れた関西ペイント株式会社研究所長広瀬誠一氏に厚く御礼を申上げる。

5. 文 献

- (1) T. H. Chilton, T. B. Drew および R. H. Jebens: Ind. Eng. Chem., 36, 510 (1944)
- (2) 塩田良一および笠谷彰: 本誌26, [5] 116 (1953)
- (3) J. H. Rushton, R. L. Lichtmann および L. H. Mahoney: Ind. Eng. Chem., 40, 1082 (1948)
- (4) G. H. Cummings および A. S. West: Ind. Eng. Chem., 42, 2303 (1950)
- (5) H. Kraussold: Chem. Ing. Tech. 23, 177~200 (1951)

6. 記 号

C : 液の平均温度に於ける比熱 Kcal/kg $^{\circ}$ C
 D : カマの内径 m
 d : カキマゼ羽根の代表的長さ m
 h : 境膜伝熱係数 Kcal/m 2 hr $^{\circ}$ C
 I : 電熱器の電流の強さ アンペアー

L : 保温体の中心からの距離 m
 N : カキマゼ軸の回転数 rev/hr.
 n : カキマゼ軸の回転数 rev/min
 q_s : 保温体(半球)の球面部分からの熱損失 Kcal/hr
 q_F : 保温体の平面部分からの熱損失 Kcal/hr
 q_1 : 電熱器で発生した熱量 Kcal/hr
 q_2 : 保温体からの熱損失 Kcal/hr
 t_L : 液体の温度 $^{\circ}$ C
 t_B : カマ底の温度 $^{\circ}$ C
 t_1 : 保温体の内部の温度 $^{\circ}$ C
 t_2 : 保温体の内部の温度 $^{\circ}$ C
 V : 電熱器の電圧 ボルト
 λ : 液の平均温度に於ける熱伝導率 kcal/m $\cdot$ hr $\cdot^{\circ}$ C
 ρ : 液の平均温度に於ける密度 kg/m 3
 μ : 液の平均温度に於ける粘度 kg/m $\cdot$ hr
 μ_j : 液のカマ底温度に於ける粘度 kg/m $\cdot$ hr
 $\frac{hD}{\lambda}, \frac{d^2 N \rho}{\mu}, \frac{C \mu}{\lambda}$ はそれぞれ無次元の数で
 Nusselt 比数 (N_u), Reynolds 数 (R_e), Prandtl 数 (P_r) と呼ばれる。

667.612.3:667.633.263.3:
678.652/637/21

メラミン樹脂塗料の保存性におよぼす 諸因子について*

Studies on the Curing of Synthetic Resin Paints. II.

— On the Packing Stability of Melamine Resin Paint. —

植木憲二**・前田 博**・池田久馬**

Kenji Ueki, Hiroshi Maeda, Kyuma Ikeda

われわれは先にアルキッド樹脂-ブチル化メラミン樹脂系混液の粘度上昇率を測定し、(1) アルキッド樹脂濃度 70~80% においてその官能基間の相互作用が極大となり、(2) OH 基をもつ極性溶剤の添加がこの系のゲル化防止に極めて有効であることを見出した¹⁾。そしてこの系のゾル・ゲル変化は高分子溶液の場合しばしば見受けられる物理的作用に基づくゲル化(構造粘性の発達)ではなく、アルキッド樹脂の遊離の OH とメチロール基間のエーテル結合が主な原因であるとす

* 本報を「合成樹脂塗料の硬化に関する研究(第2報)」とし、「アルキッド樹脂-ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン樹脂系混液の保存性」を同第1報とする。

