)
- 65) 小池, 和田, 燃料協会誌, **44** (No. 453) 46 (1965)