の転位により製造しているが (Henkel 法), これについては B. Raecke および小方が詳細に論じている⁴⁰⁾。

む す び

現在の石油化学について主なものを簡単に述べたが, 省略した点もあり, また述べ足りない点もあると思われる。

しかし久しい間石炭および動植物質に依存してきた化学製品原料は石油化学の出現により, 一部は石油化学に移り, 不足は十分に供給されるようになったことは否定できない。この点からもアメリカをはじめ世界各国では今後さらに石油化学工業は伸びるであろう。またわが国でも化学製品は国際競争に勝ちうる原価で製造しなければならないが, 石油化学はこの点石油を欧州と同価格で輸入できると見て十分に国際競争しうる点その他の見地から, 第一期石油化学工業計画達成後もさらに第二期, 第三期へと飛躍的に発展していくものと考えられる。

(昭和 34 年 6 月 25 日受理)

文 献

- 1) E. Kotter, *Erdöl u. Kohle*, **12**, 17 (1959)
- 2) R.L. Bateman, *Oil & Gas J.*, **56**, (35), 126 (1958)
- 3) Anon., *Chem. & Eng. News*, Dec. 9, 84 (1957)
- 4) Anon., *Chem. Processing*, Jan., 75 (1959)
- 5) T.H.K. Skeet, *Pet.*, **21**, (2), 45 (1958); *Chem. & Proc. Eng.*, **39**, 87 (1958)
- 6) Anon., 石油と石油化学, **3**, (5) 13 (1959)
- 7) 雨宮, ペトロケミカルズ, p. 15 (1953)
- 8) 川瀬, 石油と石油化学, **3**, (3), 4 (1959)
- 9) W.E. Kuhn, *Oil & Gas J.*, **56**, (9), 95 (1958); Anon., *ibid.*, **55**, (12), 38 (1957); Anon., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, (1), 105A (1957)
- 10) Anon., *Oil & Gas J.*, **56**, (4), 179 (1958)
- 11) P.W. Sherwood, *World Petrol.*, **29**, (8), 92

- (1958)
- 12) W.E. Kuhn, *Oil & Gas J.*, **56**, (9), 95 (1958)
- 13) 渋谷, 本誌, **3**, 63 (1954)
- 14) M. Astle, "The Chemistry of Petrochemicals." p. 24 (1956)
- 15) A.N. Bashkurov *et al.*, *Chem. and Technol. Fuel and Oil USSR*, **3**, (6), 10 (1958)
- 16) W.H. Lockwood, *Chem. Industries*, **62**, 760 (1948)
- 17) R. Grab, *Ann.*, **57**, 746 (1952)
- 18) E. Kotter, *Erdöl u. Kohle*, **12**, 19 (1959)
- 19) F. Zobel, *ibid.*, **11**, 80 (1958)
- 20) C.H. Grundmann *et al.*, *Angew. Chem.*, **62**, 556 (1950)
- 21) E. Kotter, *Erdöl u. Kohle*, **12**, 20 (1959)
- 22) F. Zobel, *ibid.*, **11**, 167 (1958)
- 23) Anon., 石油と石油化学, **2**, (12), 29 (1958)
- 24) 雨宮, ペトロケミカルズ, p. 184 (1953)
- 25) K. Ziegler *et al.*, *Angew. Chem.*, **67**, 424 (1955)
- 26) Anon., *Oil & Gas J.*, Sep. 20 (1958)
- 27) Anon., *Chem. & Eng. News*, Jan. 19 (1959)
- 28) P.W. Sherwood, *Petroleum Eng.*, **30**, (2), C-16; (3), C-26 (1958)
- 30) E. Kotter, *Erdöl u. Kohle*, **12**, 98 (1959)
- 31) Anon., *Chem. Week*, Oct. 25 (1958)
- 32) Fr., 1,093,096 (1954); *Chem. Week*, **77**, (24), 60 (1955)
- 33) U.S., 2,816,913~8, 2,816,936
- 34) P.W. Sherwood, *Petroleum Refiner*, **35**, (12), 151 (1956)
- 35) R.H. Bretton *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 594 (1952)
- 36) W.J. Sparks, *Erdöl u. Kohle*, **11**, 168 (1958)
- 37) S.R. Bethea *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1245 (1958)
- 38) Anon., *Petrol. Week*, July 4, 30 (1958)
- 39) P.W. Sherwood, *Petroleum Refiner*, **37**, (1), 155 (1958)
- 40) B. Raecke, *Angew. Chem.*, **70**, 1 (1958); 小方, 化学と工業, **11**, 148 (1958)

