(色材, 55 [3] 154-164. 1982)

トール油の色材への利用

石 上 雅 久*

1. はじめに

トール油は松材よりクラフトパルプを製造するとき、黒液の濃縮工程より副成してくるもので、その主成分は不飽和脂肪酸とロジンである。

トール油工業がアメリカにおいて台頭したのは、今から約 30 年前 1949 年頃のことである。わが国では、これから 10 年を経過した 1958 年に初めて精密分留塔が建設され、今日に至るまで、原料の国産粗トール油の枯渇など種々の試練をうけながらも順調に発展推移してきている。

トール油はその当初から、いわゆる色材とは深い関りを持っていた。すなわち、主成分である脂肪酸は半乾性油脂脂肪酸としてアルキド樹脂、エポキシ樹脂エステル、ポリウレタン樹脂など塗料用樹脂原料として使用されてきた。また、トール油脂脂肪酸の大きな用途にダイマー酸があるが、ダイマー酸を通じての色材への利用も非常に多い。今一つの主要成分であるロジンは、インキ用ビヒクルの原料として、また油性ワニス、ラッカーなどにも使用されてきたことは周知のところである。

2. トール油工業の現況とトール油製品

粗トール油の全世界の生産量は、共産圏のそれは不明であるが、自由経済圏で年間約 100 万 t と推定されている。アメリカの生産量が圧倒的に多く、次いでスウェーデン、フィンランド、カナダ、フランスなどが続いている。

アメリカにおける粗トール油の生産量は図-1 のとおりであり当然クラフトパルプの生産量に左右されるが、ここ数年はアメリカ南部におけるクラフトパルプの伸び

が 1.5% であるのに対し、同じ期間の粗トール油の伸びは 4.3% と順調であった。これは慢性的にタイトな粗トール油の需給を反映し、回収努力がなされたためと思われる。

一方、わが国では、パルプ原料としてチップによる輸入の増大、広葉樹の使用量の増加などの事情により、粗トール油の品位はきわめて悪く、全く回収されていない。したがって、その全量を輸入に依存しているが大部分はアメリカからであり、一部カナダ、ニュージーランドからの輸入もみられる。1980 年の輸入量は 67,000t であり、そのうち 50,000t はアメリカから輸入されている*。

トール油の精製には、種々の方法が開発されたが、成分がロジン、不飽和脂肪酸など熱に比較的敏感なため、現在は主として多塔式精留塔による減圧水蒸気蒸留によって、それぞれの成分に分離されている。

代表的なトール油精製装置を図-2 に示す¹⁾。

トール油脂脂肪酸の組成は、松の種類、生育環境などによっても幾分異なるが、代表的な組成は表-1 のとおりである。

これは、アメリカ南部産の粗トール油を原料としたもので、オレイン酸とリノール酸を主成分としており、リ

図-1 アメリカにおける粗トール油の生産量**

昭和56.7.30 受理

The Utilization of Tall Oil for Colour Material
Masahisa ISHIGAMI

* 播磨化成工業(株)中央研究所

兵庫県加古川市野口町水足 671-4 (〒675)

* 輸入通関実績による。

** Pulp Chemicals Association の統計による。

図-2 トール油精留フローシート

表-1 トール油脂肪酸の組成²⁾

脂 肪 酸	含 有 率
パ ル ミ チ ン 酸	2.4%
パ ル ミ ト オ レ イ ン 酸	1.4%
ス テ ア リ ン 酸	3.0%
オ レ イ ン 酸	48.7%
リ ノ ー ル 酸	35.0%
共 役 リ ノ ー ル 酸	5.7%
C ₂₀ 脂 肪 酸	3.3%

表-2 ロジンの組成⁴⁾

	トール油 ロジン	ガ ム ロジン	ウ ッ ド ロジン
ピ マ ー ル 酸	0.6	5.1	7.4
パ ラ ス ト リ ン 酸	14.0	25.0	18.0
イ ソ ピ マ ー ル 酸	7.7	17.0	14.0
デ ヒ ド ロ ア ビ エ チ ン 酸	29.0	5.7	11.0
ア ビ エ チ ン 酸	37.0	22.0	39.0
ネ オ ア ビ エ チ ン 酸	3.8	20.0	9.6
そ の 他 樹 脂 酸	8.0	5.2	2.0

