

パインケミカル(松脂化学)産業の 歩みとグローバル展開

History of Pine Chemicals Industry and Global Expansion

岩佐 哲 / ハリマ化成株式会社 中央研究所

Satoru Iwasa / Harima Chemicals, Inc., Central Research Laboratory

(本報は2010年12月に大阪にて開催された第71回ファインケミカルズ研究会での講演内容に加筆を行った)



1 はじめに

地球温暖化防止および2050年頃と推測される石油枯渇への対応としてバイオマス資源の活用が拡大することが予想されている。2009年に成立した「バイオマス活用推進基本法」において、「バイオマス活用の推進は、自然の恩恵によってもたらされる枯渇することのない資源の活用が、化石資源の乏しい我が国にとって経済社会の持続的な発展を実現する上で極めて重要であり、バイオマスを製品の原材料およびエネルギー源として最大限に利用できるよう、総合的、効果的に行われなければならない(部分要約)」と定めており、石油を原料とする化学材料に代わり、最近ではバイオマス由来の材料が見直されている。

松から産出される松脂(ロジン)はまさに自然の恵みとして我々の生活に欠かすことができない材料であり、さまざまな製品に長きに渡って活かされている。

2 ロジンとパインケミカル (Pine Chemicals)

松脂という言葉はご存じでもロジンと言って一般の方に通用するのは、野球の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「ロジンバッグ」だけかと思われる。名前が示すとおり、ロジンバッグの中の白い粉にはロジンが使用されている。琥珀の中に閉じこめられた恐竜の血を吸った蚊の化石から、恐竜を生き返らせる「ジュラシックパーク」という映画があったが、この琥珀はロジン化石となったものである。ロジンは聖書の「ノアの箱舟」の話に出てくるように紀元前から水漏れ防止剤に使用され、古代ギリシアでは照明や宗教的儀式に使用されてきた。

ロジンは製法により、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パルプ法でパルプを製造する工程で副生する粗トール油を精密蒸留(精留)することで得られ、現在では最も工業化が進んでいる。ガムロジンは松の幹に切り傷をつけ、そこ

から流れ出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溶剤抽出して得られるが、現在ではロジン全体の1%に過ぎない。ロジンは単一の化学物質ではなく、[図1](#)に示す各種異性体(カルボキシル基を持ち、樹脂酸と呼ばれる)の混合物であり、その異性体の割合は松の種類、産地、製造方法により異なっている([表1](#))。

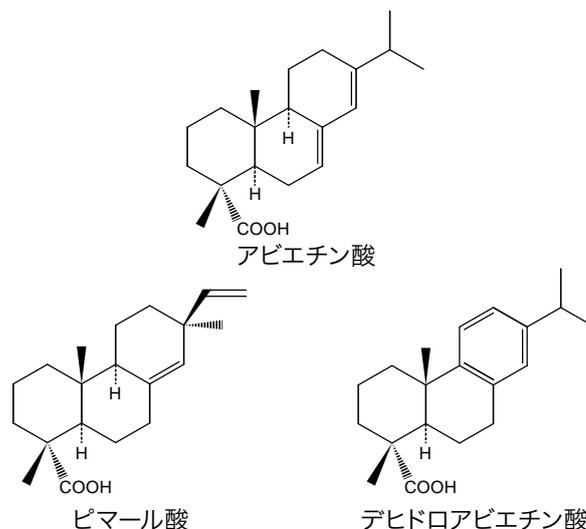


図1 代表的なロジン成分(樹脂酸)の構造

表1 各種ロジンの組成と恒数

		トール	ガム	ウッド
組成(%)	ピマール酸	3-8	3-8	5-8
	パラストリン酸	10-15	20-30	10-20
	インピマール酸	4-10	10-20	10-15
	アビエチン酸	30-45	20-40	35-45
	デヒドロアビエチン酸	15-25	3-8	10-15
	ネオアビエチン酸	2-5	15-25	2-10
恒数	酸価	165-175	160-170	160-170
	軟化点()	70-75	70-80	70-80
	色調	N-X	N-X	D-X