石 油 化 学 と 塗 料

豊 田 三 郎*

Saburō TOYOTA

1. は し が き

わが国の塗料工業は油性塗料が生産の主体であった昭和 27 年までは, 多量の乾性油脂および天然樹脂を輸入していた。しかし終戦直後これらの原料の輸入が不可能であったので, これらの原料が枯渇して塗料工業は全く衰亡の極に達した。塗料工業の再建を図るためにも, また世界水準品を製造するためにも, 合成樹脂塗料によらなければならない情勢であつたので, 昭和 25 年ころか

ら, 戦前から用いられていた油溶性フェノール樹脂, アルキド樹脂以外に新たに尿素樹脂, メラミン樹脂, 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体, 酢酸ビニル・アクリル共重合体, メタクリル樹脂などが塗料に用いられるようになった。昭和 28 年日本塗料工業会は合成樹脂塗料増産 5 年計画を樹立し, 政府の助成措置を得て, 着々その成果を収め, 計画数量をはるかに上回る成績を挙げたのである。今やエポキシ樹脂, ケイ素樹脂, プチルチタネート樹脂, 不飽和ポリエステル, ポリウレタンなど多種多様の合成樹脂を利用した塗料が生産され, 品質が向

* 日本塗料工業会 (港区芝田村町)

上したために塗料の需要が著しく増大しつつあるのである。

最近の塗料はラッカー、合成樹脂塗料およびシンナーが生産の60%を占め、従来主体をなしていた油性塗料は30%に低下し、その他の塗料が10%の分野を占めるようになった。ここ数年後には上記の比率が70:25:5になる見込みである。

したがって塗料生産に要する原材料が急激に変化し、各種合成樹脂またはその原料と溶剤が急に増加してきたのである。ラッカー、ビニル樹脂、メラミン樹脂を用いる塗料が最も多いため、ケトン溶剤、酢酸エステル、芳香族溶剤の消費量が年々急速に増加しているため、合成樹脂塗料およびラッカーの増産のためにはこれらの溶剤の不足分を輸入していたのである。キシレン、トルエンSBP、HAWS、ベンゼックス、ペトロゾール、ソルベッソー、MIBKなどは昭和29年以来年々大量に輸入されていた。

塗料工業の急激な変化と発達に伴い、国産原料供給能力に不安を感じていたところ、石油化学工業が興る気運になり、塗料工業は溶剤のみならず、安価優良な合成樹脂原料が円滑、多量に入手できることに期待を持って、率先石油化学工業に他の関連化学工業と同様に緊密な連契を保って、互いの発展を図りつつある。

2. 塗料の品種別生産推移と将来の見込み

2.1 大分類の推移と見込み

昭和年	全生産 数量 (千t)	全生産に対する比率		
		油性塗料	ラッカー・合成樹脂塗料・シンナー	その他
28	133	53%	32%	15%
29	133	50	36	14
30	153	47	40	13
31	196	43	45	12
32	211	40	48	12
33	228	37	51	12
34	240	35	55	10
37	300	28	62	10
40	400	23	70	7

油性塗料は今後ほとんど横ばいの状態が続くものと思われる。したがって年々比率は低下し、ここ数年間には30%以下になる見込みである。これに反して、ラッカー、合成樹脂塗料およびシンナーは年々比率を高め60%を越えるのも近い将来である。

