

みんなのポジトリ

国立民族学博物館学術情報リポジトリ National Museum of Ethnology

Synthetic Materials Used in Artists' Paints and Varnishes

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2009-04-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 園田, 直子 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15021/00001954

画材としての合成素材

園田 直子

国立民族学博物館博物館民族学研究部

Synthetic Materials Used in Artists' Paints and Varnishes

Naoko Sonoda

- | | |
|-------------------|---------------------|
| 1 はじめに | 3 画材としての合成樹脂：ワニス |
| 2 画材としての合成樹脂：絵具 | 3.1 ワニスに使われている合成樹脂 |
| 2.1 絵具に使われている合成樹脂 | 3.2 合成樹脂ワニスの特徴 |
| 2.1.1 酢酸ビニル系絵具 | 4 画材としての合成有機顔料 |
| 2.1.2 アクリルビニル系絵具 | 4.1 絵具に使われている合成有機顔料 |
| 2.1.3 アクリル系絵具 | 4.2 合成有機顔料の特徴 |
| 2.1.4 アルキド系絵具 | 5 おわりに |
| 2.2 合成樹脂絵具の特徴 | |

1 はじめに

画材の世界は、20世紀に新しい展開をむかえた。従来の天然物とは全く別のものである合成素材が出現したからである。ここでは専門家用の絵具とワニスを例にとり、どのような合成素材が使われるようになったのか、どのような特徴があるのかをみていく。本稿であげる絵具やワニスの組成は、特別な記述がない限り筆者がおこなった分析結果をもとにしている。分析法としては、熱分解ガスクロマトグラフィー、そして補助的にフーリエ変換赤外分光分析を用いたが、これらについては「IV 合成素材の分析」の「博物館資料を対象としたときの合成素材の分析法——フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) と熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) の可能性」で述べる。

絵具を定義すると、ものにくっつく、色のついた物質といえる。接着剤のはたらきをする固着成分、色のもとである着色成分(顔料)、このふたつが主成分である。その上で、各絵具メーカーは溶剤をはじめ、さまざまな補助成分を加えることで、使いやすい絵具をつくっている。絵具の種類は、固着成分に何が使われているかによって決まる。先史時代の洞窟壁画にはじまり、テンペラ画、油絵、水彩画などには、いずれも人類は固着成分として天然の素材を利用してきた。

ワニスは、光沢の調整および画面の保護を目的に、作品の完成後に塗られる。固着成分

を溶剤に溶かしたものであり、この場合も、従来は天然樹脂など天然物が使用されていた。

20世紀になると、自然界に存在しないものを、石炭、石油、天然ガスなどから、人為的につくりだすようになる。この流れは、有機化学の発展をむかえる第一次世界大戦以降とくに顕著になり、多くの合成樹脂が発明、開発されるようになった。そして、そのうちのいくつかは、絵具やワニスの固着成分として利用されている。同様の傾向は、色の世界にもみられる。19世紀半ば以来、数々の合成の染料および顔料が生み出され、20世紀後半には多くの合成有機顔料が画材として使用されるようになっていく。

画材としての合成素材を、固着成分となる合成樹脂、20世紀に生まれた色といえる合成有機顔料、このふたつの面からみていく。合成樹脂については、絵具とワニスに分けている。

2 画材としての合成樹脂：絵具

2.1 絵具に使われている合成樹脂

専門家用の合成樹脂絵具は、欧米では1950年代後半から、日本では1960年代から、市販されている。表1に、それぞれの市販開始年をまとめた。アルキド樹脂は、厳密には、完全な合成樹脂というより、人工的に変性した乾性油であるが、20世紀の画材としてははずせないものであり、ここに含める。

2.1.1 酢酸ビニル系絵具

ビニル絵具と称して市販されているのがルフラン・ブルジョワ社(市販開始時はブルジョワ社)のフラッシュ絵具である。1984/85年に購入した絵具24色の分析結果を表2にまとめた。

表2をみると、固着成分として3つのタイプがあることがわかる。この結果をもとに、メーカー側に問い合わせたところ、次のような回答を得た¹⁾ (園田 1991; Sonoda et al. 1993)。

- 1956年の市販当初は、酢酸ビニル系の樹脂(ポリ酢酸ビニル²⁾)に可塑剤(フタル酸ジイソブチル約16%)を加えたものを使用していた[表2の(a)タイプ]。
- 1970年代初め頃から、酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体³⁾を使うようになった[表2の(b)タイプ]。
- (b)タイプの樹脂は、一部のアゾ系黄色顔料などと反応し絵具がゼリー状になる不都合がおきたため、問題のある顔料を含む色には、当初の(a)タイプの樹脂を再び用いた。
- 1974年頃からは顔料の種類を変えることで対処し、すべての絵具に(b)タイプの樹脂を使用している。

表1 合成樹脂絵具の市販開始年

市販開始年	絵具メーカー（国名）	絵具の名称など
1950 代	ウィンザー・アンド・ニュートン（英）	3 種類のアルキドメディウム
1956	ブルジョワ（仏）	フラッシュ・ビニル絵具
1957	ラスコー（スイス）	専門家用アクリル絵具
1958 ¹	パーマネント・ピグメント（米）	リキテックス・アクリル絵具
1962	ラウニー（英）	クリラ・アクリル絵具 （スタンダード）
1963	ターナー（日本）	アルファカラー・アクリル絵具 （現在は製造中止）
1965	ターレンス（蘭）	レンブラント・アクリル絵具
1967	マツダ（日本）	アクリル・カラー
1970	ターナー（日本）	アクリルカラー
1971	ホルベイン（日本）	アクリラ・アクリル絵具
1972	ルフラン・ブルジョワ（仏）	ポリフラッシュ・アクリルビニル絵具
1976	ウィンザー・アンド・ニュートン（英）	アルキド絵具
1980 頃	ニッカー（日本）	アクリックス・アクリル絵具
1982	ウィンザー・アンド・ニュートン（英）	専門家用アクリル絵具

¹ 1958 年とは、手紙で問い合わせた結果である。メーカーのパンフレットには1955 年となっている。また、1956 年という説もある(Coulonges 1975)。