ロジンはそのまま使用されるより化学的に変性されることが多い。松から得られるロジン、脂肪酸およびテレピン油などの化学物質を有用な材料に変換する方法、あるいは変換したものをパインケミカルと呼んでいる。紙製品、印刷インキ、自動車用タイヤから、最近では鉛を使用しないはんだ用フラックスとして、フラットパネルディスプレイ、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にも使用され、重要な役割を担っている、このロジンを中心にパインケミカルの歩みについて紹介する。

3 ロジンの歴史と生産

ロジンの市場と開発動向については、前報¹⁾に紹介したが、その後も谷中²⁾、稲波³⁾、岡崎⁴⁾らによる解説が報告されているので、本報ではその詳細は省き、当社でのロジン生産の歩みを中心に述べる。

当社はパルプ製造時の副産物として回収される粗トール油を有効な資源として利用することに成功し、国内のみならず、世界中にグローバル展開し、「松」を生活に活かす橋渡しの役目を果たしている。トール油とはスウェーデン語のTalloja（松の脂）に由来している。英訳すればパインオイル（Pine oil）となるが、すでにパインオイルと呼ばれていたテルペンアルコール（香料、石鹸、化粧品などに使用されている）との混同を避けるため、改めてTall Oilと呼ばれるようになった。原油を精製して得られるナフサが石油化学によってプラスチックや衣類などの身近な製品に姿を変えるように、粗トール油を精製して得られるロジンは松の化学（パインケミカル）によって身近な化学品に姿を変え、自動車用タイヤ、紙および板紙、印刷インキなどの製品に役立っている。ちなみにナフサは常圧蒸留にて得

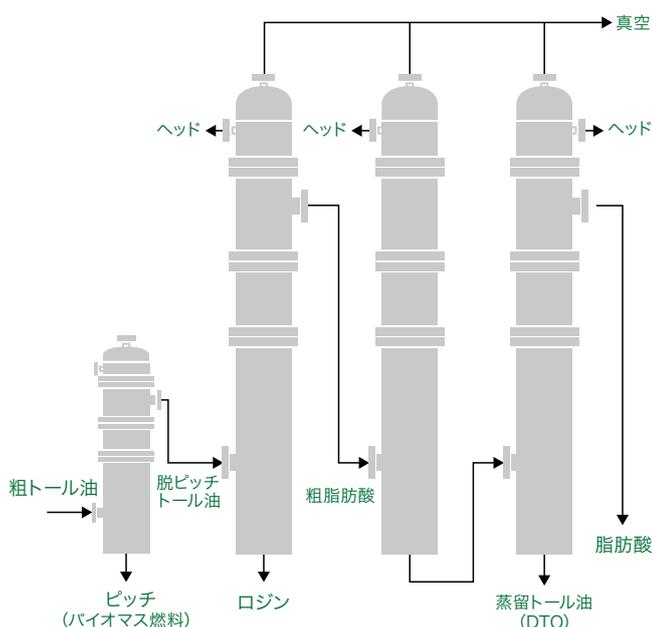


図2 粗トール油の精留フローシート

られるが、粗トール油の精製は成分がロジン、不飽和脂肪酸など常圧では蒸気圧が低く、熱にも比較的敏感なため、現在では図2に示す多塔式精留塔による減圧蒸留によって、それぞれの成分に分離されている^{5) 6)}。

日本では昭和初期までロジンの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、1956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。

このような状況下、パルプ製造時に副生する粗トール油を精製して得られるトールロジンの国内生産が始まった。

当社では1959年に生産能力年間7千トンのトール油精留プラントを稼働させた。その後、国内ではパルプ原料が松をはじめとする針葉樹一辺倒から広葉樹へ転換する中、国産粗トール油が枯渇したことから米国からの供給の道を拓き、能力を2万トンに増強した。日本国内では当社以外にも粗トール油の精留事業を行う企業もあったが、その後製造を中止され、今では当社が国内で唯一トールロジンを生産する企業となった。現在では、生産能力7万トンの精留プラントを稼働しており、年間2万トンのトールロジンを生産している（図3）。精留プラントで得られたトール



