

定の大きさに切つて、ベニヤ板と共に2層又はそれ以上の層になるように組合せを造り、之等を接着すると丸材の内部應力は平均のとれた状態となる。

劇場、映畫館等の建築物の扉の外枠、什器類の枠、桶などの構造上形が彎曲し不規則である部分に薄いベニヤ板を用いて、それに壓力を加えて壓搾すると所要の形のものを得られる。これは後に仕上げをする必要のないものである。

木材の強度はベニヤ板の組合せ方法によつて増加させることが出来る。かように強度を増加した木材を改良木材といひ、各層の板が互にその纖維の方向が直角に組合せられた場合が最も強度が大である。

合せ板の重量は丸材より軽い。合せ板は構成する場合に中間層として比重の小さい材料のベニヤ板を組合せることが出来る。一般に合せ板は丸材に比較して單位體積當りの重量が小さい。又合せ板は比重の抗張力に対する割合が良好である。尙合せ板は曲げる力を加えた場合に變形させることが割合に易い。又強度が均一で輸送用の包装材料に適する。方向に対する強度が殆んど等しい。

ベニヤ板や合せ板が廣い範圍に利用せられている。其應用の一例を示すと次の通りである。

家具、什器、屋根、天井、壁の板、扉、柱等の建築、家具用とする。種々の容器即ちラヂオ、樂器の箱、トランク、帽子、菓子、タイプライターの箱、包装用材料即ち茶、コーヒー、生ゴムの輸送用の梱包材料として軽く割安に安價な材料である。

建築材料、コンクリート作業用枠板、廣告用板張、その他の建築材料、藝術方面の材料、繪畫、彫刻材料、刺繡等に用いられる。

其他電車、汽車、自動車、馬車、船舶、航空機等の交通方面の構造材料に應用せられる。

ベニヤ板、合せ板は特に耐壓、耐久性の要求せられる材料として賞用せられている。

耐水性蛋白質接着劑

木工方面に使用せられる大抵の接着劑は木材のせん斷力よりも大で、適當に

接着劑を使用した場合にはよく接着する。接着劑が合理的に乾燥されている場合には之れに充分せん斷力を與えると主に木部に割目を生じ接着劑の面からは離れない。然し接着部が濕氣を吸収すると木質も接着劑も弱くなる。普通の動物性接着劑、植物性接着劑、カゼイン接着劑の或種ものは濕氣を吸収して木質部よりも著しく弱くなりその接着部は木質部が膨脹して生ずる力で遂に離れる。特に合せ板の接着の場合には著しい。動物性耐水接着劑、カゼイン接着劑或は血清アルブミン接着劑は木材より弱くなるがそれでもかなりの力が残り、元の乾燥した場合の接着面の力に對して25%以上の割合を保っている。

耐水性は吸収した水の量が問題でなく、水を吸収して力を弱める程度が問題である。

1. 牛乳カゼイン接着劑

牛乳カゼイン接着劑はヨーロッパに於ては長い期間書物の綴合せ、家具の製造に使用されていた。アメリカでは1873年に初めてロス氏¹⁾等(J. H. Ross and C. D. Ross)の特許即ち接着劑の製法が現はれたが、木工方面に使用されるようになったのは極く最近のことである。アメリカに於て此接着劑の使用をしげきしたのは第一次世界大戰の影響が著しい。多數の航空機が製造せられ、之れを造るに耐水性ベニヤ合せ板が要求せられたので、此接着劑の重要な廣い分野が開けて、尙其他の工業上にまで發達した。

牛乳カゼイン接着劑を造るには牛乳から造つたカゼインと水と或種化學藥品とを混ぜるのである。カゼイン接着劑は接着して放置すると元の混合物とは全く性質を異にするもので大抵のものは水に不溶性である。

カゼイン接着劑の主として優れた點は水に比較的強く或は濕潤した場合に接着力を保つ特性のあることである。カゼイン接着劑は多くの木工方面の目的に、接着力の強い接着面を形成する。然し多くの製造者は安價な得易い耐水性の優れたカゼイン接着劑を造るよう努力している。日本に於ても牛乳カゼイン接着劑は最近著しく發達したものである。

1) アメリカ特許 18302

カゼイン接着剤のある用途に於ける不利な點は工具を鈍らすこと、木材を汚染する傾向のあること、比較的使用期間の短いこと、粘度の高すぎることなどである。強力な接着剤はすべて接着後接着面を工作する場合に或る程度工具の刃物を鈍らせるものである。強耐水性カゼイン接着剤は特に此の缺點がある。刃物を鈍らす影響は接着面の膜の厚さにもよるのである。木材を汚す傾向は或る特別のカゼイン接着剤の場合には少い。然し同一カゼイン接着剤に於て木材を汚さない性質と高耐水性とは兩立しない事が經驗上認められている。カゼイン接着剤の使用期間の延長方法は次に記述する。カゼイン接着剤液の粘度が高すぎる時は特殊の刷毛を使用するか、接着剤を薄く溶すのである。

牛乳カゼイン接着剤の主成分は牛乳カゼインであつて脱脂乳より造る。新鮮なる牛乳、或は場合によつては酸度の進んだ牛乳(70% アルコールを添加して新鮮度を調べる、古いと沈澱を生じ、新鮮なものは沈澱ができない)を超速度の遠心分離機にかけてバターを除きその脱脂乳を原料とする。自然に酸敗してつくつたカゼインは自己酸敗或は乳酸(ラクチック)カゼインと稱せられている。カゼインは脱脂乳に鹽酸或は硫酸を加えて沈澱させる。カゼインの一般の製法はカゼインを脱脂乳より分離して、酸と他の不純物を洗滌によつて除去した後、天日或は乾燥機で乾燥し、20メッシュ或は尙細い篩を通過する程度に充分微粉に粉碎する。此の方法に於て、細い點の相違によつて幾分異つた性状のカゼインが製造せられる。日本の大島では脱脂乳1石に對して稀鹽酸を1升の水で薄めてカゼインを沈澱させる。全乳2~4.2斗よりカゼイン1kgの收量が普通である。之を壓搾すると水分40—50%を含むものが得られる。之れを24時間天日にて乾燥すると白色の製品が得られる。赤褐色に着色することがあるのは乾燥機による乾燥の際に熱がかゝつたためである。

接着剤用牛乳カゼインと乳製食糧品との兩立増産方法

此方法は佐々木林治郎博士其他の研究者が研究し日本學術振興會に於て審議したものであつて、木材の接着剤として牛乳カゼインの増産及び其の性能を強化するための研究でその結果、煉乳、粉乳等主要なる乳製食糧品を減産せずに

此研究の目的を達せしめる方法が確立した。

牛乳カゼインは接着材料として極めて優れた性質を持っているが、更に其性能を強化する様に製造法を改善すると共にカゼインを分別した滓乳(ホエイ)を用いて粉乳代用品の製造を可能とし、これによつて強力なるカゼインの増産と食糧の増産とを兩立させることを目標としたものである。

従來のカゼイン製造法の概略は以上述べた所であるが此方法を次の様に改善することによつて其目的を達することが出来るのである。

1. 改良牛乳カゼイン製造法

乳酸法 牛乳より脂肪をクリームとして分離し、こゝに得られる脱脂乳に自己酸酵の乳酸を加えてpHを4.5としてカゼインを凝固させて分離するのである。

レンネット法 前同様にして得られた脱脂乳にレンネット(小牛の腸から採取した蛋白凝固劑)を加えてカゼインを凝固させて、之れを滓乳と分けた後鹽酸を用いて灰分を溶解洗滌して除去することによりカゼインを製造する方法である。

2. 煉乳及粉乳製造法

以上の乳酸法の滓乳に石灰水を加えて乳酸を中和したもの又はレンネット法の滓乳に大豆乳を加えて蛋白質を補給して、之れを濃縮するか又は乾燥する方法である。

此方法によると滓乳の食糧的利用を可能とするがために現在よりも更に多量のカゼインの生産が期待し得られる。尙此方法によつて造つたカゼインの接着剤材料としての性能は従來の鹽酸法によるものに比べて少しも劣らず耐水性に於てはむしろ強化する結果が得られた。

カゼイン製造の原料乳を約45萬石とすると、之よりカゼイン製造の結果生ずる滓乳は30萬石である。而して之れを乾燥物とすると3364kgとなる。然るに従來の鹽酸法による滓乳は食糧原料に不適當であるが、乳酸法、レンネット法による滓乳は之れに大豆乳を加えて不足する養素を大豆で補ふと煉乳

及び粉乳代用品の製造原料となり得るものである。

此方法によると 30 萬石の滓乳より約 8 千トンの粉乳代用品が得られる。尙ほカゼイン製造原料乳の他に煉乳及粉乳製造用原料の牛乳は 47 萬 5 千石で之れもカゼインの原料に供し、而かも大豆乳を利用することによつて現在と同量の煉乳及び粉乳を確保し得ることになる。

此方法は接着剤用牛乳カゼインの増産を行い、然も煉乳及び粉乳の減産によらずに達せられる。然も従來のカゼイン製造に要する鹽酸を不要ならしめるか又は大いに節約し得る特徴がある。

牛乳カゼインの増産を計るには乳酸法を實施し、同時に煉乳及び粉乳増産のためカゼインに相當する量の大豆を代替的に提供することを要する。

此方法によつて造つた特殊粉乳につき東大醫學部栗山重信博士の乳兒の營養品としての研究の結果、此粉乳に砂糖、穀粉を添加して乳兒に與えた所、乳くさみなく好んで食べ營養成績も良好で大人が食べても仲々美味である。食糧事情の緊急なる日本に於て食糧となるものを工業原料とするには食糧に影響を及ぼさない様に之等蛋白の製造を考慮することの必要性が感ぜられるのであつて、此方針の下で研究が進められることの必要性を一例を以て示したのである。

最高級の商品カゼインは接着剤を製造する上に必要ではない。然し劣等なカゼインからは高級な接着剤は出來ない。接着剤製造に使用せられるカゼインの必要なる性状は脂肪と酸との含有量の少いこと、酸のほい、こげた或は着色物質のないこと、各種の不純物の少いこと等である。カゼインの灰分含有量は大切である。その理由は適當なる粘度の接着剤をつくるに使用される水の量を測るによい標準となるからである。最上のカゼイン接着剤をつくるには灰分含有量の中庸のカゼインを使用し、水分は要求の中庸量を使用するのが最も安全であるようである。

カゼイン接着剤を造るにはカゼインと水との外に必要な成分は水酸化カルシウムであつて之れとカゼインとが互に反應して強耐水性化合物をつくるものである。此の3者の適當な混合物が強耐水性接着剤を造るのである。然し此の接

着剤は極く短期間使用し得るのである。

接着剤の使用期間を延すために第4の成分を加える。此の目的のために磷酸ナトリウム、弗化ソーダ、珪酸ソーダ、苛性ソーダ、硫酸銅、鹽化銅等を使用することが特許になつている。

鹽化銅は強耐水性の接着剤を造る性質がある。尙上等の接着剤をつくるために之等上記の藥品の外カゼイン接着剤に其他の種々の藥品を添加する。

カゼイン接着剤の種類

カゼイン接着剤を販賣上2種類に分類する。即ち『調合接着剤 (Prepared glues) と濕式混合接着剤 (Wet-mix glues) とである。調合接着剤は乾燥した全成分を含み粉末状にて販賣せられるもので唯水と混合するとよいのである。使用者は通常凡そ水2、接着剤1の重量比に室温に於て水中へ粉末を添加して機械的に攪拌するのである。大抵此種接着剤は30分間大きな桶の中で混合して調製する。一度混合すると1日以内に使用するのが普通である。木工方面以外に用いられる2、3のカゼイン接着剤は温めて溶解しておき使用する。しかし作業日以内に使用せねばならない。

濕式混合接着剤とは使用者が數種の原料を用いて造るものをいふ。即ち粉末カゼイン、水及び配合式による藥品を添加してつくるものである。この場合多くの配合式がある。濕式接着剤の標準處方は實際上役立つているが、調合接着剤を使用すると濕式混合接着剤を使用するよりも技術上の熟練を要することが少い。

調合接着剤、濕式混合接着剤何れも木工工業界に多量使用せられており夫々特徴がある。混合接着剤では調合接着剤に於て充分組合はすことの出來ない或種の希望する成分を使用することが出来る。各成分を最も有効な順序に加えて行くことが出来る。此事は或種の成分の配合式に於ては重要なことである。先づカゼインを水に浸漬し充分に膨潤させておいて、その後他の藥品を加えて迅速に均一に溶解させるのである。混合接着剤に就ての配合式は要求に應ずるよう自由に變更し得られる。一般に接着剤を造るに少量のアルカリを使用す

る。混合接着剤が廣く使用せられる重要なる理由は通常使はれる配合式は乾燥した成分の量に對して幾分多量の水を添加する。その結果接着面の一定面積の接着剤の價格が調合接着剤の價格よりも安いためである。一方調合接着剤は以上の3成分の代りに1原料を購買して貯藏する。此接着剤を混合する場合には2成分で4成分以上も測る必要はない。此時に秤を使用せず容量で測ることが出来るが實際上はあまり推奨出来ない。其理由は接着剤を注意して貯藏しておかないと藥品間に化學的結合反應が起り實際に接着する場合に接着力が低下する缺點がある。それで成るべく濕氣、光等の影響を避けて、密閉し暗所に貯え製造後6ヶ月以内に使用する様に注意するを要する。

混合接着剤を使用する場合には信頼の出来る技術者が各成分を注意して秤量してはじめて均一なる結果が得られるのである。かくの如き人は木工場に常におらねばならないが中々得にくい。調合接着剤製造者は接着剤の原料であるカゼイン並に他の成分が使用の目的に適當な性質のものであつて、正確な割合に配合せられているかを觀察する責任がある。工業用カゼインの性状が廣く異り、又市場には石灰及び珪酸ソーダの各種の性質のものがあるので接着剤の製造者のなすべきこの仕事は重要な點である。

調合接着剤製造の第一歩は金屬カゼイン或はアンモニウム・カゼイン等可溶性カゼインの製造である。紙のサイズ並に紙の被覆は可溶性カゼインが最初である。接着剤として使用する場合には水以外の他の成分を混ぜる必要がある。

1876年に石灰水の使用が初めて特許に記載せられ、石灰に就ては1897年と1899年とであつた。然しカゼイン接着剤に於て石灰を使用する發明はどの特許にもないのは古い藝術品にそれが用いられておつたことを示すのである。又マグネシア或は非熔融性酸化物を使用することは1902年に特許せられている。古い特許に現はれた耐水性を増加するを目的とする他の化學藥品はフォルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、タンニン酸、乾性油、水硬性セメント及び乾燥カゼインを豫め加熱しておくことであつたが何れも實用にならなかつた。

初めて調合耐水接着剤が特許に現はれたのはハル氏(Hall)の1901年であつた。この特許製品は初めて發展し、實質的に市場を獲得したものである。調合接着剤に關してその後の特許は主に同じ基礎化學によつたものであるが異つた化學藥品を使用している。耐水性でないが中性のカゼイン接着剤は特許になつてゐる。

カゼイン接着剤の化學

カゼイン自身が大變化を受けるが故にカゼイン接着剤に對してはカゼインの化學が適用される。現在通常カゼイン1に對して水3—4(重量)が使用されており、水は5—10%のアルカリと鹽類とを溶解してpH値は12以上である。この様な強いアルカリ性溶液に於ては強いアンモニアの臭氣を發散して、カゼインは加水分解を起し、それがためカゼインの多くが第一階分解物に分解する時間まで接着剤はゼリー狀を呈する。分解生成物の成分はカゼインの成分ほどはよく知られておらない。カゼイン接着剤に於けるこの條件は動物性接着剤によく似てゐる。その後の接着剤の加水分解は仕事に必要な温度に保つてゐる間繼續するものである。兩方の場合に於て接着剤がゼリーをつくる能力は或る一定限度を越すと加水分解が進むに従つて減退するものである。

接着剤の化學的成分を論ずる目的でカゼイン接着剤を2種に分類するのが便宜である。即ち一つは(1)蒸發すると可逆性ゼリーをつくるもの他の一つは(2)自然にゲル化し不可逆性ゼリーを形成するものである。(1)接着剤は現在實際上多くの目的に或る程度使用されているが消費全量は確かに(2)接着剤よりも少ない。(1)接着剤は強耐水性ではない。多量のカゼイン接着剤を消費する木工業に於ては通常(2)接着剤を使用する。これ等は大抵耐水性である。然し或る目的のため他の希望する性質を活かすために耐水性を犠牲にすることがある。

可逆性ゼリーを造る接着剤

適當な粘度を與える量の蛋白質を含むアルカリ性カゼイン溶液は接着剤として使用し得る。カゼインに對する水の割合を變えるか、或は同じ水の量に對し

てアルカリ對カゼインの割合を變えると薄い水の様な溶液から極めて濃い獸膠
或は糖蜜の様な粘さに至るまでの種々の程度に粘度を自由にかえることが出來
る。それがために比較的少なく蛋白質を使用し、接着剤を造ることが出來る。
或は流れ易く餘り濃厚すぎないように固體を含んだカゼイン接着剤を調製する
ことも出來る。この種のカゼイン接着剤は獸膠で造つたと同じ力をもつ接着面
をつくることが出來る。然し耐水性ではない。最も普通に使用せられるアルカ
リは苛性ソーダ、水酸化アンモニウムである。カゼインの濃度は出来るだけ小
にして、粘度の高いもの、或は加水分解を最小にすることが有利である。

原料のカゼインに對して次の式 A, B, C を採用すると同一粘度の接着剤をつ
くることが出來る。

カゼイン 100 g	}(A)
水 300 g		
水酸化ナトリウム 8 g (0.2 瓦當量)		
カゼイン 100 g	}(B)
水 600 g		
水酸化ナトリウム 4 g (0.1 瓦當量)		
カゼイン 100 g	}	... (C)
水 600 g		
水酸化アンモニウム 13 cc (28—29% の NH ₃ を含む)		

(0.2 瓦當量)

ここにかつこを附したのは各成分を混合する順序を示すものである。A 式に
於てはカゼインを先づ水に浸して膨潤させ次に水酸化ナトリウムを添加するの
である。實際には 300 g の中の少量の水で水酸化ナトリウムを溶しておき次に
カゼイン液中に加える。

B 式と C 式とに於ては A 式に比べると單位容積に就て半量のカゼインし
か含んでいないが粘稠度はほぼ同様である。接着剤を使用する場合に塗布速
度、即ち接着液の單位量で以て接着面の塗布せられる面積は接着剤の粘稠度に

基因するものである。従つて A 式は B 式及び C 式よりも他の條件が同一
であるならば、接着面の單位面積に就き多量のカゼインを使用することにな
る。又この粘稠度と使用するアルカリの量或はアルカリの種類との關係式は與
えられた接着面積を接着するのに必要なカゼインの量を調節するに便宜に使用せ
られる。

これ等の接着剤を製造するにはカゼインを混合器中に秤量して、必要量の水
を添加し攪拌してカゼインの各分子が濕潤してカゼインが完全に膨潤するまで
放置する。それに要する時間はカゼインの粉末度又はカゼイン製造の際の乳
汁の凝固物を乾燥した温度で幾分變化するが、良質のカゼインに於ては 5—10
分を越してはならない。次にアルカリを添加し、カゼインが溶解するまで混合
物をよく攪拌する。A 式では 10 分以内に溶解が完了する。然し B 式 C 式
では 0.5—1 時間を要する。混合物を少し温めるかカゼインを浸漬するに温水
を用いると數分で溶解する。

混合物を加熱することの不適當なるとき、C 式による接着剤は次のようにつ
くられる。

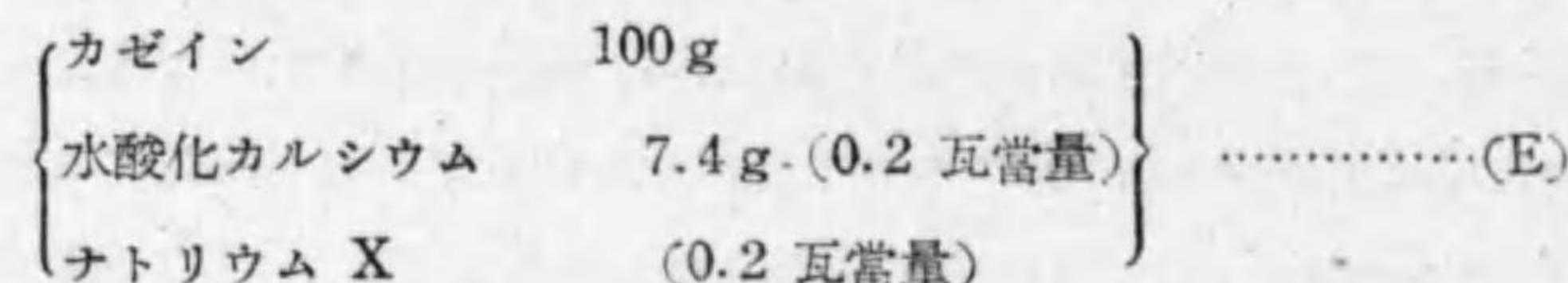
カゼイン 100 g	}(D)
水 600 g		
水酸化ナトリウム 8 g (0.2 瓦當量)		
鹽化アンモニウム 10.7 g (0.2 瓦當量)		

カゼインを水中に浸漬して後、直ちに水酸化ナトリウムを添加して溶解する。
溶液は極めて薄い鹽化アンモニウムを加えると水酸化ナトリウムと直ちに反應
を起して水酸化アンモニウムと鹽化ナトリウムをつくり速に粘稠となり、粘着
劑として使用するに適當なる粘度を與える。

A, B, C 及び D 式は濕式混合接着剤にのみ適當である。水酸化ナトリウム
は吸濕性であるので、これを含んだカゼイン接着剤は貯藏中に損する危険があ
る。然しアルカリを間接の方法で入れておき、水以外の必要な成分を全部カゼ
インに混合しておくことと取扱い及び貯藏の容易な乾燥粉末物が出來て、之れにた

だ水を加えるのみで使用し得る接着剤を造ることが出来る。その一つの方法は A 式或は B 式に於ける水酸化ナトリウムの代りに、これと化學當量の水酸化カルシウム及び水溶液となるときに反應して水酸化ナトリウムを造る物質とで置きかえることである。そのカルシウム鹽が比較的不溶解性である如何なる酸のナトリウム鹽でもこの目的に使用せられる。ただ吸濕性とならないこと及び混合物を乾燥状態に保つ間は石灰或はカゼインと反應しないことが必要である。

A 式に似たこの接着剤の一般式は E 式の通りである。



ここに X は陰イオンであつてカルシウム・イオンと化合して CaX_2 の沈澱をつくるものである。ナトリウム X の例は、炭酸ナトリウム、蓆酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、くえん酸ナトリウム、サルチル酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、弗化ナトリウム、亞硫酸ナトリウム、砒酸ナトリウム、亞砒酸ナトリウム、錫酸ナトリウム等である。同様にカリ鹽或は其の他のアルカリ金屬の鹽はナトリウム鹽に代用し得られる。使用の際接着剤をつくるには乾燥粉末にカゼイン 100 g につき水 300 g の割合に加えるのである。

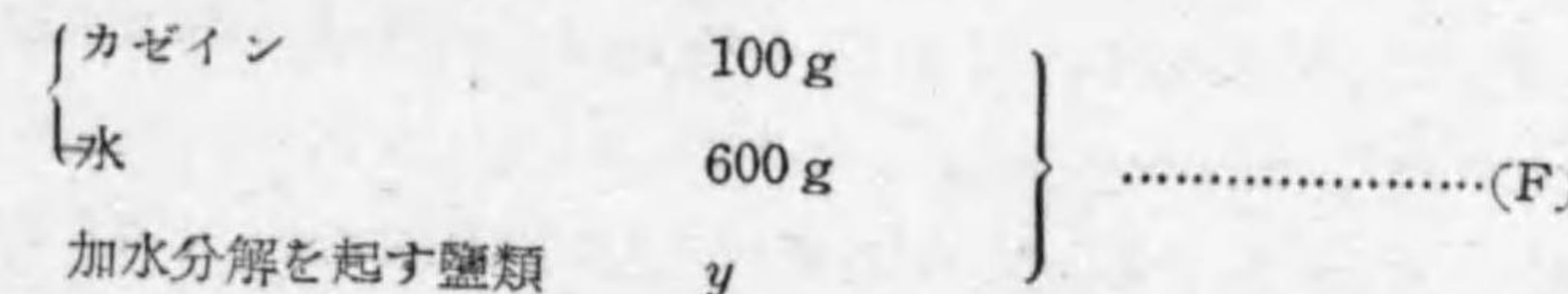
E 式接着剤は A 式とは次の點で異なる。即ち水を混ぜると 15—20 時間液状を呈し、何時でも使用することが出来るが、その後は不可逆性ゼリーをつくる。これは明かに CaX_2 の沈澱が一部カゼイン・ナトリウム鹽と作用してカゼイン・カルシウム鹽をつくり膠化するか或はカゼイン・ナトリウム鹽がカルシウム鹽を吸着して膠化する性質が出来るのである。カゼインと CaX_2 との關係は牛乳中のカゼインと磷酸カルシウムとの關係に似ている。E 式接着剤は或る程度の耐水性がある。然し木工業者の立場からは充分耐水性ではない。

