塗 料 工 業 と 石 油 化 学 工 業

神 津 治 雄

関西ペイント中央研究所 (平塚市八幡 1,200)

The Relation between Coating Industry and Petrochemical Industry

Haruo Kōzu

Kansai Paint Co. Ltd. (Hiratsuka-shi)

1 ま え が き

化学工業の再編成ともいわれる石油化学工業の胎動をかい間見てから 10 年近い年月が流れた。国際競争裡にあって、いろいろと取りざたされながらも石油化学工業は着実な発展を遂げてきた。

昭和 37 年の夏、世界第一の石油化学地帯、ヒューストン (テキサス) の Ship-Channel を見学する機会を得たが、感想をいえば、このような資源と規模のコンビナートにわが国の石油化学工業はとてまたちうちでまいということであった。

メキシコ湾沿岸のこの一帯は、ヒューストンを中心として半径 200 mile の地域に、全米の石油、石油化学工業の勢力の 85% が集中しており、石油、天然ガス、岩塩、イオウ、炭酸石灰などの埋蔵量は無尽蔵と称されている。

米国の化学工業会社で、この地域に顔を出していない会社は「もぐり」会社といわれ、対日輸出入金額はニューヨークをしのぐいんしん振りであった。

以来 3 年、その間四日市、川崎、新居浜などのコンビナートを見学する機会を得たが、日本における石油化学工業が着々と発展しつつあることを認識したしだいである。

石油化学製品が塗料工業に深い影響を与えていることはいうまでもない。

その関係を図-1~2 に示す。

日本の塗料工業が石油化学製品を受け入れたのは昭和 30 年以降である。昭和 32 年に至り、丸善石油下津製油所から第二ブタノール、MEK などの有機溶剤が国産第一号としてお目見えした。

以来、10 年に近い今日、その当時、三和銀行や Shell 石油 (株) などから出版された石油化学 (製品) の未来図、特に塗料工業用資材としての製品は、有機溶剤を除いて机上の計画のまま残されているものが少なくない。

わが国の石油化学工業の企業計画を 表-1 (イ)、(ロ)

に示す。またわが国の化学製品の石油化学製品への転換率を 表-2 に示す。これを見れば明らかであるが、塗料工業と密接な関係にある二次製品以下のものは、ほとんどが昭和 40 年以降に生産されることになっている。

したがって現時点においては、溶剤を除いて、塗料工業に貢献する直接原料は少ない。

しかしながらエチレンを主体とする石油化学工業も、プロピレンや B-B 留分の利用に力を注ぐ方向に転換しつつあり、一方 C₄ 以上の留分の誘導体には塗料工業素材として興味深いものがあるので、これらの分野の研究開発に期待を持ちたい。ただしこの分野の、特に塗料用樹脂類は石油化学工業製品としては“ミセラナス”の範ちゅうに属するものというべきである。

2 石油化学工業から塗料工業が得たもの

2.1 新しい原材料

石油化学工業の存在理由はアセチレン工業、タール工業、発酵工業などに比べて、出発体であるエチレン、プロピレン、ブタン-ブチレン (B-B) といったものが原料から容易に分離し製造しうる点であり、またそれらの一次製品を二次製品に容易に転換しうるという化学技術的背景が存在していることにある。

したがって新しい原材料、特に石油化学だけが作り出せる材料が出現したということより、工業材料という経済的な見地から、数多い製品が塗料工業に材料として送り込まれてきたという事がらを重視すべきである。

その見地から塗料工業に貢献する石油化学製品を列挙する。

[1] 有機溶剤類ではメチルエチルケトン (MEK)、メチル-iso-ブチルケトン (MIBK)、メチル-iso-ブチルカルビノール (MIBC)、ジ-iso-アミルケトン (DIAC)、ジ-iso-ブチルケトン (DIBK)、iso-プロピルアルコール、セロソルブ系溶剤類、シクロヘキサノン、iso-ホロン、第二、iso-、第三ブチルアルコールやそれらの酢酸エステル、高級アルコール、塩素化炭化水素、ジオクチ

圖-1 (1)

石油化学製品			塗料用樹脂 その他おもな材料																		
工程	原料	製品	フェノール樹脂	アルキド樹脂	メラミン樹脂	尿素樹脂	エポキシ樹脂	不飽和ポリエステル	ポリウレタン	塩ビ重合体	アクリル系樹脂	ポリアリール樹脂	塩ビ重合体	共重合体	エマルジョン	水溶性樹脂	分散系樹脂	その他の樹脂	溶剤	その他の材料	
C ₁ 留分 10~5%	ISO-ブチレン	無水マレイン酸	○				◎								◎			○			
		M M A	○					○				◎			○		○				
		p-クレゾール																			●
		フェノール																			
		PTBP	○																		
		トルエン																			
		PTBT																			
		PTBBA	○																		
		ジオブチレン																			
		フェノール																			
C ₂ 留分 10~5%	シクロペンタジエン	無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
		無水マレイン酸																			
C ₃ 留分 C ₄ ~C ₅	BTX	ペンタン																			
		シクロペンタジエン																			
		ペンゼン																			
		ホルマリンCOCl ₂																			
		アニリン																			
		フェノール																			
		無水マレイン酸																			
		シクロヘキサノール																			
		トルエン																			
		混合キシレン																			
C ₆ 留分	アソイドクメン	無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			
		無水トリメリット酸																			

