

ロジンの市場および開発動向

中央研究所 岩佐 哲

1. はじめに

今年の夏の甲子園での第 88 回全国高校野球選手権大会は、都道府県代表の将来性豊かな、魅力有る選手の頑張りで非常に盛り上がった。その中でもピッチャーに注目が集まっていたが、ピッチャーがマウンドでボールの滑り止めとして使用している白い「ロジンバッグ」の「ロジン(Rosin)」は松脂を意味する。針葉樹の幹を傷つけると芳香を持つ樹脂が出てくるが、これは昆虫の幼虫の寄生を防御する働きを持っており、針葉樹はこの防御物質によって地球上で繁栄を続け、逆に防御物質を分泌しないイチョウは衰退の一途をたどったとも云われている。針葉樹の中でも、特に松から出る「生松脂」が天然樹脂として多く産出されている。ロジンとは生松脂からテルペンなどの揮発性成分を取り除くことで得られる黄褐色のガラス状の物質である。

石油を原料とする化学材料に代わり、最近では生物に由来する材料が見直されている。松は石炭や石油と違い、植林により約 20 年のサイクルで再生可能な、尽きることのない資源だが、石油化学品では代替しがたい特性を備えるので、貴重な資源といえる。紀元前 300 年頃の著書「植物探求」の中で、既に天然の松から生松脂を生産する技術が詳しく述べられている。従来はロジンやテレピン油、ピッチなど松から得られる製品は Naval Stores(直訳すると海軍物資)と呼ばれおり、1694 年のマサチューセッツ州議会が制定した法律に、「大英帝国海軍にどれだけのネーバルストアズを送ることができるか検討報告する」ことを目的とした委員会が設立され、貴重な資源であったことが窺える。現在でも書籍、自動車から、さらには薄型テレビ、パーソナルコンピューター、携帯電話など最新の電子機器の中など様々な用途にこの松から採れる産物が使用されており、最近では Pine Chemicals(松の化学品)と称されて、重要な役割を担っている。

ロジンに関しては、中野ら¹⁾、岡部²⁾、松尾³⁾による総説がある。さらにハリマ化成の広報誌である「HARIMA QUARTERLY」の前身である「播磨技術ニュース(1972 年創刊)」^{4),5),6)}においてもロジンに関する貴重な報文が掲載されている。しかし、年月を経ており、また国内唯一のロジンの製造メーカーとして、最近その市場動向、ロジンの役割を発表する機会があったことから^{7),8)}、それらを参照しながら、統計的なデータ、ロジン誘導体による高機能、高性能化への対応ならびに中国市場も合わせて、最近の市場動向と研究開発について述べる。

2. ロジンの種類と生産工程

ロジンは製法により、図 1 に示すようにトールロジン、ガムロジン、ウッドロジンに分類される。トールロジンは松材からクラフト法でパルプを製造する工程で粗トール油が副生するが、これを減圧下に精留することによりトール油脂肪酸と分離、精製されて

得られる。ガムロジンは松の幹に切り傷をつけ、そこから流れでてくる生松脂をろ過精製し、ついで水蒸気蒸留によりテレピン油を除くことで得られる。ウッドロジンは松の切り株のチップから樹脂分を石油ナフサなどの溶剤で抽出し、溶剤とテレピン油を除き暗色の樹脂として得られ、さらにフルフラールで着色成分を溶剤分別することにより、淡色のウッドロジンを得られる。現在、最も工業化が進んでいるのは粗トール油から精留する方法で得られるトールロジンである。