E 式と次にあげる H 式とは混同してはいけない。E 式に於ては水酸化カルシウムの量はナトリウム X の量に對して化學當量を越さない。接着剤を水中

に投ずると水酸化カルシウムは混合物中に遊離石灰を残さず完全にカルシウム X に變化してしまふ。

調合カゼイン接着剤に水酸化ナトリウムを加える他の方法は乾燥状態では安定であるが水に溶解したときは加水分解を起すナトリウム鹽を加えることである。その結果弱酸の解離恆數に相當する程度に加水分解を起すのである。カゼインは遊離した水酸化ナトリウムと反應してカゼイン・ナトリウムをつくる。ここに於て更に鹽類の加水分解が起り遂に平衡に達するのである。この平衡は水酸化ナトリウムがカゼインと弱酸との間で同じ pH 溶液に於て平衡状態にあるような分布に達するときである。加える鹽類の量が多ければ多いほど、又酸の解離恆數が小さい程カゼイン・ナトリウムの量は多い。この目的に適する鹽類は硼砂、炭酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、弗化ナトリウム、亞硫酸ナトリウム、砒酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、樹脂酸ナトリウム、弱有機酸ナトリウム鹽及び濕式混合接着剤に對しては珪酸ナトリウム等である。カゼインを溶液にするに要する加水分解を起す鹽類の割合は廣い範圍にかゝる。

例へば接着剤は次の式に従つてつくる。



ここに y はカゼインを充分に溶解するに必要な加水分解を起す鹽類の最少量を示す。種々の鹽類に就て y の値は次に示す通りである。

加水分解を起す鹽類の割合

加水分解を起す鹽類	y の値	
	g	瓦當量
硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	14.7	0.077
磷酸・3 ナトリウム $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12.3	0.097
錫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20	0.15
炭酸ナトリウム Na_2CO_3	16	0.30

砒酸ナトリウム $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	30	0.21
弗化ナトリウム NaF	64	1.5

同じ条件の下に於てカゼインを溶解するに要する水酸化ナトリウムの最少量は約 3.95 g (0.099 瓦當量) である。この少量のアルカリでは室温に於てはカゼインを極く徐々に溶解するが混合して 60°C に熱すると數分間で溶液となる。弗化ソーダの場合にはカゼインを溶解するには加熱の必要がある。

F 式は濕式混合接着剤である。即ちカゼインを最初水に浸漬して、その後ナトリウム鹽を加える。調合接着剤の場合は鹽類とカゼインとを混合してつくる。然し接着剤を室温で混合する場合には加水分解を起す鹽類を割合に多く使用するとよい。カゼインは微細な程度に碎く必要がある。調合接着剤をつくるに用いるカゼインは 60 メッシュの篩を通過し、80 メッシュの篩に止るものを適當とする。

カゼイン接着剤の成分として水酸化ナトリウムよりも、加水分解を起す鹽類の方が便益がある。それは接着剤の性状がその鹽類の割合の少しの變化によつて大して變らないことである。例へば B 式に於て水酸化ナトリウムの量を少しく増すと接着剤の粘度を著しく減少する。一方水酸化ナトリウムを A 式に於て示す量よりも多く加えるとカゼインの加水分解が速かに起る危険がある。然し加水分解を起す鹽類の緩衝作用のために之を用いる割合が相當に廣い範圍に變化しても加水分解を受ける危険がない。或は粘度を著しく變えることもない。

カゼインのアルカリ性稀薄溶液の粘度はその溶液の pH 値の變化するに従つて著しい變化をする。粘度は pH 12 附近で最大に達する。ゾラー氏(Zoller)によるとカゼインの 9% 溶液は pH 9.2 に於て最大に達する。その後水酸化アルカリ金屬の溶液の粘度は急速に低下する。或る粘度の接着剤をつくるに要する水の量が A 式と B 式とによつてちがいのあるのはこのことによつて説明せられる。水酸化ナトリウムでつくつた或る pH の接着剤に於ては水酸化カリウムでつくつた接着剤よりも幾分か多くの水が必要である。然し水酸化アン

モニウムを用いた場合には pH 9.2 に於て最大の粘度に達し、その後 pH が尙増しても粘度は殆んどその最大を保つている。C 式及び D 式に於て水を多量に用いるのは上述の事實によつて説明し得られる。ゾラー氏の考えによるとアンモニアの發生するのはカゼインの加水分解の第一歩であつて、水酸化アンモニウムが質量反應によつてカゼインのアルカリ加水分解を抑制し、それによつてアルカリ金屬水酸化物の溶液の特徴である pH 9.2 以上に於て粘度の低下するのを防ぐのである。アルカリの水酸化物の場合に粘度の低下するのはカゼインの加水分解によるのである。

ゾラー氏はカゼインを加水分解を起す鹽類中に溶解して、9% のカゼイン溶液をつくる場合に pH 9.2 に於て粘度が最大であることを見出した。然し硼砂に就ては pH 8.1 に於て最大であることを見出した。硼酸とグリセリン或は種々の砂糖とでつくる複鹽の如くに、硼酸はカゼイン分子の多水酸化團と複鹽とをつくり、その影響は硼酸の解離を増大するのである。最大粘度の pH に於ては磷酸・3 ナトリウム溶液は硼砂或は弗化ナトリウム溶液よりも遙かに粘稠であり、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム或は砒酸ナトリウム溶液は粘稠でない。

アルカリ或は加水分解を起す鹽類を選択して、カゼイン接着剤の式を用いる場合に、これ等の粘度に注意する必要がある。高壓下でも接着する表面間にすき間を保つような濃厚なカゼイン接着剤を得るには次の如くする。即ち水の量を減ずるか或はアルカリを生ずる物質の選擇宜しきを得て、水を多量に含み而も最大の粘度が得られるような割合に使用するのである。一方流動性が最大で而も成るべく多くのカゼインを、又なるべく少量の水を接着面に入れる接着剤の場合には粘度の最小である pH の範圍に於て而も加水分解がさほど速くないアルカリ性物質を使ふのが最もよい。

可逆性ゼリー型のカゼイン接着剤は、一度混合すると比較的長時間使用に耐える状態を保つ。然し無限に安全な液狀に保つことは出来ない。その理由はバクテリアによる分解と加水分解との 2 つの崩壊の影響を受けるがためであ

る。バクテリアの分解作用はベタナフトール、チモール、ニトロベンゾール、石炭酸、オーソフェノール、石炭酸ナトリウム等の防腐剤、又適當なる保存剤を加えると減少するが、加水分解を防ぐことは困難である。加水分解の速さはアルカリ性に平行して増大し、粘度が適當である pH の範圍では通常寧ろ速かである。然しアルカリ性を pH 10 以下に保ち得ればカゼイン接着剤は永い日數間使用状況に保つことが出来る。加水分解の第一の影響は粘度を著しく減ずることであるが、接着性はかなり加水分解が進むまでは失はない。

不可逆性ゼリーを形成する接着剤

以上述べた可逆性ゼリーを形成するカゼイン接着剤は耐水性の必要のない場合にはいくら使用せられるが工業上比較的重要でない。然し可逆性ゼリーを形成する接着剤を論ずると自然に不可逆性ゼリーを形成する重要な接着剤のことに言及するようになる。

不可逆性ゼリーを形成するにはフォルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、パラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド等を使用する特許が順次に出現したが、これ等は何れも木工業に使用する接着剤には實用されない。ベニヤ板の鏡板を接着してすぐ後でフォルムアルデヒドのガス或は溶液で処理すると希望する結果が得られるが、これは限られた應用にすぎない。實際上に於て耐水性カゼイン接着剤はアルカリ・カゼインから重金属或はアルカリ土金属、通常カゼインのカルシウム鹽に變化して、そのゼリーが不可逆性となるものである。

カゼイン・カルシウム鹽は耐水性接着剤として好適である。その理由は消石灰は他の水酸化物よりも安價であることと、水に対して正しい溶解性を有することがその主な理由である。苛性ソーダ中のカゼイン溶液に鹽化カルシウムを加えると蛋白質は直ちに凝固して沈澱する。可溶性カルシウム鹽類は速かに反應してそのためにゼリーの形成が起らない。水酸化カルシウムはその溶解度が少いためにカルシウムが反應に與るのは極く徐々であるために硬化するに時間を要する。例へば酒石酸石灰は水酸化カルシウムよりも溶解度は低い、それ

程溶解性の僅少でないカルシウム鹽を使用すると温度、濃度、pH 等の同一條件の下で硬化は起るが時間を要する。不可逆性ゼリーは水酸化バリウム、水酸化マグネシウムでも起るが、他の普通の重金属の水酸化物は殆んど總て不溶性であつてカゼインの凝固剤としては役立たない。

A 式に於て水酸化カルシウムを加えると耐水性とすることが出来るが、使用時間を充分に要する場合には、使用する水酸化ナトリウムの割合を増加することを推奨する。即ち次の割合が適當である。

カゼイン	100 g	}(G)
水	250 g	
水酸化ナトリウム	11 g (0.275 瓦當量)	
水酸化カルシウム	50 g (0.51 瓦當量)	

この接着剤をつくるには水の一部中にカゼインを浸し、速かに混合して、次にこれに残りの水の中に溶解した水酸化ナトリウムを加えるのである。混合物をよく攪拌してカゼインを完全に溶かす。石灰を加えて數分間攪拌すると膠液は使用し得るようになり、その後 5—6 時間は使用することができる。この接着剤は木工業に於て優秀な乾燥接着力と良好な耐水性接着面をつくるに用いられる。

カゼインとアルカリとの最大結合量は通常カゼイン 1g に對して、アルカリ 180×10^{-3} 瓦當量即ちカゼイン 100g につき水酸化カルシウム 6.7g である。G 式に於ては水酸化カルシウムはその 3 倍量を使用しているが、その理由は適宜な耐水性を與えることの必要からである。耐水性カゼイン膠液の不透明性は明かに固體の分散相、即ち過剰の水酸化カルシウム及び他のカルシウム鹽を含むことを示している。

その分散相はカゼインの保護作用と、良好なる耐水性を與えるに必要なものである。故に耐水性は不溶性カルシウム・カゼインをつくることにはよらず、むしろゼリーのコロイド的構造の範圍内に於て極めて低溶解性の固相を解膠することにある。

G 式に於て水酸化ナトリウムの割合は 4—12 g 間に變化する。水酸化ナトリウムの割合の低い場合に、膠液の粘度を一定に保つ必要があり、而も膠液の使用時間が短くてよければ水の割合を増加する。

水酸化アンモニウムを水酸化ナトリウムの代りに使用する場合には、同じ粘度の膠液をつくるに 1.5~2 倍の水を加える必要がある。此の接着剤は良好なる乾燥接着力と耐水性を木材接着面に與えて経済的であるが、使用時間は短くて不便である。この場合には耐水性を減ずる石灰量を減ずるのである。使用時間の短い理由は水酸化アンモニウムが弱鹽基性であるがために、この接着剤の pH が低い故である。

以上述べた理由により、G 式は調合カゼイン接着剤をつくるには不適當である。E 式は多くの耐水性調合カゼイン接着剤の基礎式と考えられる。水酸化カルシウムの含有量をナトリウム X 化合物と反應するに要する必要量よりずつと増加すると耐水性は改善されるが同時に使用時間は 2 時間に短縮される。使用時間を永くするには石灰もナトリウム X も双方共、その割合を増加してアルカリ性の強い接着剤をつくる必要がある。適當した式は H 式である。

カゼイン	100 g	} …………… (H)
水酸カルシウム	30 g (0.81 瓦當量)	
ナトリウム X	(0.275 瓦當量)	

この 3 成分を乾燥して一緒に粉碎し、包装して出荷し、貯藏して接着剤を必要とする場合に使用する。使用する場合には單にこの粉末にカゼイン 100 g に對して水 300 g の割合に加えて、カゼインが溶解するまでよく攪拌する。この接着剤の使用時間は 6—7 時間であつて良好な耐水性の丈夫な接着面をつくることができる。H 式に於けるナトリウム X に使用されるナトリウム鹽は弗化ソーダ、磷酸・2 ナトリウム、磷酸・3 ナトリウム、亞硫酸ソーダ、次亞硫酸ソーダ、炭酸ソーダ、硼砂、砒酸ソーダ、モリブデン酸ソーダ、タングステン酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、錫酸ソーダ、珪酸ソーダ、蟻酸ソーダ、砒酸ソーダ、タンニン酸ソーダ、くえん酸ソーダ、酒石酸ソーダ、サルチル酸ソーダ、

樹脂酸ソーダ等である。これらは何れも特許に現はれたものであるが、ナトリウム X の代りにこれ等の鹽類の 2 個或は數個の混合物を用い、これらの特許中には水酸化ナトリウムを加えたものもある。カリ或は他のアルカリ金屬鹽、アンモニウム鹽等もナトリウム鹽の代りに使用されるが、得られる接着剤の粘度は夫々異なる。

H 式接着剤の粘度は使用する水の割合を變えることによつて廣い範圍に於て變化する。このことは接着剤を使用する條件に關聯して考慮すべきである。水の割合が多ければ接着剤の使用時間は幾分永くなる。水の量、アルカリ度を變えずに粘度を變える他の方法は明礬、鹽化カルシウム、鹽化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の鹽類を加えるのである。接着剤を混合した後、之等の鹽類を少量加えると使用時間にそれ程影響なく粘度を著しく増加する。過剰の水酸化カルシウムの存在する場合並に H 式の接着剤に於て現はすアルカリ度に於ては鹽化カルシウムは明かにカゼインを凝結させず沈澱させない、但しカゼイン・ナトリウム溶液に於ては水酸カルシウムを殆んど或は全く含まない場合には沈澱を生ずる。

H 式に於て水酸化カルシウムの量の割合は使用時間に著しい影響なく廣い範圍に於て變えることができる。即ち約 17 g (0.46 瓦當量) より最大限度 50 g の範圍に變えることを得る。水酸化カルシウムの割合が 17 g 以下に減ずるほど、使用時間は急に増加し始めるが、耐水性は低下する。水酸化カルシウム 0.275 瓦當量がナトリウム X との反應に於て消費されるが故に 0.185 瓦當量だけがカゼインとの反應に使用されるのである。これが普通カゼイン 100 g と結合して完全なる飽和カゼイン鹽をつくるに必要であると考えられている凡その量である。故に水酸化カルシウムの割合がこの範圍以下に減ずると硬化に永い時間を要することは存在する全カゼインの一部のみがゲル状カルシウム化合物に變化すると考えて説明し得られる。この見方は水酸化カルシウムの含有量がこの範圍以下に減ずると接着剤は通常カゼイン・カルシウム鹽特有の白色にして濁つた外觀を失ひ、A 式に示す如きカゼイン・ナトリウム鹽溶液のずつと

透明な琥珀色の外觀となる事實によつて立證せられる。使用時間並に上記範圍以上の水酸化カルシウムの含有量には無關係であることは想像せられる。その理由は水酸化カルシウムの溶解度の小さいことから固相中に存在する分は考えずに溶液中に存在する割合は殆んど變らないことがいえるからである。

接着剤の耐水性は H 式に於て水酸化カルシウムの割合を 17 g の限度以下にすると害される。實際上耐水性の強いことを要する場合には水酸化カルシウムの含有量を式に示す量以下にすることは出来ない。一方に於てこの量は耐水の目的には充分であつて、割合が多くなつても耐水性を著しくは増さない。

H 式に於てナトリウム X の割合を變ずる場合と、G 式に於て水酸化ナトリウムの割合を變ずる場合とに於て恆粘度を得るに要する水量並に使用時間に及ぼす影響は同様である。このことは最初充分な水酸化カルシウムと共に適量のナトリウム X を使用し、接着剤を水と混合する場合に間接に水酸化ナトリウムを生ずることによつて想像せられる。

昔のカゼイン接着剤はカゼイン、水、石灰のみからつくられた。實際上優秀な乾燥接着力と耐水性とを有する接着剤をつくることのできる。即ち

カゼイン	100 g	} ……………(I)
水	300 g	
水酸化カルシウム	16 g (0.43 瓦當量)	

カゼインを細粉とし、浸水しておき、石灰を加えると直ちに溶液となる様に豫め準備する。一度混合すると膠液は直ちに使用する。その理由は使用するカゼインの性状にもよるが使用時間が 10—15 分間であるためである。I 式は使用時間は短いがかしアメリカの一工場に飛行機製造に用いる合板をつくるに適用されておつた。ダンハム氏 (Dunham) は I 式に獸膠を加えると實際に使用し得る膠液をつくるにその使用時間を延長し得ると稱している。

H 式に於てナトリウム X に珪酸ソーダを用いてつくつた接着剤は他のすべての接着剤と異つている。即ち與えられたアルカリ度に於て使用時間が永い。換言すると或る使用時間の膠液を得るに水酸化ナトリウムが少なくてすむのであ

る。第2の重要な相違點は使用時間に影響を與える水酸化カルシウムの含有量の變化があつてもよいことである。カゼイン珪酸鹽接着剤に於ては石灰の含有量に著しい廣い範圍がある。その範圍とはその範圍以内では水酸化カルシウムの割合が増加する程使用時間が減少する。H 式の他の接着剤に就ては石灰の含有量と使用時間との反比例する範圍がずつと狭い。カゼイン珪酸鹽接着剤は次の式によつて調製せられる。

カゼイン	100 g	} …(J)
水	250 g	
水酸化カルシウム	20—30 g (0.54~0.81 瓦當量)	
水	100 g	
珪酸ソーダ	70 g (0.2 瓦當量の Na ₂ O を含む)	

珪酸ソーダを加える以前に水酸化カルシウムをカゼインと水との混合物に加えることが大切である。次の數字は J 式を用いた時の水酸化カルシウムの量と使用時間との關係である。即ち 9 g では 43 時間、12 g では 20 時間、15 g では 16 時間、22 g では 11 時間、27 g では 4 時間、35 g では 3 時間、60 g では 1 時間 45 分である。

J 式と H 式との性質の間に著しい相違のある點は加えられた珪酸ソーダからくるコロイド状の SiO₂ の存在によるものである。カゼイン接着剤製造に用いられる珪酸ソーダは SiO₂ と Na₂O との割合が 3—3.25 で約 40° ボーメ比重を有するものである。その代表的分析は Na₂O 8.9%, SiO₂ は 20.3% であると考えられる。Na₂SiO₃ と Ca(OH)₂ とが反應して CaSiO₃ を形成すると考えると J 式はカゼイン 100 g に対してコロイド状シリカ 18 g を含むこととなり多分非常に擴散した状態にあることである。このシリカの存在のためにカゼイン・ゼリーを形成することを遅延し、接着剤の使用時間を延すことは當然である。H 式の接着剤を混合して後乾燥珪酸ソーダを加えても使用時間を延長し得るのである。

カゼイン珪酸接着剤は濕式混合接着剤としては極めて満足すべきものである。

が珪酸ソーダは調合接着剤に於けるアルカリの主要原料としては實際上役立たない。珪酸ソーダを水溶性ゴム質或は少量のカゼインと混ぜ或はカゼインと練つて混合物を乾すなどして珪酸ソーダから注意して脱水し、珪酸ソーダを調合接着剤の原料としようと種々に企てられたが成功しなかつた。その困難な理由は乾燥した珪酸ソーダは極く低温度の狭い範囲に保持せねば再び徐々に溶解するがためである。調合接着剤を貯蔵する間に珪酸ソーダが乾燥しすぎたり或は濕潤状態となり、接着剤がその成分中で固つたりするのである。乾燥メタ珪酸ソーダは同様に溶解がおそすぎるためにJ式によるコロイド状シリカを形成しない。然しながら特許によると珪酸ソーダを調合接着剤製造に使用するとき、その接着剤中にはカゼインを適當に溶解する苛性ソーダ或は磷酸ソーダの如き鹽類を含有する。

J式はH式よりも幾分優れている。接着剤は遙かにアルカリ性であつて大體同じ使用生命がある。その1つの結果は必要な粘度を有する接着剤をつくるに幾分多くの水を使用する。このことは石灰と珪酸ソーダの廉價であることと併せ考えると比較的廉價なカゼイン接着剤をつくる事が出来る。アルカリ性の低いことは加水分解の進行する速さを減ずる。

J式に於て可溶性の銅鹽を少量加えると耐水性が均一で高い價を得るに有效である。改良方法として幾分水酸化カルシウムを少く用いて、使用時間を延長し、而も耐水性を保つことが特に有利である。

{	カゼイン	100 g	} (K)
{	水	220 g	
{	水酸化カルシウム	20—30 g	
{	水	100 g	
{	珪酸ソーダ	70 g	
{	鹽化銅	2—3 g	
{	水	30 g	

水酸化カルシウムと珪酸ソーダとでカゼインを溶解して溶液として、次に鹽

化銅を徐々に加え、常に攪拌する。溶液が接着剤と混合するに従つて緑色の水酸化銅は沈澱する。然し數分の内に水酸化銅のコロイド状の擴散する特有な紫色が出現する。この際接着剤はすぐに使用できる。接着剤を混合する他の方法は鹽化銅を水に加え、その中へカゼインを浸し、その後石灰の懸濁を加える。銅化合物の存在は接着剤の使用時間に殆んど直接に影響を及ぼさない。若し影響があれば幾分か使用時間を延長する。石灰の使用量を少くすむように許されると直ちに使用時間を延長し得る。

接着剤の性質に及ぼすカゼイン其他の原料の品位の影響

(1) カゼイン接着剤に使用せられるカゼインは市販のカゼイン即ち粒狀カード式によるカゼイン、連續法によるカゼイン、レンネット・カゼイン、スカイム・ミルク又はバター・ミルクカゼインでもよい。然し種類の異つたカゼインをそのまま使用することはよくない。其理由はカゼインの種類が異ると接着剤配合式に重要な變更を施さねばならないのである。接着剤製造工場の希望するのはカゼインの性質の均一性といふことである。一般に接着剤に使用せられるカゼインは灰分の含有量が中位乃至少いことが望ましい。

あるカゼインの灰分含有量はそのカゼインで造られた接着剤の相對粘度の標準となり、又更に實用的な見地からすると與えられた粘度の接着剤をつくる時に要求せられる水の比率の標準でもある。即ち接着剤にある粘度を與えるために加えられる水の量はカゼインの近似灰分含有量に比例する。

G式に於ては $W=1.65+0.20 A$

H式に於ては $W=2.45+0.13 A$

J式に於ては $W=1.85+0.24 A$

茲に W はカゼインの g 數に對する水の g 數で、A は近似灰分量の % である。灰分の含有量の少いカゼインの灰分定量法は唯單に灼熱灰化する方法によることが肝要である。

レンネット・カゼインの様な灰分の含有量の多いカゼインは沈澱した後、磷酸、弗化水素酸、又は弗化水素珪酸の水溶液中に浸漬して、次に乾燥すると低

い粘度の溶液を生ずるカゼインとなる。これはおそらく灰分の含有量がこの操作で減少されるためであらう。

カゼインの製造法は灰分量の量ほどはカゼイン接着剤の品質に影響を及ぼさない。F 氏のような石灰を含まない、そして pH 値の小さい範囲にあるカゼインの溶液に於ては水分と灰分含有量との間に比例的關係は起らない。この様な接着剤に對してゾラー氏はカゼイン製造中凝乳が熱せられる温度が高いほど粘度が高いことを見出した。礫砂試験は F 式に於けるカゼインの態度の一つの標準である。

濕式混合接着剤の使用者はカゼインの灰分含有量又は粘度の違いに應じて加える水の量を自由に加減することが出来る。然し調合接着剤の製造者は混合に對するその處方を變更することはできないから、そのカゼインの供給が灰分含有量に於て常に均一であるかどうかを調べねばならない。もし不均一であれば接着剤粉末と處方された割合の水とを混合したとき、粘度を一定に保つように何等かの方法でその處方を變更せねばならない。即ち許される範囲内に於て水の割合を變更するために水酸化カルシウムの割合又は或る成分の割合を變えることになる。又は NaX の割合を變更して pH 値を變じて粘度の一定をはかるのも一方法である。接着剤の使用時間はカゼインの灰分含有量が多ければ多いほど短くなる傾向がある。粘度と灰分含有量との關係ほど信頼すべきものではないが使用時間と灰分含有量との關係は次の表に示す通りである。

カゼインの灰分含有量と使用時間との關係

粒状凝乳法	灰分 (%)	カゼインに對する水の量 (%)	使用時間 (時)
乳酸醱酵法	1.28	2.2	12
乳酸醱酵法	1.43	2.2	11
乳酸醱酵法	1.70	2.3	16
乳酸醱酵法	2.50	2.4	10
硫酸法	2.62	2.5	6.5
硫酸法	2.70	2.5	9
硫酸法	4.29	2.9	6.5

硫酸法	5.06	3.0	6
硫酸法	6.03	3.3	4.5
レンネット法	8.59	3.9	5

カゼイン中の脂肪の含有量の多いことは接着剤製造に好ましくないとされている。紙のサイズに於けるカゼインの使用の際に脂肪がサイズ操作に困難をきたすことはよく知られている。脂肪油がカゼイン接着剤にある理由により加えられることがある。スキム・ミルクカゼインをバター・ミルクカゼインで置換することが実際に要求されている。ドイツに於ける研究によるとカゼイン中の脂肪分の多いことは接着剤の製造に不利でないといわれている。カゼイン中のバターの約 1/5 は遊離の脂肪酸である。而して此脂肪酸は接着剤の中のアルカリと瞬間的に石鹼を形成して、中性脂肪のエマルジョン化を極めて微細な小滴の形に成就する。

石灰の品位 市販の普通品を選ぶべきである。カゼイン接着剤に對しては消石灰を使ふのが最も便利である。消石灰は既に微細であり、又生石灰を使用すると接着剤の混合の際發生する熱量を増加する。大抵のカゼイン接着剤は混合中に熱を發生して温度がかなり上昇するものである。この熱は接着剤を水に加えた時に混合物中に起る化學反應、カゼインの膨潤及び攪拌によつて機械的に發生する。カゼイン接着剤の粘度が温度の上昇するに従い急激に減少し、又使用時間も減少するを以て生石灰の使用によつて生ずる熱による接着剤の加熱を更に進めることはよくない。

石灰はよく燃焼して消石灰とする。そうしないと小さい粒が接着剤の中に浮遊して残り、これは反應に與らずに後に接着接合面に不溶解粒子として見出される。市販の消石灰中の炭酸カルシウムの少量は與えられた式に使用する割合を計算するのに考えに入れなくてよい。

