石油樹脂サイズ剤

京都工芸繊維大学教授 理学博士 町 田 誠 之

Petroleum Resin Size

Seishi Machida

Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Art and Textile Fibers

1. はじめに

わが国の石油化学工業は、ナフサ（粗製ガソリン）の分解が根幹となっている。ナフサの分解によって生じるエチレンやプロピレンが高分子化学工業や一般化学工業の基礎原料を与えるが、その量はもとのナフサの約半分にすぎない。したがって残りの半分を有効に利用することは、新しい原料を生じる以外にエチレン、プロピレンおよびそれらに関連した諸製品のコストの低下をもたらすことになる。この関係は、パルプが木材全体の半量以下のもので、残りのヘミセルロースやリグニンの活用がパルプ工業はじめ木材工業全体に益するのと似ている。ナフサ分解生成物を分留して得られる、 C_4 、 C_5 、 C_9 などの留分には不飽和炭化水素が多いので、これらを分けることなくそのまま重合させて、樹脂様物質とすることができる。これが石油樹脂といわれるものである。石油樹脂は原料が豊富で廉価であるために、各方面に広く利用が行なわれるようになった¹⁾。

石油樹脂はその外観や性状がロジンに似ているため、紙のサイズ剤に応用することは、かなり早くから考えられたものである²⁾。ロジンは天産品であるために、天候その他の自然条件によって、品質、生産量、価格などが左右される欠点がある。石油樹脂は完全な合成品であるためこれらの調節が可能である。しかし、もともと由来や化学構造の全くことなる物質であるから、ロジンと全く同一の使用法によって同一のサイズ効果を求めることは困難である。そのために、石油樹脂のサイズへの応用は久しく注目されながら、まだロジンをすべて代替するまでにはなっていない。しかし、石油樹脂を合成する過程において、あるいはでき上がった製品に対して、化学的な方法を施してサイズに適する物質にすることは可能である。そのような研究は多く行なわれている。ロジンと同様に、むしろロジン以上のサイズ剤が製造されることも不可能ではないはずである。それで現在までに各方面で行われた研究を概観して、将来の発展を期待したいと思う。

2. 石油樹脂のなりたち

石油樹脂は複雑な成分から成る共重合体である。その分子構造は正確に決められない。この点が石油樹脂を取扱う際の最大の難点である。実用的には、軟化点、不飽和度、色相、比重などで区分や評価をしている。

原料炭化水素留分の種類と混合比率や重合方法によって性質を変えることができる。

軟化点の高いことは概して分子量の高いことを意味するが、インデンの含有量が多いときは軟化点が高くなるので、インデンの混合量で軟化点を調節することもできる³⁾。

不飽和度は普通に臭素化で示され、まれにはヨウ素価で表わされる。一般に不飽和度の高いものは不安定で、色相の悪い場合が多い。シクロジエン類が原料中に多いときはことに色相を低下させるので、特に注意して原料油から除く⁴⁾か、あるいはあらかじめ二量化させておく⁵⁾などの方法がある。重合反応が停止するときに、不均化機構によるときは必然的に分子の半数は末端に二重結合が残る、分子量が低い場合ほどその影響が大きくなる。石油樹脂は炭化水素系重合体であるために、化学的には安定な化合物であるが、二重結合が唯一の反応性基として改良に利用されることが多い。サイズ剤として応用する場合には、無水マレイン酸を反応させて、分子内にカルボキシル基を導入して親水性を与えるのが普通である。このためにも、分子内に適当な数の二重結合を有することが望ましい。そしてサイズ処理を円滑に行なうためには適当な軟化点が求められている。このような、軟化点と不飽和度を調節するために、原料留分の配合が特にくふうされている。たとえば、 C_4 留分と C_9 留分を配合する⁶⁾とか、 C_5 と C_9 の各留分を配合する⁷⁾とか、 20°C から 280°C までの沸点範囲内で不飽和炭化水素含有率を調節するとか⁸⁾の方法が考えられている。

また他のモノマーを混合することも行なわれる。これらに関しては後に述べる。

いずれの場合でも、重合反応はカチオン重合による場合が多い。すなわち、フッ化ホウ素とか、塩化アルミニウムとかのいわゆるルイス酸を開始剤に用いる。アニオン重合⁹⁾あるいはラジカル重合¹⁰⁾も特種な場合には用いられる。重合条件、あるいは重合後の処理

たとえば触媒の除去方法なども石油樹脂の性質に影響することが多い¹¹⁾。

3. マレイン化について

ロジンはアビエチン酸が主成分で、いわゆるロジン石ケンとしてパルプに定着処理を行なうが、石油樹脂は炭化水素で水に不溶で、カルボキシル基などの親水性基をもたない。それで、通常に石油樹脂の分子にカルボキシル基を導入するために無水マレイン酸などを反応させる。反応様式は多分 Diels-Alder 型反応が行われているものと考えられる。この反応には共役二重結合が必要であるが、石油樹脂に無水マレイン酸を反応させる条件はかなり高温であるから分子内での二重結合の移動も考えられている。無水マレイン酸の量は10%程度¹²⁾、触媒としてアゾビスイソブチロニトリル¹³⁾やブチルパーオキサイドなどのラジカル触媒¹⁴⁾を加える場合もある。また無水マレイン酸のかわりにクエン酸も用いられる¹⁵⁾。約200°Cに数時間反応させるとよい。