図3 粗トール油精留プラント

ロジン、トール脂肪酸はパイラインにて加古川製造所内の各工場に送り、それらを原料として合成ゴム用乳化剤、製紙用サイズ剤、ダイマー酸など各種誘導体へ一貫した加工を行うトール油コンビナートを形成している。

トールピッチは、重油に代わるバイオマス燃料（炭酸ガスの発生がゼロと見なされる）として加古川製造所内のバイオマス発電プラントにて蒸気とともに電気（最大4000kW）を産み出し、工場および中央研究所内のエネルギーを賄うとともに、余剰の電気はバイオマス由来の電気として一般家庭用に供給している。一方、トールピッチにはシトステロールが含まれることから、海外では高付加価値の材料として利用されているところもある。

4 ロジンの用途と研究動向

ロジンは、そのまま使用されることは少なく、化学的な反応を経て、その誘導体として使用されている。

Naval Stores Review誌の1917年の記事には当時知られていたロジンの用途が80品目近くも紹介されている⁵⁾。当時、すでに紙・板紙用のサイズ剤（にじみ防止）、はんだ付けに使用するフラックスとしての用途は見られるが、現在での主用途である合成ゴム用乳化剤としての用途はまだ見られない。ロジンが合成ゴム用乳化剤として使用されたのは1935年のネオプレンが最初であるが、代表的な合成ゴムであるスチレン・ブタジエン・ゴム（SBR）を乳化重合で製造する際には、ロジンを不均化させた不均化ロジンが乳化剤として開発され、使用されている。ロジン中のアビエチン酸などの共役ジエン酸は、SBRの乳化重合を阻害、抑制することが知られている。従って、それら共役ジエン酸を安定な構造に変えて、アルカリ塩の形で重合用乳化剤としている（図4）。

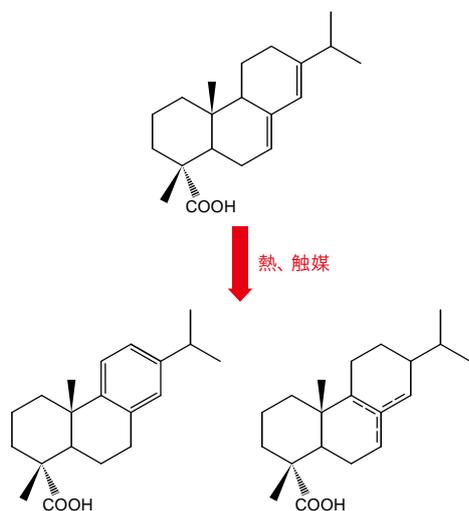


図4 ロジンの不均化反応

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る。フェノール系の脱色剤を用いたロジングリセロールエステルに関する研究も行われている⁷⁾。

ロジンが持つ分散性、接着性を高める機能は、変性ロジン系トラフィック用マーキング材において、ガラスビーズとの強固な接着性でタイヤとの摩耗によるガラスビーズの脱落が少なく視認性が維持され、エラストマーとの相溶性が良く、耐油性、耐久性に優れる特徴が示されている⁸⁾。

ロジンは古くから生理活性を有する材料として用いられてきた歴史がある。主成分であるアビエチン酸を出発原料として、12工程を経て植物ホルモンであるジベレリンを合成する研究が行われた⁹⁾（図5）。また医薬用としては、エカベトナトリウム（スルホデヒドロアビエチン酸モノナ