ノレイン酸のような多不飽和酸を含まず、また飽和酸の含有量もきわめて少ない点の特徴である。

北欧、カナダなど、高緯度、寒冷地よりのトール油脂肪酸は、不飽和度の高い脂肪酸を含み、そのヨウ素価も高い。スカンジナビア産のトール油には、シス 5, 9, 12 オクタデカトリエン酸が数%含まれるとの報告もある³⁾。

トール油ロジンの組成は、表-2 のようでガムロジン、ウッドロジンと異性体の含有比率に幾分の相違はあるが、物性的にはほとんど変わらず同じ目的に使用される。

ロジン中に含まれる樹脂酸の構造を図-3 に示す。

ガムロジン、ウッドロジンのアメリカにおける生産は減少の一途をたどり、反面トールロジンの生産量が伸び

図-3 各種樹脂酸の構造

ている。

蒸留トール油は、かつては粗トール油の単蒸留により製造されていたが、今日では粗脂肪酸を精製蒸留するとき、塔底より得られるロジン含有量の高い留分を指していることが多い。したがって、その組成はやや特徴的で、脂肪酸としてはより炭素数の多い C₂₀~C₂₂ 脂肪酸の含有量が多く、ロジン分としてはB環の開裂したセコデヒドロアビエチン酸およびピマール酸系の樹脂酸の含有量が多い⁵⁾。

3. トール油脂肪酸

トール油脂肪酸は、酸価 193~195、ヨウ素価 125~135 であり、ヨウ素価はほぼ大豆油脂肪酸に相当し、半乾性油脂肪酸に属する。組成は表-1 に示したとおり、飽和脂肪酸、トリエン酸をほとんど含有していない点が大豆油脂肪酸と異なる。

トール油脂肪酸は、その精製の程度に応じ、種々のロジン含有量のものが市販されている。市販のトール油脂肪酸の一例を表-3 に示す。

トール油脂肪酸の用途としては、塗料用が最も多く、ついでダイマー酸の原料、洗剤、界面活性剤などの原料として使用される。ダイマー酸もそのほとんどが塗料、インキに使用されていることより、トール油脂肪酸の約 70~80% は色材分野に消費されているものと推定される。

表-3 市販トール油脂脂肪酸の組成と恒数

	脂 肪 酸 %	ロ ジ ン %	不 飽 和 化 物 %	酸 価	ヨウ素価	色 数*
ハートール FA-1 S**	96以上	1.5以下	2.5以下	193以上	125以上	6以下
" FA-1	95 "	2 "	3 "	193 "	125 "	7 "
" FA-1 P	89 "	6 "	5 "	185 "	125 "	8 "
" FA-3 S	82 "	10 "	6 "	185 "	130 "	12 "
" FA-3	78 "	12 "	10 "	180 "	130 "	14 "
" R-20	65~75	15~25	10 "	170 "	—	10 "
" R-30	55~65	25~35	10 "	165 "	—	10 "
" SR-30 M	55~70	30~45	15 "	150 "	—	18 "

* ガードナー

** 播磨化成工業株式会社の商品名

3.1 アルキド樹脂

トール油脂脂肪酸の最も大きな用途にアルキド樹脂がある。

当初はトール油脂脂肪酸が安価であるという理由により、あまに油、大豆油などの一部代替として使用されていたが、トール油脂脂肪酸はリノレン酸をほとんど含まず、またトール油精製技術の進歩により、むしろトール油の特性を生かし、黄変性の少ないアルキド樹脂の変性剤として用いられる。

アルキド樹脂の黄変性は、脂肪酸の不飽和度に依存し、トリエン酸はジエン酸の5倍、共役ジエン酸は3倍の黄変性を示すと仮定して計算すると実際の変色傾向にきわめてよく一致するといわれる⁶⁾。

また、トール油脂脂肪酸はすべて遊離の脂肪酸として供給され、油と違ってエステル交換をすることがない。したがってポリオールを選択が自由であり、エステル交換の時間を省略できるという利点もある。