1984/85年購入分の絵具からフタル酸ジイソブチルが検出されているのは、販売店レベルでは、昔の製品がこの時点でも流通していたからであろう。(c) タイプにみる「〇〇ヒュー」という名称の絵具からは、酢酸ビニルとバーサチック酸ビニルの共重合体、と同時にフタル酸ジイソブチルが検出されている。(a) タイプの樹脂で練った絵具と、(b) タイプの樹脂で練った絵具を、混ぜ合わせてつくった絵具ではないかと推測している。

前回の分析で可塑剤を検出した絵具5 色 ((a) タイプと (c) タイプ)、および (b) の代表として #001 ホワイト、あわせて6 色を1999 年に再度購入し、調査した。いずれの

表2 フラッシュ・ビニル絵具 (ルフラン・ブルジョワ社) に使用されている合成樹脂

- (a) タイプ: ポリ酢酸ビニルを主成分とし, 可塑剤としてフタル酸ジイソブチルを含む
#169 レモンイエロー, #393 パーミリオンレッド, #539 ライトグリーン
- (b) タイプ: 酢酸ビニルとバーサチック酸ビニルの共重合体
#195 セネガライエロー, #176 ゴールドイエロー,
#204 プリリアントファストオレンジ, #202 オレンジ, #359 プリューゲルレッド,
#382 オリエンタルレッド, #366 カーマインレッド, #529 ビリジャン,
#524 イングリッシュグリーン, #544 スプリンググリーン,
#512 アーマーグリーン, #631 パーマネントバイオレット,
#361 カドミウムレッドライト, #043 ウルトラマリーンプルー,
#046 ブルシャンプルー, #542 クロミウムオキサイドグリーン,
#482 ローシエンナナチュラル, #265 ブラック, #001 ホワイト
- (c) タイプ: 酢酸ビニルとバーサチック酸ビニルの共重合体, フタル酸ジイソブチル
#551 エメラルドグリーンヒュー, #191 ネーブルスイエローヒュー

(園田 1991; Sonoda et al. 1993)

絵具からも, フタル酸ジイソブチルは検出されなかった。しかし, このうちの4色 (#001 ホワイト, #169 レモンイエロー, #393 パーミリオンレッド, #191 ネーブルスイエローヒュー) から少量ではあるが, 可塑剤のアジピン酸イソブチル, そして, メチルブタンジオン酸ビス (1-メチルプロピル) エステル⁴⁾ が検出された。

フラッシュ絵具以外の酢酸ビニル系の絵具としては, ゴールデン・アーチスト・カラーズ社からPVA修復用絵具がでている。使用時に水でうすめることができる分散液型⁵⁾のフラッシュ絵具とは異なり, エタノールやアセトンなどの有機溶剤に溶かして使用する, 溶液型の絵具である。この絵具の主成分はポリ酢酸ビニルであり, 可塑剤は検出されなかった。

2.1.2 アクリルビニル系絵具

ルフラン・ブルジョワ社のポリフラッシュ絵具は, アクリルビニル絵具として1972年から市販されている。成分は, 酢酸ビニル系の樹脂 (酢酸ビニルとバーサチック酸ビニルの共重合体) である。メーカー側の説明⁶⁾によると, 約5%程度のアクリル樹脂を含むとのことだったが, 当時おこなった分析では検出できなかった (園田 1991)。

1986年に外装が変わった新しいポリフラッシュ絵具からは, アクリル系の樹脂 (メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルの共重合体), そして, 極少量の酢酸ビニル系の樹脂 (5%前後) が検出されている (園田 1991)。

名称は、アクリルビニル絵具のままであるが、ある時期を境に、組成が根本的に変わった例である。

2.1.3 アクリル系絵具

一般に合成樹脂絵具といった場合、アクリル絵具をさすといってもよいほど、その数は多い。市販のアクリル絵具の主成分を表3にまとめた。このうち、溶液型の絵具は現在使用されているものだが、正確な購入年は不明である⁷⁾。

分析結果をみると、分散液型の絵具では、メタクリル酸メチルの共重合体が大半をしめる。メタクリル酸メチルの重合体は、無色透明の丈夫な樹脂である。しかし、そのままでは膜が硬すぎ、柔軟性に乏しいため、別のモノマー（アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、あるいはアクリル酸2-エチルヘキシル）と共重合させ、内部から可塑化させていることがわかる。メーカーのなかには、3成分の共重合体を用いているところもあった。

調査した絵具のうち、日本の2社からは可塑剤（フタル酸ジ-n-ブチル）が検出された。原材料は、すでに内部可塑してあるアクリル樹脂なのだが、さらに可塑剤が添加されていることになる。

ビネー・アンド・スミス社（市販開始時はパーマネント・ピグメント社）のリキテックス絵具は、各国への普及率が高く、日本でも容易に入手できるアクリル絵具である。年代により、固着成分の組成に変化がみられる。1990年代前半までは、メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルの共重合体⁸⁾（表3のMMA-EA*）であったが、90年代末には、メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体（表3のMMA-BA）になっている。同様の傾向は、ゴールデン・アーチスト・カラーズ社のゴールデン・アクリリックス絵具、あるいはウィンザー・アンド・ニュートン社のグロスメディウムにもみられた。いちがいに一般化できないだろうが、メタクリル酸メチルと共重合させるモノマーの種類は、アクリル酸エチルからアクリル酸ブチルへと移行していく傾向があるようだ。

一方、アクリルガッシュと称される絵具は、従来のアクリル絵具がどちらかといえば透明色であるのに対し、デザイン画向けのマットな視覚的效果をねらったものである。必然的に相対的な顔料の量が増え、樹脂濃度は下がる。そのため、各メーカーは、固着成分としてアクリル酸2-エチルヘキシルの重合体など、より柔軟性のある合成樹脂を選択している。

ボーカー・アーチスト・カラーズ社のマグナ絵具に代表される修復用絵具は、ポリメタクリル酸 n-ブチル樹脂を使用している。有機溶剤に溶かして使う、溶液型のアクリル絵具である。ゴールデン・アーチスト・カラーズ社のMSA 修復用絵具、シャルボネル社の修復用絵具も、同様の組成である。