昭和31年6月5日受理

** 日本ライヒホルド化学工業 KK.

る説を提唱した。

これらの樹脂の化学構造に関しては古くより T. S. Hodgins, Dixon, Thurston, C. S. Marvel, Wohnsiedler²⁾ 等外数の研究が行われているが、各種の化学反応の可能性が共存し極めて複雑である。したがってアルキッド樹脂との混合液のゲル化の化学反応を直接立証することは困難である。しかも最近このような化学結合に基きゲル化すると考えられる混合液が合成樹脂塗料(フェノール樹脂-ポリアミド樹脂, エポキシ樹脂-フェノール樹脂, ブチル化アミン樹脂, ポリアミド樹脂系)等にならばしばしば利用される傾向になりかゝっている。故にわれわれは前報の実験を補足しながら、主として塗料製造工業に直接関係するこの種の系のゲル化におよぼす諸因子をさらに広く検討して、高分子

第 1 表

試料番号	C-50	C-55	C-60	C-70	C-44	L-44	S-44	D-44
変性油の種類	ひまし油	"	"	"	"	あまに油	大豆油	脱水ひまし油
油 長	50	55	60	70	44	44	44	44
不揮発分 %	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
溶 剤	キシロール	"	"	"	"	"	"	"
色 (ガードナー)	4	3~4	4	4	3	6~7	5	9~10
粘度(ガードナー)	O	J	F	B~C	U~V	W~X	P	E~F
酸 価	12.5	16.0	6.9	6.1	25.9	10.6	8.1	12.4
MS トレランス	1.45	1.84	4.83	4.70	0.66	49.9	>50	>50
メタノール トレランス	12.0	9.16	7.06	9.53	12.1	2.9	2.8	6.6

第 2 表

試料番号	11	13	14	17	21	25	42	51
ブトオキシ %	8	14	20	20	22	25	29	26
不揮発分 %	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
溶 剤	ブタノール	"	"	"	"	"	"	"
粘 度	H~I	H~I	H~I	H~I	H~J	H~I	H	H~I
MS トレランス	9.9	10.0	12.0	11.9	16.5	43.7	24.7	47.2
メタノール トレランス	29.5	20.8	18.4	>50	31.7	19.4	40.2	56.9

〔註〕 稀釈価は cc/5g 試料。測定温度 19.0°C

濃厚溶液論の検討に多少の知見を与える意図のもとに実験を行った。

実 験

試 料 実験に供した樹脂液は主に前報同様 J 820 Super Beckamine¹※, 1308 Beckosol²※の外第1表に示すような、同一油長(44%)で変性油の異なるアルキッド樹脂、同一変性油(ひまし油)で油長を異にするアルキッド樹脂および第2表に示すようなブトオキシを異にし、粘度のほぼ近似したブチル化メラミン樹脂群を合成して比較検討した。

粘度測定 高濃度溶液の粘度は前報同様ガードナーアフ粘度計によるアワ上昇秒数を測定し、粘度上昇率で表示した。

稀薄溶液の粘度は保存中の試料の一定量 20g を 100 cc メスフラスコにはかり取って、計算量のメタノール又はキシロール-ブタノール混合溶剤を添加して溶剤組成を同一にした後、メタノール 50 とキシロール 50 (容積 %)との混合溶剤で希釈し、100 g/l の原液を調製する。これをさらに希望の濃度に希釈してオストワルド粘度計を用い比粘度を測定した。粘度測定は全て 25°±0.2°C で行った。

又極限粘度数は濃度範囲をかなり広くとったので、

前報³⁾同様 Martin の式 $\eta_{sp}/C = \ln [\eta] + K_m [\eta] C$ がよく適合したためこれにより求めた。

変性油の種類および油長の影響

前報の実験ではいずれも市販のアルキッド樹脂を使用したので、油長が多少異っていた。本実験では油長(44%)を一定にしてあまに油、大豆油、ひまし油および脱水ひまし油変性アルキッド樹脂を試作し、J 820 とそれぞれ 7:3 (濃度 50%)に混合した系の粘度上昇率を求めた。その結果は第1図のようである。