3.1.1 長油アルキド樹脂

長油アルキド樹脂において、トール油脂脂肪酸が大豆油脂脂肪酸の代わりに使用される。初期のトール油脂脂肪酸はその乾燥性に問題があった。最近の精留技術の進歩で、不飽和化含有量がきわめて少なくなり、乾燥性も大豆油

図-4 アルキド樹脂の黄変性

脂肪酸に比べてほとんど変わらない品種も市販されている。

しかし、一般グレードでは、全く同一処方ではアルキド樹脂を合成したとき、乾燥性が大豆油脂脂肪酸に比べると遅い場合があり、とくに冬期低温時の乾燥性が問題となることがある。

トール油脂脂肪酸変性、アルキド樹脂の乾燥性を改良するために次のような方法が推奨される。

(i) 多価アルコールとしてはグリセリンの代りにより多官能のペンタエリトリトールを使用し、より高分子量のアルキド樹脂を生成する。グリセリンを用いた長油アルキド樹脂では乾燥性は悪く、72時間後でもタックが残るといわれる⁷⁾。

(ii) 無水フタル酸の代わりにイソフタル酸の使用が奨められる。無水フタル酸では二つのカルボキシル基がオルト位にあるため、低分子量の環状縮合物を生成しやすいが、イソフタル酸は、より高分子量の線状構造のアルキド樹脂を生成する^{7,8)}。

(iii) 一般には油長を幾分短くすることも効果がある。油長を65%から60%に変更することにより、油長65%の大豆油脂脂肪酸変性アルキド樹脂より乾燥性は良くなる。このように油長を短くしても、塗膜の可撓性、耐候性には影響は少ない。これは、トール油脂脂肪酸に多量に含まれるオレイン酸が内部可塑剤として作用するためである。油長を短くすると同一酸価では粘度は高くなる⁷⁾。

(iv) 反応の終期にある種のロジンエステルを反応系に加えることも効果がある。(たとえば Cellolyn 102) フロリダでの二年間の屋外暴露においても耐候性に差はなかったといわれる。また、このアルキド樹脂は初期光沢はむしろ良好で、幾分黄変性は悪くなるが、光沢保持性は良いといわれる。一般に少量のロジンエステルの存在は、金属との付着性を良くし、混練中の顔料のぬれを

良くする⁷⁾。

(v) クッキングの改良法として William Kraft は次の方法を提案している⁹⁾。

高分子量のポリエステル骨格をつくるために、使用する脂肪酸の全量を一度に加えずに、先ず一部だけ加えて反応させ（低酸価の短油樹脂が生成される）、一旦高分子量のポリエステル骨格を生成させた後、残りの脂肪酸を加えて仕上げる。このようにして得られたアルキド樹脂は常法で得られたアルキド樹脂に比べて、明らかに平均分子量が高く、乾燥性が改善されると同時に耐水性、耐アルカリ性も改良されている。

原料組成を一定にし、次のように本法（ハイポリマーアルキド樹脂）と常法によりアルキド樹脂を合成した場合、得られた樹脂の性能は次のとおりである¹⁰⁾。

トール油脂脂肪酸（ロジン 2% 以下）（1）	40.43部
ペンタエリトリトール	20.55 "
無水フタル酸	21.77 "
トール油脂脂肪酸（2）	17.32 "

ハイポリマーアルキド樹脂（A法）

トール油脂脂肪酸（1）およびペンタエリトリトール、無水フタル酸を 210°C で酸価が 10 になるまで反応し、残部のトール油脂脂肪酸（2）を加え、245°C で酸価が 6~10 になるまでさらに反応する。反応はいずれもキシレン環流下に行なわれる。

常法によるアルキド樹脂（B法）

全成分を一度に加え、キシレン環流下に 245°C で酸価が 6~10 になるまで反応させる。

	A法	B法
粘度（50% ミネスピ溶液）	1+	A~B
色数（ガードナー）	5+	6-
乾燥性（0.5% Pb, 0.05% Co）		
指 触	2時間52分	3時間35分
タックフリー	4時間42分	6時間5分