(注) ◎関係深し。主原料である。

○, ◎よりやや薄い。使用料量がやや少ない。

●主原料ではない。

注) ◎ 関係深し。主原料である。

○, ◎ よりやや薄い。使用料量がやや少ない。

● 主原料ではない。

※ 1 合成樹脂系の水溶性樹脂。

※ 2 水系分散系樹脂を含み、オルガノソルや粉体塗装用樹脂などを指す。

図-1 (ハ)

(資料: 日本の資源問題 第8編 繊維資源による)

図-2 合成樹脂と石油化学との関係

表-1(イ) わが国の石油化学工業の企業計画例

SM 化学工業

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
ダ ボ ン 樹 脂	2,400	40/秋	ブ ロ ビ レ ン
M D I	1,200	40/未	{ア ニ リ ン ホルマリン
ト キ シ エ ン	10,600	40/未	分 解 ガ ソ リ ン
塩 化 ビ ニ ル	4,000		
尿 素	16,800	40/未	ア セ チ レ ン
フ ェ ノ ー ル	69,000	未定	{ア ン モ ニ ア 酸 化 炭 素
テ レ フ タ ル 酸	—	未定	ベ ン ゼ ン
粉 末 ポ リ エ チ レ ン	6,000	41/4	バ ラ キ シ レ ン
バ ー ク ロ ル エ チ レ ン	4,000	40年	ポ リ エ チ レ ン
四 酸 化 炭 素	7,200	40/初	{エ チ レ ン 塩 素
プロピレングリコール	3,000	42年	P O
P E G	3,000	"	P O
オ キ ソ アル コ ー ル	10,000	"	CO
M M A	10,000	"	iso-ブ チ レ ン
ポ リ プ デ ン-1	10,000	"	iso-ブ チ レ ン
無 水 マ レ イ ン 酸	5,000	"	B-B 留 分
酢 酸	12,000	"	n-ブ デ ン
第三ブチルアルコール	5,000	"	ブ チ レ ン
第二ブチルアルコール	7,000	"	ブ チ レ ン
n-ヘ キ サ ン	7,000	"	B-B 留 分
石 油 樹 脂	5,000	"	分 解 ガ ソ リ ン
A B S 樹 脂	6,000	"	{ア ク リ ロ ニ ト リ ル ブ タ ジ エ ン スチレンモノマー
S B ラ テ ッ ク ス	1,450	"	{スチレンモノマー ブ タ ジ エ ン
V P ラ テ ッ ク ス	550	"	ビ ニ ル ビ リ ジ ン

D セルロイド

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
ポ リ ア セ タ ー ル	7,500	40/未	ホ ル マ リ ン
酢 ビ エ マ ル シ ョ ン	6,000	40年	ア セ チ レ ン
プロピオネートブレーク	3,600	40年	ブ ロ ビ オ ン 酸
プロピオン酸ビニル	—	未定	同 上
ABS-塩 ビ 樹 脂	—	"	{A B S 樹 脂 塩 化 ビ ニ ル
アセトアルデヒド	10,000	43/3	エ チ レ ン
ホルムアルデヒド	10,000	"	メ タ ノ ー ル
メ タ ノ ー ル	10,000	"	CO, H ₂
酢 酸 エ チ ル	10,000	"	{酢 タ ノ ー ル エ タ ノ ー ル
酢 酸	15,000	46/3	ナ フ タ
オ キ ソ ブ タ ノ ー ル	15,000	"	ブ ロ ビ レ ン

S T 化学

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
エチレングリコール	7,200	未定	エチレンオキシド
エチレンジアミン	1,200	40~41年	{E D C ア ン モ ニ ア
メ ラ ミ ン	3,000	未定	尿 素
粉 末 ポ リ エ チ レ ン	3,400	"	ポ リ エ チ レ ン
粉 末 ポ リ プ ロ ビ レ ン	未 定	40年	ポ リ プ ロ ビ レ ン
粉 末 A B S 樹 脂	"	40~41年	A B S 樹 脂

T 薬品工業

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
T D I	5,400	40/夏	{ト ル エ ン ホルマリン
P P G	5,400	"	プロピレンオキシド
M D I	600	40/3	ア ニ リ ン
イソシアネート誘導体	1,200	40年	

T 高圧工業

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
D M T	7,000	40/5	{ト ル エ ン ホルマリン
無 水 フ タ ル 酸	7,000	"	塩 酸
ホ ル マ リ ン	36,000	39/10	メ タ ノ ー ル
アクリロニトリル	10,000	39/11	{ブ ロ ビ レ ン ア
I P A	6,000	40/2	ブ ロ ビ レ ン
メ タ ノ ー ル	34,000	40/6	ナ フ タ
ブタジエン系ラテックス	4,500	40/未	{ブ タ ジ エ ン お よ び MMA, アクリロニ トリル, スチレン
メ ラ ミ ン	6,000	40/秋	尿 素
M M A	4,200	"	アセトシアンヒドリン
A B S 樹 脂	2,400	"	{スチレンモノマー アクリロニトリル