全体的にみると、アクリルガッシュ以外のアクリル絵具の組成はそれぞれ類似しており、

表3 専門家用アクリル絵具の主成分

国産：分散液型の絵具	1992年購入	1999/2000年購入
ホルベイン		
アクリラ, グロスメディウム (A780)	MMA-BA	MMA-BA
アクリラ・アクリル樹脂絵具, チタニウムホワイト (A120)	MMA-BA	MMA-BA
アクリラ・ガッシュ, チタニウムホワイト (D151)		2A
ターナー		
アクリルカラー, グロスメディウム	MMA-BA	MMA-BA
アクリルカラー, チタニウムホワイト(1)	MMA-BA	MMA-2A
アクリルガッシュ, ホワイト(1)		MMA-2A
ニッカー		
アクリックス, グロスメディウム	MMA-2A +DBP	MMA-2A + DBP
アクリックス, チタニウムホワイト(701)	MMA-2A + DBP	MMA-2A
アクリリックガッシュ, ホワイト(954)		St-2A
ヌーベル		
アクリルカラーズ, グロスメディウム (絵具なし)		MMA-BA
マツダ		
艶出しメディウム		MMA-BA
アクリル・カラー, チタニウムホワイト	MMA-EA* + DBP	MMA-EA-BA + DBP
外国製：分散液型の絵具	1984/85年購入	1999/2000年購入
ビナー&スミス		
リキテックス・アクリル絵具, グロスポリマーメディウム	MMA-EA ¹	MMA-BA
リキテックス・アクリル絵具, チタニウムホワイト(レギュラー)	MMA-EA*	MMA-BA
リキテックス・アクリル絵具, チタニウムホワイト(ソフト)		MMA-BA
ゴールデン・アーチスト・カラーズ		
ゴールデン・アクリリックス, グロスメディウム		MMA-BA
ゴールデン・アクリリックス, チタニウムホワイト	MMA-EA ²	MMA-BA

¹ 1992年購入分も, MMA-EAであった。² この試料は1994年に購入したものである。

ラスコー

ブリリントメディウムNo.1	MMA-BA
専門家用アクリル絵具, チタニウムホワイト	MMA-BA

ペベオ

アクリル絵具, チタニウムホワイト	MMA-EA-BA
-------------------	-----------

ラウニー

クリラ・アクリル絵具, グロスメディウム	MMA-EA
クリラ・アクリル絵具, チタニウムホワイト	MMA-EA

ターレンス

メディウムレンブラント	MMA-EA-BA	
レンブラント・アクリル絵具, チタニウムホワイト(105)	MMA-EA	MMA-EA*
ヴァン・ゴッホ・アクリル絵具, チタニウムホワイト(105)		MMA-EA

ウィンザー&ニュートン

アクリリック, グロスメディウム	MMA-EA	MMA-BA
アクリリックカラー, チタニウムホワイト	MMA-EA	

外国製：溶液型の絵具

購入年不明

ボーカー・アーチスト・カラーズ

マグナ専門家用アクリル樹脂, ホワイト	nBMA
---------------------	------

ゴールデン・アーチスト・カラーズ

MSA ジェル	nBMA
MSA絵具, ホワイト	nBMA

シャルボネル

修復用絵具, チタニウムホワイト	nBMA
------------------	------

略字

DBP	：フタル酸ジn-ブチル（可塑剤）
MMA-2A	：メタクリル酸メチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルの共重合体
MMA-BA	：メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体
MMA-EA	：メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルの共重合体
MMA-EA*	：メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルの共重合体, もしくはメタクリル酸メチルとアクリル酸エチルとメタクリル酸エチルの共重合体
MMA-EA-BA	：メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルとアクリル酸ブチルの共重合体
nBMA	：メタクリル酸 n-ブチルの重合体（ポリメタクリル酸 n-ブチル）
St-2A	：スチレンとアクリル酸 2-エチルヘキシルの共重合体
2A	：アクリル酸 2-エチルヘキシルの重合体（ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル）

固着成分に使用されている合成樹脂の種類から各メーカー間の特徴を見いだすことは困難といえる⁹⁾。

2.1.4 アルキド系絵具

アルキド樹脂は、画材としては、油絵具の補助剤として登場した。1950年代にリクイン、ウィンジェル、オレオパスト（いずれもウィンザー・アンド・ニュートン社）の製品名で、3種のアルキドメディウムが市販されたのが、その始まりである。アルキド絵具そのものは、同じウィンザー・アンド・ニュートン社によって、1976年から売り出されている。このほかのアルキド樹脂の需要としては、少量を混入することで油絵具の乾燥を調節することがおこなわれているし、シルクスクリーンの分野での用途も大きい（森田 1986）。

アルキド樹脂はポリエステル樹脂の一種である。多価アルコール、多塩基酸、乾性油¹⁰⁾（または脂肪酸）が主たる構成成分となる（Grandou and Pastour 1966; Horie 1987）。ウィンザー・アンド・ニュートン社のアルキドメディウムと絵具、アーカイバル社の速乾性絵具の分析結果を下にまとめる（園田 1997; Sonoda 1998）。

- ウィンザー・アンド・ニュートンのメディウムは、3種ともに、多価アルコールはペンタエリスリトール、多塩基酸はオルトフタル酸のアルキド樹脂である。リクインの特徴は、パルミチン酸（脂肪酸の一種）をほとんど含まないことである¹¹⁾。ウィンジェルとオレオパストは双方とも、脂肪酸としてパルミチン酸とステアリン酸を含んでいる。ただし、オレオパストのほうが、相対的には多くのステアリン酸を含む。
- ウィンザー・アンド・ニュートン社のグリフィン・アルキド絵具の固着成分は、上記のいずれのアルキドメディウムとも異なる。成分的にはリクインとウィンジェルの両方の特徴を持ち合わせている。グリセリンが検出されているところから、乾性油で練った油絵具に、リクインを加えた可能性も考えられる。
- アーカイバル社のパーマネントリー・フレキシブル・アーチストオイルズは、ペンタエリスリトール、イソフタル酸、そして乾性油を成分とするアルキド樹脂を用いている。