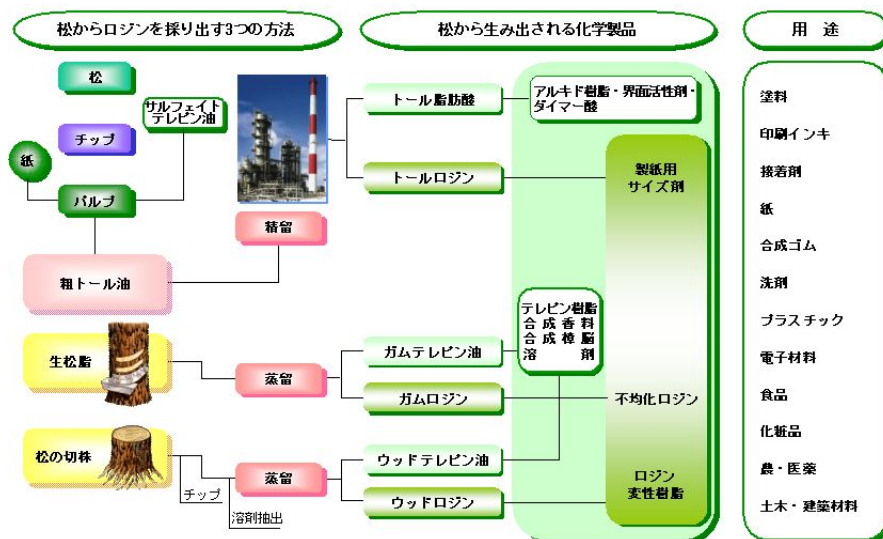


図1 松からロジンを採り出す3つの方法

3種のロジンの恒数と組成を表1に示した。これらの値は代表例であり、トールロジンの品質は分離技術の最近の進歩とともに向上してきており、ガムロジンにおいても、産地、樹種によって大きな差がある。生松脂は寒冷地ほど、流れやすい様に柔らかい組成となっており、そこから得られるロジンも産地、樹種によって大きな差がみられる。

表 1 各種ロジンの組成と恒数

	トール	ガム	ウッド
組成(%)			
ヒ°マル酸	3- 8	3- 8	5- 8
パ°ラストリン酸	10-15	20-30	10-20
イ°ヒ°マル酸	4-10	10-20	10-15
ア°ヒ°イチン酸	30-45	20-40	35-45
テ°ヒ°ロア°ヒ°イチン酸	15-25	3- 8	10-15
材ア°ヒ°イチン酸	2- 5	15-25	2-10
恒数			
酸価	165-175	160-170	160-170
軟化点(°C)	70-75	70-80	70-80
色調	N-X	N-X	D-X

世界的に最も生産量が多い中国ゴムロジンを標準とした場合、各ロジンの組成上の特徴を以下に示す。

(1) トールロジン

デヒドロアビエチン酸の含有量が高く、これ以外のアビエチン酸型樹脂酸の量は中国ゴムロジンより少ない。精留工程を経ており、組成比が安定している。

(2) インドネシアゴムロジンおよびベトナムゴムロジン

二塩基酸であるアガト酸（アガテンジカルボン酸）が7～11%含まれ、イソピマール酸の含有量も比較的多い。一方、アビエチン酸型の樹脂酸は中国ゴムロジンよりも少ない。アガト酸の含有量は通常ネシアよりベトナムゴムの方が多いが、スマトラ産だけは例外的にベトナムゴムに近い樹脂組成を有する。

(3) スペイン、北朝鮮、ビルマ産ゴムロジン

イソピマール酸を除いて組成が類似しており、中国ゴムロジンからアビエチン酸量を減らしたような組成バランスになっている。

(4) 米国ゴムロジンおよびブラジルゴムロジン

中国ゴムよりイソピマール酸の含有量が多い。ブラジルゴムの酸価が低いのは、不ケン化物の含有量が比較的多いことによる。また、米国ウッドがやや特異な組成を持つのは、溶剤抽出により精製されるためと考えられる。

3. 市場動向

ロジンの生産量は全世界で年間約 1,186 千トン(2003 年)であり、ゴムロジンが全体の 69%を占め 1999 年以降、年率 6%で増えたのに対して、トールロジンは 30%でほぼ一定である。ウッドロジンは全体の 1%であり、徐々に衰退している⁹⁾。生産国はゴムロジンを産出する中国が全生産量の 49%を占め、1999 年以降、年率 12%で伸びており、トールロジンを主体とする米国が全生産量の 19%と続いている。