マレイン化反応を促進するために、石油樹脂をあらかじめ他の物質で処理する方法も考えられている。たとえば、ロジン¹⁶⁾、トール油¹⁷⁾、ナフテン酸¹⁸⁾、トリエチレンテトラミン¹⁹⁾などがある。しかしこのような事前処理は大して意味がないともいわれている。

マレイン酸を結合させた石油樹脂はそのままサイズ剤に使用できるが、ロジンと同様にアルカリ塩として水に溶解または分散させねばならない。この溶液型²⁰⁾とエマルジョン型²¹⁾との製品、あるいはペースト状²²⁾の製品はそれぞれの特徴があるが、いずれにしても水に均一に、急速に溶解あるいは分散してパルプ表面に定着することが望ましい。このために、マレイン化石油樹脂を更に加工して使用しやすい形にする研究が数多く行なわれている。

最も多い変性方法はさらにロジンを高温で混和する方法である。処理条件は180~200°Cで1~2時間が普通である²⁰⁻²²⁾。トール油も同様に利用される²³⁾。少量のホルムアルデヒドを反応させる方法、あるいは石油樹脂に対して10%のロジンと3%のparaホルムアルデヒドを反応させる方法によって溶液型の製品が得られるといわれる²⁰⁾。このほか、高級アルコール²⁴⁾、尿素²⁵⁾、脂肪酸²⁶⁾、アミン類^{26, 27)}、エタノールアミン類^{23, 28)}などで加工するなどの方法がある。これらの処理に際して、添加剤がマレイン化石油樹脂と化学的に反応しているのか、あるいは物理的に混和した状態であるのか正確には不明である。

4. 変成について

石油樹脂はメーカーから一定の品質のものが生産されているから、上記の方法によってこれらをサイズ剤に仕上げて使用される場合が一般となっている。サイズを行う条件は製紙の条件によって相違するので、それに適するように石油樹脂サイズを加工して使用しているのが普通である²⁹⁾。もとの石油樹脂は、すでに述べたように、原料油の配合や重合条件によって構造や性質に変化を与えることができる。これをさらに押し進めて、原料油に、他のモノマーを混合して共重合させることも考えられる。この場合も無水マレイン酸を利用する例が多い³⁰⁾。添加量は5~20%で、イオン重合またはラジカル重合用の触媒下で重合される。フマル酸も同様に用いられ³¹⁾、アクリル酸、メタクリル酸³²⁾、あるいはそれらのエステル類³¹⁾を用いる特種な例もある。サイズ剤用の石油樹脂としては、このようなたとえば無水マレイン酸を共重合させた生成物でも更にロジンと混和して変成したものがよいといわれ²⁰⁻²³⁾、またさらにトリエチレンテトラミンと約200°Cに加熱して変成する方法¹⁹⁾などが知られている。2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールで加工すること³³⁾も考えられている。

共重合には関係しないが、原料油に飽和脂肪酸たとえばステアリン酸や酢酸を添加したり³⁴⁾、ハロゲン化脂肪酸たとえばモノクロル酢酸³⁵⁾などを添加すること、特種な性質をもたせるために行なわれる場合がある。

5. ま と め

要するに、ロジンのかわりに、これと化学構造の全然相違する石油樹脂を同一目的に使用するためには、かなり高度の変成をしなければならぬのである。石油樹脂の生成の際に、原料炭化水素の組成を変化させ必要に応じては他のコモノマーを混合して共重合させ、生成した石油樹脂に化学反応を行って親水性基を導入し、更にこれを適当に処理してサイズ剤としての適性を持たせる、というのが現在行なわれている石油樹脂サイズ剤の調整法であるといえる。

もちろん、内面サイズと表面サイズとによって相違のあることは当然である。

内面サイズの場合、一般に石油樹脂サイズ剤はロジンサイズ剤と比較して、乾燥温度が高い場合に良好なサイズ効果を示す。けれども乾燥温度が低いと効果が急に悪くなる。一般に起泡性が少なく、硫酸バンドの使用量が少量で足りる。その反面、乾燥機からの剝離

性がわるく、そのためか紙の表裏でサイズ性に差がでることがあるといわれる。

石油樹脂サイズ剤に関しての特許も、数が多いということとは、つまりまだ完全なものが無いということの意味する。製紙においてサイズを施すときに、従来のロジンサイズと全然同様に石油樹脂サイズを取扱いたいとする所にも問題があるであろう。石油樹脂サイズ独特のサイズ施行方法があってもよいように思える。たとえば、サイズの定着に硫酸バンドを用いなくても、他の適当な定着剤の開発も必要のように考えられる。ポリアクリル酸ヒドラジド³⁶⁾とか、ポリアクリルアミド・ポリエチレンイミン複合体³⁷⁾など、いわゆるカチオン性高分子電解質の応用なども今後さらに研究されるべきものと考えられる。