珪酸ソーダの品位 接着剤の製造に使用される珪酸ソーダは $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ が 1:3.25 であつて、 41°Bé の比重を有する。市販の珪酸ソーダはその組成に於て廣い範囲に異る。即ち $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:3.86$ から 1:1.58 又全固形分は

31.1% から 62.5% に至るまでである。製品は適當に品位が表示されているから要求する種類は買ふことができる。珪酸ソーダの品位は接着剤の性質に大きな影響を及ぼすものである。

木工に於けるカゼイン接着剤使用上の技術

(1) カゼイン接着剤の混合法 調合接着剤の混合に對する處方は接着剤製造者によつて示されており、それに正確に従へばよい。粉末の適當量を容量でなく、重量で秤ることが必要である。接着剤の粘度は水と粉末との適當な比率が得られなかつたならば大いに變化するものである。一般に適當な粉末混合機の中に水を入れておき、次に粉末を絶えず攪拌しつつ入れていく。攪拌は均一な混合物になるまで続ける。即ち液の中にカゼインの不溶解粒子が見えなくなればよい。或る種類の接着剤に於ては粉を水に入れ水中に均一に分散するまで攪拌するだけで後は化學藥品が溶解して、反應するまで靜かに放置する方法が行はれる。反應が完了すると混合物を攪拌して、カゼインの完全な溶液とする。溶解の行程に於て非常に濃い過程を通過する接着剤はこの方法で行ふのが便利である。

J 式及び K 式の濕式混合接着剤は次の如く混合する。カゼイン及び水を秤量して混合機の鉢の中に入れておき、そして攪拌して水をカゼインの中に入れて分散させる。20 メッシュの篩を通過するものは 15~30 分間水中に浸漬する。更に細粉のカゼインならば浸漬時間を短縮する。別の容器の中で消石灰と水とを混合する。この混合液は最初は激しく攪拌するが、カゼインに加える直前には緩かに攪拌する。次に石灰乳をカゼインと水との混合物の中に入れて加える。

消石灰をカゼインに加えると最初大きな粘泥のような塊りを形成する。これは部分的に溶解したカゼインで覆はれた乾燥したカゼインの球である。これは急激に破れ段々に小さくなり最後には消える。溶液は暫くすると幾らか薄くなる。攪拌機は緩く廻轉するようになっている。もしカゼインの沈澱が石灰と作用せずに残るときは塊りが生ずる原因となる。

石灰とカゼインとが化合してから約 1 分経つと接着剤は稍々濃厚になり始

めるのが認められる。このとき珪酸ソーダを加える。珪酸ソーダを加えないと接着剤は濃すぎる。もし塊りが極く少いならばかまわずに珪酸ソーダを入れる。接着剤は瞬間的に濃くなる。然し接着剤の塊りがなくなるまで攪拌を続けなければならぬ。これには石灰を入れてから 15-20 分以上かゝる。もし接着剤が少し濃過ぎたならばこの時水を少量加える。然し薄過ぎたときは更に少量の水を用いて始めから出なおす必要がある。

銅鹽は混合中適當なる時期に加える。實際に行はれている便利な方法は銅鹽を水に溶かしておき石灰を加える以前に濕潤カゼインの中に入れて攪拌しながら入れる。又銅鹽の溶液は混合行程の最後の頃に加えてもよい。然し注意して塊りができないようにする。即ち接着剤を絶えず攪拌しつつその中へ銅鹽の溶液を徐々に注ぐ。そして均一に一樣に着色した接着液が得られればよい。銅鹽を水に溶かさず乾燥カゼインに混ぜて接着剤の液を造ることが出来るが、若し銅鹽を含んだカゼインが餘り永い間水に浸漬されると銅鹽と金屬容器との間に化學反應が起る。

珪酸鹽接着剤の粘度及び使用時間は勿論使用せられた水の量によつて變るが又石灰の珪酸ソーダの添加との間の時間の長短によつて變化する。この時間の永いほど接着剤は濃くそして使用時間は短くなる。使用時間は接着剤の室を餘り温めすぎても短縮する。

カゼイン接着剤の混合操作は接着剤をたくみに造るか、失敗するかの大なる點である。實驗室で少量つくるときでさえも、強力な混合機を使用することが望ましい。獸膠や植物性糊に使用せられる混和機がカゼインの場合にも適するとは限らない。パン屋の粉混和機のようなものがよい結果を與える。廻轉棒は底に出来るだけ密接して、鉢の縁は表面に附着した糊をかき落すようになっている。廻轉棒の速度は變え得るようにするのが便利である。又廻轉を反對の方向にするようにするとよい結果が得られる。鉢及び廻轉棒は取り外して水洗出来るようにしてある。接着剤と接する部分はアルカリ及びアンモニアで冪されない金屬又は他の材料からつくられる。眞鍮、銅、アルニウムは避けるがよ

い。

適當に設計せられた混和機は接着剤の起泡に對する心配はない。然し泡立ちが起きさうであれば脱泡劑を接着剤に水を添加する前に水の中に混合する。5%のクレゾールを含む四鹽化炭素又は石油がこの目的に用いられるとの特許がある。普通は起泡に對するかような豫防は不必要である。

(2) カゼイン接着剤の使用法 カゼイン接着剤は刷毛で擴げられる。接着剤のゼリーは取り除くことが困難であるから、毛の中にあまり接着剤が多たまらない前に水で洗滌せねばならない。この程度のアルカリ度では毛は消耗してしまふ。又刷毛を使はずに木板又は金屬の塗り付け機を用いることもある。カゼイン接着剤の粘度はかような種類の道具が極めて容易に使用出来る程度のものである。

大規模生産の目的に對しては機械的塗布機が使用せられる。使用技術の點から見てカゼイン接着剤は植物性糊と獸膠の中間に位する。獸膠より植物糊によく似ている。即ち植物性糊のように冷時に使用せられ、そして冷木材に使用せられる。粘度の變化は植物性接着剤よりも變らか早いが獸膠のように早くはない。接着剤の延びは植物性糊よりもよい。

機械的塗布機はカゼイン接着剤を容器に入れ、之をローラーに一様に流し附着させ、其ローラーの間を木材板を通過させて木材面に均一に塗布する。

(3) 接着するときの壓力の影響 木材に接着剤を塗布して次に別の木材を重ね合せて壓力をかけて接着するのである。通常3~9枚の板を重ねて壓縮するのである。木工に於て如何なる種類の接着剤を使用するときでも最大の接着力は接着面に加えられた壓力と、壓力をかけた瞬間に於ける接着剤の粘度との間に適當な相互關係が保たれたときに得られる。一般にいふと接着力の延びがよいほど壓力をそれほどかけなくてもすむ、反對に濃い延びの悪いゼリー狀の接着剤の層は強い接着面を得るためには壓力を強くかける必要がある。もし接着剤の皮膜が壓力をかけた瞬間に非常に流動性であるときに高い壓力がかけられると弱い接着面が得られる。其理由は接着剤の大部分が押し出されるか、或

は木質の中へ深く浸入されるからである。この様な弱い接着面を薄層接着面といふ。これを顯微鏡下で見るとその断面の接着剤の膜は厚さがうすい。一方に於てもし獸膠のように接着面に壓力をかける前にゼリー狀になるような膜は比較的高い壓力をかけないと冷却接着面と稱する弱い接着面が得られる。今一つの弱い接着面は乾燥接着面といはれるもので、これは壓力を加える前に水分が蒸發するか、又は木質によつて吸収されるかいずれかで水分が多く失はれすぎた皮膜から得られるものである。カゼイン接着剤はもし接着技術が正しく行はれなければ一方に於て薄層接着面となり他方に於ては乾燥接着面となるのである。

壓力を加えるときの接着剤の粘稠度はそれを木材に應用する瞬間の接着剤の粘度によるばかりでなく、その條件に於て木片に接着剤を塗布したものを積んでおく間に起る變化によるものである。獸膠では積んでおく間に起る粘稠度の變化が非常に速かである。それで壓力は他の接着條件とも合せ考へて細心の注意を拂つて調節する必要がある。カゼイン接着剤に於ては溫度の影響が除かれるからこの期間中に起る變化は獸膠ほど速かでない。

接着の際に接着部に於けるカゼイン接着剤の層の粘稠度は次の條件によつてきまる。即ち(1)使用される接着剤の粘稠度、(2)接着剤の延び、(3)木材の種類、溫度及び水分含有量、(4)塗布木材の堆積時間、(5)開放式堆積法によるか密閉式堆積法によるかの差の諸條件である。

勿論他の條件が同じであるならば、接着剤は粘稠であれば粘稠であるほど壓着の際の粘稠度は濃い。もし厚い層を與える延びの悪い接着剤が使用されたならば蒸發及び木部による水の吸収量は薄い層の場合よりも一定時間内に於いて少いのである。もし使われた木材が水分を急速に吸ふ種類のものであるか、低い水分をもつか、又水を吸い取る能力が溫度を上昇することによつて促進される性質のものならば、堆積時間中に於ける接着剤層の濃縮が相當行はれるわけである。水分の失はれるに伴つて接着剤層の粘度の變化は室溫を上昇させること、堆積時間を延長すること及び開放式堆積方法の採用などによつて増加する。

開放式堆積方法とは塗布された接着剤の層が木材の上で相當永い間大氣にさらされるのである。密閉式堆積方法に於ては接着さるべき層は他の板により直ぐに覆はれる。

カゼイン接着剤に於ては接着さるべき2層の1側にのみ塗布するのが普通である。両面へ塗るのも片面だけ塗るのも接着力は殆んど變らない。

カゼイン接着剤の使用條件は上に述べた通り不同のものである。各使用者は注意深い試験をして操作方法を決定するのである。一般に片面塗布に於て1000平方呎の表面に濕式混合接着剤の量は約75ポンドである。粉末が2倍の水と混合されるものとして1ポンドの乾燥粉末に對して擴げられる面積は37平方呎である。更に他の條件を良好にすると1000平方呎に對して65ポンドの濕式混合接着剤で足りるのである。堆積時間はなるべく早く壓着の操作に移つた方が安全であるが、15—20分までは許されている。普通の條件の下では150—200ポンド/平方呎の壓力内でよい結果が得られる。

(4) 加壓の時間 カゼイン接着剤は極めて迅速に固着し、2—3時間の後には鋸で工作出来る。たうひ及びこれと同等な強さを有する木材に於ては加壓後4時間で木材自身の強度と同じ強さの接着面が得られる。楓に於ては約6時間を要する。然し接着部をこの期間中全時間加壓の下におく必要はない。接着剤の種類によつては壓力を0.5—2時間保ち、接着されたものが木工作されるときまで風乾しておくといふ結果が得られる。接着剤層の水分が乾燥するか又はそれが木質中に均一に分散するまで風乾するのが最もよい方法である。

5 冷壓法、熱壓法及び乾式接着法 大概木工に於ける接着は接着面を加壓するとき熱をかけずに冷壓する。相當の厚みをもつた木材片の接着に對しては冷壓法は普通に實行できる方法である。その理由は木材の熱傳導度が低いので接着面に直ちに充分な熱を與えることが困難であり、而して加熱期間に於ける木材の乾燥の甚しいために收縮とか反り等の面倒なことが起るからである。合板の接着とか表面ベニヤの糊付の場合には接着面を速かに加熱することができる。又ベニヤは極めて薄いものであるから加熱のために水分含有量に大

變化があつても、反り、收縮などの面倒は起らない。それ故に熱壓法が實用される。

さきに述べたカゼイン接着剤の種々の式は何れも熱壓法による合板製造につかわれる。即ち水壓機の壓搾板の中を蒸氣を通ずるようにすると普通に接着面の耐水性は熱壓法により實質的に増進する。又熱壓法獨特の處法も提案されている。即ち濃厚なチオン酸アンモニウムの溶液に溶かしたパラフォルムアルデヒドにカゼインを混ぜる。カゼイン接着剤を熱壓法で使用する方法是歐洲に於て長い間實用されていたが、アメリカに於ては装置が高すぎるのと勞力費も高くつくと言はれた。然し耐水性の大きい樹脂接着剤の發達と關聯してカゼイン接着剤熱壓法も堅固な地位となつてきた。

熱壓法を應用する乾式接着によつて合板をつくる場合には接着面の中に比較的少量の水を導入することをさけることが出来る。最も古い乾式接着法は血清アルブミン接着剤から發達したものであつて、これをカゼインに應用できる。薄い紙又は織物に接着剤をしみ込ませ之を乾燥したものである。これに水分を少し保たせるために砂糖のようなものを少量加える。この調合接着剤の薄層を接着する木片の表面におき熱壓機の中で2—3分壓をかける。又は木材の片面に接着剤を塗り堆積して加壓する前に乾燥する。この方法は普通の方法では巻きこむ傾向があり操作がやりにくい。1/30"~1/100"の薄いベニヤ板の接着や高級模様付けベニヤ板の接着に使用せられる。

又片面に粉末接着剤をまき、水又は石炭酸やグリセリンのような高沸點の液で濕して、熱壓することもできる。この場合に配合したアルカリが結晶水を多く含む鹽類例へば硼砂のようなものであるならば粉末を濕すことは不必要である。

熱壓するのにベニヤ板の間に高周波の電流を通ずる方法が提案せられている装置は大きい接着するには合理的である。時間も早く且つ接着が完全に行はれる。

(6) 木材の種類の影響 各種の木材をカゼイン接着剤で接着したとき得ら

れた最高接着力と木部割裂の百分率の平均値を測つた結果によると弱い木材が木部割裂%の極めて高い値を示し、強い緻密な木材は餘り高い%を示さない。強い木材から得られた高い強度の値は一般にその木材自身の剪断力より極く僅か小さい數値である。この事はカゼイン接着剤で得られる結果が非常に満足なものであることを證明している。楓、かば、かしのよな木材に對しては木材に 10% 苛性ソーダ液を塗る。又さくら、赤ゴムの木のよなものには 10% の石灰乳を塗る。かくして接着前に乾燥してから接着すると強い接着面が得られる。

(7) カゼイン接着剤による木部着色 強アルカリ性の接着剤のすべてはある種の木に着色する。相當なアルカリを含むカゼイン接着剤はかし、かえでその他の木を汚染する。着色は接着線に沿い又は鏡板の面にでる。薄いベニヤ板からつくられたものは厚いものからつくられたものに比べて早く汚染する。合板を必要な時間以上に加壓下におくと汚染を増す。又木材がよく乾燥されベニヤ板が接着前に再乾燥されると着色の傾向は減する。薄い接着剤は濃い接着剤よりも染みがつき易い。

一般の接着剤配合式を改良して着色しない様にするには次の方法による。即ち木粉、セルローズ、皮粉及びタンニン酸石灰を加えると着色を減する。又接着剤のアルカリ度を減することにより着色はいくらか減少する。然しアルカリを減すると一般に消石灰の含有量をも減することとなり延いては耐水性を減少する。消石灰を含まない中性カゼイン接着剤はカゼインをアルカリ又は加水分解を起す鹽類に溶解し、次に有機酸例へば安息香酸、フタル酸及びサルチル酸を加える。然し接着部は弱く耐水性も少ない。

(8) カゼイン接着剤でつくつた接着面の耐久性 カゼイン接着剤の乾燥したゼリーは獸膠のそれよりも堅く且つ脆いけれどもカゼイン接着剤でつくられた接着面は 40 時間高速度振動試験にかけても強度に何等の減少を見ない。注意して貼られた接着面はカゼイン接着剤に於ても他の種類の木工用接着剤に於ても相當な乾燥状態を永く存続するものである。

濕つた状態又は乾燥交互の状態に於ては接着剤はある期間安全であるが段々に強度を失つて最後にはがれる。濕つた状態に於ける終局の剝落の3つの原因は次のよなものである。

(1) カゼインの加水分解 (2) 有機微生物によるカゼイン又は木部或はその兩方の破壊 (3) 交互に乾濕状態がくるので木材の膨脹及び收縮による接着面の強い内力による繼續的な機械的破壊等である。

カゼイン接着面の悪化の速度に及ぼす濕度的曝露の種々の状態の影響はカゼイン接着剤に於ては 30% の相對湿度の室内に保つもの、30% 及び 60% の湿度に交互に保つもの及び 30% 及び 80% の湿度に交互に保つもの何れも曝露期間3年以上たつても強度に何等の減少を見ない。

アルカリ度の強い接着剤はアルカリ度の弱いものよりも幾らか速かに破壊した。其の理由は加水分解が早く進行するからである。試験片を水に漬け放しにする場合にアルカリ度の弱い方は 2 年以上たつても強度を 25% 保持したが、アルカリの強い方は 1 年以内に完全に剝落した。

接着部が 80°F に於て 97% 相對湿度に連續的に曝されたときは、木材及び接着剤兩方とも菌類に胃される。加水分解は水に浸すより幾らか速い然し機械的破壊はそれほど大きくない。接着剤の中に化學的防腐剤を加えるか又更によいのは接着ののち、合板に防腐剤を滲みこますとこの缺點は少くなる。カゼイン 100 部に對し目方で 10 部のベタナフトール、20 部のクレオソートを接着剤の中へ調合するか、合板に接着後クレオソートを滲みこますか又は亞麻仁油の中に 25% のベタナフトールを溶解したものが有効である。しかし一方合板をアスファルト塗料又はアルミニウム塗料で被覆しても連續的に濕氣にさらされた状態では價值はないが、風雨にさらされる場合のよに短い期間のみ濕氣にさらされる場合には防濕被覆は有効である。

(9) カゼイン接着剤の用途 カゼイン接着剤は主に木工工業に使用せられる。然し他の方面に於て細かい用途は枚舉に遑ない。値は植物性接着剤及び大豆接着剤よりも高いけれども獸膠、血膠又は樹脂接着剤よりも安價である。

カゼイン接着剤は植物性接着剤に比較して耐水性が得易く且つ接着されてから一般に早く固着する利點がある。獸膠は高級の木理を有するベニヤ板で、アルカリが滲みこむと着色を起すおそれのある場合に使用せられる。液状膠の状態では獸膠及び魚膠は修繕仕事及び家具の用途に便利である。しかしカゼイン接着剤も小さい包装の形で小賣店で同じ用途の目的で販賣されている。血清アルブミン接着剤はカゼイン接着剤よりは幾分か耐水性であるが、處方が熱加壓を必要とする。この點がベニヤ板の使用を制限することになる。最高度の耐水性は石炭酸フォルムアルデヒド及び尿素・フォルムアルデヒド型の樹脂を使用し得られる。一般にある程度の耐水性があれば充分である場合、又は耐水性が要求せられ且つ熱壓法を行ふことのできない場合にカゼイン接着剤が選ばれる。家具工業に於て植物性接着剤及び獸膠よりも大きい耐水性が必要である場合にはカゼイン接着剤がいつもベニヤ板製造及び接着用に廣く使用せられる。80%以上の湿度に曝される場合には耐水性接着剤が得策である。輸出家具特に熱帯地方へ輸出するものはカゼイン接着剤を使用するとよい結果が得られる。カゼイン接着剤は玩具の製造又薄い彎曲をつくる時例へばピアノの縁をつくるような困難な接着により成績を示す。

航空機製造に對して消費されるカゼイン接着剤の量は莫大な數量に上る。殊に小型商業機、スポーツ機、グライダー等に對して使用せられる。

カゼイン接着剤はかつて木製自動車のボデーの製造に多量使用せられたが現今では大部分金屬製となつた。然し床板及びトランク置棚はカゼイン接着剤か大豆カゼイン接着剤でつくつた合板を普通使用する。貨物自動車の木のボデーの製造にはカゼイン接着剤を多量に消費する。

プライメタル (Plymetal) は合せ板の片方又は兩方に金屬板を貼りつけたものでこれには普通にカゼイン接着剤が使用せられる。金屬の防火扉、エレベーターの内部等のように耐火構造が要求せられ、しかも表面には木の裝飾効果の必要なものにはカゼイン接着剤を用いてベニヤ板を金屬にはりつける。耐火木材の接着にはカゼイン接着剤は使用できない。其の理由は耐火木材中の酸性

鹽又はアンモニウム鹽はカゼイン接着剤と作用して接着を害するからである。

カゼイン接着剤はスポーツ用品の製造に多くの用途がある。例へばラケットの薄板のはりつけや、野球のバットの製造に用いられる。

トランク及びハンドバックの製造にカゼイン接着剤が大量に使用せられる。即ちトランクの合板製造用又表面を布、皮、レザー等で包むときの接着剤として使用せられる。その他大は屠殺場の臺や冷蔵庫から小は木製プーレーの製造に至るまでカゼイン接着剤の用途は廣い。

カゼイン及び大豆カゼイン接着剤の建築構造方面への用途は極めて多く年々増加している。即ち建築構造物の合板に使用せられるのである。屋根及び床、壁、天井、扉などの構造物にカゼイン接着剤でつくつた合板を使用するか又は現場で構造物の接着用にカゼイン接着剤を使用する。

(10) **カゼイン接着剤の他の用途** カゼイン接着剤は木工方面以外に多くの用途がある。その内數種について述べる。リノリウムを木の床にはつたり、テーブルの上にはるにカゼイン接着剤を用いる。自動車の床板へリノリウムをはるのはカゼイン接着剤の大きな需要である。以前から安全ガラスをつくるにカゼイン接着剤はガラスとセルロイドをはるのに適した接着剤の一つとして實際に使用せられてきた。安全ガラスはガラスの表面に接着剤を塗りセルロイドやその他の纖維素エステル可塑物の薄片をはつたものである。ガラスは水を吸ひ込まないから接着は乾式法で行ふ。即ち安全ガラスの製造法は3%のカゼイン及び0.45%の硼砂を含んだポリグライコールの水溶液をガラスの清浄な面に塗り殆んど全部の水を蒸發させる。このサンドウィッチガラスを集めて適當な装置で熱壓するのである。カゼイン可塑物は安全ガラスの中心片に利用されるのである。

カゼイン接着剤は紙、板紙、木、ガラス又は金屬の接着に適する。その他多くの細かい用途がある。濕つても堅固な織目を保つために巻煙草の紙のはりつけに用いられる。又紙ピン、紙箱を封緘するのに用いられる。又ガラスとか金屬容器に帖紙をはるに用いられる。この場合の接着剤はカゼイン、アルカリ及

び樹脂酸ソーダなどの混合物である。

カゼイン接着剤は廣く紙のサイズとして永い間使われてきた。カゼイン接着剤は種々の種類の材料の組合せ製造に接着剤として使用せられる。例へば組合せコルクはカゼインを礬砂又は他の溶剤を含む水と混合し、これに更にグリセリンを混ぜて、蒸気ジャケットの釜の中で熔融する。このとき不溶性にする薬品を入れ粒状コルクの上に撒く、次にこれを 100°C に熱した金屬型の中で成型する。これを冷して型から取り出す。又カゼイン接着剤は壘の栓を製造する工業に於てコルク又は紙の栓を金屬の蓋の中へ固着するのに用いられる。又カゼインはマット、タイル、撞球の球及びリノリウム代用品に対する適当な粘結剤である。尙研磨用の砂紙又は砂布をつくるに用いられる。アメリカでは近來ベニヤ板で組立家屋が大量製産されている。

2. 大豆蛋白接着剤 牛乳カゼイン接着剤と同様に大豆蛋白接着剤も家具、ベニヤ板その他の接着剤として一般に使用せれるようになった。

1) 牛乳カゼイン接着剤の接着力 先づ大豆蛋白接着剤の接着力と牛乳カゼイン接着剤の接着力とを比較してみよう。試験に用いた牛乳カゼインの分析は次の表の通りである。

牛乳カゼインの分析表

	水分	窒素	粗蛋白	粗油脂	メタノール抽出物	灰分	酸度 (ブラウン法)	色
	%	%	%	%	%	%		
100 分中	11.28	12.25	76.56	2.49	6.52	2.00		微黄
無水物100分中	—	13.81	86.31	2.81	7.35	2.25	12.00	

牛乳カゼイン 100 に対して水 100, 水酸化カルシウムを 2.5, 5, 10, 20, 40, 60, 100% の種々の量を添加して接着剤を造り 30 分間経過して接着した。その接着力(剪断力)は次の表の通りである。

牛乳カゼイン接着剤の接着力

牛乳カゼインに対する 水酸化カルシウムの量 %	接着力 (kg/cm ²)
2.5	54.7
5.0	62.0

10.0	80.3
20.0	95.4
40.0	93.8
60.0	84.1
100.0	89.4

ローベルトソン¹⁾(Robertson)氏の説によると牛乳カゼインに対するアルカリの最高結合量は牛乳カゼイン 1g に対して 180×10^{-5} 瓦當量であつて牛乳カゼイン 100 に対しては水酸化カルシウム約 6.7g に相當する。然るにホフマン及びガートナー兩氏²⁾(Hoffmann and Gortner)は過剰のアルカリの存在に於て牛乳カゼインは更に多量のアルカリを吸着することを認めた。上記の結果によると水酸化カルシウムの量が牛乳カゼインに対して約 20% のとき接着力は最大である。山田延男、加藤重忠兩氏³⁾は過剰の石灰の存在に於て牛乳カゼイン 5g は水酸化カルシウム約 1g と結合することを認めた。これは牛乳カゼインに対して水酸化カルシウム約 20% に相當する。従つて接着力の最大なる點と牛乳カゼインと水酸化カルシウムとの最高結合量の割合は一致する。尙接着力に就いて山口文之助、蜂屋貞秀兩氏⁴⁾の研究によると牛乳カゼインに対して生石灰添加量 15g の時最大である。この結合割合を水酸化カルシウムに換算すると 19.8g であつて上述の牛乳カゼインに対して水酸化カルシウム添加量 20% のとき最大接着力を示すこととよく一致する。