日本では昭和初期まで多くを米国から輸入していたが、第二次大戦の影響で輸入が途絶え、国産化が奨励された。しかし、昭和 31 年には輸入品が約 2 万トンに対し、国産品はわずか 2 千トンと衰退していった。現在では、日本国内の推定消費量は年間 10 万トン(2004 年)であり、日本では唯一ハリマ化成がトールロジンを年間 2 万トン生産しており、70%は中国から輸入されるゴムロジンが使用されている。用途別では、国内消費の 28%が製紙用サイズ剤、27%が印刷インキ用樹脂、24%が合成ゴム用乳化剤であり、粘接着剤用樹脂の用途は全体の 9%である¹⁰⁾。米国ではロジン(大部分はトールロジン)の 22%が粘接着剤用に使用されている点が、日本と大きく異なっている。前に述べたように世界的に見ると、ロジンは年間、約 120 万トン(中国で約 60 万トン、米国で 26 万トン)生産されているので、約 10 万トンを使用している日本は世界のロジンの約 10%を消費することになる。余談だが、ゴムの木から採られる天然ゴムは、SBRなどの合成ゴムでは代え難い性質を持っており世界で年間約 800 万トン生産されている。日本はその 10%を消費して

おり、バイオマス資源としてその地位はロジンに類似している。

一方、中国市場であるが、Cheng ら¹¹⁾によると 1996 年に 370 千トンのロジンが生産され、176 千トンが輸出されている。当時の国内消費は 194 千トンとなる。しかし、図 2 に示すように、2004 年では 597 千トン生産され、343 千トンが輸出、その差 254 千トンが国内消費されている。中国はロジンの最大生産国であり、今後もガムロジンの生産が伸びるとの見通しもあるが¹²⁾、ロジンを多く使用する製紙産業、印刷および粘接着剤産業の大きな発展が予想され国内消費も急激に増加すると考えられ、また価格の高騰が続く中、その動向には注目しておくことが重要である。

また、米国においてもインキ用樹脂製造会社が石油化学品の価格上昇、エネルギーコスト上昇と共に、トール油、ガムロジンの価格上昇、供給不足に悩まされているとの報告がある¹³⁾。

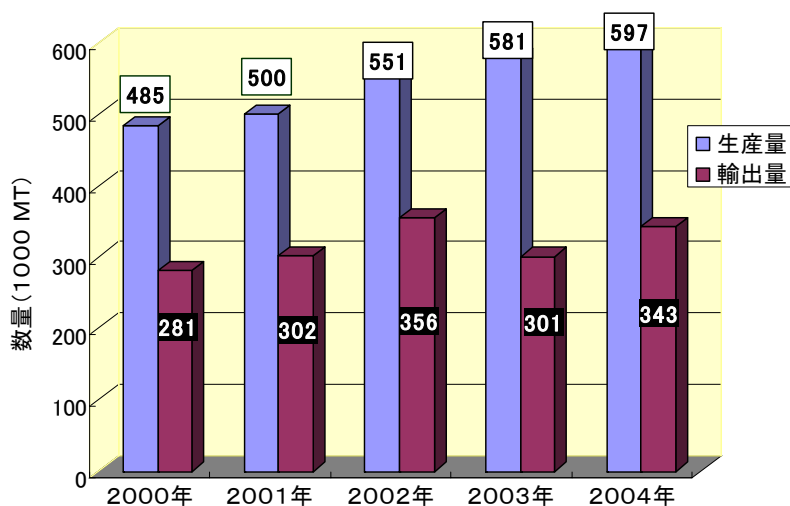


図 2 中国のガムロジン生産量と輸出量
(資料：全国松香年会大会、中国輸出通関統計)

4. ロジンの用途

ロジンは図 3 に示すように、いくつかの樹脂酸の混合物であり、いずれも分子内にカルボキシル基と二重結合を有し、それらの反応性を利用した誘導体が工業化されている。また、2つのカルボキシル基を有するアガテンジカルボン酸を含む東南アジア産のガムロジンは変性樹脂の高軟化点化、高分子量化に応用される。二重結合は反応点として利用されるが、酸化安定性の悪さなどロジンの短所の原因にもなっており、用途に応じて不均斉化反応（合成ゴム用乳化剤などに応用）、水素添加反応などによる安定化が図られている。

ロジンに関する化学的なこと、および詳細な用途に関しては、Zinkel ら¹⁴⁾による書籍（ハリマ化成により翻訳、監修された本が出版されている）が非常に参考になる。