即ち変性油がひまし油、大豆油、脱水ひまし油の順位にゲル化を起し易いことが判る。アルキッド樹脂の酸価の順位も大体これと同様であるが、D-44 のみが酸価の割合にゲル化傾向の小さな Chain stopper を使用し、且つ初粘度が特に低かったためであろう。初粘度を同一にしてオストワルド粘度計を用いた促進試験の結果は破線に示すように大体 L-44 に近い。

次にひまし油変性アルキッド樹脂について、その油長がそれぞれ 44, 50, 55, 60, 70% になるように試料を合成し、同様に J 820 と混合した系の結果は第2図のようである。即ち酸価の低下にともないゲル化は起り難くなる。特に油長 65% 以上では遊離の OH はなくなり、理論上はゲル化しないはずである。

メタノール濃度の影響

1308-J820 (N.V. 46.0%)

1308 (50.6%) - J 820 (50.0%) を 7:3 (固形分比) に混合した樹脂液にメタノールをそれぞれ 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10% (溶剤中の%) 加えて粘度上昇率にお

よぼすメタノール濃度の影響を調べた。樹脂濃度を一定 (46.0%) にするためメタノール添加量の少ないものは計算量の溶剤を添加した。又保存中ときどき上記混合液を取出して $[\eta]$ を求めた。

実験結果は第 3, 4 図のようにメタノール濃度の増大にともない粘度上昇率および $[\eta]$ は最初急激に減少し、メタノール濃度 5% 以上はこの減少割合は緩慢になり、遂には平衡に達する。したがってゲル化防止に有効なメタノール濃度は 3~4% 附近である。

樹脂濃度の影響

1308: J 820: P 138=7:2:1 混液についてその濃度を 30~70% にかえた場合の粘度上昇率は第 5 図のようである。即ち樹脂濃度 50% 以上では急激にゲル化の傾向が起ることが判る。

第 5 図

ブチル化メラミン樹脂のエーテル化度の影響

第 2 表に示すような粘度はほぼ同一にしてプトオキシ%の種々異なるブチル化メラミン樹脂と 1308 との混合系 (固形分比で 3:7) の粘度上昇率測定結果は第 6 図のようである。即ちプトオキシ%の増大にともない粘度上昇率は急激に低下し、一定プトオキシ%以上では

第 6 図

ほぼ平衡に達する。

又下記のような組成の焼付メラミン樹脂塗料を調製して、ブチル化メラミン樹脂のエーテル化度が塗膜の硬度におよぼす影響を検討した結果は第 7 図のようである。

1308 クリヤー	
1308 Beckosol	70.0 (wt. %)
ブチル化メラミン樹脂溶液	30.0
1323 白エナメル	
1323 Beckosol 3※	45.5
ブチル化メラミン樹脂溶液	19.5
チタン白 (ルチル型)	35.0
1307 黒エナメル	
1307 Beckosol 4※	68.6
ブチル化メラミン樹脂溶液	29.4
カーボンブラック	2.0

第 7 図

これは塗料がにおいがなく引火の心配はないし、ドライヤーその他配合上の問題もないので、この塗装は実用上には良い。もっと発展することを希望する。

木部の天然色クリアー仕上には下地の目止にトノコを使ったものが大部あったが、下地が不透明になるし目の止りもよくないので、最近の傾向に相反する。これらで賞に入ったものはない。

ポリエステル樹脂塗料塗りがたくさん出品されたが、賞に入ったものはない。これは塗料にも塗装にもまだ研究の余地があり、今一步というところであろう。

ツヤ出しのワックス塗りは油性ステインを混ぜて用いたものが多かった。フェルト塗り、コルク塗りなどは多少良いものが見受けられた。

鉄部塗装の部では、非常な努力が払われていたことを見逃してはならない。一部に非常に入念な塗装があったが高価に過ぎて実用に適するとは考えられない。焼付塗装やラフコートと称する布張り塗装は実用的なものが多かった。建築に用いているが、車両や船舶にも向くと思う。軽合金塗装は下地工法が問題で、サンドブラストは建築には今のところ普及されていない。赤外線乾燥と対流焼付炉での乾燥とは被塗装物体の用途で区別しなければならない。輸出品の塗装には赤外線乾燥は不安のように思う。高周波焼付塗装の出品はなかったが欲しいと思った。