牛乳カゼインに対して水酸化カルシウムを種々の量添加した接着剤をガラス板に塗布してその結合状態を顯微鏡的に觀察するに牛乳カゼインに対して水酸化カルシウム10%以上の場合に於ては水酸化カルシウムは過剰であつて又その反應狀況より考察して5%では水酸化カルシウムの不足を感じ、これ等の内10%の場合は最もよく反應して透明である。それ故に5%と10%との間にローベルトソン氏の最高結合量のあることを推定し得られる。

- 1) The Physical Chemistry of The Proteins, p. 93
- 2) Colloid Symposium Monograph, Vol. II, 1925, p. 209
- 3) 東大航空研究所雑誌, 第5號, 95
- 4) 東大航空研究所彙報, 61號, 480, 昭和4年

以上は牛乳カゼイン接着剤の接着力に就いて述べたが次に之れと同一方法により同一條件の下に於て大豆蛋白接着剤の接着力を測定して牛乳カゼイン接着剤の接着力と比較すると次の通りである。

2) 撒粕, 圓粕, 板粕などの中の大豆蛋白質接着剤の接着力 大豆を石油ベンジンにて脱油後過熱蒸氣を吹き込んだ所謂撒粕, 機械的に加熱の下に壓搾して脱油した圓粕(壓搾壓力は平方吋につき約 1500~1700ポンド)及び板粕(壓搾壓力平方吋につき約 4000 ポンド)の3種を工業的の目的を以て苛性ソーダの 0.2% 溶液によつて溶出し 0.5% の硫酸溶液により凝固した粗製大豆蛋白質, 鹽化ナトリウムの 10% 溶液にて溶出して, 硫酸アンモニウムを飽和して凝固した粗グリシニン及び鹽化カルシウムの 10% 水溶液により溶出し無水酒精により凝固した蛋白質などの各種大豆蛋白質と水酸カルシウムとを混ぜて接着剤を造り, その接着力を測定して牛乳カゼイン接着剤との接着力を比較し, 又相互の接着力を比較し, 且つ分離した各種の粗大豆蛋白質につき分析して不純物の量を測つて接着力に及ぼす影響に就いて考察した。各の場合につき記述する。

a. 石油ベンジンにて脱油後過熱蒸氣を吹込んだ所謂撒粕

(イ) 苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質 石油ベンジンで以て脱油後石油ベンジンを除去する目的を以て過熱蒸氣を吹込んだ撒粕を苛性ソーダの 0.2% 水溶液にて溶し室溫に3時間放置して後にキャラボ布にて濾過して溶液に硫酸の 0.5% 溶液を添加し中和して蛋白質を凝固させて加熱を避けて減壓の下に注意して乾燥する。原料である撒粕及び苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質の分析は次の表の通りである。

	水分	窒素	粗蛋白	粗油脂	メタノール抽出物	灰分	酸度	色
	%	%	%	%	%	%		
原料撒粕	13.73	7.49	46.81	1.08	12.91	5.37	—	
	—	8.68	54.26	1.25	14.98	6.22	—	
苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質	8.49	13.10	81.88	0.044	10.66	2.55	—	褐色
	—	14.32	89.48	0.047	11.65	2.79	15.17	

上記の苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質 100, 水 400 に對して水酸化カルシウムを種々の量を添加して接着剤を牛乳カゼインの場合と同一の條件の下でつくつた。その接着力は次の表の通りである。

苛性ソーダ溶液可溶性の撒粕より製した大豆蛋白接着剤の接着力

粗大豆蛋白質に對する水酸化カルシウムの量	接着力 (kg/cm ²)
%	
2.5	10.3
5.0	22.8
10.0	30.3
20.0	12.9
40.0	5.9
60.0	1.8
100.0	1.6

この場合は附着極めて薄弱であつて容易に剝落する, すべて不透明である。

この粗大豆蛋白の粗蛋白質含有量は無水物に對して 89.5% であつて相當多量であり粗油脂は 0.05% の極めて少量である。然るにも拘らず水酸化カルシウムとの化學的反應は極めて微小であつて泡立ち著しく, 放置するも牛乳カゼインの如きゼリー状を呈しない。従つてその接着力の最大なる場合と牛乳カゼイン接着剤の最大接着力との場合とを比較してその 1/3 以下である。ガラス板上の塗膜の狀況より判斷するも牛乳カゼインより遙かに劣り接着力は極めて小である。この様に反應性小さく, 接着力小であつて泡立ちの著しい原因はこの蛋白質が過熱蒸氣により熱變質を受けたることに原因する。

(ロ) 粗グリシニン 撒粕を鹽化ナトリウムの 10% 水溶液を以て 98°C に保つた湯浴中に於て3時間蛋白質の抽出を行い, キャラボ布にて濾過して濾液を硫酸アンモニウムにて飽和して蛋白質を凝固させて減壓の下で乾燥する。その粗製品の分析は次の表に示す通りである。

粗グリシニンの分析表

水分	全窒素	アンモニウム態窒素	粗蛋白	粗蛋白	硫酸アンモニウム	粗油脂	メタノール抽出物	灰分	酸度	色
%	%	%	%	%	%	%	%	%		
6.76	16.51	10.56	5.96	37.25	49.80	0.025	8.68	4.72	—	微褐色
—	17.71	11.33	9.30	39.95	53.41	0.026	9.31	5.06	7.23	

上記粗グリニンに対する水酸化カルシウムの量 35% の場合の接着力は 16.2 kg/cm² である。

(ハ) 鹽化カルシウム水溶液可溶性粗大豆蛋白質 撒粕を鹽化カルシウムの 30% 溶液を以て 98°C に於て 3 時間蛋白質の抽出を行い、キャラコ布にて濾過して濾液に酒精を加えて蛋白質を凝固させる。鹽化カルシウムを除去するために水を添加し酒精を以て再び凝固させる。減壓乾燥すると黒褐色となる。其分析結果は次表の通りである。

鹽化カルシウム水溶液可溶性粗大豆蛋白質分析表

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	色
15.21	7.50	46.88	9.94	10.93	黒褐色
—	8.85	55.29	11.72	12.89	

上記粗大豆蛋白質に対する水酸化カルシウムの量 5% の場合の接着力は 35 kg/cm² である。

b. 機械的に壓搾した残留物圓粕

大豆を壓搾して得た圓粕につき大豆蛋白質を抽出したものであつて、なるべく菌類による變質をを受けない原料を選択し且つ速かに大豆蛋白質を採取した試料である。

(イ) 苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質 前記と同様に處理して得た粗大豆蛋白質の分析結果は次の表の通りである。

圓粕及びその苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質の分析表

	水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸度	色
圓 粕	13.85	6.95	43.44	7.80	16.17	4.66	—	
	—	8.07	50.41	9.05	18.77	5.41	—	
苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白質	7.24	11.99	74.94	5.55	17.24	3.97	—	微黄色
	—	12.93	80.79	5.98	18.59	4.28	7.03	

この粗大豆蛋白質 100, 水 400 に水酸化カルシウムを種々の量添加して造つた接着剤の接着力は次の表の通りである。

苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質接着剤の接着力

粗大豆蛋白質に対する水酸化カルシウムの量 %	接着力 (kg/cm ²)
2.5	24.4
5.0	22.0
10.0	42.3
20.0	56.0
40.0	59.4
60.0	38.1
100.0	34.8

この粗大豆蛋白質と水酸化カルシウムとの反應によつて牛乳カゼイン接着剤の様に粘稠なる接着剤とならない。又放置するもゼリー化しない。

撒粕の様に過熱蒸氣を吹き込んだ原料から製した粗大豆蛋白質に比較すると變分糊状を呈し泡立つことがない。この残留する油分が泡立ちを防止するものであらう。接着剤を調製後 30 分で接着した接着力は水酸化カルシウムの量が約 33% のとき最大であつて平均 62 kg/cm² を示した。

(ロ) 粗グリニン 圓粕を上記同様に鹽化ナトリウムの 10% 水溶液により蛋白質を抽出し硫酸アンモニウムにて飽和して凝固させて製した粗グリニンの分析は次の表の通りである。

粗グリニンの分析表

水分 %	全窒素 %	アンモニウム態窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	硫酸アンモニウム %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸度	色
5.01	16.31	7.02	9.30	58.12	33.09	2.41	15.39	3.24	—	微褐色
—	17.17	7.39	9.79	61.19	34.84	2.54	16.20	3.41	13.22	

粗グリニンに対して水酸化カルシウム 35% の調合割合の接着剤の接着力は 18.5 kg/cm² である。

(ハ) 鹽化カルシウム水溶液可溶性粗大豆蛋白質 圓粕原料より同様に鹽化カルシウムの 30% 水溶液により溶出し酒精により凝固して製した粗大豆蛋白質の分析は次の表の通りである。

鹽化カルシウム水溶液可溶性大豆蛋白質の分析表

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	色
11.60	7.71	48.19	2.63	11.83	黒褐色
—	8.72	54.51	2.98	13.38	

上記粗大豆蛋白質に對して水酸化カルシウム5%を調合した接着剤の接着力は36.4 kg/cm²である。

C. 機械的に壓搾した残留物である板粕

(イ) 苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質 板粕を前記同様に處理して製した粗大豆蛋白質のアルカリ溶液は甚だ粘稠、不透明で濾過は困難である。原料の板粕及び分離した苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質の分析は次の表の通りである。

板粕及び苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白質の分析表

	水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸度	色
板 粕	11.91	7.58	47.37	6.20	16.39	5.37	—	
	—	8.60	53.77	7.04	18.60	6.10	—	
苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質	8.51	11.67	72.94	3.86	15.72	2.78	—	
	—	12.76	79.72	4.22	17.12	3.04	7.24	淡褐色

この粗大豆蛋白質接着剤の接着力は次の表の通りである。

苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質接着剤の接着力

粗大豆蛋白質に對する水酸化カルシウムの量 %	接着力 (kg/cm ²)
2.5	17.5
5.0	53.1
10.0	77.2
20.0	76.8
40.0	85.0
60.0	63.3
100.0	50.0

この粗大豆蛋白質も亦水酸化カルシウムとの反應により牛乳カゼインの様な

粘稠なる接着液とならない。又放置するもゼリー化しない、又泡立つことがない。圓粕の場合と同様に油脂の残留するため泡立ちを防止するのであらう。粘稠でないが調製後30分で木片を接着した結果、接着力は水酸化カルシウム30%に於て最大であつて86 kg/cm²である。圓粕より製した苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質接着剤の接着力62 kgより大である。

(ロ) 粗グリシニン 板粕より前記同様にして製した粗グリシニンの分析は次の表の通りである。

粗グリシニンの分析表(板粕よりの)

水分 %	全窒素 %	アンモニア態窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	硫酸アンモニウム %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸度	色
4.41	17.01	10.41	6.59	41.19	49.05	2.80	13.79	3.20	—	淡褐色
—	17.79	10.89	6.89	43.09	51.31	2.93	14.43	3.35	9.37	

この粗グリシニンに對して水酸化カルシウム35%の調合割合の接着剤の接着力は19.3 kg/cm²である。

(ハ) 鹽化カルシウム水溶液可溶性粗大豆蛋白質 板粕原料より鹽化カルシウムの30%溶液により溶出し酒精により凝固した大豆蛋白質の分析は次の表の通りである。

鹽化カルシウムの水溶液可溶性大豆蛋白質の分析表

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	色
11.5	6.50	40.63	2.65	20.16	褐色
—	7.54	47.15	3.00	23.39	

この粗大豆蛋白質に對して水酸化カルシウム5%を含む接着剤の接着力は39.3 kg/cm²である。

3. 撒粕、圓粕、板粕等の中の大豆蛋白質接着剤と牛乳カゼイン接着剤との接着力の比較並びに考察 苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質接着剤と牛乳カゼイン接着剤との接着力並びに水酸化カルシウムとの反應性に就て比較する。

撒粕、圓粕、板粕などの中の大豆蛋白質の接着力の最大の場合に就て比較するに石油ベンジンにて脱油後過熱蒸氣を吹込んだ撒粕、圓粕、板粕より製した

粗大豆蛋白質の接着力は 30 kg/cm^2 , 65 kg/cm^2 , 85 kg/cm^2 であつて牛乳カゼインの接着力 95 kg/cm^2 と比較して、又全體の接着力の狀況から考察していずれもこれより劣り、その原料の差異即ち製造法の相違によつて、これより分離した大豆蛋白接着剤の接着力は夫々相異り、且つ何れの場合も水酸化カルシウムとの反應性は充分でない。粘稠性なく透明とならない。又混合して放置するもゼリー化しない。

この様に撒粕、圓粕、板粕などから製した粗大豆蛋白質が牛乳カゼインより劣る原因は主として脱油大豆中の蛋白質が過熱蒸氣により變質を受くるに基き、尙原料中に存在する夾雜物即ち粗油脂、メタノール抽出物などを依然として含むことに原因する。

撒粕より製した苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質は水酸化カルシウムとの反應の際泡立つ。その他の場合にはこの事はない。即ち油脂の存在により泡立ちを防止し得るもその接着力は劣る。この事は山口文之助、蜂屋貞秀兩氏¹⁾の牛乳カゼイン接着剤に就いての實驗と一致し、粗油脂も接着力に影響を及ぼすものである。

4. 最低共沸混合物にて抽出した残留物中の大豆蛋白接着剤の接着力 上の考察により撒粕、圓粕、板粕などから製した苛性ソーダ溶液可溶性の粗大豆蛋白質は水酸化カルシウムとの反應性、接着力などに於て牛乳カゼインより劣る原因につき推定し得た。それ故にその缺點を除去して牛乳カゼインに匹敵する大豆蛋白質の製造法につき述べる。

(イ) 苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質 原料の製造に於て大豆蛋白質の熱變質を避け、不純物をなるべく除去するため大豆を石油ベンジン(平均沸點 73°C)とメタノールとの最低共沸混合物(混合割合は石油ベンジン 73.2 重量%, メタノール 26.8%, 平均沸點 51.9°C)により處理して溶劑を減壓の下にて回収する。この原料を苛性ソーダの 0.2% 水溶液により 3 時間 17°C の室溫に於て處理して、これをカナキン布にて濾過する。濾液は淡黄色で、これ

1) 東大航空研究所彙報, 昭 5, 74, 389

に硫酸の 0.5% 溶液を添加して蛋白質を凝固させ減壓の下で乾燥すると淡黄色の透明な粗大豆蛋白質が得られる。これを粉砕すると微黄色で従來の脱油大豆より得られる粗大豆蛋白質よりも外觀に於て遙かに色淡く、牛乳カゼインに匹敵する。原料及び之れから製した苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質の分析は次の表の通りである。

原料及び苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質の分析表

	水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸度
最低共沸混合物により處理した脱油精製大豆	12.05	8.36	52.25	0.91	8.70	5.61	
	—	9.51	59.41	1.05	10.60	6.38	
粗大豆蛋白質	9.58	13.40	83.75	0.026	6.21	3.09	
	—	14.82	92.62	0.029	6.87	3.42	8.05

この粗大豆蛋白質 100, 水 400 に對し水酸化カルシウムを種々の量添加するとその接着力は次の表の通りである。

苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質の接着力

粗大豆蛋白質に對する水酸化カルシウムの量 %	接着力 (kg cm^2)
2.5	60
5.0	62.2
10.0	80.0
20.0	93.4
40.0	97.4
60.0	94.7
100.0	68.4

この粗大豆蛋白質は水酸化カルシウムとの反應性大であつて直ちにゼリーを生ず。撒粕、圓粕、板粕などの脱油大豆から造つた粗大豆蛋白質と比較するに大いに趣を異にする。而して牛乳カゼイン接着剤の様に粘稠なる接着剤の液とならないが、このゼリーを以て木片を接着したときの接着力は水酸カルシウムの量の割合 30—40% の場合に於て最大であつて 95 kg/cm^2 である。この接着力は牛乳カゼイン接着剤の最大接着力に匹敵し、撒粕、圓粕、板粕などの脱

油大豆より製した粗大豆蛋白質よりも大である。又水酸化カルシウム 10% 前後乃至 20% の場合は牛乳カゼインと同様に透明性を有する。大豆蛋白質の化學的結合量は反應狀況，顯微鏡的觀察などより推察して大體この附近にあるようである。而して接着力が最大である場合は水酸化カルシウムの量がこの結合量より過剰なるときである。この事は牛乳カゼインの場合と全く同様である。ただ過剰の程度は大豆蛋白質のとき幾分大である。

かくの如くこの大豆蛋白接着剤の性状が撒粕，圓粕，板粕などより造つたものより優る理由はこの原料は大豆を石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物によつて處理し，石油ベンジンのみの場合よりも遙かに低温度に於て溶劑を回收した殘留物なるを以て蛋白質の含有量多く，粗油脂及びメタノール抽出物などの不純物が少ない。従つてこの原料より製した大豆蛋白質も又注意して操作すると蛋白質の性質も良好で接着剤として好適し，且つ唯1回の溶解，凝固により不純物の含有量も少ないためかく反應性が大きであつてゼリー化し，接着力も牛乳カゼインに等しい。

石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物にて大豆を處理して製造の諸操作に際し注意すると大豆蛋白質は接着剤として好適し，不純物も除去せられているため反應性を，従つて接着力を保持し得るものである。即ちこの混合物により大豆を處理することは合理的であつて牛乳カゼイン代用の最優良の大豆蛋白質を製造する根本的對策の一つの方針である。

(ロ) 粗グリシニン 前記の脱油大豆を前記と同様にして製した粗グリシニンの分析結果は次の表の通りである。

粗グリシニンの分析表

水分	全窒素	アンモニ ア態窒素	粗蛋白 態窒素	粗蛋白	硫酸アン モニウム	粗油脂	メタノ ール抽出物	灰分	酸度	色
%	%	%	%	%	%	%	%	%		
9.53	15.83	7.97	7.85	49.13	37.49	0.008	4.05	6.16	—	淡黄色
—	17.50	8.81	8.69	54.31	41.44	0.009	4.48	6.81	9.02	

この粗グリシニンに對して水酸化カルシウム 35% 調合の接着剤の接着力は

25 kg/cm² で，撒粕，圓粕，板粕などの脱油大豆より製した粗グリシニンより大である。

(ハ) 鹽化カルシウム水溶液可溶性粗大豆蛋白質 上記原料より前記同様にして製した粗大豆蛋白質の分析は次の表の通りである。

鹽化カルシウム水溶液可溶性粗大豆蛋白質の分析表

水分	窒素	粗蛋白	メタノール抽出物	灰分	色
%	%	%	%	%	
13.82	9.10	56.88	0.45	10.04	黒褐色
—	10.29	64.34	0.52	11.36	

この粗大豆蛋白質に對して水酸化カルシウムの量 5% の場合の接着力は 40.2 kg/cm² である。

5. ロダン酸カルシウム水溶液可溶性大豆蛋白接着剤の接着力 石油ベンジンを以て脱油後メタノールにて充分精製した脱油大豆をロダン酸カルシウムの 30% 水溶液により 3 時間處理して得た溶液をブフナー濾過器にて濾過して酒精にて凝固させた大豆蛋白質を 3 室電解透析器の中央室に入れ電解透析を行い精製して約 30 時間後電流が殆んど通らない様になつた時取出して，減壓の下にて乾燥を行ふ。かくして得た大豆蛋白質の分析結果は次表の通りである。

ロダン酸カルシウム水溶液可溶性大豆蛋白質の分析表

水分	窒素	粗蛋白	粗油脂	メタノール 抽出物	灰分	酸度	色
%	%	%	%	%	%		
8.17	12.86	80.38	0.06	0.53	2.67	—	殆んど白色
—	14.00	87.50	0.07	0.63	2.91	3.17	

この精製大豆蛋白質 100，水 400 に對して水酸化カルシウム 30 の調合割合の接着剤を造つた。この場合も粘稠な接着液とならないがそのまま接着したその接着力は 96.2 kg/cm² である。この場合も大豆蛋白接着剤に於て精製原料を使用し且つ大豆蛋白質の製法當を得ると牛乳カゼイン接着剤と同等の接着力を持つことを立證している。

6. 接着剤の可使時間，接着力等に對する鹽類その他添加の影響 精製脱油大豆より製した苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白接着剤の接着力は牛乳カゼイ

ンに相等しいが水酸化カルシウムとの反應により殆んど瞬間的にゼリーを形成する。而して實際に接着液を使用するには相當時間粘稠なる状態を保つことが必要である。それ故にこの接着剤に種々の鹽類その他を添加して可使時間を延長することを考えねばならない。

白堊の如き單なる充填劑を添加してゼリーの瞬間的に生成するのを防止することに就きのべる。石油ペンジンとメタノールとの最低共沸混合物にて處理した精製脱油大豆より製した大豆蛋白質 100, 水酸化カルシウム 60 に對して白堊を 100, 200, 400 の割合に添加し、尙水を全量の 2 倍量加えた。然る所この 3 種に就き何れも瞬間的にゼリーを形成しない。牛乳カゼインの如く糸を引く粘稠なる状態は呈さないが相當の粘稠性を有し糊狀となる。

次に上記大豆蛋白質 100, 水 400, 水酸化カルシウム 25 の割合に對して種々の鹽類, その他を添加した場合に接着剤の可使時間に如何なる影響を及ぼすかに就いて述べる。

1. 苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白質に對して磷酸ソーダ 20% を添加した場合には鹽類を添加しない場合の如く瞬間的にはゼリー化しない。牛乳カゼイン接着剤の如く糸を引く粘稠なる状態を呈しないが約 70 分間ゼリー化を防止する。
2. 大豆蛋白質, 無水珪酸ソーダ 20%, 水, 水酸化カルシウムの順序に添加して接着剤液をつくる時は直ちにゼリーを形成しない。この場合には添加の順序が大切である。
3. 炭酸ソーダ 20% を添加すると約 10 分後にゼリーを形成してその後液狀となりかたまらない。これ炭酸ソーダ過剰なるため蛋白質の分解を起すためである。
4. 硼砂 20% を添加した場合には糸を引く粘稠なる状態を呈しないが 30 分間ゼリー化しない。
5. 鹽化銅 5% を添加すると糸を引かないが相當に粘稠性の強い糊狀を呈しこの状態を 3 日間保っている。

6. 粗大豆蛋白質を苛性ソーダの 0.5% 溶液に溶解しておきこれに水と水酸化カルシウム 25% を添加すると糸は引かないが相當に粘稠なる糊狀を呈して、ゼリー化を約 2 時間延す。

7. 粗大豆蛋白質を苛性ソーダの 0.5% 水溶液に溶解しておきアルギン酸ソーダの 1% 水溶液を添加して、これに水酸化カルシウムを添加すると直ちにゼリーを形成しない。糸も引き良好なる粘稠状態を保ち、3.5 時間使用時間を延長する。尙乾燥した膜はガラス板上に堅く附着する。

8. 粗大豆蛋白質を苛性ソーダの 0.5% 溶液に溶解しておきペクチンを添加して、これに水酸化カルシウム 25% を添加すると糸を引き良好なる粘稠状態を保ち、可使時間を 5 時間延長する。

9. 弗化ソーダ 20% を添加した場合は最初固まるが漸次軟くなり牛乳カゼイン接着剤液の如く糸を引く良好なる粘稠状態の接着剤液となる。この状態を 1.5 時間繼續する。その後粘稠度漸次減少してゼリーとならない。弗化ソーダ 10% 及びローベルトソン氏の牛乳カゼインに對する最高結合量 7.6% を添加する場合は何れも最初固まるが約 5 分後漸次軟くなり、極めて良好なる粘稠状態を呈し約 2 時間この状態を保ち遂にゼリー化するが極めて緩慢である。

10. メタノールにより精製した脱油大豆より、ロダン酸カルシウム水溶液により溶出し、酒精により凝固させ電解透析にて精製した大豆蛋白質に對して弗化ソーダ 20% を添加すると大豆蛋白質は白色であるため牛乳カゼイン接着剤の場合と同様に白色で糸を引き極めて良好な粘稠状態となる。約 1.5 時間この状態を繼續して遂に粘稠性を失い液狀となる。

以上の如く大豆蛋白質に種々の鹽類殊に弗化ソーダ, 鹽化銅, アルギン酸ソーダ, ペクチン並にアルカリ等を適當量添加することにより接着剤液に適當なる粘稠性を與え接着剤として使用し得る状態となり且つ使用時間を延長し得られる。

尙鹽類添加により接着力に及ぼす影響は次の表の通りである。

大豆蛋白接着剤の接着力に及ぼす鹽類の影響

苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白質 (重量割合)	水酸化カルシウム (重量割合)	水 (容積割合)	鹽類 (重量割合)	接着力 (kg/cm ²)
100	25	400	弗化ソーダ 20	93.8
100	25	400	弗化ソーダ 10	90.0
100	25	400	珪酸ソーダ 20	92.5
100	25	400	アルギン酸ソーダ 2	100.6
100	25	400	苛性ソーダ 2	118.8

鹽類並びにアルカリを適當量添加することにより接着力を適當に保持し又増大し得ることを示している。この事は山口文之助、蜂屋貞秀兩氏¹⁾の牛乳カゼインに就いて水量一定の普通試験に於ける結果と一致する。かくアルカリその他の鹽類を添加することにより接着力の増大する理由はアルカリ性物質によつて大豆蛋白質をゼラチナイズし、或は粘稠性物質によつて接着液に適當なる粘附性を與え接着剤を附着面に一様に分布させるためである。

大豆蛋白接着剤と比較するために牛乳カゼイン接着剤に種々の鹽類並びにアルカリを添加して可使時間の延長に及ぼす影響については次の表に示す通りである。

牛乳カゼイン接着剤に鹽類その他を添加する場合の可使時間に及ぼす影響

添加物の種類	牛乳カゼインに對する添加物の量 (%)	可使時間 (分) セリー形成迄の時間	セリーの固化するまでの時間 (分)
なし	—	40	15
磷酸ソーダ	5	40	15
磷酸ソーダ	25	240	85
無水珪酸ソーダ	5	50	20
無水珪酸ソーダ	25	260	65
弗化ソーダ	5	90	20
弗化ソーダ	25	—	—
硼酸ソーダ	2	50	15
硼酸ソーダ	25	50	20
苛性ソーダ	5	47	18
苛性ソーダ	25	—	—