2.2 合成樹脂絵具の特徴

市販の合成樹脂絵具（アルキド絵具を除く）の大半は、分散液¹²⁾型である。これには、次のような理由が考えられる。合成樹脂は、一般に、重合度が上がり、分子量が大きくなるほど、適度な可塑性をもち、機械的性質も向上する。その反面、分子量が大きい樹脂は、溶剤に溶けにくい。たとえ溶けたとしても、粘度の高い、ハケや筆で塗りにくい溶液になるので、樹脂の濃度を高くすることができない。そこで、合成樹脂を溶剤に溶かすのではなく、水中に、固体の微粒子として分散させた形（分散液）で利用する方法が用いられる

ようになる。分散液にすると、分子量の大きい樹脂でも、粘りけがでないので扱いやすい。そして、樹脂濃度を上げて、使用することもできる。

分散液型の合成樹脂絵具は、乾くまでの間は、合成樹脂が水に分散した状態であり、この状態である間は水で希釈することができる。水分は、徐々に支持体に吸収されたり、空气中に蒸発していく。残された合成樹脂の微粒子どうしが、お互いに融合することで、膜が形成される。原料のアクリル樹脂は本来、水に不溶であり、乾いた後の絵具は水に溶けない。何らかの理由で、乾いた後の絵具を溶かしたいときには、有機溶剤が必要となる。このように水の消失という物理的要因で乾く分散液型の合成樹脂絵具は、酸素を吸収して結合するという化学変化で乾燥する油絵具に比べると、乾燥に要する時間が短い。そのため、長時間待たずに重ね塗りができる。このとき、下の絵具が溶け出す心配もない。

合成樹脂絵具の膜は柔軟性にとみ、ひび割れがおきにくい。これは原材料に可塑性のある樹脂が選ばれているからである。樹脂に可塑性を与える方法は、大きく分けてふたつある。ひとつは、フタル酸ジブチルなどの可塑剤を添加する方法である。この方法では、時間の経過とともに可塑剤が移行し、結局は、もとの柔軟性のない状態にもどってしまう欠点がある。もうひとつは、2種類あるいは3種類のモノマーを組み合わせて共重合体をつくる方法である。内部から化学的に可塑性を与えるため、いつまでも柔軟性のある膜を保つことができる。現在、市販されている合成樹脂絵具は、いずれも後者の方法で可塑化されている。しかし、一部の絵具には、内部可塑と同時に、可塑剤の使用が未だに認められるので注意したい。

修復用絵具とされる絵具は、溶液型である。とくにアクリル絵具の場合は、後述のアクリル系ワニスに類似した、ペトロール類などの有機溶剤に可溶なタイプの樹脂が用いられている。分散液型の絵具に使われているアクリル樹脂とは、全く別のものである。溶液型絵具の特徴は、乾燥した後でも、溶剤に再び容易に溶かすことができることである。再溶解性にすぐれるので、補彩材料として使用するのに適している。溶剤の蒸発で乾燥するため、絵具の乾燥に要する時間は、分散液型の絵具より、さらに短縮される。多少、粘りけが強い絵具となるのは、溶液型である以上、避けられない。

アルキド絵具は、ほかの合成樹脂絵具ほどではないが、従来の油絵具に比べると、乾燥が早い¹³⁾。アルキド樹脂の重合が進まない間は溶剤に溶かすことができ、絵具の微妙な混ぜ合わせが可能になる。油絵具に似た効果をだしたいときに便利である。完全に乾燥した後は、もとの溶剤に溶けない、丈夫な絵具層を形成する。市販のアルキドメディウムを油絵具に添加すると、油絵具は流動的になり扱いやすくなる。同時に、乾燥を促進する効果がある。

合成樹脂絵具は発色がよいが、これにはふたつの理由が考えられる。ひとつは、合成樹脂自体に、油絵具の乾性油のような色がついていないことである。ふたつめは、最近の絵具一般にいえることだが、とくに合成樹脂絵具の場合、色味の鮮やかな合成有機顔料を積

極的に使用しているからである。

3 画材としての合成樹脂：ワニス

3.1 ワニスに使われている合成樹脂

国産および外国製の専門家用ワニスの主成分を、表4にまとめる。いずれのワニスも1999年から2000年にかけて購入したものである。

ワニスでは、溶液型が主流となる。使用されている合成樹脂は、アクリル系、ケトン系、そして、その他の樹脂に大別できる。約10年前に発表した専門家用ワニスの分析結果(Sonoda and Rioux 1990) および今回の分析結果をみると、タブロー用、リタッチ用という分類は、ワニスに使用されている合成樹脂の種類とは関係がない。このふたつの差は、含有している樹脂量の違いである。リタッチ用では、相対的に樹脂量が少なく、溶剤の割合が多い。そのため、乾燥後のリタッチ用ワニスの塗膜は、タブロー用ワニスに比べるとうすくなり、画面の保護に用いるには、多少、心許ないことになる。

アクリル系のワニスは、さらに3種(ポリメタクリル酸n-ブチル樹脂、ポリメタクリル酸イソブチル樹脂、両者の混合物)に分けられる。ケトン系のワニスにも、いくつかのタイプがみられる。もっとも一般的なのは、市販のラロパールK80(BASF社)と同じ組成のもの¹⁴⁾であり、シクロヘキサノンの縮合物と考えられている。その他の樹脂としては、酢酸ビニル系の樹脂(ポリ酢酸ビニル)、ブチラール系の樹脂(ポリビニルブチラール)、スチレン系、石油樹脂などがあげられる。

分散液型のワニスは、いずれもアクリル系の樹脂であった。その組成は、絵具の固着成分の組成に近い。

注意したいのは、ほぼ同じ名称の製品名でありながら、ラベルのデザインが変わったワニスである。一方からはケトン系の樹脂が検出され、片方からはアクリル系の樹脂が検出された。絵具の場合もそうであったが、市販後、構成成分が全く異なるものになってしまう例が少なからずあるということである。

3.2 合成樹脂ワニスの特徴

合成樹脂ワニスの大半は、溶液型で市販されている。ワニスは、塗布された後でも、さまざまな理由で取り除かれたり軽減されたりすることがあり、可逆性のある素材がもめられる。絵具層ほど丈夫な膜を形成する必要はなく、絵具層より溶剤に溶けやすいことがもめられる。