2.2 昭和34年度生産計画と将来の見込み

ラッカーおよび合成樹脂塗料の品種別の伸展見込みはつぎのとおりである。

品 種	34年度計画 (t)	37年度予想 (t)
油 性 塗 料	72,000	*85,000
合成樹脂系油性ペイント	14,000	
その他の塗料	22,800	30,000
ラ ッ カ ー	23,200	30,000
フェノール樹脂塗料	5,000	6,000
アルキド "	20,000	35,000
メラミン "	15,400	20,000
尿 素 "	2,500	3,000
ビ ニ ル "	4,500	5,000
合成樹脂エマルジョンペイント	7,800	15,000
エトキシ樹脂塗料	1,800	2,000
特殊合成樹脂塗料	3,000	4,000
合 成 樹 脂 系 計	60,000	90,000
シ ン ナ ー	48,000	65,000
総 計	240,000	300,000

*、純然たる油性塗料は減じ、アルキド樹脂またはフェノール樹脂が含まれたペイントに代ってくる。現在既に相当置き代っている。

特殊合成樹脂塗料は不飽和ポリエステル、ポリウレタン、ケイ素樹脂、ブチルチタネート樹脂その他の合成樹脂塗料を含む。

ラッカー、アルキド樹脂塗料、メラミン樹脂塗料、合成樹脂エマルジョンペイントは塗料の主体となって発展してゆくものと考えられる。

このように塗料の品種の変遷に伴い所要原料にも大きな変化が伴うことは必然である。

つぎに原料の品種、数量の変化の見込みを示す。

3. 塗 料 原 料

3.1 大分類原料の推移と見込み

	原料大分類	昭和34年度		昭和37年度	
		所要量 (千t)	比 率	所要量 (千t)	比 率
a	油 脂	32.5	12.3%	37	11.5%
b	天 然 樹 脂	9.1	3.4	10	3.1
c	合 成 樹 脂	30.9	11.7	39	12.4
d	ニトロセルロース	7.6	3.0	10	3.1
e	顔 料	61.8	23.4	72	22.2
f	溶 剤	122.1	46.2	154	47.7
g	計	264.0	100	322	100

3.2 合成樹脂 (c)

原料中合成樹脂の消費量は非常に多くなる。その概数はつぎのようである。

種 類	34年度 (t)	37年度 (t)
油溶性フェノール樹脂	1,200	1,400
アルキルフェノール	640	700
アルキド	18,000	22,000
メラミン	2,000	2,400
尿素	1,180	1,400
ビニル系	1,330	1,500
合成樹脂エマルジョン	3,740	7,800
その他	1,450	1,800
合 計	30,920	39,000

アルキド樹脂はラッカー、メラミン樹脂塗料、アルキド樹脂塗料、合成樹脂系油性ペイント中に消費されるものの合計である。

3.3 溶 剤 (f)

種 類	34年度消費量 (t)	37年度消費量 (t)
ミネラルスピリット	25,500	27,000
アルコール類	8,000	9,000
n-ブチルアルコール	4,840	10,000
酢酸エチル	6,030	9,000
酢酸ブチル	3,720	5,000
MIBK	6,000	8,000
セロソルブ	3,420	3,600
トルエン	30,500	35,000
キシレン	10,100	13,000
ソルベントナフタ	5,000	7,000
JPIA-1(SBP 級)	13,000	18,000
JPIA-2(HAWS 級)	6,000	8,000
その他	990	6,400
計	129,410	15,000

アルコール類はメチルアルコール、エチルアルコールおよびイソプロピルアルコールの合計数である。主として変性エチルアルコールであるが、JPA が 1,500 t 含まれている。37年度は、JPA の供給があれば、3,000 t は消費する。n-ブチルアルコールはメラミン樹脂製造用を含む。その他には MEK, アセトン, アノン, MIBC などを含算している。

4. 石油化学製品と塗料工業との関連性

塗料工業の近年の発展は既存の化学工業のみでは、その原料の供給は不足する。塗料生産を増加させるためには多量の化学製品を輸入しなければならない。昭和 29 年以来ラッカー、合成樹脂塗料の増産のために、従来輸入していたアマニ油、キリ油、松油、コーパル、ダンマルゴム、セラックゴムのような天然産物以外に、合成樹脂ではエトキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、溶剤では MI