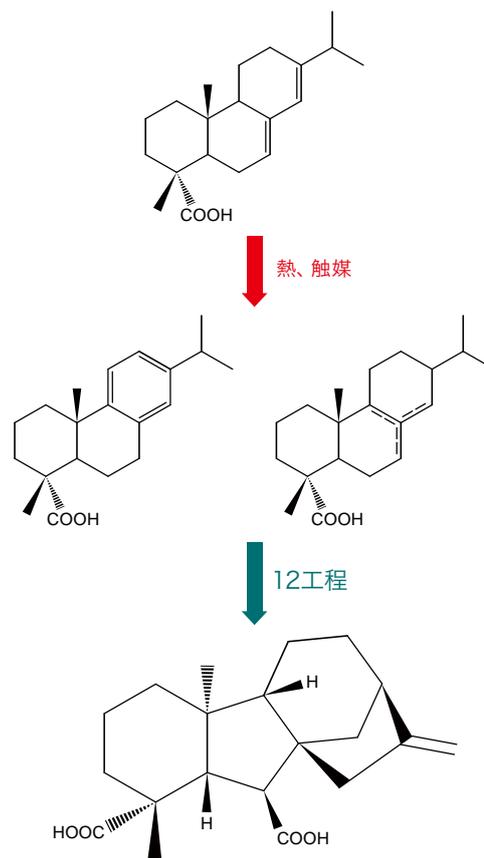


図5 アビエチン酸からのジベレリン全合成

トリウム）による抗潰瘍薬としての研究¹⁰⁾（図6）、生体内のカルシウムイオン依存性膜電位依存カリウムチャネル開口物質としてのデヒドロアビエチン酸誘導体に関する研究¹¹⁾、薬物放出制御のための親油性マトリックス素材としてのロジンおよびロジン誘導体の研究などの事例が見られる。

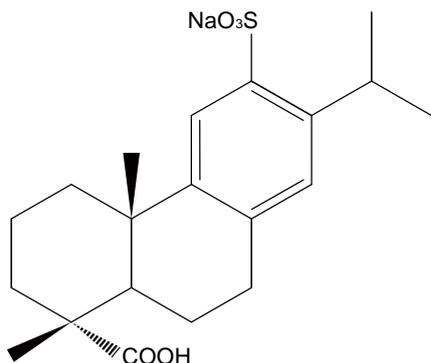


図6 エカベトナトリウム (スルホデヒドロアピエチン酸モノナトリウム)

日本国内におけるロジンの用途別消費量を図7に示す。合成ゴム用乳化剤 (26%)、製紙用サイズ剤 (25%)、印刷インキ用合成樹脂 (25%) が主要な用途であり、その他には塗料、接着剤、はんだ用フラックス¹²⁾として使用されている。

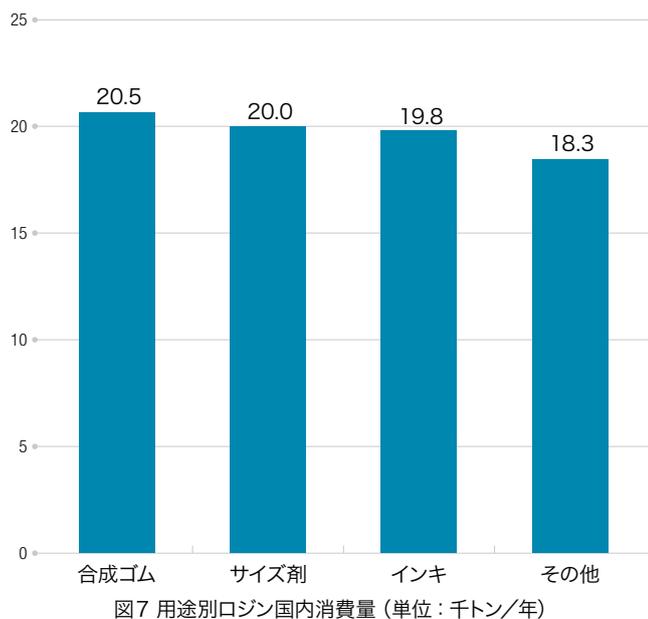


図7 用途別ロジン国内消費量 (単位: 千トン/年)