1) 東大航空研究所彙報, 72 號, 340

炭酸ソーダ	5	65	20
炭酸ソーダ	25	20	—
重炭酸ソーダ	5	50	15
重炭酸ソーダ	25	25	—
鹽化銅	5	140	80
鹽化銅	25	—	—
鹽化カルシウム	5	—	—
鹽化カルシウム	25	—	—
アルギン酸ソーダ	1	50	20

7. 石油ベンジンと酒精との最低共沸混合物にて脱油した大豆より製造した大豆蛋白接着剤の接着力

大豆を脱皮して壓延したものを原料とする。その成分は次表の通りである。

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %
9.91	6.39	39.94	19.43	24.89	4.41
—	7.09	44.31	21.57	27.62	4.89

この原料を石油ベンジン (平均沸點 71.8°C) と酒精との最低共沸混合物 (組成石油ベンジン 76.7 重量 %, 酒精 23.3%, 混合物の平均沸點 60.2°C) にて 45°C に於て 3 時間宛 3 回新しい混合溶剤にて抽出する。その残渣の成分は次の通りである。

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %
9.65	8.25	51.56	0.12	17.61	5.16
—	9.13	57.06	0.13	19.49	5.71

この脱油大豆を原料とし苛性ソーダの 0.2% 水溶液にて溶出して硫酸の 0.5% 溶液にて凝固させて製した粗大豆蛋白質の成分は次の通りである。

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸度	色
9.48	13.15	82.18	0.02	5.80	2.45	—	微黄色
—	14.53	90.79	0.03	6.25	2.71	5.34	—

この粗大豆蛋白質の接着力は次表の通りである。

粗大豆蛋白質に対する 水酸化カルシウムの量 %	接着力 (kg/cm ²)
2.5	41.4
5.0	43.0
10.0	75.9
20.0	86.9
40.0	94.1
60.0	80.3
100.0	65.9

この粗大豆蛋白質は水酸化カルシウムとの反応性が大きであつて、石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物で以て処理した残留物より製した苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白質の場合と同様に直ちにゼリーを生ずる。その接着力は蛋白質に対して水酸化カルシウム 30~40% の場合に於て最大であつて 94 kg/cm² で、即ち石油ベンジンとメタノールとの場合及び牛乳カゼイン接着剤の最大力に略匹敵し、撒粕、板粕、圓粕などから製した粗製大豆蛋白質より大である。水酸化カルシウムの量 10~20% の場合はメタノールの場合乃至牛乳カゼインの場合と同様に透明性である。

8. 加熱処理した大豆蛋白質の接着力 撒粕、板粕、圓粕などから製した苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白質が牛乳カゼインと比較して接着力の劣る主な原因は熱變質であることを推定した。この推定を確證するために大豆を石油ベンジンとメタノール或は酒精との最低共沸混合物により処理した残留物より製した大豆蛋白質を過熱蒸氣にて 130—135°C に於て 45 分間加熱処理したもの（實際に撒粕製造の場合の加熱処理温度の平均並にその条件に近からしめた）、98°C の蒸氣にて 30 分（板粕の加熱壓搾時間に近似させる）並に 4 時間（圓粕の加熱壓搾時間に近似させる）及び石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物による脱油大豆を 110—115°C にて 1 時間加熱処理したものより製した 5 種に就いての接着力を比較する。

石油ベンジン（平均沸點 71.8°C）とメタノールとの最低共沸混合物（組成石油ベンジン 74.65 重量%，メタノール 25.35%，共沸混合物の平均沸點

51.3°C) にて処理した脱油大豆の成分は次表の通りである。

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出分 %	灰分 %
6.25	8.37	52.31	0.63	14.46	5.44
—	8.94	55.86	0.67	15.44	5.81

この原料より苛性ソーダの 0.2% 水溶液に可溶性で硫酸の 0.5% 溶液にて凝固した粗大豆蛋白質の成分は次の通りである。

水分 %	窒素 %	粗蛋白 %	粗油脂 %	メタノール抽出物 %	灰分 %	酸変 色
7.17	13.56	84.75	0.148	4.36	2.66	褐色
—	14.61	91.29	0.159	4.81	2.86	6.64

石油ベンジンと酒精との最低共沸混合物により処理した残留物より製した大豆蛋白質は前項のものを加熱処理した。

種々の程度に加熱処理した大豆蛋白質接着剤の接着力は次の表の通りである。

粗大豆蛋白質に対する 水酸化カルシウムの量 (%)	良好な大豆蛋白質を 130—135°C にて 45 分 間加熱した もの	同一原料を 98°C にて 4 時間加熱した もの	同一原料を 98°C にて 0.5 時間加熱した もの	精製脱油大豆を 110—115°C にて 1 時間加 熱せるものより 製した粗大豆蛋白質	良好なる大豆蛋白質を 130—135°C にて 45 分間加熱した もの (酒精使用)
2.5	10.3	6.3	17.5	44.2	4.0
5.0	19.2	19.0	45.9	55.9	13.5
10.0	35.4	36.2	47.7	63.9	33.3
20.0	24.2	38.6	60.9	67.8	34.9
40.0	14.6	30.7	69.8	61.6	17.9
60.0	15.1	12.5	58.2	63.8	14.5
100.0	12.4	11.3	56.2	56.6	8.1

石油ベンジンとメタノール或は酒精との最低共沸混合物にて脱油した大豆より製した牛乳カゼインに等しい接着力を持つた粗製大豆蛋白質を加熱処理することにより接着力は加熱温度の高い程又加熱時間の永い程漸次低下していく。加熱時間が板粕、圓粕製造の實際の場合と相違するを以て、板粕、圓粕より製した大豆蛋白質の接着力の相違と全く同様ではないが 98°C に於て加熱処理時間の永い程接着力の低下するのは板粕、圓粕の順位に低下するのとよく一致する。又 130—135°C に於て 45 時間加熱処理することにより撒粕より製し

た大豆蛋白質に似た接着力を示すに至る。即ち撒粕、板粕、圓粕より製した粗大豆蛋白質の諸性状の劣る主なる原因は熱による變質である。従つて最低共沸混合物により脱油して處理温度の低下をはかるのは合理的である。

9. 大豆蛋白質の接着力に及ぼす夾雜物の影響 撒粕、板粕、圓粕などから製した粗大豆蛋白質の中には夾雜物を含み、接着力に及ぼす一つの原因であることを推定した。この推定を確めるために大豆を石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物により處理した殘留物より製した苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白質に粗油脂、メタノール抽出夾雜物を添加して接着力に及ぼす影響は次の通りである。

上記大豆蛋白質 100 に對し水酸化カルシウム 35% を添加して、これに夾雜物を種々の量並に水 400 を添加した場合に接着力に及ぼす影響は次の表の通りである。

大豆蛋白質に對し添加した大豆油の量 (%)	接着力 (kg/cm ²)	大豆蛋白質に對し添加したメタノール抽出物の量 (%)	接着力 (kg/cm ²)
0	92.6	0	92.6
0.6	81.4	0.7	73.7
1.58	77.0	0.96	75.9
2.2	60.2	1.79	56.1
5.1	63.1	5.0	58.1
10.0	37.7	10.1	40.3

粗大豆油、メタノール抽出物何れも添加量を増加するに従い、接着力を漸次低下する様に影響を及ぼす。しかし熱變質ほど著しくない。

即ち結論として撒粕、板粕、圓粕などから製した大豆蛋白質は脱油或はその他の操作に於て變質を受けるか又は大豆カゼイン以外に油脂、メタノール抽出夾雜物などの不純物を相當多量に含有するため、その接着力は牛乳カゼイン接着剤と比較して劣る。而して石油ベンジンとメタノール或は酒精との最低共沸混合物により大豆油を抽出した殘留物中から熱變質を避けて製した大豆蛋白質はその接着力従來のものより優り殆んど牛乳カゼイン接着剤に匹敵し、尙弗化ソーダその他を添加することにより良好なる粘稠な接着液が得られ、可使時間

を延長し、且つ鹽類を適當量添加することによりその接着力も相當に保ち又は増大し得られる。

上記の原理に基き石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物抽出殘留物より造つた大豆蛋白質を原料とし、全然牛乳カゼインを使用せずに合板工場に於てアルカリ、消石灰、珪酸ソーダを適當の順序に配合して接着剤を實際に造りたるに粘稠状態も牛乳カゼインのみを使用した場合と全く同様であつて且つ實際の使用時間も何等差支なく、かば、せん、ラワン、かし、などのベニヤ板の接着を行つた。その出来たベニヤ板の水分試験も接着力も充分規格に合格し、特に接着力極めて大であつた。かつ汚染もなく耐水試験に於ても何等の異常を認めなかつた。

大豆蛋白接着剤は木材の其他の接着用として廣く使用せられていたが各會社に於ける製品の品質が一定でなく、使用者側で困つている状態である。

例へば各會社製品の大豆蛋白接着剤の接着力は次の表に示す通りである。

各種製品大豆蛋白接着剤の接着力 (kg/cm²)

	常態	浸水後 1 晝夜放置	備考
A 社 1 號製品	26.10	21.48	
A 社研 1 號製品	20.15	16.44	
A 社 2 號製品	12.77	8.98	
B 社製品	27.63	27.91	
C 社 1 號製品	26.40	23.14	牛乳カゼインとの混合物
C 社 2 號製品	21.81	20.27	
C 社 3 號製品	21.39	23.78	牛乳カゼインとの混合物
D 社製品	24.97	23.15	
E 社製品	28.82	22.44	
F 社 1 號製品	29.04	24.44	
F 社 2 號製品	2.84	—	
G 社 1 號製品	13.53	0	
G 社 2 號製品	15.66	0	
G 社 3 號製品	27.78	26.41	牛乳カゼインを含む
G 社 4 號製品	23.7	15.6	
著者の調製品	30.47	26.50	

上の表にて示す通り各社製品に著しい差が認められる。そこで品質の優良な

しかも一定の品位の接着剤を製造することが緊急な問題である、日本學術振興會第25特別委員會に於ては此問題を取り上げ昭和19年4月以來審議を行い、毎月委員會が開催せられ研究し、實際の製造者側、使用者側の業者とも時々連絡會議を行つて來た。一定品位の優良な大豆蛋白接着剤を製造する目的を達成するには先づ接着剤用の大豆蛋白の標準となる製造法をきめることである。元來大豆蛋白は極めて變質し易いものであるから其製造法が合理的であつて當を得ておらないと質が變化する従つて接着力が悪いのである。

それで第一手段として基準となる接着剤用大豆蛋白の標準製造法の決定に就き研究が進められた。其結果次の通り決定した。

接着剤用大豆蛋白標準製造法

(日本學術振興會第25特別委員會、結合劑、昭和20年3月14日の委員會に於て決定)

第1章 大豆蛋白原材料

第1條 原料大豆は水分11%以下、油脂16%以上、蛋白質37%以上、夾雜物3%以下含有の良質なる黄大豆とす。

第2條 溶劑及び藥品類は何れも日本標準規格に合格するものなることを要す。

第3條 用水は軟水なることを要す。

第2章 大豆蛋白製造法

第4條 抽出法による大豆蛋白の製造法

第1項 脱油大豆製造法 精選せし大豆を壓延し、石油ベンジン、ベンゾール、トリクロールエチレン等の單獨溶劑を以て或は石油ベンジン、ベンゾール等と酒精、メタノールとの最低共沸混合物、又は適當なる割合の混合を以て60°C以下に於て油脂の抽出並に溶劑の除去を行ふ。而して脱油大豆中の含油量を1%以下とす。

第2項 大豆蛋白抽出法 前項の脱油大豆に10~20倍量の水又は苛性ソーダ0.1~0.2%溶液を添加し、攪拌しつゝ30°C以下に於て1~2時間抽出を行ふ。抽出濾液を35°Cに加温し攪拌しつゝ硫酸を添加してpH4.3~4.5となし蛋白を沈澱せしむ。之を靜置し上澄液を除き沈澱物より水の大部分を除去し60°C以下に於て乾燥し

60メッシュ以下の大豆蛋白製品となす。

第5條 壓搾法による大豆蛋白の製造法

第1項 脱油大豆製造法 精選せる大豆を壓延し之を60°C以下にて豫熱したる後水壓機又はエキスペラーにて搾油し脱油大豆中の含油量を7%以下となす。搾油大豆を粗碎して蛋白抽出原料となす。

第2項 大豆蛋白抽出法 前項の脱油大豆に10~20倍量の無水亜硫酸ソーダ0.3~0.4%、苛性ソーダ0.1~0.2%、炭酸ソーダ0.5%、消石灰0.3%溶液の1種又は2種を添加し攪拌しつゝ30°C以下に於て1~2時間抽出を行ふ。抽出溶液を35°Cに加温し攪拌しつゝ硫酸を添加してpH4.3~4.5となし蛋白を沈澱せしむ。之を靜置し上澄液を除き沈澱物より水の大部分を除去し60°C以下に於て乾燥し60メッシュ以下の大豆蛋白製品となす。

第6條 大豆蛋白製品は水分14%以下、蛋白質75%以上、油脂4%以下なることを要す。

次に以上の方法で製造した大豆蛋白を原料として大豆蛋白接着剤の標準製造法を審議し決定したのである。

大豆蛋白粘着剤標準製造法

(日本學術振興會第25特別委員會、結合劑、昭和20年7月14日委員會に於て決定)

第1章 大豆蛋白接着剤配合材料

第1條 大豆蛋白は接着剤用大豆蛋白標準製造法によるものを使用すべし。

第2條 消石灰は80メッシュの篩を通過するものにして特に優良なる大豆蛋白接着剤を製造する場合には純度95%以上、其他は純度85%以上を標準とす。

第3條 藥品類は何れも日本標準規格に合格するものなることを要す。

第4條 用水は軟水なることを要す。

第2章 大豆蛋白接着剤配合法

第5條 大豆蛋白接着剤は次の配合法により使用の直前にこれを製造するものとす。

第1例	大豆蛋白	100g
	30°C水	400〃
	消石灰	15〃
	珪酸ソーダ(ボーム40°)	25〃
	35%苛性ソーダ液	15〃

大豆蛋白と 30°C の水とを約 10 分間攪拌混和の後消石灰を混入し、更に 10 分間攪拌し次で珪酸ソーダ、苛性ソーダ液を混入し、約 15 分間攪拌の後使用すべし。

第 2 例	大豆蛋白	100 g
	苛性ソーダ	8 "
	弗化ソーダ	3 "
	消石灰	20 "
	水	350~400 cc

大豆蛋白に弗化ソーダを約 40°C の水の約 3 分の 2 に溶解したるものを加えて攪拌したる後苛性ソーダを約 40°C の水の残部に溶解したるものを加え溶解後消石灰を加えて充分攪拌し使用すべし。

第 3 例	大豆蛋白	100 g
	弗化ソーダ	5 "
	18% 苛性ソーダ液	62 cc
	多硫化カルシウム	5 g
	約 40°C の水	350 cc
	消石灰	2) g

大豆蛋白質に弗化ソーダと約 40°C の水を加えて攪拌したる後、苛性ソーダ液と多硫化カルシウムとを加えて攪拌し最後に消石灰を加えて充分攪拌して使用すべし。

但し上記配合剤は場合によりては其の一部を配合製品となすことを得。

第 6 條 大豆蛋白接着剤配合製品は大豆蛋白に材料の一部又は全部を配合したるものにして保存性を有し第 7 條の規格に合格する接着力を有することを要す。

第 3 章 試 験

第 7 條 試験は大豆蛋白接着剤規格によるものとす。

備考 第 5 例の例及び第 6 條は更に追加又は変更することあるべし。

茲に大豆蛋白接着剤規格は次の通りである。

大豆蛋白接着剤規格

第 1 章 適用及種別

第 1 條 本規格は大豆蛋白接着剤に之を適用す。

但し本規格は大豆蛋白にも之を適用することを得。

第 2 條 本規格に規定する接着剤の種別は第 1 表の通り之を定む。

第 1 表

種別 大豆蛋白接着剤

第 2 章 製 造 法

第 3 條 接着剤は大豆蛋白を主劑として製造せるものとす。

第 3 章 試 験

第 4 條 外觀試験 接着剤は粉末にして砂、塵埃等の夾雜物を含有せざることを要し肉眼的にて之を検するものとす。

第 5 條 粉末試験 粉末度試験に在りては第 16 條に依り採取せる試料より約 20~50 g を採り之を 40 メッシュの篩に採り毎分 120 回往復の割合にて之を篩別し、10 分間に該篩を通過せるもの、全試料に對する重量百分率を求むるに 80% 以上なることを要す。

第 6 條 接着試験 接着試験は常態及浸水後と 2 回行ふものとし木材規格に合格せる含水率約 15% の「かば」又は「ぶな」甲材を用い、主纖維方向と材軸と平行なる如く附圖に示す形状寸法に仕上げたる試験片 3 個以上に付抗張試験機を用いて之を行い第 2 表の規定に適合することを要す。接着剤は之を所定の方法に依り製糊又は調合し接着せんとする兩材面に塗布し約 24 時間壓縮し壓縮取外後 72 時間経過したる後試験を行ふものとす。浸水試験に於ては前記試験片を 50°C の温水中に 8 時間浸漬後直ちに試験を行ふものとす。

第 2 表

種 別	接着力 (kg/cm ²)	
	常態 60 以上	浸水後 20 以上
大豆蛋白接着剤		

第 7 條 可使時間試験 可使時間試験に在りては 29°C に於て調劑し約 2 時間経過したる後第 6 條に依り接着力を檢するに調劑 20 分後の接着力と同等以上なることを要す。

第 8 條 氣泡試験 氣泡試験に在りては第 6 條に依り調劑せる試料をガラス板上に流し泡沫の發生状態を肉眼にて觀察するに痕跡を認むる程度なることを要す。

第 9 條 含水試験 含水試験に在りては第 16 條に依り採取せる試料より約 3 g 秤量瓶に採り 70~80°C に於て真空乾燥を行ふか又は磁製蒸發皿を用い 98°C の乾燥器に於て約 5 時間乾燥を行い重量に達せしめ揮發分量を求むるものとし之が全乾試料に對する重量百分率は 14% 以下なることを要す。

第10條 脂肪試験 脂肪試験に在りては接着劑に使用する大豆蛋白質に付之を行ふものとす。第16條に依り採取せる試料より約5gを採りソックスレー抽出器を用いて之をエーテルにて6時間抽出後溶劑を蒸發乾燥せしめ殘渣量を秤量し該量の全乾試料に對する重量百分率を求むるに4.0以下なることを要す。

第11條 灰分試験 灰分試験に在りては接着劑に使用する大豆蛋白質に付之を行ふものとす。第16條に依り採取せる試料より1~3gを採り徐熱後灼熱し灰分量を求むるものとし全乾試料に對する重量百分率は4.0%以下なることを要す。

第12條 酸度試験 酸度試験に在りては接着劑に使用する大豆蛋白質に付之を行ふものとす。第16條に依り採取せる試料より約1gを採り之にN/10苛性ソーダ25ccを加え充分攪拌混和せしめ之に100ccの蒸溜水を添加し、フェノールフタレインを指示薬としてN/10硫酸を以て滴定し、水分、脂肪及灰分を除去せる1gの試料に對するN/10アルカリ液のcc數を求むるに12以下なることを要す。

第13條 窒素含有量試験 窒素含有量試験に在りては接着劑に使用する大豆蛋白質に付之を行ふものとす。第16條に依り採取せる試料をケールダール法により窒素含有量を測定するに11.2%以上なることを要す。

第14條 溶解試験 溶解試験に在りては所定の方法に依り試料を溶解するに容易に可使狀の膠液なることを要す。

第15條 保存期間 保存期間に在りては密閉容器に入れ適當なる場所に保存するに6ヶ月以内に著しき變化なきことを要す。

第16條 試料の採取 試料は500g又は其の端數毎に所要の量を採取するものとす。

第4章 検査

第17條 検査に於ては外觀を検し粉末度試験及接着試験を行ふことを標準とす。但し可使時間試験、氣泡試験、含水試験、脂肪試験、灰分試験、窒素含有量試験及酸度試験は指定に依り之を行ふものとす。

第18條 試験成績が本規格の一部若しくは全部に適合せざるときは其の試験片の代表する接着劑を全部不合格とす。

第19條 本規格に合格したる接着劑は特に指定なき限り18kg入密閉容器に納め之に検査済の證印、種別、略號、製造年月日及製造所名若しくは其の記號を適當なる方法に依り表示するものとす。

比較のためカゼイン接着劑の規格を示すと次の通りである。

カゼイン接着劑の規格

第1章 適用及種別

第1條 本規格はカゼイン接着劑(以下單に接着劑と稱す)に之を適用す。

但し本規格はカゼインにも之を適用することを得。

第2條 本規格に規定する接着劑の種別は第1表の通り之を定む。

第1表

種別

カゼイン接着劑

第2章 製造法

第3條 接着劑はカゼインを主劑として製造せるものとす。カゼインは動物性乳に酸を加え沈澱製造せるせのにして之が沈澱製造に際し酵素又はアルコールを使用せざるものなることを要す。

第3章 試験

第4條 外觀試験 接着劑は白色乃至淡黄色の粉末にして微に乳臭を帯び、砂、塵埃等の夾雜物を含有せざることを要し肉眼的に之を検するものとす。

第5條 粉末度試験 粉末度試験に在りては第13條に依り採取せる試料より約20乃至50gを採り之を30メッシュの篩に採り毎分100回往復の割合にて之を篩別し10分間に篩を通過せるもの、全試料に對する重量百分率を求むるに80%以上なることを要す。

第6條 接着試験 接着試験は常態及浸水後と2回行ふものとし木材規格に合格せる含水率約15%のかば甲材を用い主纖維方向と材軸と平行なる如く附面に示す形状寸法に仕上げたる試験片3箇以上に付抗張試験機を用いて之を行ひ第3表の規格に適合することを要す。

常態試験に於てカゼインの場合第2表に示す調劑を行ふものとし其の順序は豫め水を3分し消石灰及苛性ソーダを別々に溶解せしめ他の一部を以てカゼインを膨潤ならしむ此のカゼインに消石灰を加え攪拌し次に苛性ソーダを加え攪拌溶解せしめ後弗化ナトリウム及液状パラフィンを加え得たる粘稠液を約20分間放置したる後接着せんとする兩材面に之を塗布し約24時間壓縮し壓縮取外後72時間経過したる後試験を行ひ接着劑の場合は之を所要の水に溶解し接着せんとする兩材面に塗布し約24時間壓縮し壓縮取外後72時間経過したる後試験を行ふものとす。

浸水試験に於ては前記試験片を 50°C の温水中に 8 時間浸漬後直ちに試験を行ふものとす。

第2表

材 料	配合量
カゼイン(適合品)	75.0 g
消石灰(新鮮なる純粹のもの)	13.5 g
苛性ソーダ(純度 95%)	8.2 g
弗化ナトリウム(純粹なるもの)	2.2 g
液状パラフィン	1.1 g
水	180.0 cc

第3表

種 別	接着力 (kg/cm ²)	
	常 態	浸水後
カゼイン接着剤	60 以上	20 以上
カゼイン	60 以上	20 以上

第7條 可使時間試験 可使時間試験に在りては温度 20°C に於て調劑し約 4 時間経過したる後第6條に依り接着力を検するに調劑 20 分後の接着力と同等以上なることを要す。

第8條 気泡試験 気泡試験に在りては第6條に依り調劑せる試料をガラス板上に流し泡沫の發生状態を肉眼的に觀察するに痕跡を認むる程度なることを要す。但し本試験はカゼインに對しては之を行はず。

第9條 含水試験 含水試験に在りては第13條に依り採取せる試料より約 3g を秤量瓶に採り 70 乃至 80°C にて真空乾燥を行ふか又は磁製蒸發皿を用い 98°C の乾燥器にて約 5 時間乾燥を行い重量に達せしめ揮散分量を求むるものとし之が全乾試料に對する重量百分率は 14% 以下なることを要す。

第10條 脂肪試験 本試験は主劑たるカゼインに付之を行ふものとす。脂肪試験に在りては第13條に依り採取せる試料より約 5g を採りソックスレー抽出器を用いて之をエーテルにて 6 時間抽出後溶劑を蒸發乾燥せしめ殘渣量を秤量し該量の全乾試料に對する重量百分率を求むるに 40% 以下なることを要す。

第11條 灰分試験 本試験は主劑たるカゼインに付之を行ふものとす。

灰分試験に在りては第13條に依り採取せる試料より 1 乃至 3g を採り徐熱後灼熱し灰分量を求むるものとし全乾燥試料に對する重量百分率は 4.0% 以下なることを要す。

第12條 酸度試験 本試験は主劑たるカゼインに付之を行ふものとす。

酸度試験に在りては第13條に依り採取せる試料より約 1g を採り之に N/10 苛性ソーダ 35 cc を加え充分攪拌混和せしめ之に 100 cc の蒸溜水を添加しフェノール・フタレインを指示薬として N/10 硫酸を以て滴定し水分、脂肪及灰分を除外せる 1g の試料に對する N/10 アルカリ液の cc 數を求むるに 10 以下なることを要す。

第13條 試料の採取 試料は 200 kg 又は其の端數毎に所要の量を採取するものとす。

第4章 檢 査

第14條 検査に於ては外觀を検し粉末度試験及接着試験を行ふことを標準とす。

可使時間試験、気泡試験、含水試験、脂肪試験、灰分試験及酸度試験は指定に依り之を行ふものとす。

第15條 試験成績が本規格の一部若くは全部に適合せざるときは其の試験片の代表する接着劑を全部不合格とす。

第16條 本規格に合格したる接着劑は特に指導なき限り 20 kg 入密閉容器に納め之に検査済の證印、正味重量、製造年月日及製造所名若くは其の記號を適當なる方法に依り表示するものとす。