BK, 石油化学製品の芳香族混合溶剤、キシレン、トルエン、n-ブチルアルコールを輸入して、不足を補ったのである。

31年石油化学工業が国内で計画されたので、塗料工業は石油化学製品の使用予定数を当局に申出て、その計画の実現に協力した。31年以来日本塗料工業会では技術協議会をして、石油化学工業の製品の品質の目標を与え、塗料工業が好んで消費しうる品質を示すために、日本塗料工業会規格を策定して、石油化学工業各社へ連絡した。石油化学工業はそのスタートに際してベンゼン、トルエン、キシレン、および芳香族混合溶剤、イソプロピルアルコール、第二ブチルアルコールなど溶剤の生産が先行し、石油化学工業本来の企業目的の物質の生産は後回しとなり、かつフェノール、スチレン用のベンゼンは化学繊維の消費計画が遅れ、キシレンからテレフタル酸化学繊維への移行も予定より遅れたため、溶剤として予定以上に塗料工業へ集中供給される情勢になった。33年度は SBP, HAWS など 16,000 t を輸入する予定であったが、33 年 8 月に輸入を打ち切り、キシレン、トルエン、SBP, HAWS, スーパーベンゼックスなどの溶剤類の輸入によらず、いよいよ国産品でまかないうる計画が立てられたのである。

33年 8 月は輸入トルエンの一部と三井石油、三菱石油のトルエン、キシレン、タール工業トルエンと合算して塗料工業はトルエンの供給上の集中攻撃を受けた。塗料工業は数年前から溶剤、希釈剤からベンゼンを除外したい希望を持っていたので、ちょうど年来の念願がかなえられる時がきたと思い、早速ベンゼンを塗料配合から除外した塗料工場が出現したほどであったが、10月にはトルエンの供給が激減し、再び塗料工業はベンゼンをトルエンに併用しなければならなくなった。

4.1 芳香族溶剤

34年度塗料生産計画にはベンゼンを全部除去し、トルエンと JPIA-1(SBP 級)とで置き換えた計画が組まれた。もし所要数量が国産で不足する場合は、止むを得ず輸入によって補うことにした。34年 1 月のころはタール系トルエンと石油化学系トルエンとの生産計画は需要を相当下回っていたが、2月には需要に大体マッチしたトルエン生産計画が組まれた。

34年 1 月から丸善石油でトルエンなどの生産が開始され 3 月には試運転が一応終了したこととなり 4 月以後相当量のトルエンの生産が継続される見込みがついた。三菱石油、三井石油ともに生産の増強に努力を払いつつある情勢であり、タール系トルエンも 33 年度より上回る生産がなされうる見込みがあるので、これらの発表された計画どおりの生産が持続されるなら、34年度のトルエンを中心とした溶剤については、塗料工業は予定どおりの生産が行ないうる見込みである。

現在の状況ではキシレンの生産は相当制限していても過剰生産であって、塗料工業が可能な範囲でその消化に努力しているが、なおかつ過剰は止むを得ない。今年の秋までには解消し得ない問題である。

芳香族混合剤については三井石油は JPIA-1(SBP 級) 丸善石油は JPIA-2(HAWS 級), JPIA-3(ベンゼックス級), 三菱石油は, SBP 級, HAWS 級をそれぞれ生産する予定であって, その供給数量はつぎのように考えられる。

	三 井	三 菱	丸 善	計
JPIA-1	6,000	2,400	—	8,400
JPIA-1	—	1,200	4,800	6,000

三井石油が 500 t(月)を予定しているが上半期は 400 t と見るべき公算が大きい。

需要は 13,000 t であるので不足約 5,800 t であるが, 34年 3 月 1,000 t SBP を輸入し, 5 月さらに 1,000 t が輸入されようとしているので, JPIA-1 は上半期はちょうど計画予定数量にほぼ充足できる。

JPIA-2 は需給がちょうどバランスしているので, 輸入による補給は不必要である。

34 年 4 月 タール協会発表の芳香族溶剤の生産計画はつぎのとおりである。

(単位 t)