(vi) ドライヤー 配合としては、0.3% Pb, 0.05~0.07% Co に加えて、0.1% の Ca-ドライヤーの追加がきわめて有効である。Ca 添加の効果は、Co がキレート化され、不活性化されるのを防ぐためであると考えられている⁷⁾。

トール油脂脂肪酸変性の長油アルキド樹脂は、室内用セミグロスまたはグロスペイントのビヒクルとして用いられる¹¹⁾。とくに黄変性が問題となるところでは、ロジン含有量の少ない脂肪酸が用いられるが、安価なグロスペイントとしては、ロジンを 10~15% 含有する蒸留トール油も使用される。このときは、無水フタル酸の代わり

表-4 室内壁用アルキド樹脂の処方

トール油脂脂肪酸（ロジン 2% 以下）	56.7部
無水フタル酸	25.7 "
ペンタエリトリトール	19.8 "
NV 70%（ミネラルスピリット希釈）で、粘度 Z~Z ₂ になるまで 240°C で反応させる。	

表-5 中油アルキド樹脂の処方

トール油脂脂肪酸（ロジン 2% 以下）	44.6部
ペンタエリトリトール	15.9 "
エチレングリコール	6.8 "
無水フタル酸	32.7 "
先のハイポリマー法によると NV 50%（ミネラルスピリット希釈）で粘度は Z ₈ となり、常法では、タックフリー 11 時間のものが 5 時間に改善される。（ドライヤー配合, 0.5% Pb, 0.05% Co）	

に無水マレイン酸、フマル酸を使用し、ポリオールとしてはペンタエリトリトールを用いるとよい。

また、油長 85% のイソフタル酸、ペンタエリトリトールよりの超長油アルキド樹脂（N V100% で粘度 V~Z のもの）がハウスペイントとして推奨される。

3.1.2 中油アルキド樹脂

中油アルキド樹脂の場合も前述のようないろいろな手法で乾燥性が改善される。

黄変性の少ない焼付エナメル用としてトール油脂脂肪酸の特徴が生かされる。

この種の中油アルキド樹脂の用途としては、補修用塗料、工業用塗料が主であり、代表的な処方を表-5 に示す。

無臭のミネラルスピリットで希釈した中油アルキド樹脂は、室内壁用塗料として使用される。この分野はエマルジョンペイントと競合するが、顔料分散性が良く、高PVC にすることが可能であり、塗膜の隠ぺい力がよく業務用として好まれる。

3.1.3 短油アルキド樹脂

トール油脂脂肪酸は高温で焼付けても色の安定性が良く、硬度が高いので、短油アルキド樹脂に多用される。

表-6 焼付用短油アルキド樹脂の処方

トール油脂脂肪酸（ロジン 2% 以下）	336部
グリセリン	276 "
無水フタル酸	426 "
キシレン還流下、220~230°C で、酸価が 10 になるまで 6 時間加熱、キシレンで NV 50% に希釈する。（粘度は U）	

メラミンまたは尿素ホルマリン樹脂と併用して、多くの金属塗装、とくにスチール家具に用いられる。

カンコーティングにおいても、余り成型条件のきびしくないところ、たとえば、カン本体のオーバープリントワニスなどに使用される。

また、ニトロセルロースと併用して金属用ラッカーに使用される。トール油脂脂肪酸の不飽和基のため、飽和脂肪酸変性の短油アルキド樹脂よりも、短時間で硬い塗膜を与える。

3.2 水溶性アルキド樹脂

トール油脂脂肪酸は水溶性アルキド樹脂の変性剤としても使用される。主として焼付用プライマーと電着塗装用であり、トップコートについては水溶性アルキド樹脂の使用は未だ少ないようである。

トール油脂脂肪酸と無水トリメリット酸よりの水溶性プライマーを表-7に示す。177°C、30分の焼付けで付着性の良い、可撓性の良い塗膜を与える¹²⁾。

電着用水溶性アルキド樹脂も表-7とよく似た処方により合成される。一般に酸価は電着塗料の方が高く、また電着塗料の処方では可溶化剤およびカップリング溶剤の種類と使用量に十分な配慮が必要である。