3. 膠及びゼラチン 膠及びゼラチンは蛋白質化學に於ての分類中硬蛋白質 (Scleroprotein) 又はアルブミノイド (Albuminoid) に屬し廣く動物の結締組織、皮、筋、骨その他の中にはコラーゲン (Collagen) として含まれている。膠とゼラチンとの間には化學的に明確なる區別なく主に外觀上及び物理性により區別したものである。即ちゼラチンは膠の更に精製されたものである。

製造法 膠及びゼラチンの製造法に 2 種ある。皮及び類似物質からする方法と骨の原料よりする方法とがある。皮の原料としては皮及び腱、腸壁等の筋組織であり、骨原料は皮原料に比して多量の無機成分及び脂肪を含有する關係上先づ水と煮沸して脂肪を浮遊させて除くか又は有機溶劑を用いて脱脂した後

酸を用いて無機成分を浸出し残留したコラーゲン質から膠を製するので、これから後の方法は皮よりするのと同様である。よつて骨よりの製造法は省略し、皮原料よりの製品即ち皮膠の製造法について記述する。

一般に骨膠は皮膠に比べて品質が劣る。

原料である生皮等を先づ水で充分洗滌して、次に石灰漬を行ふ、この目的は皮の表皮であるケラチン (Keratin) 質を軟化脱離させて、皮の内面及び筋に附着するコラーゲン以外の蛋白質を溶解除去すると脂肪を鹼化して除去するにある。石灰乳を用いて普通 15~30 日間時々攪拌して充分に石灰作用を行ふ。次に石灰除去を行ふ。これは清水の流水中でよく洗い製品にアルカリ性反応がなくなるまで洗滌する。組織の内部に浸入した石灰は清水だけでは充分に洗滌出来ないから鹽酸、硫酸の様な酸の薄い溶液で中和するのが普通である。このような微酸性液で洗滌を続け試料の一片を取り出し内部を切り開いて見て、リトマス試験紙にてアルカリ性反応を呈しなくなるまで洗滌する。この酸液が多少残るからこれを清水で洗ふのである。酸が残ると製品の品質を下げる。

この様な精製工程を経たものは主にコラーゲンが得られる、故に之を水と共に煮沸すると加水分解を受けてコラーゲンがゼラチンに変化してきて膠液となる。煮沸といつても低温で行ふと良質の製品が得られる。膠の粘度及びゼリー力及び着色度なども温度が低いほどよい。70~80°C で 5~8 時間煮沸するとよい。

煮沸装置には開放式と密閉式との 2 種がある。又加熱方法も直火と間接加熱の 2 種がある。

煮沸により得た膠液は次に清澄を行ふ。静置法 (Settling) と遠心分離法 (Centrifuge) とがあるが遠心分離法の方が能率がよい。壓濾機等を用いて濾過するのもよい。又磷酸、明礬、卵白又は血清などを用いて沈澱を形成すると同時に不溶解物その他の不純物を除去する方法も行はれる。

かくの如くして得た清澄な膠液は必要に応じて漂白を行ふ。この目的のために亜硫酸ガスや過酸化水素を用いるが煮沸前に生原料の漂白を行つた方が品位

を害さないのが安全である。

この膠液は良好なものは冬季は 5% の濃度の液でも冷却すると固化する。然し普通稀薄な膠液はこれを濃縮せねばならない。

品位の劣る骨膠の場合には冬季には 32% の濃度の液として夏季には 35% 液となすのが普通である。濃縮する場合には膠液を長時間高温度にさらす事はゼラチンの加水分解を起すこととなり製品の品位を害することが甚しいので蒸発は成るべく低温に於て短時間に完了するのが理想である。故に進歩せる工場では真空式蒸溜法を採用して安全を圖つている。開放式の進歩したものにフィルム蒸発装置 (Film evaporator) があり、真空蒸発式では 50°C 位の比較的低温度に於て濃縮を行ふことが出来る。多效用蒸発装置 (Multiple effect) を使用すると比較的短時間で濃縮の目的を達することができる。

次に濃縮液を凝固する。即ち濃縮液を凝固函の中に注入して、これを冷却室の中に入れて凝固させる。凝固函は普通に鐵又は木で造つた浅い枠である。冬季は常温であるが夏季は冷却する必要がある 15°C 以下の温度では 12~18 時間で充分固化する。即ち膠餅が出来る。これを適當な厚さ及び長さで切断する。厚さは種類によつて異なるが晒膠とか三千本とか、京上の様な形に切断する。乾燥の能率より見るとなるべく薄いものがよい。かくの如くして切断して得たる膠又はゼラチンはこれを金網上に擴げて乾燥する。屋外の竹のすのこの上に並べて日覆ひの下で自然乾燥する。この方法は冬の北風強い濕氣の少い時には相當に能率はよいが降雨その他種々の不便がある。乾燥の初期即ち凝固膠が尙多量の水分を含有している間は 21°C 以上の温度に於て軟化融解して乾燥網目から落ちる憂がある。故に進歩した工場では乾燥室を備えて乾燥を行つている。凝固膠は少くとも 60~70% の水分を含んでいるから乾燥の初期には乾燥室内の温度を 21°C 以上の熱空気を送り温めることは好ましくない。故に盛夏の候には冷却した空気を送り乾燥する必要がある。冬は逆に空気を温めないと乾燥がおくれる。要するに乾燥室内を循環させる温度は乾燥の初期に於ては 20°C 以下とし次第に乾燥が進むに従い 25~30°C に上昇するようにするのが適當で

ある。膠及びゼラチンを過度に乾燥させることはよくない。過度に乾燥すると龜裂を生ずる原因となる。良質のものは15—16%の水分を含むのが普通である。乾燥時間は厚さ、水分含有量、品質及び天候等によつて差があるが一般に24時間以内に完了するようにするのが安全である。

乾燥機は殆んど箱形の空氣乾燥機を使用する。即ち空氣を送り、積み重ねた棚の上で乾燥する。この乾燥方法は膠液を冷却凝固させ適當の大きさに切斷して乾燥するのであるが、この乾燥作業に多くの勞力と時間とを要するのである。この勞力と時間とを省き短縮するために濃縮膠液を直接に乾燥する方法がある。ドラム式乾燥機、噴霧乾燥機等があるが之等を使用すると上に述べた行程が省略せられ品位のよい製品が得られる利點がある。然し本邦では大部分が箱形乾燥機である。

乾燥した製品は濕氣及び溫度の適當なる場所に貯蔵する。溫度が高すぎると製品が軟化し時として黴又は細菌のために分解を起すことがある。これに反して乾燥が過度になると龜裂が生ずるおそれがある。

良質の膠は透明であつて泡のないことが望ましい、泡の存在は製造中の分解を示している。中性であることが必要であつて灰分が6%以上のものは劣等品である。良質のものは2.3~4.5%の灰分を含有している。膠が暗褐色を呈するものは品質が下等である。

(2) 接着剤としての膠及びゼラチンの用途

a) 使用法 膠と水との割合は膠の品位と使用目的とによつて異なるが一般に高級の膠は下等の膠よりも多量の水を加えることが出来る。膠は水に溶かす前に細片としたものを水に浸漬して充分に水を吸い、軟化させる。かくしたものを湯浴又は蒸氣浴を用いて溶かす。溫度はなるべく低い方がよく60°C以下で行ふ。

膠及びゼラチンの接着剤としての用途は廣範であつて枚舉に遑ないが數例を次にあげる。

木材接着用 ゼリー強度70以上の皮膠を用い、適當なる處理により乾燥し

た木材を接着するときは接着木材が充分乾燥している間は過度の熱又は濕氣にさらさない限りはその接着力は充分信頼することができる。

泉岩太氏¹⁾によると合板材に楯を用い、膠を2倍の水に溶かした膠液を以て粘着し5kg/平方呎の加壓下に12時間放置してその接着力を測定した結果2154.8lb/(3cm)²であつた。然し膠液はカゼイン及び大豆蛋白接着剤の様な耐水性を保有しない缺點がある。膠液は冷却すると凝固するから刷毛でなるべく速かに塗布する必要がある。又その量も充分に用い、且つ一様に塗布することが必要である。塗布を終ると直ちに接着する2面を合せて膠液が未だ凝固しない前に速かに壓搾機で壓搾することが大切である。締付ける前に膠が凝固するときは接着の効果を失ふ。故に冬は溫室で行ふ必要がある。締付壓力は200~400lb/平方呎である。

耐水性の膠を造るには合板の一方にフォルマリンを塗り、靜かに日蔭で乾かし、他方の木材に膠液を塗り壓着すればよい。又亞麻仁油、ニス、樹脂若くはテレピン油等を混合すると耐水性膠を造ることが出来る。

(3) 膠及びゼラチンの木材接着用以外の接着剤としての用途 革と革とを接着するにはゼリー強度130~160の高級膠又はゼラチンとグリセリン、アラビヤゴム或はデキストリン等の混合物を使用する。又革を金屬に接着するには革をタレニン中に浸した後、膠で金屬面に接着加壓する。

膠がサイズ用として帽子、織物の製造用、製紙用として使用せられる量は多量である。膠は又マッチの軸木及箱に發火剤を接着するのに用いられる。これに用いられる膠は乾燥性のよい、吸濕性の少いことが必要である。マッチに於て膠の役割は接着剤以外に、感度を減ずることなく酸化を防ぎ爆發の危險を防止することも兼ねるのである。印刷ローラー用膠はゼリー強度140—160の最高級のものを使用する。之れに葡萄糖、グリセリン、メタノール等を加えて型に入れて製造するのである。

その他接着剤として膠はガラスと木材、ガラスとガラス、ガラスと金屬、金

1) 林業試験場彙報、昭和3年、第25號

屬とコルク皮、ガラスと陶磁器等の接着に廣く應用せられる。古から膠は漆器の下地の製造用として賞用せられて來た。即ち「とのこ」の接着剤として使用する。その他膠及びゼラチンは他の接着剤例へばアラビヤゴム、糊精、合成樹脂等と併用して兩者の長所を生かした接着剤をつくることが出来る。例へばガラスのよき接着剤としては水溶性尿素樹脂 30 部とゼラチン 70 部とからなる粘結剤を用いる。

(a) 液膠 膠はその取扱ひ方が温度を要するので不便である。常温でも粘着性を保ち、凝固力を失はしめた便利な液状膠がある。これは膠液に醋酸、鹽酸又は硝酸を加えたもので常温で永く液状を呈する。液膠を用いて接着し、乾燥すると接着力は相當に強い。

今この液膠の製造法の 1 例を示すと 100 部の膠を温水 110 部に溶解し、これに 35°Bé の硝酸 40 部を加える。又は膠 12 部、水 32 部の混合物に鹽酸 2 部、硫酸亞鉛 2 部を加えて 80~85°C に於て 10—12 時間加熱して製する。或は膠液に酒精又は明礬を加え次に醋酸を加え加熱して製する。液膠はその中に含有する酸が防腐剤の役目をなし、密閉して貯蔵すると永く保存に耐える。

液膠は接着剤として優秀な性能を有し、取扱ひ方が便利であるから木材、革特に革ベルトの製造には缺くことのできないものである。

膠及び液膠の防腐剤としては普通に石炭酸、フォルマリン、安息香酸、サルチル酸、硼砂などが用いられる。これによつて黴の發生などを防げる。一般にこれ等防腐剤は膠に對して悪い影響を與える。例へばフォルマリンは膠を不溶性にするなどの缺點を生ずるから使用量等に對する注意は大いに必要である。

(b) 魚膠 魚膠は魚類殊に鮫類の浮袋から造るものが最も上等のものである。下等なものは頭、皮、鱗などからもつくる。浮袋を細片としよく水洗して、水中に浸漬すると透明なゼラチン状のものとなる。これを煮沸して溶解す。後の操作は膠及びゼラチンの製造と同様である。

又アイソングラス (Isin glass) とは浮袋を水洗して、水と煮沸せずそのまゝに乾燥したものである。成分はコラーゲンでこれを水と共に熱すると始め

て魚膠となる。

現今では魚膠及びアイソングラスは接着剤としての目的には餘り使用せられないが、その接着力が大である性能を利用して革ベルト、陶磁器、鉛筆製造、ガラス、寶石などの接着剤として使用することがある。

(4) 動物の血清蛋白質アルブミン (Albumin) 歐洲、ソ聯、ハルビン、中華民國等に於ては牛、豚その他の動物の血液中の蛋白質即ちアルブミンを接着剤に用いている。日本に於ても將來考慮すべきである。屠殺場より出る血液を靜置すると沈澱する部分と沈澱でない部分とに分れる。どろどろした血球と血清とである。此血清中に血清アルブミンが入つている。此血清アルブミンは血液 100 より 0.5% 得られる。ヘモグロビンは血液中より 12% 得られる。このアルブミンに石灰、明礬などを添加して接着剤を造り、階上の室よりベニヤ單板の間に流し、接着して 100~120°C まで加熱して數板を重ねて壓着する。壓搾板の間に蒸氣を通し熱壓する即ちホット・プレス式 (Hot press) である。之れに對して牛乳カゼイン、大豆カゼイン接着剤などは熱を用いずに壓着する所謂コールド・プレス式 (Cold press) である。

(5) 其他の蛋白系接着剤 以上記載の蛋白接着剤は實際に使用されているものであるが、接着剤の不足する今日未利用資源の活用の研究は大いになすべきで例へば玉蜀黍蛋白質ツェイン (Zein)、玉蜀黍のブタノール、アセトン醱酵の残渣、蓖麻蛋白、鯀、すけそう鱈、鮭などの白子、其他水産物の廢物、鯨の血粉等々あるが、之等は尙研究中に屬するもので茲には割愛する。

(6) 近來鯨の皮より寫眞用ゼラチンの製造 が行はれており、其工業に就いても興味のあるものであるが之れは寫眞材料の方に譲ることとする。

2. 蛋白可塑物と生活 (Plastics)

1. 牛乳カゼイン可塑物 牛乳カゼインの用途は極めて廣く、主要な用途はカゼイン可塑物、カゼイン接着剤、カゼイン人造用毛 (ラニタール)、製紙用としてサイズ及びアート紙の表面に使用する。又水性塗料即ちカゼイン塗料、

皮革の仕上劑，食料品，醫藥品等の製造にも用いられる。例へば小兒の菓子類，糖尿病患者の食品，アイスクリームの混和物，等々其用途は枚舉に遑がない。尙ペプトンの製造原料となる。

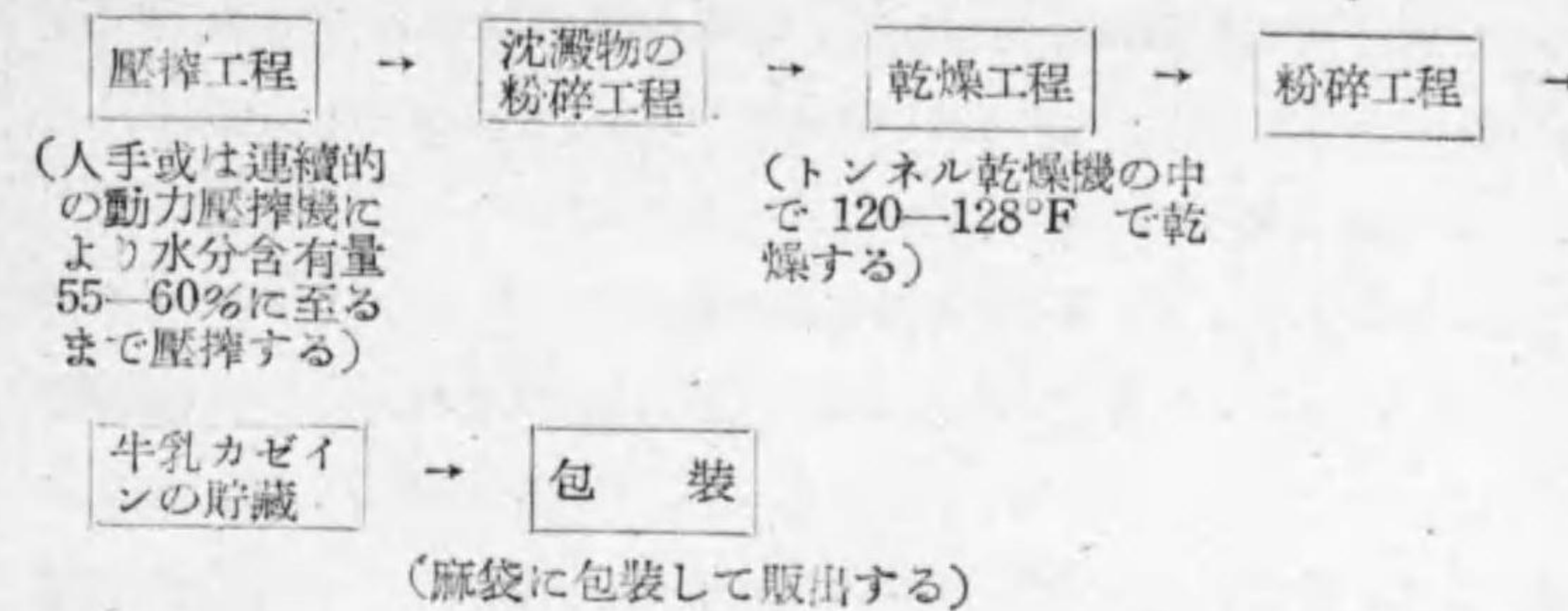
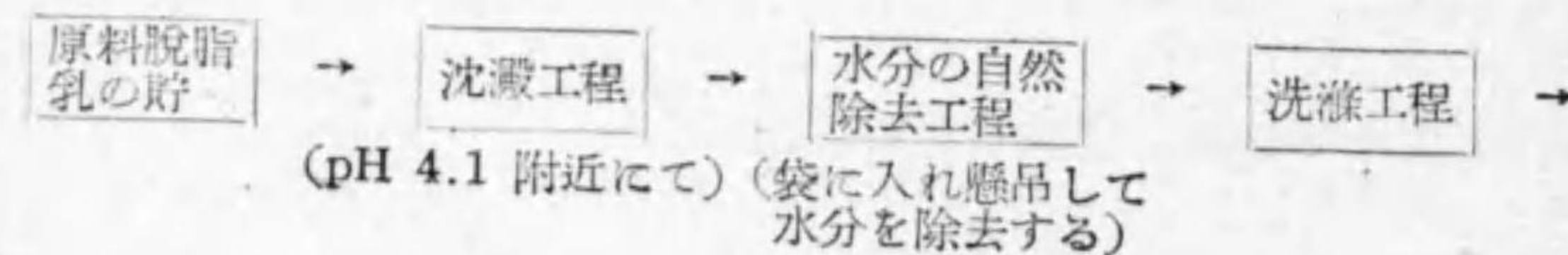
カゼイン可塑物としての用途は各種のボタン類，バンドどめ，瓶の口，紙切り，歯ブラシの柄等々多様である。接着劑，人造羊毛の製造に就いては既に述べた。

牛乳カゼイン製造法 市販の牛乳カゼインの製造法は脱脂乳に鹽酸，硫酸を加え，又は牛乳の酸敗によつて生ずる乳酸により沈澱させるのである。市販牛乳カゼイン中にはレンネット（一種の酵素）の作用によつて沈澱させて製造する方法がある。可塑物製造には通常レンネット・カゼインが使はれる。此レンネット・カゼインはフランス産のものが多く輸入せられて主に之れを使用していた。水性塗料，接着劑，アート紙，ラニタール等には酸によつて沈澱したカゼイン即ちラクチック・カゼイン（Lactic casein）を使用する。

最近牛乳カゼイン製造上の進歩は（1）不純物を易く洗滌し去り，粒状態のものを收得する一般的方法を採用し，かくして酸と灰分の少ないカゼインを製すること，（2）連続的沈澱法，（3）壓搾せず粉砕し得る沈澱物を得ること，（4）トンネル乾燥機或は連続乾燥機によつて高温度下に急速に乾燥することなどである。

牛乳カゼインの收量は脱脂乳の成分，製法によつて異なる。脱脂乳に對して水分含有量 8% 以下の乾燥カゼインの平均收量は 2.7~3.1% である。

牛乳カゼインの製造工程



牛乳カゼイン可塑物の製造法 カゼイン可塑物の製造法を大別すると濕式法と乾式法とがある。兩方法ともカゼインを硬化劑によつて硬くして不溶解物質とするのである。濕式法ではカゼインをアルカリ液と混ぜるのであるが乾式法では此工程を行はない。濕式法に於ては酸で沈澱させたカゼインが使用される。乾式法ではレンネット・カゼインを原料に使用して優秀な製品が得られる。乾式法は新式で改良法である。カゼイン可塑物製造の根本原料はカゼインをアルカリ液中に擴散して置き酸にて沈澱させ，之れを壓搾してホルマリンで處理したものである。工業的には濕式法が最初に行はれてきた。

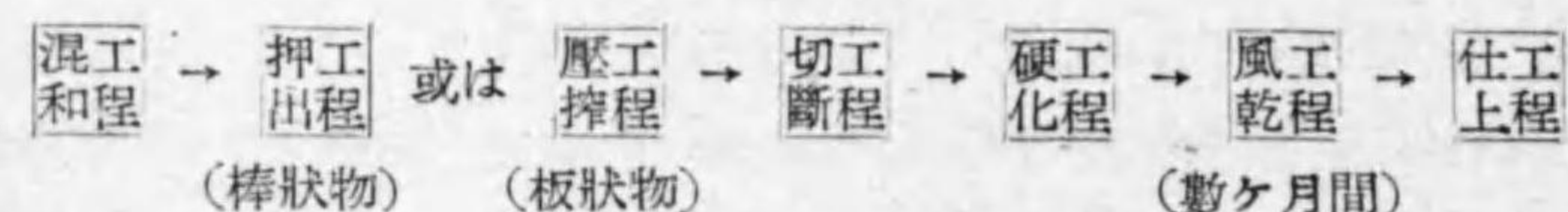
濕式法を述べると，酸を加えて製造した牛乳カゼインをアルカリ液に擴散して染料充填物を混合して酸或は酸性鹽で凝固させる。之を適當に壓搾して水の大部分を除き平方インチに付き凡そ 500 ポンドの壓力をかけて不透明なる可塑物を造るのである。板の厚さ，壓搾の温度によつて 1-24 時間を要する。この軟い可塑物の板を硬化する爲めにホルマリン液の中に入れる。期間は板の厚さによつて 3 週間乃至 3 月間放置する。大體硬化すると乾燥棚の上にて乾燥して硬化の完成をとぐ，而してボタン，珠，バンド等を造る原料とする。硬化處理を省略する方法も考案せられている。その方法はカゼインをアンモニア液中に擴散しておき，ホルマリン液を凝固劑に使用する。方法で，他の方法はカゼインを水中に懸濁させておきアセトアルデヒドと有機酸とで處理するのである。次でアルカリで凝固させるのである。この兩方法ともホルムアルデヒド浴中で長く處理せず硬化するのである。

乾式法 カゼイン可塑物工業に用いるレンネット・カゼインを造る原料である脱脂乳は純粹で脂肪のないことが必要條件である。製品の pH は 7 で、水分は 7—10%、灰分は 7.5% のものである。

先づ原料のレンネット・カゼインと水との捏物を混和機で混和する。この時の水の量は 30—45% の適量を加える。着色物を製造するにはこの時に酸性染料を添加する。不透明品を得るにはリトボン、チタン白などの顔料を乾燥カゼインに加えておく。製品を有孔にするにはアルコール、アセトン、エチルアセテートなどの揮発性物質を加えておく。尙グリセリン、アニリン油、アセトアニリド、硫酸化蓖麻子油などを可塑性劑 (Plasticiser) として加える。

カゼイン混合物粉をホッパーより手を以て或は連続的の機械装置で押出機に装填する。原料の装填は一様にすることが肝要である。押出されたものは表面滑かで均一の直徑とするに留意する。螺旋で押しやり、出口より押出す。原料が最初の螺旋の所に入ると水で冷却し次に螺旋で運ばれ、温められ壓搾されつゝ移動し、先端のノズル (Nozzle) から軟く温い棒状の可塑物が押出される。此棒を適當の長さに切斷する。板を造る場合には加温水壓機で捏物を壓搾して、次いで適當の厚さと大きさに切斷する。次に之れを硬化するが硬化浴の温度は 16—24°C で、ホルマリン濃度は 4—5%、pH は 4.0—7.0 に保つ。硬化促進劑としてアルカリ、アンモニウム鹽を加えてホルマリンにて硬化する。

カゼイン可塑物製造工程



ボタン、バンド止め等はばふにて磨き光澤を附ける或はドラム中にて竹片と共に約 1 晝夜廻轉すると光澤が生ずる。

シャープペンシル、万年筆の軸などに仕上げるには螺旋を切るなど各製品に應じて仕上の細工工程を行ふ。

2. 大豆を原料とする可塑物 ヘンリー・フォード (Henry Ford) が¹⁾大豆を自動車工業に利用する案を初めて發表したのは 1930 の小集會に於てであつた。其後アメリカに於て製造したフォード自動車 100 萬臺餘りに對して 10—15 ポンドの大豆可塑物と自動車の車體に約 5 ポンドの大豆油が使用せられた。

アメリカ大豆から大豆油を抽出した残りのミール (Meal) 中には蛋白質を 48% (無水物に對して) 含んでいる。即ち大豆ミールの主成分は大豆蛋白質である。この大豆蛋白質を有効に利用して自動車製造用に大豆可塑物を應用したのである。700 萬臺の自動車に對しては大豆ミール 400 萬ポンドを必要とする。