先に述べたロジンバッグに使用される白い粉末は、ロジンと炭酸マグネシウムという無

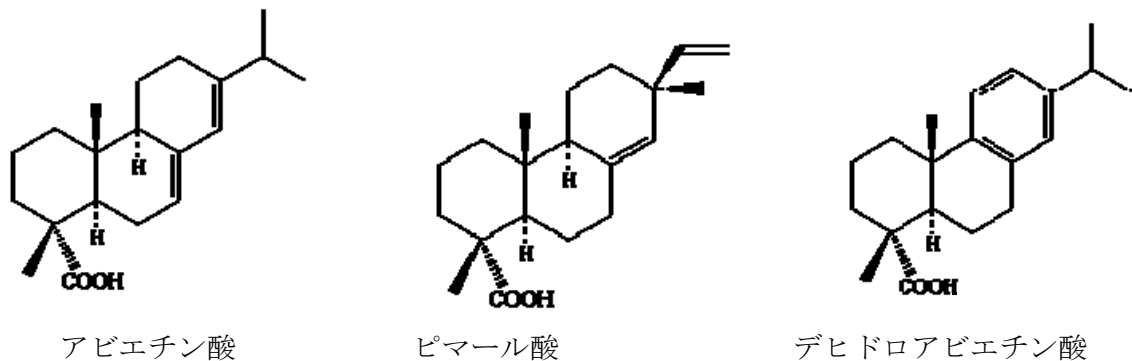


図 3 代表的なロジン成分の構造

機粉末からなり、ロジンは加工せずそのまま使用され滑り止めとして機能している。しかし、ロジンはそのまま使用されることは少なく、大きくは3つの使われ方をしていると考えられ、目的に応じた変性方法がとられている。官能基として持つカルボキシル基あるいは二重結合などでの化学的な反応を経て各種誘導体に変性される。その誘導体は水をはじく(撥水性)、接着力を高める(粘着性)、密着性を高める(濡れ性)などの性質を印刷インキ、サイズ剤、接着剤、塗料などへ、界面活性剤的な性質をタイヤなどの合成ゴム製造、はんだ(濡れ性の改善だけでなく、分子内に持つ酸性のカルボキシル基による金属酸化物の清浄機能も重要)、表面処理剤、コンクリート混和剤などへ、さらに化学構造を利用して医薬品、合成中間体、消臭剤などに利用されている。その性能はもとより経済的にも石油化学品では代替し難い市場を維持している。

5. ロジン誘導体の高機能化と新規開発

各種ロジン誘導体は資源、環境問題に対応するために、各分野で改善が図られ、その品質・性能は10年前と比較すると格段の技術的な進歩が見られる。一例を挙げると、中性抄紙に対応した中性ロジンサイズ剤、規制対象となる芳香族成分を含まない溶剤あるいは大豆油を用いた環境対応の印刷インキ用ロジン変性樹脂、さらに有害な鉛を含まない鉛フリー低融点はんだに対応したロジン系フラックスなどがある。

最近の報文、特許に見られるロジンの新機能、新規用途について調べた。特許調査についての分析は、表2に示す。ロジンの主要な用途であるインキ用樹脂に関する特許が最も多く、ついで材料関連、粘接着剤、油剤と続く。サイズ剤関連では中性ロジンサイズ剤の開発がさかに行われた1990年代は多くの特許出願、研究発表が行われたが^{15),16)}、最近は減ってきている。材料分野では、ポリ乳酸などの生分解性樹脂の改質剤としてロジン誘導体の適用が示されている^{17),18)}。電子材料としては、はんだ用フラックス用途以外に、めっき鋼板のはんだ適性を向上させる後処理剤液に添加されている^{19),20)}。塗料用として木質材料表面の補修剤としてウレタンポリマーからなる反応性ホットメルト樹脂にロジン系樹脂が添加されている²¹⁾。

表2 ロジンの用途別特許出願状況

分野	2003年	2004年	2005年	累計	割合(%)
インキ	17	37	30	84	23.0
材料・化学品	19	12	22	53	14.5
粘接着	8	15	20	43	11.7
油剤	16	11	7	34	9.3
トナー	3	2	23	28	7.7
電子材料	6	11	5	22	6.0
塗料	9	6	4	19	5.2
サイズ剤	8	5	4	17	4.6
はんだ	5	7	2	14	3.8
医薬品・食品	4	3	5	12	3.3
香粧品	4	5	3	12	3.3
情報資材	2	1	4	7	1.9
農薬・肥料	2	0	1	3	0.8
その他	6	8	4	18	4.9
合計	109	123	134	366	100.0