アクリル系ワニスの特徴は、柔軟性にすぐれていることである。ガラス板の上に乾燥させたワニスの膜を針でひっかくと、天然樹脂ワニスやケトン系ワニスのような脆さがない。膜がうろこ状にはじけず、きれいに切れる。他方では、このやわらかいところが欠点にも

なりうる。ワニスに使用されている合成樹脂は、熱可塑性樹脂¹⁵⁾の仲間である。熱可塑性樹脂は特有の物性をもっており、ガラス転移点¹⁶⁾とよばれる温度より下では、ガラス状に硬く固化しているが、その温度より上ではゴム状の半固体となる。ガラス転移点は、樹脂の種類によって異なる。溶剤型のワニスに用いられているアクリル樹脂のガラス転移点は、室温に近いが、やや高い程度である¹⁷⁾。そのため、あまり高温の環境下におくとべとつき、ほこりがつきやすくなる。

ケトン系樹脂は合成樹脂のなかでは分子量が低いため、乾燥するとき、平滑な面をつくりやすい。また、屈折率が高く、光沢のある膜を形成しやすい。油絵などに塗ると、色の深みや光沢が増し、天然樹脂ワニスに近い視覚的効果が得られる。柔軟性は、アクリル系ワニスに比べると劣る。欠点としては、ケトン基の存在から安定性に欠けることが指摘されており、安定剤を添加する方法などが報告されている(René de la Rie and McGlinchey 1990)。

上記ふたつの中間の性質をもつのが混合ワニスである。アクリル系樹脂に、ケトン系樹脂を加えている。後者を加えることで、全体の粘度を上げずに相対的な樹脂量を増やしている。柔軟性は改良されるが、ケトン系ワニス特有の視覚的特徴は減る。

酢酸ビニル系の樹脂が用いられているのは、「チャーコール用」「パステル用」とされるワニスで、とくに濡れ色がでることをきらう場合に用いられている。

ブチラール系の樹脂を用いているのは、調査したなかでは絶縁ワニスだけであった。ポリビニルブチラールは付着性にすぐれており、接着剤としての用途も広い樹脂として知られる(ホルベイン工業技術部編 1991)。

国産メーカーのワニスには、スチレン系あるいは石油樹脂を使用しているものがある。いずれも天然樹脂に近い性質をもち、物性のよい樹脂ということで選択されてきたものだ。なかでも石油樹脂は、ダンマルやマスチックなどの天然樹脂に近いフレキシビリティをもった樹脂といわれている。ただし、その長期にわたる安定性に関するデータは筆者の知るかぎり、まだでていない。

絵具メーカーのなかには、アクリル絵具のメディウム類を、ワニスとして使用できているところがある。あるいは、分散液型のワニスを市販しているところもある。分散液型のワニスの数は、溶液型のワニスに比べると少ない。これには、乾くまでは乳白色であるため、ワニスの雰囲気がないという視覚的な原因もあると思われる。また、分散液は使用時には水性であるため、油絵など油性分の強い画面上には、均一に塗りにくい。

分散液型アクリル樹脂のメディウムやワニスは、とくにアクリル絵画の場合、絵画の最終層として無色透明の層を重ねる(作品の一部と考える)ときに使用するのがぞましい。いつでも除去可能なワニスがある人は、使用しないほうがよい。というのも、これらのメディウムやワニスはアクリル絵具の固着成分と近似した樹脂でできており、この層を除去しようとするれば、その下の絵具層にも必ず影響を与えてしまうからである。

表4 合成樹脂ワニスの主成分

国産：溶液型のワニス

ホルベイン

タブロー (0510)	石油樹脂 ¹
-------------	-------------------

マツダ

タブロー (合成樹脂)	St
ルツーセ	St
速乾性クリスタルバンドルスベシヤル	isoBMA + ε

国産：分散液型のワニス

ターナー色彩

グロスワニス	MMA-2A
マットワニス	MMA-BA + ε

外国製：溶液型のワニス

ルフラン・ブルジョワ

Satin Picture Varnish (#811)	isoBMA + K80
Isolating Varnish (#819)	vb
Mat acrylic Picture Varnish (#828)	nBMA
Quick Drying Picture Varnish (#829)	ketone
Extra-fine Picture Varnish (#1186)	isoBMA + 2A*
Extra-fine Retouching Varnish (#1188)	isoBMA + 2A*
J.G.VIBERT Picture Varnish (#1251)	isoBMA + K80
J.G.VIBERT Painting Medium (#1252)	isoBMA + K80 + 2A*
J.C.VIBERT Retouching Varnish (#1253)	isoBMA + K80

ターレンス

Picture Varnish Glossy (002)	ketone
Picture Varnish Mat (003)	ketone
Retouching Varnish (004)	ketone
Pastel Fixative (061)	PVAc
Charcoal Fixative (063)	PVAc

¹ メーカーからの情報による。

ウィンザー&ニュートン

Oil colour Artists' Gloss Varnish	K80 + ϵ
Oil colour Artists' Matt Varnish	K80 + ϵ
Artists' Matt Varnish for Oil Colour	isoBMA
Oil colour Griffin Picture Varnish	K80

ルーカス

Picture Varnish (2202)	nBMA + isoBMA + K80
Finish Varnish (2203)	nBMA + isoBMA + K80
LUKASRYL Varnish Satin Gloss (2204)	nBMA + isoBMA
Retouching Varnish (2205)	nBMA + isoBMA + K80

略字

アクリル系樹脂

2A*	: アクリル酸 2-エチルヘキシルを少量含む
MMA-EA-BMA	: メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルとメタクリル酸ブチルの共重合体
isoBMA	: メタクリル酸イソブチルの重合体 (ポリメタクリル酸イソブチル)
MMA-2A	: メタクリル酸メチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルの共重合体
MMA-BA	: メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体
nBMA	: メタクリル酸 n-ブチルの重合体 (ポリメタクリル酸 n-ブチル)