一方、世界的に見た場合、その用途は印刷インキ用合成樹脂が27%と最も多く、粘接着剤が23%、製紙用サイズ剤が18%、合成ゴム用乳化剤が10%と続いている¹³⁾。

ペークランドにより開発されたフェノールとホルマリンによる反応から得られる合成樹脂であるフェノール樹脂が1911年に日本での生産が始まって100年が経過したが、このフェノール樹脂 (現在ではアルキルフェノールが主原料) をロジン (誘導体) と反応させたロジン変性フェノール樹脂が開発された。高光沢で高速印刷に適し、さらに環境に配慮したインキ用樹脂の研究が継続して進められ、その中でもロジン変性フェノール樹脂はオフセットインキに多量に使用されている。また、ロジン変性酸無水物をバイオマスベースのエポキシ樹脂硬化剤としての適用¹⁴⁾、ロジ

ンによる被覆でマグネシウム合金の耐蝕性の向上の研究報告¹⁵⁾がなされるなど、今なおロジンの持つ機能を最大限引き出す研究が活発に行われている。

5

グローバル展開

当社は1959年から国内でトルロジンを生産していることは述べたが、海外ではブラジルにおいて1976年に生松脂の採取とこれを原料にしたガムロジン、テレピン油の生産を開始した。さらに2009年から中国広東省ならびに広西壮族自治区にガムロジン、テレピン油の生産工場を持つこととなった。2011年1月には、米国モメンティブ社のロジン系インク・接着剤用樹脂事業を買収しLAWTER社として運営しており、ニュージーランドに粗トル油精留プラント、アルゼンチンにガムロジン、テレピン油ならびにその誘導体の生産工場を有することとなった。

グローバルにトルロジンとガムロジンを生産する企業となった今では、ハリマ化成グループとして水系粘着付与剤 (エマルジョンタッキファイヤー) の事業が拡大し、印刷インキ用樹脂では世界ナンバー・ワンのシェアを持ち、世界のロジンの10数%を加工する世界トップクラスのパインケミカル・カンパニーとなった。

6

最後に

ロジンは2009年に世界では、約114万トン生産され、日本では約8万トンが消費された。中国はロジンの最大生産国だが、製紙産業、印刷および粘接着剤産業の大きな発展と共に国内消費も急激に増加すると考えられ、価格変動が続く中、その動向が注目されている。

今後も引続き、「自然の恵みをくらしに活かす」を企業理念として掲げ、再生可能な植物資源「松」を素材に、環境に配慮した資源循環型企業として、パインケミカルを実践しグローバルカンパニーとして社会に貢献していく。

<参考文献>

- 1) 岩佐 哲, HARIMA Quarterly No.89 15 (2006)
- 2) 谷中 一郎, ウッドケミカルの新展開 (監修: 飯塚 堯介), シーエムシー出版, 2007
- 3) 稲波 正也, 日本接着学会年次大会講演要旨集 Vol.46th 243 (2008)
- 4) 岡崎 巧, 科学と工業 Vol.83 No.3 111 (2009)
- 5) Duane F. Zinkel, James Russell 編, 長谷川吉弘 訳「松の化学」, (1993)
- 6) 石上 雅久, 色材, 55 (3), 154, (1982)
- 7) LIU Xiaqing et al., Polym. Int. 2009 58 1435
- 8) Scott Seeley, Polymers Paints Color Journal Vol.191 No.444614 (2001)
- 9) 大沢 他, 有機合成化学 Vol.34 No.12 920-933 (1976)
- 10) Onoda et al., Chem. Pharm. Bull. 33 (4) 1473 (1985)
- 11) Yu, et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 7190
- 12) 久保夏希, 岩村栄治, Symp Microjoining Assem. Technol. Electron Vol.15th 339 (2009)
- 13) D.F. Stauffer, Study of International Rosin Markets 2010
- 14) Shifa Wang, Holzforchung Vol.61 499 (2007)
- 15) 佐藤 麻理, 高谷 松文, 表面技術協会講演大会講演要旨集 Vol.11748 (2008)