品 名	タール系	石油系	計	33年実績	34年塗料需要
ベ ン ゼ ン	77,929	12,040	89,969	68,119	—
ト ル エ ン	16,429	26,990	43,419	26,851	30,500
キ シ レ ン	4,571	10,430	15,001	12,438	9,100
溶 剤 ベ ン ゼ ン	16,418	—	16,418	17,715	—
SBP 級	—	12,890	12,890	7,678	13,000
HAWS 級	—	6,600	6,600	5,176	6,000
ソルベントナフタ	10,168	—	10,168	7,924	5,000
計	125,515	68,950	194,465	145,901	63,600

4.2 アルコール類

尿素樹脂塗料自然乾燥型にはメチルアルコールを用いる。またダンマルゴムの脱ロウ, 速乾ワニスに用いる。約 3000~4000 t であって将来著しく消費は増加しない。

変性エチルアルコールは主としてセラックスワニスに用いる。またポリビニルブチラルを用いたウオッシュプライマーの溶剤として消費量は増加する。

イソプロピルアルコールは上記の用途以外にラッカーシンナーなどに一部利用しう。石油化学計画頭初のような価格にならなくても 100円/kg 程度になれば非常に消費量は増加する。

n-ブチルアルコールは現在醗酵法で造られているが, 石油化学で合成することが好ましい。今後メラミン樹脂が用いられる限りn-ブチルアルコールは消費量が増加す

る一方である。ラッカーに対しての助溶剤はイソブチルアルコール, 一部第二ブチルアルコールで代替できる。

酢酸ブチルはラッカー, メラミン樹脂塗料, ビニル樹脂塗料などに必要で消費量が増加するのでこれの原料としてのブチルアルコールの増産が必要である。特に醗酵法により原料糖蜜を輸入していること, 醗酵菌の培養の問題などでコスト高である。可塑剤としてのフタル酸ジブチルも塗料の需要が年々増加する一方であるので, 量産を必要とするときである。

多価アルコールとしてトリメチロールプロパンを必要としているので, n-ブチルアルデヒドを必要とする。ブタノールを石油化学で量産しコストダウンすることが大いに望まれる。

グリセリン, ペンタエリトリットは主としてアルキド樹脂原料として必要であって現在グリセリンの消費量は 2,200 t, ペンタエリトリットは 1,800 t が予定されている。将来はアルキド樹脂の消費量が増加する一方であるので, これらの多価アルコールの消費量は増大する一方である。

樹脂の相溶性を増加させるためには上記のトリメチルプロパンが用いられる。エチレングリコールおよびプロピレングリコールは不飽和ポリエステルおよびポリウレタンに用いられる。プラスチックの需要に比しては塗料の需要は少量ではあるが必要な原料である。

4.3 MIBK など

MIBK は塩化ビニル樹脂溶剤, ラッカー溶剤として29年から輸入され年々増加している。34年度は月 500 t 消費する見込みである。国産が計画されると聞くが本年中は輸入品を用いる必要があらうと思われる。

MEK は低沸点過ぎるためラッカーシンナーの一部に用いられたものがあるが, 現状では塗料用溶剤として特に採り上げる必要はないと思う。

MIBC はラッカーなどに助剤として用いうる。

アセトン酢酸繊維素塗料がドープ塗料とし戦時は大いに生産されたときに多量必要な原料であったが, 現在では直接原料としての重要性よりも, 間接原料として価値がある。

4.4 そ の 他

セロソルブはメチル-, エチル-, ブチルエーテルいずれも用いうる。ラッカーなどの高沸点溶剤として必要である。アノン(シクロヘキサノン)は同様に高沸点溶剤としてラッカー, ビニル樹脂などに用いる。

フェノールは従来から油性フェノール樹脂原料として用いている。油性フェノール樹脂は他の樹脂のように消費が増大する傾向ではないが, 徐々に使用量を増している。アルキルフェノール樹脂はカン詰用, 耐湯性ワニスとして用途が拡大する。

エピクロルヒドリンとビスフェニルメタンから合成

されるエトキシ樹脂は将来有望のものである。特にその接着力が賞用されるであろう。現在は相当樹脂が安くあったが、いまだに塗料として高価過ぎるためその用途が伸び悩んでいるが、船舶、車輛に使用しだされると急に消費が増すであろう。現在は輸入している。