常温乾燥用としては、トール油脂脂肪酸単独の使用では乾燥性が十分でない。脂肪酸の一部を脱水ひまし油脂脂肪酸におき代えることにより乾燥性が改善される。

3.3 エポキシ樹脂エステル

トール油脂脂肪酸とエポキシ樹脂とのエステルは耐薬品

表-7 水溶性プライマーの処方

無水トリメリット酸	3 モル
ネオペンチルグリコール	8 "
アジピン酸	2 "
トール油脂脂肪酸 (ロジン 2% 以下)	3 "
180~190°C で酸価が 50~55 になるまで反応し、ジメチル-エタノールアミンまたはアンモニアで可溶化する。水/t-ブタノール=85/15 の溶剤で希釈する。	

表-8 床用エポキシ樹脂エステルの処方

あまに油脂脂肪酸	10.7 部
トール油脂脂肪酸 (ロジン 2.5%)	28.7 "
トールロジン	18.5 "
安息香酸ナトリウム	.05 "
エポキシ樹脂 (エポキシ当量 525)	21.0 "
" (" 925)	21.0 "
260°C で酸価 10 以下、NV 60% (ミネラルスピリット希釈) の粘度が Y になるまで反応する。	

性、付着性がよいため、プライマー、床用塗料、常温乾燥形補修用塗料として用いられる。

エポキシ樹脂エステルはアルキド樹脂よりもコストが高く、黄変性が大きく、日光に暴露されるとチョーキングを起こしやすいため外装用には用いられない。

耐薬品性、耐アルカリ性が要求される用途のみ、アルキド樹脂の代わりに使用され、床用塗料がその好例である。

エポキシ樹脂エステルのもう一つの大きな用途は、焼付用プライマーであり、金属およびトップコートとの付着性が良いこと、そのすぐれた耐薬品性のため、自動車用プライマー、機械装置用プライマーとして使用される。

3.4 ポリウレタン樹脂

トール油脂脂肪酸は他のウレタン塗料にも用いられるが、最も多いのはウレタン化油への利用である。ウレタン化油はアルキド樹脂の処方とよく似ており、脂肪酸とポリオールを先ず反応させ、次いで無水フタル酸の代わりに、TDI を過剰の水酸基と反応させウレタン結合を形成させる。したがって、ウレタン化油は脂肪酸の酸化重合により乾燥し、これはアルキド樹脂の乾燥機構と同じである。アルキド樹脂と同様に、適当な高分子構造を形成するように留意すればトール油脂脂肪酸の使用が可能となる。

トール油脂脂肪酸による標準的な処方は、2モルのトール油脂脂肪酸と1モルのペンタエリトールを220~230°Cで酸価が1以下になるまでエステル化し、ついでTDIと最初は室温で、最後には90~100°Cで反応を完結させる。反応は適当な粘度を保ち、反応熱の除去を容易にするため溶剤で希釈して行なわれる。

乾燥の速い、硬度、耐摩耗性のすぐれた樹脂が、70~75%の脂肪酸を含むウレタン化油により可能となる。

二液型ウレタン塗料の主剤として、ポリエステルポリオールがあるが、この変性剤としてもトール油脂脂肪酸が使用される。用途としては木工用が多いが、ポットライフ、乾燥性、研磨性、肉持ち感などが重視される。

3.5 ドライヤー

トール油脂脂肪酸、蒸留トール油の金属石ケンが塗料用のドライヤーとして使用される。

使用される金属は、Co, Mn, Pb, Zn, Zr, Ca などである。

ナフテン酸の金属石ケンが古くからドライヤーとして使用されていたが、トール油系ドライヤーはこれと同等の乾燥効果を与えると報告されている¹³⁾。

トール油系ドライヤーは粘度が高く、一般のドライヤー

一溶剤に対する溶解性が小さいので金属含有量の高い液状ドライヤーをつくるには相当の工夫を要する。

Pb 石ケンの溶解性は飽和度の増加につれて減少する。また少量の水は Pb 石ケン溶液の安定性に大きな影響を与えるので十分な注意が必要である。

Pb 石ケンには純度の高いトール油脂脂肪酸が, Co, Mn にはロジン 25~30% を含む蒸留トール油が使用される。

4. ダイマー酸

現在ダイマー酸は、ほとんどトール油脂脂肪酸を原料として製造されている。

工業的には、トール油脂脂肪酸に触媒として酸性白土を加え、加圧下 240~250°C に加熱して製造される。このとき、少量の水またはアルカリ金属の水酸化物を添加すると収率が向上するといわれる¹⁴⁾。