N 化学工業

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
アクリロニトリル	14,400	40/秋	{ブ ロ ビ レ ン ア
MMA, α-メチルスチレンコポリマー	1,200	40/春	{M M A α-メチルスチレン
MMA モ ノ マ ー	3,000	"	{青 酸 ア セ ト
A B S 樹 脂	2,400	"	{ア ク リ ロ ニ ト リ ル ブ タ ジ エ ン スチレン
D M F	2,400	"	メ チ ル ア ミ ン

N G 化学

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
メ タ ノ ー ル	30,000	41年	メ タ ン
α-メチルスチレン	12,000	未定	エ チ レ ン
ア セ ト ン	10,000	"	ブ ロ ビ レ ン
キシレン樹脂	3,000	"	キ シ レ ン
石 油 樹 脂	4,500	"	分 解 ガ ソ リ ン
無 水 フ タ ル 酸	7,000	"	オ ル ソ キ シ レ ン
キシレン樹脂	—	"	キ シ レ ン
石 油 樹 脂	—	"	分 解 ガ ソ リ ン

N 触媒化学工業

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
エチレングリコール	10,000	41年	エチレンオキシド
無 水 フ タ ル 酸	12,000	40年	ナ フ タ リ ン
ポリエステル樹脂	12,000	40年	{無 水 フ タ ル 酸 エチレングリコール
エポキシ樹脂	720		
ベンゾグアナミン樹脂	600	40年	ベンゾニトリル
テレフタル酸	6,000	40年	バ ラ キ シ レ ン
エタノールアミン	3,600	"	エ チ レ ン
エチレンジアミン	1,200	"	エ タ ノ ー ル ア ミ ン
スチレンモノマー	—	未定	エチルベンゼン
アクリル酸エステル	6,000	"	ブ ロ ビ レ ン
α-第三ブチル安息香酸	600	40年	オ ロ ナ イ ト

N 石油化学 (N石油洗剤)

生 産 品 目	能力 (t/年)	完 成	受 給 原 料
ト ル エ ン	10,500	40/12	分 解 ガ ソ リ ン
キ シ レ ン	5,800	"	"
テレフタル酸	15,000	41年	バ ラ キ シ レ ン
D M T	15,000	42/3	{粗 テ レ フ タ ル 酸 メ タ ノ ー ル
スチレンモノマー	—	未定	エチルベンゼン
ア セ ト ン	25,000	42年	ブ ロ ビ レ ン

M 石油化学

生産品目	能力(t/年)	完 成	受 給 原 料
トルエン	6,550		分 解 ガ ソ リ ン
キシレン	3,530		
高級アルコール	20,000	未定	エ チ レ ン
M E K	4,000	〃	B-B 留 分
D M T	10,000	40/未	パ ラ キ シ レ ン

M 化学工業

生産品目	能力(t/年)	完 成	受 給 原 料
フェノール	12,000	40/9	ベ ン ゼ ン
M D I	600	40/7	{ア ニ リ ホ ル マ リ ト 硝 ル エ 酸
T D I	3,600		
メチレンクロリド	3,000	40/5	
メタノール	33,000	41/1	オ フ ガ ス
エタノール	16,000	〃	エ チ レ ン
スチレン	20,000	〃	エ チ レ ン
アセトン	20,000	〃	ブ ロ ビ レ ン
M I B K	6,000	〃	ブ ロ ビ レ ン
M E K	6,000	〃	B-B 留 分
D M T	13,000	〃	パ ワー ホー メー ト
トルエン	26,000	〃	パ ワー ホー メー ト
パラキシレン	16,000	〃	パ ワー ホー メー ト

M 石油化学工業

生産品目	能力(t/年)	完 成	受 給 原 料
エチレンジクロール	18,000	41/4	エ チ レ ン
アセトン	20,000	〃	オ キ シ ン
キシレン	24,000	〃	ガ ソ リ ン
酢酸ビニル	16,000	〃	ソ リ ン
高級アルコール	30,000	〃	エ チ レ ン
エタノール	45,000	〃	エ チ レ ン
iso-プロパノール	36,000	〃	エ チ レ ン
iso-プロパノール	12,000	〃	ブ ロ ビ レ ン
プロピレンジクロール	6,000	〃	ブ ロ ビ レ ン
ポリプロピレンジクロール	6,000	〃	オ キ シ ン
メタクリル酸メチル	6,000	〃	ブ ロ ビ レ ン
		〃	iso-ブ チ レ ン