鉄以外では石綿スレート板の塗装で入賞したものがあり、ツヤ消し仕上げで相当に見ごたえがあった。

其他ガラスの模様入りとして、ガラスを腐食して濃淡をつけクリアーを1回塗したものがあったが、ショーウィンドー等には良いと思われた。

速乾性油性塗料塗りの出品が一部あったが、一般に焼ケや耐久性に難点があり、塗料の性能の向上を今後期待したい。

塗装の際の材料の使用について気がついたことを述べて見よう。

油性塗料の希釈剤には一般にはミネラルスピリットが用いられるが、テレピン油は仕上りが良い。しかし価格が約3倍であるので考えなければならない。顔料は塗膜の変色やニジミなどに関係があるので、十分吟味して用いなければならない。特にレーキ類は退色し易いので注意が肝要である。フレンチカーミンの紅色で非常に奇麗に仕上がったものがあったが、国産品で同様の仕上りを期待したい。

参観者は木部に何を塗装したらよいか具体的な質問を相当多く受け、展示されない塗料や塗装法の説明もしなければ間に合わなかった。今回の展示そのものは

宣伝には良かったが実用の点を十分に考慮して将来の問題としたい。(記録・S.S)

刊 行 物

535.6

色彩のすべて 田口湧三郎 1956・7・25, 第1刷, 191×153 mm, 259ペ 色図 19 面, 東京, 森脇文庫, 500 円。

色刷が多くて、数学のできない人に、専門家でもわかりにくい色彩学の計算ができるまでにする内容を持たせる、その上、ドレメをやるお嬢さんには魅力的配色法を、色彩調節をやる工場や学校には、色彩計画法を……その他色に関することは何でも書いてある本を書くという意図の下に執筆されたのがこの本であると著者はいう。著者の意図が完全に実現されたら、既刊の幾多の、日本語で書かれた色の本に対しては気の毒な事態となるであろう。とまれ、この本の内容は色の魅力、色彩美の法則、色彩調節の実際、色彩学の4章に大別され、それこそ何くれとなく色に関することが田口流色彩理論を織り込んで、である調とあります調とを適宜に按配して書きこなされている。(H.S)

535.6 : 667(52) "00/11"

むらさきくさ 前田千寸(Maeda Yukitika) 著 昭和31年4月25日 215×155 mm, 序, 目次24ペ, 本文344ペ, 色図版 10 葉, 写真版 12 葉, 東京, 河出書房発行 1500 円。

日本色彩の文化史的研究という副題がついているが、系統的な叙述ではなく、画家であり、日本古代の色彩の研究家である著者がこれまで諸種の刊行物に発表した断片的な記事を集録したものである。第1部は「平安朝時代の理想の色」から「平安時代の染織」まで10編、第2部は「古代日本人と花」から「丹塗の柱」まで5編、終りに援用文献目録、図版解説、および日本色彩文化史年表をのせる。著者は文献と染色実験との両方面から日本の色彩文化史を研究している篤実な学者である。この種のものを書かせてはこの人の右に出るものはないであろう。

(9 頁よりつづく)

- 1) J. T. Thurston: Island Conference, July(1941); C. S. Marel, J. R. Elliot; J. Am. Chem. Soc.,
- 2) J. T. Thurston: Island Conference, July(1941); C. S. Marvel, J. R. Elliot; J. Am. Chem. Soc., 68, 1681 (1946); H. P. Wohnsieder: Paper at Boston Meeting, Am. Chem. Soc., April(1951)
- 3) 植木, 池田: 色材, 28, 105 (1955)
- 4) Paye: Organic Coating Technology: Vol. I p. 334 (1954)

1※~4※ 日本ライヒホール化学工業KK製品