ケトン系樹脂

ketone	: ケトン樹脂 (特定できず)
K80	: BASF社, Larapol K80と類似した樹脂

その他の樹脂

PVAc	: ポリ酢酸ビニル
St	: スチレン系樹脂 (特定できず)
Vb	: ポリビニルブチラール
ϵ	: 未同定物質少量あり

合成樹脂ワニス一般の大きな特徴は、天然樹脂ワニスに比べると、黄色味をおびていないということである。溶液型のワニスは塗布前から無色透明であり、分散液型のワニスも、いったん乾燥すると無色透明の膜を形成する。しかし、油絵などの上に塗った後の全体の視覚的効果を判断するとなると、天然樹脂ワニスのほうが色の深みをひきだせるため、専門家からの支持は強い。

4 画材としての合成有機顔料

4.1 絵具に使われている合成有機顔料

色の歴史は、1856年にイギリスのウィリアム・パーキンがモーヴという合成染料の製法を発見したときから、大きな変革をむかえた。この期を境に、合成染料・顔料の時代がはじまる。

絵具の歴史において、新しい顔料がどのように導入されていくのかを端的にあらわしているのが、合成樹脂絵具の市販がはじまった1960年代の画材カタログである。当時のブルジョワ社のカタログをみると、合成有機顔料は、油絵具という古典的な絵具にも、フラッシュ・ビニル絵具という新商品にも使用されている。油絵具は、無機顔料ですでに66色揃っており、有機顔料は基本的な色味を揃えるというより、それと異なる色を増やすために用いられている。一方、ビニル絵具の場合は、茶系統以外の有彩色の大半が有機顔料である。油絵具とは逆に、有機顔料で基本的な色合いを揃えた上で、ウルトラマリンブルーや酸化クロムなどの無機顔料の色が付け加えられている。合成有機顔料を含む絵具が全体にしめる割合は、油絵具では2分の1以下、ビニル絵具では3分の2以上である。言い換えると、新しいタイプの絵具ほど、合成有機顔料という新しい素材を積極的にとり入れる傾向がみられた（園田 1995）。

専門家用絵具に使用されているのは主として、ニトロソ系、アゾ系（モノアゾ、ジスアゾ）、オキサジン系、アントラキノ系、キナクリドン系、フタロシアニン系の顔料であり、そのほか実際に使用されている顔料の一覧を表5にまとめた。筆者が実際に分析して得た結果に、各種文献やパンフレットから得た情報を加えて作成したものである。合成有機顔料の名称は、色材の総合的な便覧である『カラーインデックス』（The Society of Dyers and Colourists, The American Association of Textile Chemists and Colorists 1956; 1975; 1982; 1987; 1992）の表記方法¹⁸⁾にしたがった。1999年に発表した表（Sonoda 1999）では、カラーインデックスの番号が不明な顔料が5つあったが、そのうちの4つの構造番号が分かったので、修正を加えてある。

メーカーによって多少のばらつきがあるが、現在、市販されている絵具（合成樹脂絵具に限らない）では、茶系統以外の有彩色の半数近くに合成有機顔料が使われている。茶系統の顔料では酸化鉄系の無機顔料が主流であり、この傾向は日本の製品にも、外国の製品

表5 専門家用絵具に使用されている合成有機顔料

顔料の種類	顔料の色	カラーインデックス C.I.番号		絵具メーカー および参考文献*
ニトロソ	緑	PG8	(10006)	b
		PG12	(10020:1)	h
モノアゾ	黄	PY1	(11680)	a, c, d, f, g, h
		PY3	(11710)	a, b, c, e, f, g, h, i, j
		PY6	(11670)	g
		PY73	(11738)	i
		PY74	(11741)	b, f, j
		PY97	(11767)	b, f, g, j
		PY98	(11727)	f
		PY150	(12764)	i
	オレンジ	PY167	(11737)	g
		PO5	(12075)	a, c, e, h
		PO17:1	(15510:2)	e
	赤	PO36	(11780)	b, f, j
		PR3	(12120)	a, d, h
		PR4	(12085)	a, h
		PR5	(12490)	g, i
		PR7	(12420)	c, f, h
		PR9	(12460)	b, d, f, g, j
		PR10	(12440)	h
		PR12	(12385)	c
		PR22	(12315)	g
		PR23	(12355)	g
		PR48	(15865)	g
		PR48:1	(15865:1)	g
		PR48:2	(15865:2)	e, g
		PR49:1	(15630:1)	e
		PR53:1	(15585:1)	e
		PR57:1	(15850:1)	e, f
		PR60	(16105)	g
		PR60:1	(16105:1)	e
		PR112	(12370)	c, g, i
		PR146	(12485)	g
		PR170	(12475)	b, f, g, h, j

		PR171	(12512)	i
		PR184	(12487)	g
		PR185	(12516)	g
		PR188	(12467)	b, f, g, h, j
	緑	PG10	(12775)	i
ジスアゾ	黄	PY12	(20190)	e
		PY14	(21095)	g
		PY17	(21105)	g
		PY55	(21096)	g
		PY81	(21127)	g
		PY83	(21108)	b, f, g, i, j
		PY95	(20034)	g
		PY128	(20037)	g
	オレンジ	PO13	(21110)	a, f, g
		PO34	(21115)	g
	赤	PR144	(20735)	f, g
		PR221	(20065)	g
	茶	PBr23	(20060)	g
トリアリルメタン	紫	PV3	(42535:2)	e
		Basic violet 14	(42510)	h
	緑	PG4	(42000:2)	e
キサンテン	赤	PR90	(45380:1)	h
	紫	PV1	(45170:2)	e
メチン, ポリメチン	黄	PY117	(48043)	g
アジン	黒	PBk1	(50440)	g
オキサジン	紫	PV23	(51319)	c, d, h, i
アミノケトン	黄	PY109	(56284)	h
		PY110	(56280)	g, h
		PY139	(56298)	g
	オレンジ	PO69	(iso indolinone)	g
	赤	PR254	(56110)	i