生産品名	能力(t/年)	完 成	受 給 原 料
iso-ブ チ レ ン	24,000		B-B 留 分
1-ブ チ レ ン	16,000		B-B 留 分
2-ブ チ レ ン	14,000		B-B 留 分
M E K	12,000		1-ブテン, 2-ブテン
テレフタル酸	20,000		{エ キ シ レ ン スチレンモノマー エ ベ チ ン レ ゼ ン
スチレンモノマー	24,000	40/秋	分 解 ガ ソ リ ン
テレフタル酸	9,600	39/未	分 解 ガ ソ リ ン
トルエン	12,000		エ チ レ ン
キシレン	8,400		
アセトアルデヒド	—		

MB 化成工業

生産品目	能力(t/年)	完 成	受 給 原 料
アセトアルデヒド	60,000	39/ 9	エ チ ン レ ン
エチレンジクロール	8,000		エ ベ チ ン
塩化ビニルモノマー	50,000	未定	{エ チ ン 塩 プ ロ ビ レ ン
アセトン	15,000	39/10	ソ リ ン
アクリロニトリル	14,400	40/ 6	ブ ロ ビ レ ン
キシレン	—		ガ ソ リ ン
テレフタル酸	12,000	39/12	分 解 ガ ソ リ ン
D M T	10,200	〃	ソ リ ン
オキシ安息香	6,000		エ チ レ ン
T D I	3,600		エ チ レ ン
フェノール	12,000	未定	{硝 ベ ン ゼ ン

MB 油化（油化パディッシュエ）

生産品目	能力(t/年)	完 成	受 給 原 料
スチレンモノマー	30,000	40年	{エ ベ チ ン エ チ レ ン
エチレンジクロール	—	41/3	エ ベ チ ン
エポキシ樹脂	4,000	39/3	{エ ベ チ ン エ チ レ ン
ビスフェノール	—	41年	{エ ベ チ ン エ チ レ ン
アクリル酸エステル	6,000	〃	ア ク リ ロ ン
トルエン	23,000	40/秋	ガ ソ リ ン
キシレン	12,000		
エタノール	20,000	未定	エ ベ チ ン
エビクロールヒドリン	—	〃	エ ベ チ ン
ブタノール	15,000	40年	エ ベ チ ン

表-1 (口) 主要石油化学製品需給

(単位: 1,000 t)

年 度	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968
アセトアルデヒド	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 生 産 西 ド イ ツ, 〃	64.7 408 220	91.6 431 —	116.5 439 244	131.4 454 —	134.9 475 —	146.4 — —	227.2* — —	264.8 — —	297.7 — —	327.2 — —
ブタノール	日本 (金), 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ (N) ⁽⁴⁾	18.2 ⁽¹⁾ —	20.1 —	31.1 —	34.7 ⁽³⁾ 137	41.1 137	52.3 147*	60.8* —	66.6 —	72.7 —	— 186
オクタノール	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ (IOA) を含む ⁽⁴⁾	8.7 ⁽¹⁾ —	12.6 —	22.5 —	22.6 ⁽³⁾ —	27.2 —	36.2 117*	47.2* —	51.6 —	55.2 —	— 167
アセトン	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 生 産	10.0 ⁽¹⁾ 277	16.0 324	19.4 342	25.1 ⁽³⁾ 326	29.5 374	29.2 430*	53.8* —	62.5 —	72.6 —	— —
エチレンオキシド	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 生 産	2.4 ⁽¹⁾ 530	7.1 583	16.2 670	33.1 ⁽³⁾ 691	39.4 691	54.3 725	68.4* 750*	83.8 —	99.2 —	114.9 —
エチレンジクロール	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 生 産	— 520	— 555	— 584	26.4 590	32.6 650	43.7 648*	56.4* —	69.9 —	81.9 —	94.4 106.4
プロピレンオキシド	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 生 産	— —	— 130	2.7 ⁽³⁾ 136	6.7 154	13.3 180*	25.0 190*	26.3* ⁽¹⁾ —	34.2 —	42.7 —	51.2 283
アクリロニトリル	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 生 産	2.6 97	16.5 105	22.0 104	23.2 113	30.8 163	39.2* 200*	52.8 —	61.8 —	69.4 —	76.8 —
フェノール	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ (合成) 生 産 ⁽⁵⁾ アメリカ 需 要	25.1 230 —	38.4 296 —	47.6 332 —	60.1 332 —	69.7 342 —	85.0 ⁽³⁾ — 362*	90.0 — —	— — 417	— — —	— — 508
シクロヘキササン	アメリカ, 生 産 ⁽⁶⁾	147	177	256	322	392	440*	530	—	—	—
アジピン酸	アメリカ, 需 要	—	142	164	148	—	—	—	235	—	—
カプロラクタム	日本, 需 要 ⁽¹⁾ アメリカ, 需 要 ⁽⁷⁾	26.6 —	38.1 —	44.3 36.0	56.0 —	67.8 74.0	84.1* 81.5*	101.9 —	115.8 97.5	129.9 —	144.2 —
ナイロン	日本, 生 産 ⁽²⁾ アメリカ, 生 産	23.2 132	31.1 160	40.3 175	49.6 189	57.7 247	80.0 267	283*	306	—	385
テレフタル酸	日本, 需 要 ⁽¹⁾	3.3	14.8	23.4	40.0	48.5	62.3*	77.0	92.0	106.5	121.5