無水フタル酸 アルキド樹脂、不飽和ポリエステル原料として最近消費量が増加してきた。従来ナフタリンから生産されているが、ナフタリン供給力に限度があり、無水フタル酸の需要の増加とマッチしない。したがってキシレンからの製造が計画されつつある。

イソフタル酸 イソフタル酸アルキル樹脂は特に耐候性に富む塗料ができるので、適当な価格で供給があれば外部用のハウスペイント、船舶用、車輛用塗料に用いられるので将来相当量を消費するであろう。現在は輸入しているが、無水フタル酸に比べ高価であるので、一部用途にのみ用いられている。

テレフタル酸 テレフタル酸樹脂は塗料には不適當であるが、アルキド樹脂組成中の一部に用いて塗膜を改造することは可能であろう。

34年度は塗料用フタル酸は月 700 t の予想である。数年中には約 1,000 t を消費する予想である。

メタクリル樹脂 アセトンからメタクリル酸の製造は戦前から行なわれているが、アセトンの増産によりメタクリル酸が安価に生産されれば塗料用としての需要は増大する。

アクリルは他のビニルと共重合して塗料に用いられているが、将来はアクリル共重合体の塗料が外部用として工業用にもハウスペイントにも用いられる傾向にある。

スチレン スチレンは早くから塗料に利用されていたのであるが、その用い方の主なものを挙げるとつぎのようである。

ボイル油をスチレン化油でつくり、従来のボイル油を速乾性ボイル油として用いた。それをビヒクルとしたペイントは速乾ペイントとして市販された。

アルキド樹脂の油脂または脂肪酸をスチレン化し、スチレン化アルキド樹脂として乾燥性をよくしたのであ

て、現在一部のアルキド樹脂塗料はこの型である。塗装工事の時間短縮に適當する。

スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョンペイント、いわゆるラテックスペイントとして用いられている。

不飽和ポリエステル原料として用いられている。

エチレンオキシドから非イオン界面活性剤をつくり、これをエマルジョンペイントの分散剤として用いている。

石油化学工業が興って特に増産されうるものについて塗料との関係を述べたものであって、カーバイド工業、タール工業などからでも上記の原料は製造可能であるものが多いが、いずれの産業から供給されようとも塗料工業は、円滑安定な供給を受けたいのであって、将来これらの原料が現在より一層多量に必要であるため、現在から原料確保の態勢をとりたいと考える次第である。

5. む す び

石油化学工業は大量にして安価な化学原料を供給して合成繊維、合成樹脂、合成ゴム、各種化学製品をつくるために興された工業である。塗料工業は合成樹脂塗料、ラッカーが生産の主体となり、年々生産は長足に増進するので多種多様の化学原料が必要になりつつある。既存カーバイド工業、タール工業、醸造工業の現状から見て、塗料用原料を充足供給することは不可能なものがあるので、塗料工業は石油化学工業からこの不足を補うことにしている。

わが国の石油化学工業と塗料工業とは 33 年末からまず丸善石油と、33年には三井石油、三菱石油、日本石油と関係が生じたのであるが、石油化学が創業早々であって、軌道に乗った操業を行っていないので、生産計画は狂い勝ちであるが、他の関連工業が初期の計画どおり活動を開始すれば、石油化学も円滑に稼働するようになるであろう。そのときは塗料工業との関係は現在よりさらに緊密となるものと信じる。

(昭和 34 年 6 月 25 日受理)

石油化学と合成グリセリド

和田 信 明*

Nobuaki WADA

1. ま え が き

編集委員長の小森教授から表題のような妙な題目で執

* 大阪府立工業奨励館 (大阪市西区江ノ子島上ノ町)
Industrial Research Institute Osaka Prefecture

筆を依頼された。油脂の合成と石油化学工業との関連を述べよということらしい。合成油脂といわずに合成グリセリドと指定されたのはグリコール系その他の多数の表面活性剤などのことは書くに及ばず、グリセリンの脂肪酸エステルに限定して、なるべく簡単に書けということ