ダイマー酸生成に対する粘土系触媒の作用機構については未だ明らかではないが、粘土系触媒はシリカ、アルミナよりなっており、水あるいはリチウムイオンの添加がダイマー酸の収率を向上させていることから、ルイス酸に水が吸着することにより生成するプレンステッド酸を有効酸点とする H⁺ の関与する反応であると考えられている¹⁵⁾。

ダイマー酸は上記触媒によるリノール酸の異性化により生成した共役リノール酸へのディールスアルダー付加が主なる反応と考えられ、次のような側鎖をもったシクロヘキセン環構造のダイマーが主成分であると考えられ

R₁, R₂, R₃, R₄ は CH₃·(CH₂)₄-, CH₃·(CH₂)₄·CH=CH-, HOOC·(CH₂)₈-, HOOC(CH₂)₈·CH=CH- のいずれかを示す。

る。

この他に、二環性のダイマー、オレイン酸同志が重合した鎖状ダイマーの存在も認められている¹⁶⁾。

工業用ダイマー酸は、この他に一部異性化したモノマー酸およびトリマー酸を少量含有している。

ダイマー酸は、その構造からも推察されるように、次のような反応を行なうことができる。

(i) カルボキシル基を利用する反応

ケン化、エステル化 (ジエステル, ポリエステル)
アミド化

(ii) α位の炭素を利用する反応

ハロゲン化, スルホン化

(iii) 二重結合を利用する反応

ハロゲン化, 水素化, エポキシ化

この中で色材に関連して重要なのはエステル化、アミド化であり、とくにポリアミドの原料としての利用である。

ダイマー酸は、その分子構造、組成より、これを使用した樹脂に柔軟性、耐衝撃性、耐水性、付着性などの好ましい性質を付与し、塗料、印刷インキなどに幅広い用途がある。

ポリアミド樹脂は、ダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるが、ポリアミンの種類とその使用比率により、反応性の液状樹脂から、非反応性、中性の固体樹脂まで種々の形態のものがある。

代表的なポリアミド樹脂の融点およびアミン価を表-9に示す¹⁷⁾。

使用するアミンではエチレンジアミンが最も高い融点を示し、ジアミンの場合は炭素鎖長が長くなるほど、また枝分れが多くなるほど融点は低くなる。ポリアミンの場合は、その分子量の増加とともに融点は低くなる。

いずれの場合についても、分子量は 5,000~10,000 程度であり使用するアミンによって大きく変わらない。

表-9 ポリアミドの融点とアミン価

ダイマー／ リマーモル比	ポリアミン	仕込比	融点 (°C)	アミン価
1.7:1	エチレンジアミン	当量	96~103	—
1.8:1	"	"	108~112	—
1.7:1	プロピレンジアミン	"	53~59	—
1.7:1	ヘキサメチレンジアミン	"	70~80	—
1.7:1	ダイマージアミン	"	液体	—
1.7:1	ジエチレントリアミン	"	50~56	80
1.7:1	テトラエチレンペンタミン	"	45~50	250
1.7:1	エチレンジアミン ジエチレントリアミン } 混合物	"	60~70	40~80

式-3. アビエチン酸と無水マレイン酸の付加反応

コールが使用されるため、これらの溶剤に可溶な樹脂でなければならない。

アルコールに対する溶解性を増すためには、重合ロジンと共縮合したり¹⁹⁾、エチレンジアミンに他の種々のアミンを併用したり²⁰⁾、短鎖の一塩基酸やヒドロキシ酸を併用する²¹⁾。

最近、アルコール/水系混合溶剤が使用可能なフレキシ印刷インキ用ポリアミド樹脂も報告されている²²⁾。

中性ポリアミド樹脂の塗料への用途としてチキソトロピック塗料への利用がある。

チキソトロピックな性質のため、塗料を貯蔵中にも顔料が分離沈降することなく、多孔性の被塗物に対しても吸収されず表面によく止まり、またタレが少ないので一度に厚塗りができるなどの利点がある。