(注) 1) 1963 産業構造調査会 (会計年度)

2) 1964 通産省

3) 1964 石油化学工業協会 (暦年)

4) O.P.D. Reporter, June 3, 1963 CEN, May 13, 1963

5) O.P.D. Reporter, Jan. 28, 1963, CEN, July 22, 1963

6) O.P.D. Reporter, Aug. 26, 1963

7) O.P.D. Reporter, Aug. 19, 1963

* 推定

表-2 品目別原料転換率(日本),(米国)

品 名	旧 方 式 () は原料	新 方 式 () は原料	方 式 別 比 率 (%)			
			37 年		40 年 (予 測)	
			新	旧	新	旧
アセトアルデヒド	カーバイド法 (カーバイド)	ヘキスト-ワッカー法 (エチレン)	13	87	71	29
酢 酸	カーバイド法 (カーバイド)	ヘキスト-アルデヒド法 (アセトアルデヒド) ディステイラーズ法 (ナフタ)	7	93	58	42
ア セ ト ン	醗 酵 法 (糖ミツ)	IAP 法, クメン法 (プロピレン), ヘキスト-ワッカー法 (プロピレン)	70	30	98	2
ブ タ ノ ール	醗 酵 法 (糖ミツ) カーバイド法 (カーバイド)	オ キ ソ 法 (プロピレン) レ ッ ペ 法 (プロピレン)	41	59	93	7
オ ク タ ノ ール	カーバイド法 (カーバイド)	オ キ ソ 法 (プロピレン)	44	56	77	23
メ タ ノ ール	(コークス)	(天然ガス)	100	0	100	0
塩 化 ビ ニ ル	カーバイド法 (カーバイド)	E D C 法 (エチレン)	0	100	25	75
アクリロニトリル	青 酸 法 (カーバイド)	ソハイオ法 (プロピレン)	43	57	67	33
エ タ ノ ール	醗 酵 法 (糖ミツ, いも)	(エチレン)	0	100	17	83
高級アルコール	(植物油, マッコウ鯨油)	(石油)	0	100	52	48
ベ ン ゼ ン	タール蒸留 (コークス)	(石油)	30	70	35	65

表-3 有機溶剤の価格変遷
(昭和 36~39 年)

品 名	36 年	37 年	39 年
燈 油	—	18.55	12.00
タ ー ペ ン	26.50	25.20	18.70
ト ル エ ン	29.50	30.80	29.70
キ シ レ ン	38.70	32.75	26.90
ソ ル ベ ン ト ナ フ タ	—	26.50	27.50
ス ワ ゾ ール #200	33.90	32.85	29.70
ス ワ ゾ ール #310	—	—	29.70
ス ワ ゾ ール #1,000	50.90	47.70	43.00
ス ワ ゾ ール #1,500	52.00	47.70	43.00
酢 酸 エ テ ル	98.70	91.70	81.50
酢 酸 プ チ ル	164.30	132.50	11.20
酢 酸 ア ミ ル	307.40	302.10	285.00
エ チ ル セ ロ ソ ル プ	—	189.74	165.00
セ ロ ソ ル プ ア セ テ ー ト	208.80	203.50	160.00
ブ チ ル セ ロ ソ ル プ	205.65	194.00	154.00
メ タ ノ ール	38.15	37.10	37.40
M A A	—	—	181.50
I P A	—	103.90	82.50
S B A	121.90	111.30	97.50
M I B C	191.85	186.55	154.00
M I B K	159.00	153.70	112.00
ブ タ ノ ール	148.40	132.00	125.00
ベンジルアルコール	—	498.20	318.00
iso-ブ タ ノ ール	137.80	106.00	86.00
ア セ ト ン	90.10	84.80	75.00
iso-ホ ト ン	—	318.00	286.00
D B P	180.20	153.70	130.00
D O P	238.50	208.80	169.60
B B P	323.30	275.60	175.00
M E K	159.00	152.65	141.00
D A A	201.40	—	200.00
D I B K	209.90	200.34	202.00
M S P	—	27.55	27.00

表-4 塗料用溶剤需要実績 (昭 27~40 年)