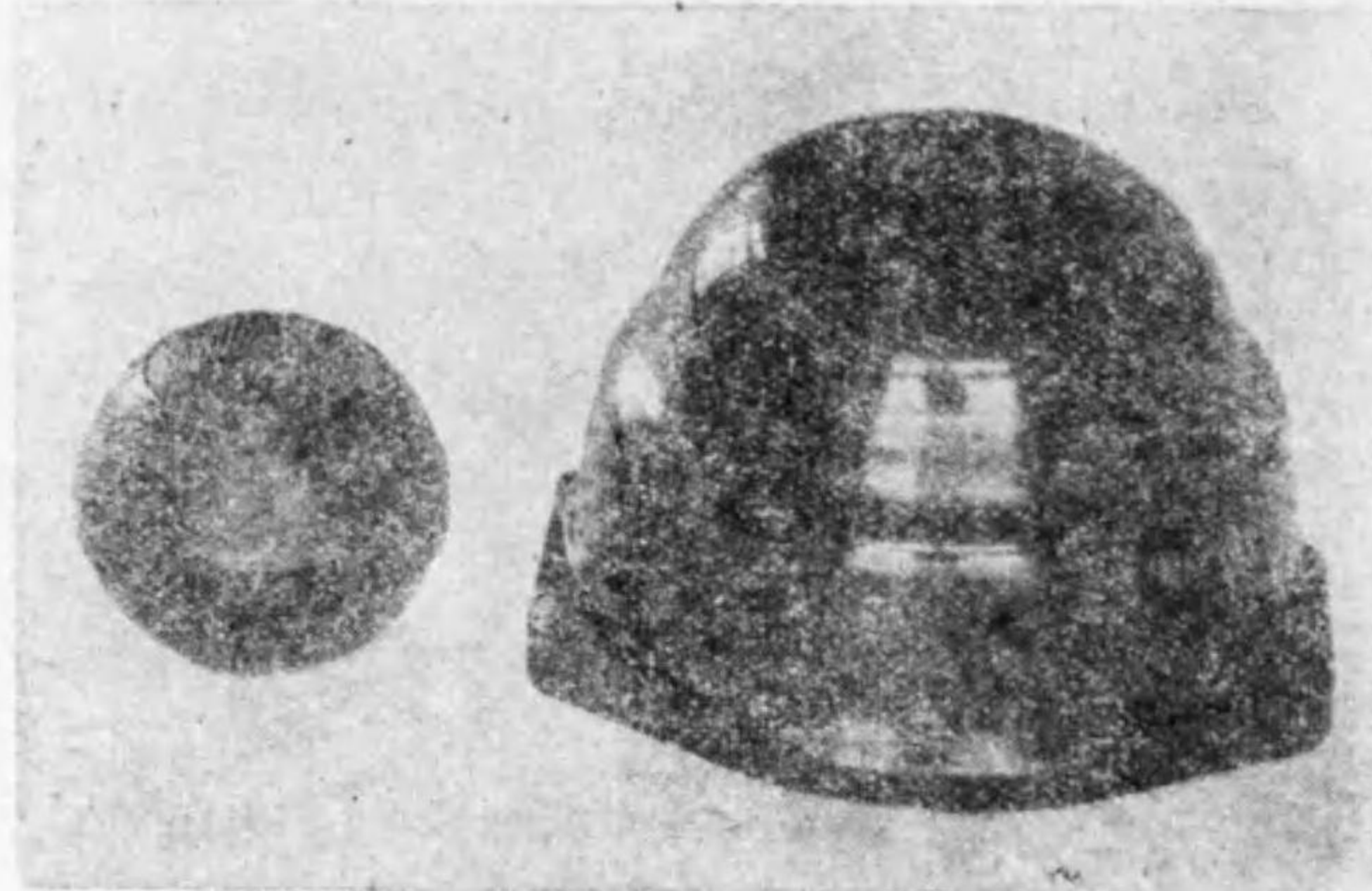
大豆蛋白質可塑物を製造するには大豆蛋白質とフォルムアルデヒドの外に石炭酸を加える。即ち大豆蛋白質・フォルムアルデヒド・石炭酸の 3 成分である。かくの如き成分は耐水性であると同時に耐久性である。大豆ミールから大豆蛋白質を分離し精製すると高級な可塑物を造ることが出来る。然し費用を要する。石炭酸は大豆ミールの優良な溶劑である。従つて大豆蛋白質のフォルムアルデヒドに對する反應にも、また充填物である鋸屑に對しても有利である。價格は石炭酸とフォルムアルデヒドとの可塑物よりも廉い。此場合充填物として木粉のセルロシンを添加する。1936 年頃には此種の自動車用大豆可塑物のフォード工場に於ける成型作業はルージュ (Rouge plant) に於て行はれていた。主な建物中に混和装置と成型機とを入れた室があり、成型機の 1 日の能力は 100 トンの可塑物を自動車の各種部分品に成型し得るもので建物と装置との全費用は併せて 400 萬ドルであつた。

フォード自動車 100 萬臺の各種部分品を造るに要する大豆ミール及び大豆の量並に大豆の植付面積を示すと次の通りである。

1) Robert L. Taylor. How Soybean help build Fords, Chem. and Met. Eng., 1936, 43, 172

自動車用可塑物を造るに要する大豆ミール

自動車の各部分品	大豆ミールの所要量 ポンド	大豆の所要量 ポンド	大豆の植付面積 エーカー
窓わく	3,333,333	4,444,440	4,560
分散カップ	320,000	432,000	452
分散棒	300,000	420,000	440
コイル板	140,000	186,000	295
コイルカップ	100,000	139,980	220
スイッチ	80,000	108,000	113
ギヤー・シフト クノップ	66,666	87,600	91
ボタン	22,200	27,220	30
合計	4,362,199	5,845,240	7,201



第15圖 大豆蛋白可塑物質より造つた自動車の部分品

1ヶ年100萬臺の自動車を造るにフォード・モーター會社は種々の目的のために1ヶ年2700萬ポンドの大豆と2萬8千エーカー(1エーカーは4段24歩)の大豆植付面積とを要する。大豆ミールを自動車の部分品に使用することは經濟的に成功して、アメリカに於て使用せられた大豆ミールの量は年々増加の傾向であつた。例へば1934年には4千ポンドであつたものが1937年には31萬ポンドに増加した。

アメリカのイリノイ州のアルバーナにあ 地方大豆工業製品研究所のベッケ

ル、ブラザー、マッキネー等¹⁾(Backel, Brother, McKinney)の研究によるとミール中の水分含有量は大豆蛋白可塑物の可塑性に關係を及ぼすものであつてミール中の水分含有量を5%以下に減ずる必要がある。

更に同所に於てブラザー、マッキネー²⁾(Brother, McKinney)は大豆蛋白の可塑性物質に就て研究を行い、1940年の發表によるとフォルムアルデヒドで以て硬化した大豆ミール可塑物と石炭酸樹脂と混合すると吸濕性の少い然も熱によつて固まる樹脂狀の可塑性物質に變ることがわかつて來た。此種のもは新型の可塑性物質であつて従來の製品よりも優秀で將來發展性のあるものとされた。

日本に於ける大豆蛋白可塑物の研究を述べると大正7~8年頃に佐藤定吉博士並に山本邇氏等は大豆蛋白質の研究及びその工業的應用³⁾につき研究を行い其製品をさとうらいとと稱した。此製品は大豆蛋白可塑物である。東京都墨田區寺島町に工場が建設せられたが、其後日本ベークライト向島工場となつた。

次に著者並に共同研究者の大豆蛋白可塑物の基礎的研究は次の通りである。

各種大豆蛋白とフォルムアルデヒドとの反應性 原料として撒粕、圓粕、板粕、石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物により抽出した脱油精製大豆及び石油ベンジンにて脱油後メタノールにて精製した脱油大豆並に石油ベンジンと酒精との最低共沸混合物にて處理した精製脱油大豆を使用した。之等の原料より製した大豆蛋白の種類は次の通りである。

1) Protein Plastics from Soybean Products Relation of Water Content to Plastic Properties Ind. Eng. Chem., 1938, 30, 1236, 1939, 31, 84.

2) Protein Plastics from Soybean Products. Influence of Phenolic Resin Phenolic Molding Compounds on Formaldehyde Hardened Protein Material, Ind. Eng. Chem., 1940, 23, 1002.

3) 工業化學雜誌, 大正8~9年, 22, 851, 953, 1045; 23, 1, 109, 219, 321, 425, 527, 811, 905

4) 東京工業試験所報告, 昭7, 27, 14號, 並に工業化學雜誌, 昭和8年, 36, 1130, 1234

- (1) 苛性ソーダの 0.2% 水溶液に溶け 0.5% 硫酸溶液 或は 乳酸溶液により凝固した粗製大豆蛋白及び之れを電解透析により鹽類を除去した大豆蛋白
- (2) 鹽化ナトリウムの 10% 水溶液により溶出し、硫酸アンモニウムを以て飽和して凝固した粗製大豆蛋白即ち粗グリシニン及び之れを電解透析した精製グリシニン
- (3) 鹽化カルシウムの 30% 水溶液により溶出して酒精により凝固した粗大豆蛋白
- (4) ロダン酸カルシウムの 30% 水溶液により溶出して酒精により凝固した大豆蛋白の 4 種である。

之等の粉末試料に適當なる可塑性を與える程度に水を添加し、乳鉢中にて充分練つて成形する。或はロダン酸カルシウムの場合には酒精で凝固した濕潤のまゝで成形して、これをフォルムアルデヒドの 36% 水溶液中に 20 分間浸漬して反應させる。これを室溫で乾燥して比較した。大豆蛋白の可塑性に就いては其良否により上中下に區別した。各種大豆蛋白に就いて其結果を表にして示すと次の通りである。

苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白の可塑性並びにフォルムアルデヒドとの反應性

原料の種類	蛋白凝固劑	凝固後の精製法及び状態	可塑性	フォルマリンとの反應生成物の状態
撒 粕	硫酸の 0.5% 溶液	精製せず乾燥粉末試料	殆んどない (下)	灰白色、不透明粗にして剥落し易く弾性に乏しく脆く爪にて傷がつき易い。反應性乏しい。
圓 粕	同上	同上	粘稠である (下)	灰白色の部分と褐色の部分とがある。不透明で、灰白色の部分は粗であつて爪で傷つき易く弱い、褐色の部分は不透明であるが堅い。
板 粕	同上	同上	(中)	灰白色、不透明、粗にして爪にて傷つき易い。
石油ベンジンにて脱油後室溫にて乾燥した試料	乳酸の 10% 溶液	24時間電解透析して精製	(中)	褐色と灰白色の部分とあつて相當に堅い。

ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物により抽出した残渣	硫酸の 0.5% 溶液	精製せず乾燥粉末試料	粘稠である (上)	淡褐色不透明で堅い。
石油ベンジンにて脱油後メタノールにて精製した原料	乳酸の 10% 溶液	13時間電解透析した乾燥粉末試料	(上)	全體褐色、半透明で剥落することなく極めて堅い、反應性大
同上	硫酸の 0.5% 溶液	酒精及びエーテルにて精製した乾燥粉末試料	(上)	淡黄色で透明性はないが堅い。
ベンジンと酒精との最低共沸混合物により抽出した残渣	同上	精製せず、乾燥粉末試料	(上)	不透明褐色の堅い反應生成物が得られる。

大豆蛋白グリシニンの可塑性並びにフォルムアルデヒドとの反應性

原料の種類	蛋白溶劑	蛋白凝固劑	凝固後の精製法及状態	可塑性	反應生成物の状態
撒 粕	鹽化ナトリウムの 10% 溶液	硫酸アンモニウムにて飽和	精製せず乾燥粉末試料	微小(下)	フォルムアルデヒド液中に浸漬後表面に鹽類結晶析出し容易に崩壊する
圓 粕	同上	同上	同上	同上	同上
板 粕	同上	同上	同上	同上	同上
最低共沸混合物により抽出した残留物	同上	同上	同上	同上	同上
石油ベンジンにて脱油した原料	同上	同上	普通透析 6 日乾燥粉末試料	同上	淡褐色、不透明で上のものに比較して相當に堅いが爪にて剥落する。
同上	同上	同上	同上、但し濕潤のままの試料	同上	白色の外、同上
石油ベンジンにて脱油後メタノールにて精製した試料	同上	同上	普通透析、電解透析乾燥粉末試料	同上	黒褐色にして極めて堅い。
同上	同上	酒精	酒精洗滌の外精製せず、濕潤のままの試料	同上	乾燥に約 10 日を要し、8 日目よりクラック入る。淡黄色で着色度薄く、多少透明性の傾向がある。弾性があつて堅い。

鹽化カルシウム溶液可溶性大豆蛋白の可塑性並びに

フォルムアルデヒドとの反應性

原料の種類	蛋白の溶劑	蛋白凝固劑	凝固後の精製法及び状態	可塑性	生成物の状態
撒粕	鹽化カルシウム	酒精	酒精にて洗滌、粉末乾燥試料	可塑性があつて少量の水を添加すると固まる。尙水を添加すると糊状となる。(上)	黒褐色であつて表面粗爪にて傷つき難く極めて堅い。
圓粕	同上	同上	同上	同上	同上
板粕	同上	同上	同上	同上	同上
最低共沸混合物により抽出した殘渣	同上	同上	同上	同上	同上

ロダン酸カルシウム水溶液可溶性大豆蛋白の可塑性並びに

フォルムアルデヒドとの反應性

原料の種類	蛋白の溶劑	蛋白凝固劑	凝固後の精製法及び状態	可塑性	生成物の状態
石油ベンジンにて脱油した原料	ロダン酸カルシウムの30%溶液	酒精	酒精にて洗滌後普通透析6日間、最後に電解透析13時間行ふ。乾燥粉末	(上)	淡褐色で半透明、弾力性あつて堅い。
石油ベンジンにて脱油後メタノールにて精製した原料	同上	同上	酒精にて洗滌、酒精にて蒸潤した試料	(上)	最初は白色であるが2日目より微黄色となり、3日目に堅くなる。淡黄色で半透明表面滑かたで弾力あつて極めて堅い。
同上	同上	同上	酒精にて洗滌後エーテルにて洗滌乾燥粉末試料	(上)	淡黄色不透明、弾力性あり、堅い。
同上	同上	同上	酒精にて洗滌後普通透析6日間電解透析10時間乾燥粉末試料	(上)	淡褐色半透明で弾力あり、極めて堅い。
同上	同上	同上	電解透析20時間酒精にて蒸潤した試料	(上)	同上
同上	同上	同上	酒精にて洗滌後アンモニア水にて成形す。	(上)	淡黄色、半透明で堅いが爪にて傷つき幾分堅さ劣る。

同上	同上	同上	酒精にて洗滌(上)後尿素を10%添加す。	淡黄色不透明で極めて堅い尿素を添加することにより堅さを増す。
----	----	----	----------------------	--------------------------------

2) 各種大豆蛋白とフォルムアルデヒドとの反應性 石油ベンジンにて脱油後過熱蒸氣を吹込んだ所謂撒粕より製した苛性ソーダ溶液可溶性粗大豆蛋白は可塑性は殆んど認められない。且フォルムアルデヒドとの反應性極めて乏しく、其反應生成物は不透明脆弱であつて弾力性なく容易に剝落する。これは主として熱變質を受けたるに基因する。又圓粕、板粕等より製した粗大豆蛋白は可塑性、フォルムアルデヒドとの反應性並びに生成物の堅さ等に於て撒粕より製したものよりも優るが尙不透明であつて充分堅くない。又石油ベンジンにて充分脱油後加熱を避けて乾燥した原料より製したものを電解透析によつて鹽類を除去したものは其フォルムアルデヒドとの生成物は相當に堅い。然し不透明である。この事はなほ不純物が夾雜するためである。然るに熱變質を避け且つ夾雜物を除去する目的で石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物並びに石油ベンジンと酒精との最低共沸混合物で脱油した原料より製した大豆蛋白は粘糊であつて、可塑性に於ても又フォルムアルデヒドとの反應性に於ても優り、得られる反應生成物は堅い。尙精製脱油大豆より製した試料を電解透析により精製した大豆蛋白は可塑性も優れ、且フォルムアルデヒドとの反應生成物は褐色であるが半透明で、弾力性に富み極めて堅く、反應性は大である。要するに原料即ち製法の相違により之より製した大豆蛋白は可塑性及びフォルムアルデヒドとの反應性に差異がある。従つて反應生成物にも差がある。而して熱變質は最も著しい影響を與え、不純物も亦影響を與えるものである。尙熱變質を避け不純物を除去した原料を使用する場合には良好な可塑性物質を生成し、同時にメタノール、酒精精製は可塑性、反應性に對して何等悪影響を與えないことを證明した。

次に撒粕、板粕、圓粕並に石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物により抽出した殘渣より鹽化ナトリウムの10%溶液に溶解し、硫酸アンモニウ

ムを以て飽和して製した粗グリシニンは其中に鹽類特に硫酸アンモニウムの含有量相當多量であるので、可塑性、フォルムアルデヒドとの反應性極めて小である。従つてその反應生成物は極めて脆弱であつて容易に碎ける。而して石油ベンジンにて脱油後メタノールにて處理した精製物を原料として、且つ普通透析したものは可塑性は小であるが、反應生成物は鹽類を夾雜するものに比較して幾分堅い。特に普通の透析後、電解透析したものは生成物は黒褐色であるが極めて堅い。又凝固劑として酒精を使用するものは反應生成物は多少透明性の傾向を有し弾力性があつて堅い。要するに鹽化ナトリウムの10%水溶液に溶解して硫酸アンモニウムを以て飽和して得られる粗グリシニン中の鹽類特に硫酸アンモニウムを除去する必要がある。

次に撒粕、板粕、圓粕並びに石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物により鹽化カルシウムの30%水溶液により抽出した残渣など何れの原料を使用するも可塑性は大で、且つフォルムアルデヒドとの反應性大である。反應生成物は黒褐色であるが極めて堅い。これは變質を受けず且酒精にて洗滌せられたため不純物が除去せられ精製せられたのである。

次にロダン酸カルシウムの30%水溶液に溶解した大豆蛋白を普通透析、電解透析、酒精洗滌など種々と精製したものは、何れも可塑性並びにフォルムアルデヒドとの反應性大である。反應生成物は淡褐色で弾力性ありて極めて堅く中には半透明のものがある。尿素を添加したものは特に堅い。

即ち相異なる各種の原料より製した各種大豆蛋白とフォルムアルデヒドとの反應性は夫々相異り、而して其反應性の差異は水酸化カルシウムとの反應性即ち接着劑の原料としての性狀の差異と相互に一致する。

3. 牛乳カゼイン並びに大豆蛋白とフォルムアルデヒドとの反應性比較

牛乳カゼインとフォルムアルデヒドとの反應性と大豆蛋白とフォルムアルデヒドとの反應性とを比較するに、撒粕、圓粕、板粕を原料として大豆蛋白及び粗グリシニンの場合はそうではないが、精製脱油大豆を原料として之から製造した苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白或は鹽化カルシウム水溶液、ロダン酸カル

シウム水溶液に可溶性であつて、酒精により凝固する大豆蛋白はその可塑性及びフォルムアルデヒドとの反應性従つて反應生成物の堅さ、弾力性などに就いては牛乳カゼインの場合に匹敵する。唯透明性に於て劣る。大豆蛋白を原料とするときに透明性を與えるには不純物を除去することによつて目的を達せられる。従つて相當に透明な可塑物を製造する場合に牛乳カゼインの代用としてこの反應性の強い大豆蛋白が使用し得られる。

苛性ソーダ溶液可溶性大豆蛋白に於てそのフォルムアルデヒドとの反應性は豆粕のとき最小で、反應生成物は不透明で脆い。これに次いで圓粕、板粕の順序によくなる。生成物の弱い原因は熱變質によるのと不純物の夾雜するためである。然るに石油ベンジンとメタノールとの最低共沸混合物、石油ベンジンと酒精との最低共沸混合物により抽出した残渣或は石油ベンジンにて脱油後メタノールにて精製を行つたものは反應性大であつて、反應生成物は堅く且つ半透明性である。大豆蛋白の熱變質を避け、且油脂其他の不純物を除く目的にて石油ベンジンとメタノール又は酒精との最低共沸混合物により處理することは工業上合理的であつて、從來の缺點を改善する根本的の一対策である。

粗グリシニンは何れの原料から製するも、その中に鹽類特に硫酸アンモニウムが相當多量に含まれているがために、可塑性、フォルムアルデヒドとの反應性は小で、且反應生成物は弱く容易に碎ける。而して普通透析並に電解透析により鹽類を除くことによりその性質を改善し得られ従つて鹽類を除く必要がある。

鹽化カルシウム水溶液にて溶出し酒精により凝固し、酒精により洗滌した大豆蛋白は可塑性及びフォルムアルデヒドとの反應性は大きく、反應生成物は黒褐色となるが極めて堅い。

メタノール精製脱油大豆を原料とし、ロダン酸カルシウム水溶液にて溶出し、酒精により凝固した大豆蛋白は可塑性があつて、フォルムアルデヒドとの反應性大である。反應生成物は淡褐色であり、弾力性があつて極めて堅く、半透明のものがある。尿素を添加したものは特に堅い。

メタノール精製をした脱油大豆より製した大豆蛋白は可塑性、フォルムアルデヒドとの反應性に対して何等悪影響を受けず、却つて不純物が除去せられたため反應生成物は極めて堅く、其他の性状も良好である。

4. **大豆可塑性工業** 撒粕、板粕、圓粕などの油脂を製造した殘渣中には夾雜物を含み又色が褐色であり、又油の殘留する量が多過ぎて採算上不利なばかりでなく、油が多いと製品である大豆蛋白中にも油が入つてきて、之れを更に高級な可塑性物の製造に用いる場合には不適當なことがある、又其中の蛋白質が變化を受けていたりして可塑性物質工業上に應用するのに不適當な場合がある。それ故に之等の缺點を改善して可塑性物質工業上に應用することの出来る大豆蛋白を製することが必要である。

その概要は先づ豆粕を原料として之れから不純物を除去するには豆粕をアルコール類で處理することによつて色素其他の夾雜物を除くことが出来るのである。次に大豆を原料としてこれを壓延して大豆油を抽出すると同時に精製せられた脱油大豆を製造する方法は、大豆より大豆油を化學的に溶出するには、石油ベンジン、ベンゾール其他の適當な溶劑を使用する。夾雜物を除くにはアルコール類が適しているので此兩溶劑の混合物特に兩溶劑の最低共沸混合物で大豆より大豆油並に其他の夾雜物を同時に抽出するのである。2 溶劑の最低共沸混合物とは夫々の溶劑の沸點よりも低い沸點を持つたもので兩方の溶劑の混合割合は一定である。例へば沸點 80.7°C の石油炭化水素と酒精（酒精の沸點は 78.3°C）との最低共沸混合物の沸點は 65°C であつて、その混合割合は重量 % で炭化水素 69.5%、酒精 30.5% である。又沸點 80.7°C の炭化水素とメタノール（メタノールの沸點は 64.7°C）との最低共沸混合物の沸點は 54.2°C であつて、その混合割合は炭化水素 62.8%、メタノール 37.2% である。その他の炭化水素に就ては夫々最低共沸混合物の沸點並びに混合割合がある。

大豆から皮を除き次に壓延して、この最低共沸混合物で抽出する。その時は 40~50°C で抽出するのであるが、此の最低共沸混合物は室温では 2 層に

なつてゐるが、40~50°C に於ては溶け合つて 1 層となる。この状態で一定時間、低温抽出を行つて後、室温まで冷却すると又元の通り 2 層となり、上部の石油ベンジン層よりは製造中に精製せられた大豆油が得られるのである。アルコール層には種々の夾雜物が溶出せられるのである。而して不溶解殘渣は夾雜物が除去せられており、純良な製品で化學的反應性の強い大豆蛋白を含んでゐるので大豆蛋白可塑性物を製造するに適している。

更に使用する溶劑に就ては

1. 石油ベンジン、ベンゾールの如き炭化水素類或はその他使用し得る各種の溶劑を單獨に使用すること。
2. 石油ベンジン、ベンゾールの如き炭化水素類と酒精との適當なる割合の混合溶劑又は最低共沸混合物。
3. 石油ベンジン、ベンゾールの如き炭化水素類とメタノールとの最低共沸混合物並に適當なる混合割合の溶劑等である。

何れの場合も低い温度で抽出して、且つ低い温度で溶劑を回収して乾燥する。これが大豆蛋白の原料である。

牛乳カゼインの中で可塑性製造の原料となるのはレンネット・カゼインであつて主としてフランス製品であつた。其輸入は戦争前は相當にあつた。戦時中はこのレンネット・カゼインの輸入が全く杜絶したので、之れに代る品として大豆を原料とする大豆蛋白の製造が必要となつてきた。

大豆蛋白の製法の技術的對策は撒粕、圓粕、板粕などから製造した大豆蛋白は不純物を含み且つ大豆蛋白の性質も變つており物理的、化學的性状が可塑性製造の原料として牛乳カゼインに比較して劣つており、その收量も少く工業的に應用するには困難な場合がある。

然し一例として大豆より炭化水素類とアルコール類との最低共沸混合物により低温によつて大豆油及び其他の夾雜物を抽出した殘渣から注意して合理的に製造した大豆蛋白は各種夾雜物の混入もなく、且化學的反應性の大きな純粹なる製品が收量よく得られる。