医薬品としてロジンは古くから使用されてきたが、最近でも口腔粘膜の炎症性疾患の予防²²⁾、発癌プロモーション抑制組成物²³⁾として研究されている。製紙用薬品あるいはインキ用としても、最近では紙の嵩高性を向上させる薬剤として²⁴⁾、ホルムアルデヒドやフェノールを含まない印刷インキ用樹脂^{25)、26)}、さらにインクジェット用水性インクの分散剤として²⁷⁾、その特性が示されている。

また研究開発では、ロジン、マレイン化ロジンを原料としたポリオールを用いて調製した硬質ポリウレタンフォームにおいて圧縮強度と寸法安定性の向上が示されている²⁸⁾。さらに再生可能な植物油脂ベースポリマーの開発において、ロジン誘導体を含むエポキシ化大豆油にカチオン性熱潜在性開始剤を添加して加熱処理して合成を行い、ロジン複合材料を得ている²⁹⁾。

6. 今後の課題と展望

ロジンは、その化学構造と特性を活かして印刷インキ用樹脂、製紙用サイズ剤、合成ゴム用乳化剤、はんだフラックスさらには医薬品など様々な分野で利用されており、性能はもとより経済的にも石油化学をベースとする合成品では代替し難い市場を維持している。

但し、ロジンが応用される製紙、印刷インキ、合成ゴムの国内市場はほぼ飽和しており、今後急激に使用量が増えることは考え難い。しかしガムロジンを主に中国に依存している日本は世界のロジン生産の50%を占める中国市場の動向に注意する必要がある。つまり、生産国の天候による集荷量の増減や労働問題、在庫水準、政変や金融情勢、さらに米国など主要な国での生産、販売、在庫量のほかに為替の変動にも注意が必要と考えられる。

なお、ロジンの特殊な用途（工業製品というより工芸品としての利用）については、ハリマ化成㈱のウェブサイト(<http://www.harima.co.jp>)に「松脂を訪ねて」というテーマでシリーズ化されているので、ご興味のある方はアクセスいただければ幸いです。

引用文献

- 1) 中野茂、内田成美、河野政直；油脂, **34**, No.5, 57 (1981).
- 2) 岡部省吾；J E T I, **36**, No.12, 61 (1988).
- 3) 松尾宏太郎；日本接着協会誌, **24**, No.3, 22, (1988).
- 4) 真島徹；播磨技術ニュース, No.1(1972, 11).
- 5) 西康隆、百合忠彦；播磨技術ニュース, No.12(1975, 7).
- 6) 荒木久雄；播磨技術ニュース, No.12(1976, 12).
- 7) 岩佐哲；J E T I, Vol.54, No.1, 142 (2006).
- 8) 東京証券取引所広報誌「EXCHANGE SQUARE」, July(2006).
- 9) Forest Chemicals Review International Year Book, **2003**, 9 (2003).
- 10) 化学工業日報, 2005年3月1日.
- 11) Cheng Zhi, An Xinnan；紙パ技協誌, **53**, No.4, 84 (1999).
- 12) James Xie；“Chinese Rosin & Its Applications”, PCA International Conference 2004.
- 13) Linda M. Casatelli；Ink Maker, Vol.84, No.4, 16(2006).
- 14) Duane F. Zinkel, James Russell 編, 長谷川吉弘 訳；”松の化学”(1993).
- 15) Satoru Iwasa；Pulp & Paper Technology, **49**(4), 1 (1999).
- 16) 岩佐哲；紙パ技協誌, 53(2), 30 (1999).
- 17) 特開2005-2198
- 18) 特開2004-277679
- 19) 特開2003-342758
- 20) 特開2004-353071
- 21) 特開2003-165820
- 22) 特開2003-2828
- 23) 特開2006-83077
- 24) 特開2004-339629
- 25) 特開2000-159867
- 26) 特開2004-115558
- 27) 特開2003-138170
- 28) J.F JIN 他, Journal Applied Polymer Science, Vol.84, No.3, 598(2002).
- 29) 宇山浩, 日本接着学会誌, Vol.42, No.7, 292 (2006).