	27年	30年	35年	38年	39年	40年
ミネラルスピリット	17,813	16,323	15,500	45,000	49,000	49,240
メ タ ノ ール	367	1,360	3,800	4,000	3,800	3,990
エチルアルコール	3,342	3,511	2,900	4,000	3,500	3,700
iso-プロピルアルコール	—	—	3,000	3,000	4,800	6,600
第二 iso-ブ タ ノ ール	858	2,640	8,000	15,000	16,000	17,800
酢 酸 エ チ ル	1,893	4,500	9,200	20,000	19,000	25,000
酢 酸 プ チ ル	1,398	1,600	5,400	8,000	10,000	8,600
メトキシ酢酸ブチル	—	—	—	—	1,500	1,600
M E K	—	—	150	500	400	1,090
M I B K	—	1,976	7,000	8,000	13,000	15,800
ア セ ト ン	—	—	180	300	660	450
M I B C	—	—	120	300	300	360
ア ノ ン	—	—	150	300	340	390
セ ロ ソ ル プ	461	489	2,800	6,000	7,100	8,200
ベ ン ゼ ン	9,599	16,000	—	—	—	—
ト ル エ ン	—	—	34,400	60,000	70,000	81,630
ソ ル ベ ン ト ナ フ タ	—	4,000	5,700	8,000	11,000	18,000
キ シ レ ン	—	3,197	17,500	28,000	30,000	30,300
JPIA-1 石油系アロマ (SBP 級)	—	—	20,000	12,000	10,800	16,140
JPIA-2 石油系アロマ (HAWs 級)	—	—	11,200	15,000	20,000	20,050
JPIA-4 石油系アロマ (ソルベッソ #100)	—	—	—	3,000	3,900	4,500
特 殊 溶 剤	—	—	19,600	2,200	2,400	3,500
ベンジルアルコール	—	—	—	—	800	240
o-ジクロロベンゼン	—	—	—	—	200	340
フ レ オ ン	—	—	—	—	—	600
テ レ ビ ン 油	—	1,015	—	400	—	90

ルフタレート (DOP) などがある。

[2] 合成樹脂の間接材料ではイソシアネート類 (トリレンジイソシアネート (TDI), ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) など) 無水マレイン酸, *iso*-フタル酸, ジメチルテレフタレート, エチレングリコール, プロピレングリコール, ネオペンチルグリコール, ポリエーテル類, エチレンジクロリド (EDC), スチレン, ブタジエン, プテン, プチレン, アクリロニトリル, アクリル酸化合物, ビスフェノール A, エピクロロヒドリン, アルキルフェノール, 安息香酸誘導体, アミン類, そしてエチレン, プロピレン, アクロレインなどがある。

[3] 直接塗料用油脂ないし樹脂として使用できるものは, ポリウレタン, ポリエステル, SB エマルジョン, そのほかの合成ゴム系エマルジョン, エポキシ化合物, アクリル系樹脂, 油性フェノール (*p*-第三ブチルフェノールなど) 樹脂, ポリブタジエン, ポリブテン, 石油樹脂などがあげられ, しいていえば酢酸ビニル樹脂, 塩化ビニル系樹脂, 塩化ビニリデン樹脂なども加えてさしつかえない。

以上述べた諸製品が塗料工業でいかに活用されているかはよく知られているが, つぎに二, 三の例をあげて説明する。

1) 有機溶剤類

上述の有機溶剤類以外に BTX, 酢酸エチル, ブチルエステル, アセトンなどがより安価に供給されるわけである。石油化学製品の利点は前述のように安価なことである。

表-3 におもな塗料用有機溶剤の価格の変遷を示した。近年価格低下を示しているのは, 石油化学に負うところが大きい, 一部を除いて今後の価格低下は多くを望めないといわれている。

また 表-4 に塗料工業におけるおもな塗料用有機溶剤の使用量の変遷を示した。

2) 合成樹脂の間接的材料

ポリウレタン塗料はわが国においては, 高価格のゆえに一般需要には向かないが, 高級木工仕上げ塗料としては最適の製品である。欧米においてはたとえば学校の講堂の腰板や, 体育室の床などにも塗装されていると聞くが, これは欧米と日本との国情, 経済, 塗料に対する考え方の相違からくるもので, 塗料に対する考え方の相違とは, 日本では安物の塗料を何回も塗り替えるのに対し, 欧米では高級品を塗装して塗り替えを少なくし, 人件費をかけないようにするということを指す。

しかし近年ウレタン結合の持つ長所が認識され, 皮革用塗料, ゴム用塗料, プラスチック表面用塗料などに進出し, 近い将来塗料工業の一分野を形成するものと考ええる。

無水マレイン酸, フタル酸類, グリコール類などはア

ルキド樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂の主原料である。

アルキド樹脂は塗料用合成樹脂の主体をなすもので, 昨年ならびに今年の需要予想からすると, 塗料用合成樹脂として全塗料用合成樹脂対比 (wt%) は 44% でありその重要性を明確に物語る。したがって不飽和ポリエステルを含めて, それら樹脂用間接材料の所要量もかなり大きく* 石油化学への依存度は高い。

エポキシ樹脂とその誘導体, あるいはタールエポキシは防食用塗料および下地 (サビ止メ) 塗料用樹脂の分野に強大な勢力を有する材料である。またたとえば UCC 社の Unox-Epoxyde によって代表される一連の化合物は, 塗膜の up-grader として着目されている。

アクリル化合物の塗料工業への寄与は年々増大しつつある。そのおもな性能は樹脂 (塗膜) の耐久性, 透明性 (ガラスのような透明性ではほかの追従を許さない), 強じん性, 耐汚染性などにあるが, 重合系樹脂の材料としては, softener の役割を演じる。