アントラキノン	オレンジ 赤	PO43	(71105)	f, h, i, j
		PR83	(58000:1)	d, h
		PR149	(71137)	f, g
		PR168	(59300)	h
		PR177	(65300)	g
		PR216	(59710)	g
	青	PB60	(69800)	f, i
インジゴイド (キナクリドン)	オレンジ 赤	PO49	(73900/73920)	i
		PR88	(73312)	f, g
		PR122	(73915)	b, c, d, h, j
		PR202	(73907)	i
		PR206	(73900/73920)	i
		PR207	(73900/73906)	i
		PR209	(73905)	f
	紫	PV19	(73900)	c, d, h, i, j
フタロシアニン	青	PB15	(74160)	a, d, e, f, g, j
		PB15:1	(74160:1)	i
		PB15:3	(74160:3)	b, c, f
		PB15:4	(74160:4)	i
		PB17	(74180:1)	e, g
	緑	PG7	(74260)	a, b, c, d, h, i, j
		PG36	(74265)	g, h, i

* 絵具メーカーおよび参考文献

- a ルフラン・ブルジョワ社, フラッシュ・ビニル絵具, 1984/85年購入(Sonoda et al. 1993)。
- b ビネー&スミス社、リキテックス・アクリル絵具, 1984/85年購入(Sonoda et al. 1993)。
- c ターレンス社, レンプラント・アクリル絵具, 1984/85年購入(Sonoda et al. 1993)。
- d ウィンザー&ニュートン社, グリフィン・アルキド絵具, 1996年購入(園田 1997)。
- e 『顔料便覧』(日本顔料技術協会編 1989)より。
- f 『機能性顔料応用技術』(シーエムシー編 1991)より。
- g 『絵具材料ハンドブック』(ホルペイン工業技術部編 1991)より。
- h Notes on the composition and permanence of artists' colours (Winsor & Newton n.d.)より。
- i Pigment identification chart(Golden Artist Colors 1993)より。
- j ビネー&スミス社, リキテックス・アクリル絵具, 1997年購入, チューブ上の記載より。

にもみられる（園田 1995）。

4.2 合成有機顔料の特徴

19世紀の有機顔料は一般に耐光性が悪く、湿気や薬品に弱いとされていた。しかし、20世紀になると、無機顔料に匹敵する堅牢性や耐久性を備えた有機顔料が、つぎつぎと登場している。なかでも、1928年に発明されたフタロシアニンプールは、光、熱、酸、アルカリのいずれにも堅牢で、大半の有機溶剤に溶けない。有機顔料の歴史上、もっとも重大な発見といわれる所以である。着色力にすぐれ、色素のなかでも最高級の銘柄と評価されている。1938年には、フタロシアニングリーンも商品化（発明は1935年）されている。1950年前後になると、赤色やオレンジ色のキナクリドン系顔料やアントラキノン系顔料などといった堅牢な縮合多環系顔料¹⁹⁾が登場する。

従来からの無機顔料に比べると、合成有機顔料の種類は多く、その色数は非常に豊富である。たとえば、『カラーインデックス』1992年増刊分までに登録された顔料の総数は810で、このうち合成有機顔料は、黄162、オレンジ66、赤242、紫43、青60、緑37、茶27、黒7、の合計644にのぼる。

合成有機顔料は一般に着色力が強すぎるため、絵具として使用する際には、体質顔料を加えて色を「うすめて」いる。最近の市販の絵具を分析すると、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、あるいは、シリカなどの無機の体質顔料が検出されることが多いのはそのためである。

色相の鮮明さも、合成有機顔料の大きな特徴である。アクリル絵具には、彩度10以上の色が多い。マンセルが、当時、入手可能なもっとも彩度の高い色標を彩度10としていたことを考えると、現代の色は、とくに黄色や赤色において鮮やかになっている（園田 1995）。

合成有機顔料には一部の無機顔料のような毒性がないことも大きな利点である。鉛、コバルト、マンガンなどを原料とした無機顔料は毒物あるいは劇物として作用する（ホルベイン工業技術部編 1990）ことが知られているが、同じような色を有し、かつ毒性のない合成有機顔料の役割は大きい。また、合成有機顔料は化学的に安定しており、顔料どうしを安心して混合できる。現在の色は、単に色数が増えて鮮やかになっただけではない。化学的にも安定した物質であり、色の可能性が大きく広がったのである。

5 おわりに

合成樹脂製の絵具やワニス、市販された後も、開発や改良が続けられている。全体としては、より安定性の高いものになっている。しかし、組成が変わったことが、消費者に必ずしも伝えられていないのが現状である。絵具は、固着成分や顔料以外にも、さまざまな補助成分を含んでいる。混色することで思わぬ化学変化が起こらないとも限らない。合

成樹脂絵具においては、同じメーカーの同じ名称の絵具であっても、あまり購入時期が離れているものの混色は避けたほうが無難といえよう。

合成素材は、20世紀を特徴づける物質である。天然の素材であれば、長所そして短所も含めて、それぞれの物性が分かっている。経年すれば、どのようになるのか知られている。それに比べて、合成素材の歴史は、まだ浅い。絵具にしろ、ワニスにしろ、未知の部分を多く残している。メーカー側が、絵具やワニスを市販した後、改良を続けているのも、そのあらわれである。

使用者側も、それぞれの画材の物性について、より敏感になるべきである。どのように保管したとき、どのようなことがおきたのか。何と何を混合したときに、どのような変化がおきたのか。このような具体的な情報をメーカー側と共有し、よりよい画材を開発する契機としたい。そこではじめて、20世紀に生まれた新しい表現手段である、合成素材でできた画材の可能性が広がり、従来の天然素材と同様に「使いこなせる」ことになる。