この精製脱油大豆を原料としてこれより大豆蛋白を製造するには之れを鐵製、木製の溶解槽中で 0.2~0.5% の稀薄なる苛性ソーダ溶液約 10 倍量を加え蛋白の抽出を行ふ。この場合に亞硫酸ソーダ溶液を使用する場合もある。後の場合には出来た製品が淡色である利點があるが蛋白の收量は少い。かくして得た大豆蛋白の溶液を遠心分離機、シャープレス濾過機などにより、或は壓濾機、濾袋等により濾過して不溶解部分と分離する。不溶解部分は更に溶解槽に返して、アルカリ溶液にて 2 回目の抽出を行ふ、その溶液を前回同様に濾過を行ふ。尚必要に応じて 3 回目の抽出を行ふ。然し大抵 2 回位に止める方が經濟的である。かくして得たる大豆蛋白溶液を沈澱槽に入れ、これに稀薄なる硫酸又はその他の酸液を加えると大豆蛋白は沈澱する。静置後上澄液を去り、再び清水を添加して水洗して蛋白に混じつてゐる夾雜物、鹽類等を充分に除去する。この沈澱を再び遠心分離機にて液と分離する。これを木綿製袋に入れて壓搾すると水分を 50~60% 含んだ濕潤蛋白が得られる。これをトンネル乾燥機により連続的に或は其の他の棚式乾燥機にてなるべく低温度にて乾燥する。この際真空乾燥を行ふと更によい。

かくして得たる大豆蛋白を適當の大きさに粉碎して貯藏しておき可塑物の原料とする。

濕式法による大豆蛋白可塑物を製造するにはこの原料を水を以てロール間で十分に練り、粒の全く消失するまで練り合す。製品の着色物を得るにはこの時に所要の各種の色の染料を加える。かくして得たる濕潤なる原料を適當なる型に裝填して充分に壓搾する。これを 20—36% のホルマリン液の充填してある容器中に相當長期間浸漬しおき蛋白質とホルムアルデヒドとの反應を完全に硬化する。反應が終ると更に棚にのせて乾燥を行ふ。かくして板狀の任意の厚さの樣地並に型に応じて任意の形の製品が得られる。この濕式法に於ては勿論最初大豆蛋白製造の際に得られる 50~60% の水分含有の濕潤状態のものを原料に使用し得られる。然しこの場合には製造すると直ちに型に入れ壓搾する必要があり、その間に永く時間の経過を許さない。即ち永く置くと蛋白

が變敗變質を受けるがためである。然し沈澱したまゝのものであるから蛋白分子は極めて微細である利點がある。一旦乾燥したものでよりよい緻密な製品が得られる。

この濕式法により得たる壓搾板よりボタンその他の製品を造るには樣地より抜き取るために無駄の部分が生ずる。而して一度硬化した大豆蛋白可塑物は再び軟化することが出来ないので不經濟である。

乾式の硬化法に於ては乾燥した大豆蛋白を適當の大きさの粒子とし、これに染料等を加えて周圍より加温した任意の適當なる直徑のノズルを通過させて得たる棒狀のものを直ちに 36% のホルマリン液中に浸漬して硬化させる。

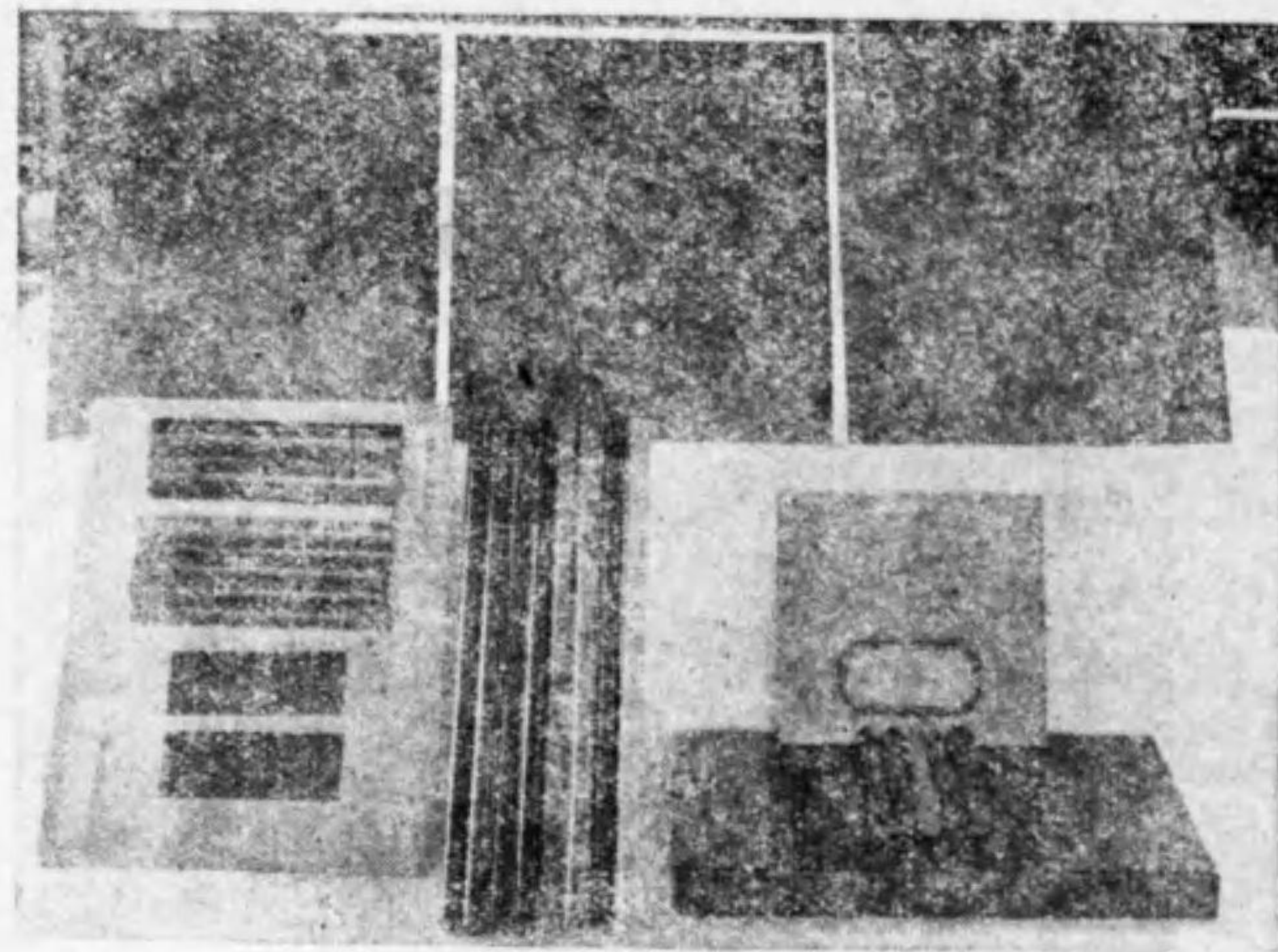
その硬化の時間は前法と同様に長時間を要し、永く浸漬しておく。硬化が完了すると乾燥して棒狀の樣地が得られる。黒色、白色、赤色、青色など任意に着色した棒が得られる。

この棒を切斷して細工し、加工するとボタン其他任意の形状の製品が得られる。かくして得たる大豆蛋白可塑物は馬布又は竹片を入れた鼓狀の回転鑿出器により光澤を附けることが出来る。光澤は牛乳カゼイン可塑物と比較して遜色がない。

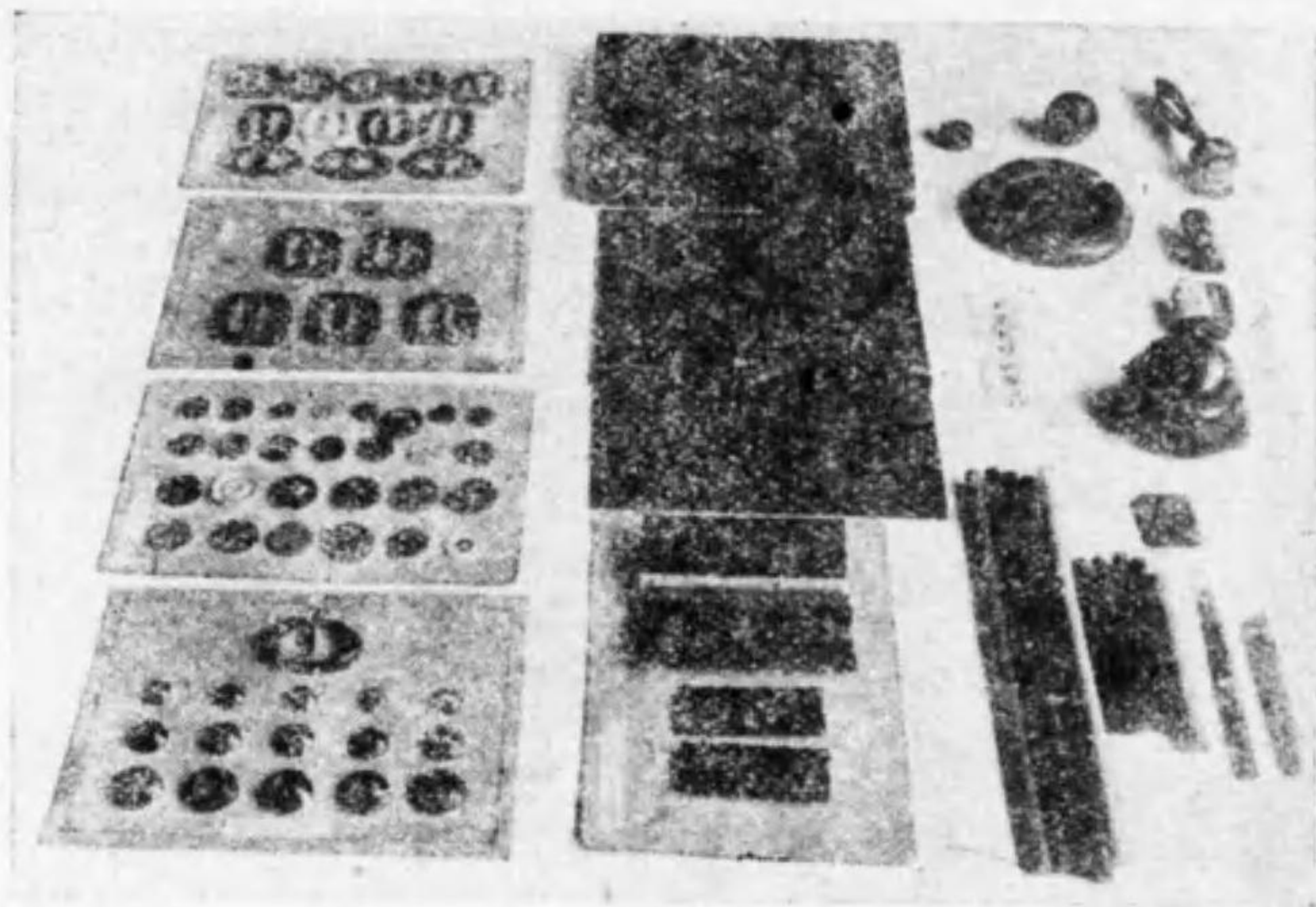
之等の大豆蛋白可塑物質樣地を適宜細工するとシャープペンシル、簡單なる鉛筆けすり、カーボンペーパー記載棒の軸等々の各種文房具品、各種ボタン、婦人子供の洋服バンド、洋傘の柄などの装身具、べつこう代用品などを造ることが出来る。この可塑物は不燃性セルロイドとも稱せられ、電氣のスパーク、又は焰により引火しないがために灰皿などに適している。

更にこの大豆蛋白可塑物は電氣に對する絶縁性がある。即ち厚さ 1 mm の板は 6500 ボルトの破壊電壓に耐える。従つて電氣絶縁材料、電氣器具、ラヂオ器具、電線被覆用、ベークライト様の各種部分品などを造ることが出来る。更に自動車、船舶などの資材ともなり得るものである。

かつて研究の結果出来た日昭らいと、すぎのいどなどは大豆蛋白可塑物であつて、大きい板、棒、管等が試製せられた。又大日本セルロイド會社は同社の牛



第16圖 大豆蛋白質可塑物の板、棒類



第17圖 大豆可塑物製ボタン、バックル、灰皿、管、洋傘の柄類

乳カゼインより可塑物ラクトロイド製造の技術を應用して、同社の神崎工場に於て大豆蛋白質可塑物である興亞ロイドを押出式で製造して各種の文房具品、ボタンなどの製品を行つた。大阪の山本徳三郎氏、名古屋の日清化學、東京板橋の大鹿物産會社の大鹿氏も從來牛乳カゼインより押出式によつてボタン、バンド其他各種の製品を造つておつたが牛乳カゼインの代りに大豆蛋白質を使用し從來の技術を應用して押出式製法により製品を造つていた。其他東商會も大豆蛋白質可塑物より洋傘の柄などを製造して何れも優秀な製品が出来ている。

要するに大豆蛋白質可塑物は近年長足の進歩をなし、自動車工業の原料材料となり、或は又電氣絶縁材料、ボタン、バンド、電線被覆材、灰皿、ペン軸、鉛筆けすり、其他文房具品の様地となり日用品の材料となつてきた。

第16圖、第17圖は大豆蛋白質可塑物の板、棒類、大豆蛋白質可塑物製ボタン、バックル、灰皿、管、洋傘の柄、板類を示したものである。(終)

索引

ア		イ	
アイシングラス	258	アルギニン	6, 36, 122, 147, 148, 149, 184, 187
アステルビン	131	アルブミノイド	5, 137, 253
アストブリー	28	アルブミン	136, 147
アスパラギン	132	アントニオ・フェリチー	8
アスパラギン酸	6, 121, 133, 147	アンブラー	172
アセトアマイド	34	アンモニウム・チオサイアネート	34
アセトン	23		
アゼイン酸	68	I.G. 会社	93
アゼラル酸	53	伊澤仁	161
アゼレイン酸	71, 72	泉岩太	257
アダム・ミラー	10	イソロイシン	121, 147
アデピン酸	39, 53, 58, 61, 68, 71, 72, 78, 83	イノシン酸	135
アデボニトリル	84	インドール	121, 147
アブリン	129		
アミド態窒素	103, 104	ウ	
アミノ・イソ酪酸	119	ウィルラム	93
アミノ・ウンデカノニン酸	48	羽毛	33
アミノ・カブロン酸	41	ウンデカネチオイン酸	72
アミノ酸	36, 92, 102	ウンデカメチレン・チアミン	69
アミノ酸液	154	ヴァリン	6, 120, 133, 147
アミノ窒素	115, 116	ヴィグニン	146
アミノ・ヘプタデカノニン酸	49	ヴィテリン	147, 151
アミノ・ヘプタノニン酸	47		
アミノ・ポリペプチダーゼ	117	エ	
アミノ・ノナノニン酸	38, 46, 48	エキストン	41
アミノ酪酸	119	液膠	258
アマラン	92	エチルアセテート	22
アラニン	6, 119, 133, 147, 172	エチルヘキサデカメチレン・チカー ボキシレート	63
アラバン	170	エチレン・チアミン	58
アラビノース	172	X線圖	28
アラヒン	152	エデスチン	28, 147, 152
亜硫酸ソーダ	26	エミル・フィッシャー	5
アリル・イソブチルサルピツール	160	エレブシン	102, 115, 116

エレブダーゼ	117
エロンゲーチング	49
鹽化カルシウム	230, 268
鹽化銅	212

オ

オキシゲルタミン酸	122, 147
オキシプロリン	147
オクタデカネチオイン酸	53, 72
オクメチレン・チアミン	68, 6) 72
オクトピン	131
オスポーン	153
オセイン	185
オーソ・ハイドロオキシ・チフェニール	78, 85
オボピテリン	146
オリゼニン	151

カ

柿沼吳作	182
カセイ	4
苛性ソーダ	230, 234
カセブシン	117
カゼイン	4, 146, 147, 151, 193
カゼイン可麗物	117
カゼイン接着劑	197, 216, 251
果糖	170
加藤重忠	227
カナバニン	131
カプロラクタム	92, 95, 100
カーボン酸	43
カーボオキシポリペプチダーゼ	117
カンドン染料	85
カロザー	37
カロリー	181, 190
環状アミノ酸	130
カンナビン	146
ガートナー	227

ガラクタン	23, 170
ガラケット	7
ガラリット	7

キ

牛乳カゼイン	195, 260, 270
牛乳カゼイン接着劑	153, 226
牛乳カゼイン可麗物	259
牛乳蛋白	4
キサントゲネート	8
岸田武直	101
キシロース	172
キルビー	37
魚膠	258
凝固蛋白質	139

ク

クレアチン	131
クロモプロテン	138
クアニチン	34
Graves	99
グリアチン	102, 103, 146, 147, 151, 174
グリココール	6, 118, 172
グリシニン	146, 147, 152, 167, 229, 233, 236, 267
グリシン	118, 147
グリーンワルト	95
グルコース	188
グルタチオン	126, 188
グルタミン	132
グルタミン酸	6, 122, 133, 147
グルタミン酸鹽酸鹽	165, 167, 169
グルタミン酸ソーダ	133, 134, 164, 173, 175, 178
グルタール酸	53, 72
グルテニン	146
グルテリン	137, 147, 151, 174
グルテン	179

グロビン	187
グロブリン	136, 145
ケ	
珪酸ソーダ	212, 215
ケオイド	7
血清アルブミン	259
血膠	223
ケラチン	5, 29, 33, 36, 254
ゲル	4
コ	
硬蛋白質	253
小麦粉	173
小笠利光	25
コラーゲン	12, 253
コロイド	6
コールド・フローイング	38, 80, 85, 87
固形粘度	42
ゴルトナー	172
サ	
サイジング	87
最近共洗混合物	234, 241, 263
坂口康哉	185
櫻井武二	135
佐々木林治郎	194
サージ	24, 30
佐藤定吉	265
サムエリー	172
サリシル酸	76, 78
ザイレノール	38
ザーメンプロテアーゼ	117
シ	
花説	53
鹿園直治	161

シクロヘキサノン	92
シクロヘキサノンオキシム	92
シクロヘキサノール	83, 92
シクロペンタノン	84
シスチン	6, 124, 147, 151, 186, 188
システイン	125, 186, 188
湿式混合接着劑	197
湿潤強度	27
シトルリン	123
シャテリニウ	4
蔗糖	170
シリンジン酸	42, 55, 85
シルクウール	21
シュラック法	94
樹膠	223
ジョイス	95, 97
人造羊毛	4
シーフォード	40
ス	
末置恭雄	164
鈴木梅太郎	153
スタキオース	170
ステアラミドメチレンピリヂニウム・クロライド	87
ステアロメチレンピリヂニウム・クロライド	87
ストレッチ・スピニング	46
スニア・ビスコサ會社	11
スベリン酸	53, 71, 72
Smit Van der Heide	12
スリナミン	129
スーパーポリアミド	42
スーパーポリマー	55
セ	
接着劑	191

セバシン酸	53, 58, 61, 68, 72
セバシン酸チフェニール	54
セリン	6, 119, 147
セルロイド	7
紗度	27
ゼラチン	151, 185, 253
ソルボース	172
ソクシニ	6
ゾラー	204
タ	
タウリン	126, 135, 186, 188
高田亮平	179
種村功太郎	40
単位構造	43
単位長さ	43
蛋白可塑物	259
蛋白質分解酵素	116, 117
蛋白質ペースト	25
大豆蛋白	20, 109, 245
大豆蛋白可塑物	263, 270, 272
大豆蛋白接着劑	226, 247, 248
Da Shio	14
脱脂乳	4
ダンハム	210
チ	
チオラン	91
チム	4
チモトリアシン	117
チロキシン	128
チロシン	6, 127, 147, 151, 187
調合接着劑	197
チアミノ酸	122, 149
チアミノ・プロピル・エーテル	78
チアミノモノカーボン酸	118, 122
チアミン	37, 39, 43
チアミン・チカーボン酸鹽	67

重合アミン	66
チエチルアチビン酸	53
チエチル酢酸	53
チカーボオキシチベンチル・チサルファイド	76
チグリコール酸・チフェニロール・サイクロヘキサノール・チ酸	76
チカーボン酸	37
チクレシルアチペート	63
チケトビペラジン	118
チシステイン	125
チチオチグリコール酸	76, 78
チヒドロキシフェニルアラニン	123
チフェニル・カーボネート	53
チフェニロール・プロパン・チ酸	76, 77, 78, 79
チフェニールプロパン	85
チブチル・カーボネート	53
チペーダナフトール・チ酸	76
チペブチダーゼ	117
チュボン會社	34, 37, 82, 93
ツ	
ツェイン	146, 147, 152
ツオリット	7
テ	
テグス	94
テトラグリシル・グリシン	41
テトラデカネチオイン酸	53, 72
テトラメチレンチアミン	39, 68, 71
テープ式	100
デカメチレン・チアミン	69, 73, 77, 78
澱粉	171
ト	
糖蛋白質	138
遠山西之介	179

東洋レーヨン会社	92
トッテンハウプト	4,7
トリブシン	102,115
トリブターゼ	117
トリブトファン	6,187,129,133,147,151
トリメチレン・チアミン	52
トレオニン	120,151
ドデカメチレン・チアミン	69
ドデカメチレン・チカーボン酸	58,172
ドーブ	33
ナ	
ナイロン	35
ナイロン鹽	82,84
ナイロン糸	90
ナイロン重合體	82,84
ナリシ	8
Naam Vanntshap Hollandsche Zyde	5
ニ	
膠	253
ニュークレイン酸	187
ニュークレオプロテン	137
乳酸鹽解法	214
Niddigger	99
ノ	
ノルロイシン	120,187
ノルヴァリン	120
ハ	
ハイドロオキシ・グルタミン酸	122
ハイドロオキシプロリン	131
蜂屋貞秀	227
ハル	199
ハンフォード	93,95,97
パバイナーゼ	117

パバイン	103
バラカゼイン	6
バラキシリレン・チアミン	69
バラ・フェニレン・チ酸	53,73
ヒ	
ヒスチヂン	6,150,133, 135,147,148,149,151,172,184,187
ヒストン	137,187
7-アミノ・ヘプタノニン酸	47
7-アミノ・ヘプトン酸	41
ヒューマス	170
ビスコース	4
ビタミンA	188
ビタミンB	181,188,189
ビタミンC	181,189
ビタミンD	189
ビニオン	91
ビュレット	103
ビメリン酸	53,72
ピリミチン鹽基	187
ピーターソン	93
フ	
ファゼオリン	146
フィッシュミール	186
フィブロイン	26
Firma Fratelli Barzano	8
フェニルアラニン	127,147,187
フェルト	31
フェレチー	5
フォルムアルデヒド	4
深井冬史	172
鈔素	173
弗化ソーダ	206
フリードリッヒ・トッテンハウプト	4
フルニール	4
フレーク式	100

葡萄糖	170
ブラザー	265
ブラシリイン酸	72
ブラシリル酸	53
ブリシュ	172
ブリーフ・ジョーン	153
ブリマス索條會社	91
ブリン鹽基	187
プロタミン	137,187
プロテアン	139
プロテアーゼ	102
プロテオース	102,117,118,139,167
プロテナーゼ	117
プロラミン	137
プロリジン	124
プロリン	6,130,133,147
ヘ	
ヘキサヒドロテレ・フタル酸	53
ヘキサデカメチレン・チカーボン酸	58
ヘキサメチレン・チアミン	39,58,68,72,78,183
ヘキサメチレン・チアンモニウム・アヂ ベート	84,96
ヘモグロビン	187
變形蛋白質	139
ヘンリー・フォード	263
ベッケル	264
ベニヤ板	191
ブライメタル	224
バー・ツェー纖維	91
ベクタン化	7
ベブシナーゼ	117
ベブシン	102,115
ベブチド	140
ベプトン	102,118,140
ペンタメチレン・チアミン	58,61,63,72,179

ペンタメチレン・チカーボン酸	53
ベントザン	23
ベントース	172
ホ	
星野孝平	92
ホフマン	227
ホモシスチン	126,188
ホルデイン	146,152
ポアステッセリン	4
ポイヤー	21
紡糸液	23
紡糸口	25
ポピン	26
ポリアミド	37,75,92
ポリヴィニル アルコール	87
ポリヘキサメチレンアヂバミド	37,84
ポリベブチダーゼ	117
ポリベブチド	28,102,118
ポリマー	37
ボルソン	22
ポール・シュラック	93
マ	
マギー會社	135
マッキーネー	263
丸尾 明	163
マルトース	172
マロン酸	53
ミ	
三好重雄	22
水島三一郎	104
メ	
メタクレゾール	42
メタプロテン	139
メチオニン	125,147,188
メチルマロン酸	53

索引			
メライノゲン	172	レグメリン	146, 167
メラニン	172	レゾルシノール・酢酸	76
メリノ種	9	レプロット	185, 183
メーラード	172	レンネット	195
		レンネット・カゼイン	261
モ			
モノアミノ・チカーボン酸	118, 121	ロ	
モノアミノ・モノカーボン酸	118	ロイシン	6, 121, 133, 147
モノチオグリコール	34	6-アミノ・カプロン酸	41, 47
モノボール油	25	ロクサス	172
ヤ			
山口文之助	227	ロス	193
山田延男	227	ロダン酸カルシウム	237, 268
山本 遷	265	ローベルトソン	227
山本 三郎	277		
ヨ			
吉田皆藏	101		
ヨードチロシン	128		
ラ			
ラクタム	92, 95		
ラクトアルブミン	146		
ラニタール	6, 8		
ラムノース	172		
リ			
リュコシン	147		
リジン	6, 123, 148, 149, 151, 172, 184, 187		
リチニン	155		
リチン	155		
リッター法	95, 97		
磷脂蛋白質	138		
磷蛋白質	138		
レ			
レグミン	146		

昭和23年2月0日印刷

昭和23年2月20日初版發行

工業化学大系 第一冊
應用蛋白化学

¥ 165 圓

著者 増野 實

發行者 發田 卓士

印刷者 小河 幸三郎

印刷所 明和印刷株式会社
東京・名古屋

學術圖書出版社

東京都千代田區神田神保町2の4

フレーベル館内

電話九段(33) 3971

588.7-Ma687



1200500747556

588.7
Ma68

終