それに対して, 共重合の相手のスチレン, メチルメタクリレート, アクリロニトリルなどは, 硬度賦与剤として用いられている。

塗料材料でも重合体の場合は, 油脂変性が困難であるから, アクリルエステルのような softener の存在は重要な意義がある。

アクリルエステルについての市場はつぎのようである。

現在石油コンビナートは, エチレン規模の増強でプロピレンの有効利用が問題となっているが最近プロピレンからアクリルエステルの合成が企業化され, コンビナートのプロピレン問題解決の一方式として, 着目されている。

日本化薬および三菱油化はプロピレンを出発体とし

図-3 アクリルエステル生産価格推移

* 無水フタル酸 19,000 t, 無水マレイン酸 1,500 t, そのほかの多塩基酸 900 t, グリセリン 2,900 t, ペンタエリトリット 7,100 t, トリメチロールプロパン 800 t, そのほかの二価アルコール 760 t (エチレングリコール 500 t) などがあげられる。

そのほか, *iso*-フタル酸, テトラヒドロ無水フタル酸, 無水トリメリット酸, *p*-第三ブチル安息香酸などの安息香酸誘導体などが, 今後特殊な用途の分野で進出してくると考える。

て、それぞれの方法でアクリル酸エステルを企業化し、昭和 41 年以後は東亜合成との間に市場確保の競争が開始されることが予想される。さらに上記二社のほかに、三菱レーヨン（大竹）、旭化成、日本触媒、昭和電工などがアクリルエステル製造を企業化している。したがって昭和 41 年以後はアクリルエステルのコストダウンは必至であろう（図-3 参照）。

つぎに、前記二社の製法の手順を示す。

日本化薬（ソハイオ法）

プロピレン $\xrightarrow{\text{気相接触酸化}}$ アクロレイン $\xrightarrow{\text{気相接触酸化}}$ アクリル酸
 $\xrightarrow{\text{エステル化}}$ アクリルエステル

三菱油化（フランスのユジメ社のアクリロニトリル法）

アクリロニトリル $\xrightarrow{\text{硫酸で加水分解}}$ アクリルアミド硫酸塩
 $\rightarrow$ アクリル酸

アクリルエステル（粗） $\xrightarrow{\text{蒸留精製}}$ 精製アクリルエステル

また、アクリルエステルの需給関係を示す。表-5, 6 参照。

表-5 アクリルエステル生産計画
 （各年末予定能力，単位 t/年）

会社名	工場	現有能力	40年	41年	42年	備 考
東 亜 合 成	名古屋	12,700	19,200	19,200	19,200	改良レッベ法，アセチレン
日 本 化 薬	徳 山	—	—	4,800	4,800	ソハイオ法，プロピレン酸化
三 菱 油 化	四日市	—	6,500	6,500	6,500	エーゾス法，アクリロニトリル加水分解
三菱レーヨン	大 竹	—	6,000	6,000	6,000	UCC 法，プロピレン酸化
日本触媒化学	—	—	—	6,000	6,000	自社技術，プロピレン酸化
昭和電工	—	—	—	—	—	自社技術
旭 化 成	—	—	—	—	—	自社技術
合 計		12,700	31,700	42,500	42,500	

表-6 アクリルエステル需要推定

	39 年	40 年	41 年	42 年
アクリル繊維用	A 2,900 B (3,547)	3,600 (5,260)	4,400 (9,655)	5,100 (12,680)
塗 料 用	A 2,560 B (4,350)	3,490 (5,150)	4,8830 (6,290)	5,750 (7,440)
被覆材料その他	A 3,990 B (2,880)	5,110 (3,240)	6,170 (3,580)	7,150 (3,960)
合 計	A 9,450 B (10,770)	12,200 (13,655)	15,400 (19,525)	18,000 (24,080)

注）企業化を計画中の A, B 2 社の推定

表-7 塗料用原料生産計画表

原料分類（大別）	昭和39年（t）	昭和40年（t）	*39年度 脂 肪 酸 12,200 t を含む 40年度 脂 肪 酸 14,660 t を含む 39年度 アルキド樹脂用油脂 26,700 t を含む 40年度 アルキド樹脂用油脂 29,400 t を含む
油 脂*	66,500	72,160	
天然樹脂とその加工樹脂	21,700	23,550	
合 成 樹 脂	102,900	116,420	
その他の主要素	11,110	13,775	
顔 料	142,260	159,750	
溶 剤	278,600	313,290	

塗料材料のうち油脂の占める量は非常に大きい。塗料工業材料は大別して、つぎの表のように分類される（表-7 参照）。

油脂の全材料に対する比率は 10% を少々上回る程度であるが、塗膜形成要素の中から「染・顔料，体質」を除いたもの，すなわち「油脂」，「樹脂」，「その他の主要素」，つまり展色材のうちで「油脂」の占める率はかなり大きい。

	39 年 度 (%)	40 年 度 (%)
油 脂	66,500(33)	72,160(32)
天然樹脂とその加工樹脂	21,700(10.5)	23,550(10.5)
合 成 樹 脂	102,900(51)	116,420(51.5)
その他の主要素	11,110(5.5)	13,775(6.0)