注

- 1) 1984/85年当時のルフラン・ブルジョワ社の研究室長、リカラン氏からの情報による。
- 2) 合成樹脂は、比較的単純な構造をしている。多数の低分子（モノマー）が、化学的に結合してできている。この結合する反応を重合といい、重合により生成した物質を重合体（ポリマー）とよぶ。たとえば、ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニルのポリマーである。ポリ酢酸ビニルは接着性にすぐれ、絵具の固着成分としてだけでなく、木工用ボンドなど、各種の接着剤にもよく使用されている。単独ではしなやかさに欠けるため、通常は、何らかの方法で可塑化している。
- 3) 種類の異なるモノマーが結合している場合には、共重合体（コポリマー）とよばれる。
- 4) このふたつの成分の同定は、(株)住化分析センターによる。
- 5) 分散液型、溶液型については、「2.2 合成樹脂絵具の特徴」で述べる。
- 6) 1984/85年当時のルフラン・ブルジョワ社の研究室長、リカラン氏からの情報による。
- 7) 創形美術学校修復研究所（2001年より修復研究所21となる）より、絵具のサンプルを分けていただいた。
- 8) もしくは、メタクリル酸メチル・アクリル酸エチル・メタクリル酸メチルの3成分共重合体の可能性もある。
- 9) 絵具という製品として調合する段階では、顔料（なかでも赤色の顔料）や体質顔料の選択において各社に違いがでてくる（Sonoda et al. 1993; 園田1995）。
- 10) 乾性油は、脂肪酸とグリセリンが結合してできている。
- 11) リクインは、ほかにも未同定の成分をひとつ含んでいる。この成分は、アルキド樹脂から検出される可能性のある脂肪酸（アゼライン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リシノール酸）のいずれでもないことは分かっているが、その正確な同定はまだできていない。
- 12) 「分散液」という言葉より「水性エマルション」のほうが一般には広まっている。エマルションも分散液も、見た目は牛乳のような乳白色をしている。絵具に使用されている合成樹脂の場合は、

厳密には高分子の微粒子が分散しているので、エマルション(液体の連続相のなかに別の液体が分散)とよぶべきではないが、慣例的に「エマルション」とよばれる。

- 13) アルキド樹脂の乾燥のメカニズムは、油絵具と同様だが、構成成分の一部が最初から重合し、すでに高分子になっているため、乾燥が短縮される。
- 14) ラロパールK80は、かつて同社が市販していたレジンNと同じ組成であるとする分析報告がある(Mestdagh et al. 1992)。レジンNは、メーカーからの情報によると、シクロヘキサノンの縮合物ということである。
- 15) 合成樹脂は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別される。
- 16) ものに温度や圧力を加えると、固体、液体、さらに気体へと変化する。高分子の場合は、ほかにガラス状態からゴム状態へ変化するガラス転移という現象があり、その温度をガラス転移点という。
- 17) ワニスに使われているアクリル樹脂のガラス転移点は、おおよそ次のようになる。ただし、ガラス転移点は、同種の樹脂であっても、その分子量によって多少違ってくる。

ポリメタクリル酸 n-ブチル 293K (20℃)

ポリメタクリル酸イソブチル 326K (53℃)

(以上、絶対温度Kカルビンであらわした数値は (Brandrup and Immergut (eds) 1989より)

- 18) カラーインデックスの表記方法は、ふたつの部分からなっている。例をあげると、PY1 (11680)の場合では、PY1 (Pigment Yellow 1) が登録の名称で、これでどのような色の顔料かがわかる。後半の5桁の数字は構造番号であり、化学的にはどのような種類の顔料かを示す。
- 19) 耐光性、耐熱性、耐薬品性にすぐれた高級顔料で、それぞれの化学構造は多様であるが、大部分は芳香族環あるいは複素環縮合多環式化合物であるところから、縮合多環系顔料と総称される(シーエムシー編 1991)。

文 献

Brandrup, J. and E. H. Immergut (eds)

1989 *Polymer handbook*. 3rd edition, New York, Chicester, Brisbane, Toronto, and Singapore: Wiley-Interscience Publication.

Coulonges, H.

1975 *L'acrylique, l'invention du siècle (Particularités chimiques et artistiques). Connaissance des Arts*, 283, 82-89.

Golden Artists Colors

1993 *Pigment identification chart*.

Grandou, P. and P. Pastour

1966 *Peintures et Vernis—les colorants, liant, solvants, plastifiants, colorants, charges, adjuvants*. Paris: Hermann.

Horie, C. V.

1987 *Materials for conservation—organic consolidants, adhesives and coatings*. London, Boston, Singapore, Sydney, Toronto and Wellington: Butterworths.

ホルベイン工業技術部編

1990 『絵具の科学』東京：中央公論美術出版。

1991 『絵具材料ハンドブック』東京：中央公論美術出版。

Mestdag, H., C. Rolando, M. Sablier and J-P. Rioux

1992 Characterization of ketone resins by pyrolysis / gas chromatography / mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 64, 2221-2226.

森田恒之

1986 『画材の博物史』東京：中央公論美術出版。

日本顔料技術協会編

1989 『顔料便覧』東京：誠文堂新光社。

René de la Rie, E. and C. W. McGlinchey

1990 New synthetic resins for picture varnishes. In *Preprints of the contributions to the Brussels Congress IIC—Cleaning, retouching and coatings*, pp.168-173.

シーエムシー編

1991 『機能性顔料応用技術』東京：シーエムシー。

The Society of Dyers and Colourists, The American Association of Textile Chemists and Colorists

1956 *Colour index*. 2nd edition.

1975 *Colour index*. Revised 3rd edition, vol.6, first supplement to vol.1-4.

1982 *Colour index*. 3rd edition (second revision), vol.7, supplement to vol.1-4 and 6.

1987 *Colour index international*. 3rd edition (third revision), vol.8, supplement to vol.1-4, 6 and 7.

1992 *Colour index international*. 3rd edition (fourth revision), vol.9, incorporating vol. 5.

園田直子

1991 「絵画用合成絵具の展色材について—ビニル樹脂とアクリル樹脂の同定の一方法」『国立歴史民俗博物館研究報告』第35集, 409-427。

1995 「二十世紀の新しい色—合成有機顔料」『国立歴史民俗博物館研究報告』第62集, 43-60。

1997 「合成樹脂の分析・識別法に関する基礎研究—アルキド絵具を例として」『国立民族学博物館研究報告』22(2), 249-281。

Sonoda, N.

1998 Application des méthodes chromatographiques pour la caractérisation des peintures alkydes pour artistes. *Technè*, n.8 (la science au service de l'histoire de l'art et des civilisations), 33-43.

1999 Characterization of organic azo-pigments by pyrolysis-gas chromatography. *Studies in conservation* 44(3), 195-208.

Sonoda, N. and J-P. Rioux

1990 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. I. Vernis et liants polymères. *Studies in conservation* 35(4), 189-204.

Sonoda, N., J-P. Rioux and A. R. Duval

1993 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. II. Pigments organiques et matière picturale. *Studies in conservation* 38(2), 99-127.

Winsor & Newton

n.d. Notes on the composition and permanence of artists' colours.