石油樹脂はサイズ剤以外にも多方面の用途を有している¹⁾。製造技術も進歩を重ね、優れた品質のものが、要求に応じた性質をもって、多量に、安価に供給されるようになりつつある。複雑な化学構造にもかかわらず、その化学的改質も研究されている³⁸⁾。石油樹脂を利用したサイズ剤にも一層の発展が期待される次第である。

参 考 文 献

- 1) 町田誠之, 化学の領域, 18, 117(1964); 町田誠之, 有合化, 25, 514 (1967); 篠原好幸, 田坂克彦, 第69回関西石油化学懇談会資料 (1968); 田方範雄, 化学と工業, 21, 968 (1968)
- 2) 鈴木仁蔵, 紙^パ技協誌, 13, 362 (1959); 秋保清武, 化学と工業, 14, 21 (1961); 吉井典, 紙^パ技協誌 12, 33 (1961); J. J. Brecher, et al., *Tappi.*, 40, 822 (1957).
- 3) U.S.P. 2,856,389
- 4) 特公昭 36—12,108 (エッソ・リサーチ)
- 5) 特公昭 42—8,953 (住友化学)
- 6) 特公昭 40—29,024 (三井石油化学)
- 7) 特公昭 38—3,590 (三菱油化)
- 8) 特公昭 40—21,155 (日本石油)
- 9) 特公昭 40—12,306 (エッソ・リサーチ)
- 10) 特公昭 41—10,995 (東亜燃料)
- 11) 特公昭 39—27,767; 同 40—17,146; 同 40—20,274 (三井油化); 同 39—12,102 (三菱油化); 同 40—14,715 (新日本製鉄)
- 12) 特公昭 41—11,121 (星光化学)
- 13) 特公昭 45—20,310 (三井石油化学)
- 14) 特公昭 42—5,245 (高原正樹); B.P., 1,031,614 (Shell).
- 15) 特公昭 40—9,521 (星光化学)
- 16) 特公昭 41—17,681 (浜野繊維); 45—20,301 (荒川林産); 43—23,843 (近代化学)
- 17) 特公昭 45—32,672 (近代化学); 40—8,721 (浜野繊維); 36—10,503~10,505 (荒川林産)
- 18) 特公昭 40—21,682 (大日本インキ)
- 19) 特公昭 42—2,922 (近代化学)
- 20) 特公昭 41—17,682, 同 42—1,324 (星光化学)
- 21) 特公昭 43—10,163 (荒川林産); U.S.P., 746,058 (Hercules)
- 22) U.S.P., 746,059 (Hercules)
- 23) 特公昭 43—15,641 (荒川林産)
- 24) 特公昭 40—10,482 (大日本インキ)
- 25) 特公昭 45—5,723 (近代化学)
- 26) 特公昭 45—2,872, 同 45—3,536 (近代化学)
- 27) 特公昭 45—1,281 (浜野繊維)
- 28) 特公昭 44—13,761 (荒川林産)
- 29) 特公昭 806 (王子製紙)
- 30) 特公昭 40—6,921~2 (大日本インキ); 同 43—27,522 (星光化学); 同 44—9,601 (大日本インキ); 同 45—22,692 (高原正樹)
- 31) 特公昭 42—804 (大日本インキ)
- 32) 特公昭 41—10,995 (東亜燃料); 同 42—5,245 (高原正樹)
- 33) 特公昭 46—4,843 (東亜燃料)
- 34) 特公昭 40—10,483 (三井石油化学, 荒川林産)
- 35) 特公正 40—17,147 (三井石油化学)
- 36) S. Machida, *Tappi.*, 52, 1734 (1969); 町田誠之, 荒木幹夫, 榊原敏之, 紙^パ技協誌, 21, 401 (1967).
- 37) 町田誠之, 吉井典, 山田秀人, 紙^パ技協誌, 19, 353, 389 (1965); S. Machida, *Bull. Faculty of Textile Fibers, Kyoto Univ. Ind. Arts & Text. Fibers* 5, 59 (1966).
- 38) 町田誠之, 佐野準治, 織学誌, 22, 179 (1966); 町田誠之, 西岡健, 旅家忠義, 有合化, 26, 595 (1968); 町田誠之, 荒木幹夫, 辰巳宣利, 紙^パ技協誌, 22, 575 (1968); 町田誠之, 田所慎一, 紙^パ技協誌, 24, 369 (1970); S. Machida, *Bull. Faculty of Textile Fibers, Kyoto Univ. Ind. Arts & Text. Fibers*, 6, 131 (1971).

(原稿受付 昭 46.8.25)