ところで合成樹脂中に含有されている油脂，つまり合成樹脂の変性に用いられている油脂（おもにアルキド樹脂変性に用いる）を合成樹脂から差し引くと（上表では合成樹脂変性用油脂が合成樹脂中と油脂に二重に計上されている），合成樹脂の生産予測量は 39, 40 年度それぞれ 76,200 t, 87,020 t に減り，油脂の所要量と比較すると（油脂/合成樹脂）×100 は，39 年度，40 年度それぞれ 86%，83%となる。

合成樹脂の全盛時代においてすら塗料展色材にこのように多量に油脂が用いられているのは，塗料材料として油脂が非常に重要な材料であることの証拠である。

その理由は省略するが，ここに石油化学製品として合成脂肪酸が市販されたことは，塗料工業のために幸いなことである。

現在，石油化学工業において企業化されている脂肪酸のうち，代表的なものは，versatic acid や isononic 酸であるが，つぎのような合成法によって多くの類形製品が市場に出回ると考える。

これらはいずれも飽和脂肪酸であるが，塗料工業としては，不飽和合成酸をより切実に要求している。不飽和酸については，現段階において油脂工業によるのが容易で安価である。

なお，塗料用合成樹脂に対して油溶性，流展性，柔軟性などを与えるための材料としては，必ずしも油脂変性に限らず，たとえばアルキド樹脂においては無水フタル酸の代わりにアジピン酸やセバチン酸を用いたり，グリセリンの代わりにプロピレングリコール，ポリグリコール，ポリブタジエンからのジオール化合物といった鎖長の大きい分子を材料に用いる方法もあるが，現在はまだ研究の段階である。

つぎに石油化学における $C_8 \sim C_{12}$ の飽和脂肪酸の合成法を紹介する。合成法は大別してオレフィンから出発するものと， n -パラフィンの酸化によるものとの二つが

これはだいたいポリブタジエンの誘導体であって、合成樹脂の出発体として興味が深い。

この樹脂はブタジエンを主体とした、低、中粘度のホモポリマーとブタジエン-スチレン共重合体および、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を含んでいる。粘稠な淡色の液体で高度不飽和物で、1 mol に二つ以上の OH 基を含んでいる。その OH 基はおもに分子の末端基に存在するので、-OH 基と反応する化合物と反応して分子成長する。

イソシアネートとは弾性に富むポリウレタンを作り、接着剤、塗料、フォームなどに用いられる。

ジカルボン酸と反応してポリエステルになる。

前述の 1,2 結合、1,4 結合といった結合の選択は重合方式によって左右される。

天然ゴムと合成イソプレングムの物性の相違は *trans*-*cis*-結合の相違によるが、立体異性体の規整も可能である今日、塗料材料としてもその合成技術を利用して、材料の化学的、物理的性能を自由に選択したいものと考ええる。

天然ゴム (ポリ-*cis*-イソプレン)、SBR の構造式は下記のようなものである。

表-9 天然ゴム SBR の構造式

たとえば 1,2 結合の量を操作できたり、立体規整が可能になり、合成技術によって塗膜物性が規整できるとすれば、塗料用重合体そして塗料工業にとって大きな貢献になる。

最近着目されているオリゴマーの合成研究が進み、各種のオリゴマーが合成樹脂製造の中に活用されてくる

と、多くのブロックポリマーやグラフトポリマーの生成が可能になり、塗料用樹脂は大きな発展を遂げると予想される。

また、テロマーの利用によってポリエチレンやポリプロピレンに対して、各種の低重合物を付加することも塗料樹脂材料の発展に貢献しよう。

3 結 び

石油化学工業の発展は、有機溶剤の品種、価格の面から、塗料用合成樹脂 (材料) の品種、価格の面から塗料工業に多くの利益を与えた。

しかし石油化学工業の発展によって、より直接的な利益を受けたのは、化学部門においてはプラスチック工業であり有機化学合成部門であろう。

ポリエチレン、ポリプロピレンといった石油化学の主要製品は素材としては、鉄鋼に比べて、塗料の必要量ははるかに少ないし、ABS、ポリアセタール、ナイロン、ポリカーボネート、塩化ビニル、いずれを取ってみても、それらが構造物にしろ雑貨材であるにせよ、表面に塗料を必要とするものはごく限られた場合であり、アメリカの統計によれば総表面の 20% 程度が塗装されているといわれている。

このゆえに石油化学工業の発展は、塗料工業としては痛しかゆしの事柄であろう。プラスチックの進出で家屋、建造物内面の塗装、計器類の塗装はほとんど必要としない時代が近い将来やってくるとさえ考えられる。

したがってわれわれとしては、石油化学製品のうち塗料工業材料として、特に必要度の高いものの徹底的な利用、石油化学製品の主要製品をできるだけ塗料材料に利用するといった考え方を押し進めなくてはならない。

後者の例としては、エチレンやプロピレンと各種モノマーとの共重体があり、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体“エルボックス”は市販されている製品である。また、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなども市場に出回ってきている。

本稿は大日本化成 (株) 村上恭一氏の御協力に負うところが多い。深謝するしだいです。

(昭和 40 年 6 月 7 日受理)