比較的分子量の固形ダイマー酸ポリアミド樹脂をアルキド樹脂に対して 2~5% 加え、ミネラルスピリットに完全に澄清に溶けるまで 210°C で加熱することによりチキソトロピック樹脂が得られる。ポリアミド樹脂の量を増すと、チキソトロピー性は大きくなるが 5% 以上になると極端に光沢がおちることがあるから注意を要する²³⁾。

4.3 ポリアミド樹脂以外の塗料への利用

ダイマー酸はポリエステル成分の二塩基酸として、アルキド樹脂やエポキシ樹脂エステルの変性剤として使用され、反応時間の短縮、塗膜形成能の向上、光沢、乾燥性の改良などに効果を示す。また短油長アルキド樹脂に用いて可撓性を付与する効果がある²⁴⁾。

ウレタン塗料の主剤としてのポリエステルポリオールへのダイマー酸の使用は、液状のポリエステルを提供し作業性の改善に役立つ。

5. トールロジン

トールロジンの組成についてはすでに述べたが、ロジンの特徴としては、分子量は比較的小さいが（アビエチン酸で 302）、軟化点が高く（約 70°C）、各種溶剤によく溶解し、それ自身、不完全ながら造膜性をもっていることである。

しかし、塗料や印刷インキなど色材分野で利用されるとき、そのままの形で用いられることはほとんどなく、化学的に誘導され、より高分子量、高軟化点の樹脂として使用されることが多い。

ロジンの誘導体は、図-3 の各種樹脂酸の構造からも推測されるように、次の二つのタイプに分けられる。

(i) 核の二重結合を利用する誘導体

ディールス-アルダー付加、ホルマリンおよびアルデヒドの付加、重合、フェノール樹脂の付加、水素添加、不均化

(ii) カルボン酸を利用する誘導体

ケン化、金属塩、エステル化および還元によるアルコールの生成、ニトリル化とその還元によるアミンの生成。

5.1 マレイン化、フマル化ロジン²⁵⁾

ロジンの主成分はアビエチン酸であり、共役二重結合をもっている（図-3）。この二重結合は B, C 環に分布しており、このままではディールスアルダー付加は起こらない。しかしアビエチン酸を加熱すると、式-3 のように C 環上に共役二重結合をもったレボピマール酸に異性化することが知られており、無水マレイン酸、フマル酸と容易に反応し付加体を与える。

付加する無水マレイン酸の量は約 20% までである。

付加反応は無水マレイン酸では 140°C 位で起こり、フマル酸ではその立体障害のためより高い温度が必要である。またフマル酸付加物の方が一般には淡色であり軟化点も高い。

得られる高酸価、高軟化点の樹脂は、グリコール類、たとえばジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどによく溶解し、スチームセットインキに使用される。

マレイン酸、フマル酸変性ロジンを多価アルコールで一部エステル化し酸価を下げた樹脂は、アルコールなどゴムを膨潤させない溶剤に可溶であり、フレキシ印刷インキに使用される。

多価アルコールによるエステル化をさらに進め、酸価を 30 以下まで反応させた高軟化点、低酸価の樹脂は、

式-4. ロジンの二量化

もはやアルコールには溶解せず、芳香族系溶剤に溶け、輪転グラビヤ、ヒートセット、オーバプリントワニスとして用いられる。

塗料用ビヒクルとしては、マレイン化またはフマル化ロジンの多価アルコールエステルが油性ワニスの樹脂成分として使用される。このとき、樹脂としては軟化点が高く、かつミネラルスピリットに可溶でなければならないので、通常ロジン 100 部に対して無水マレイン酸 9~10 部を反応し、多価アルコールでエステル化した軟化点 135~145°C のものがよく使用される¹¹⁾。

他の用途はニトロセルロースラッカーへの利用である。マレイン化ロジンのエステルはニトロセルロースと良く相溶し、主として木工用のラッカーに使用され、塗膜の光沢、硬度、研摩性を向上させる。

5.2 重合ロジン

ロジンを溶剤に溶かし、常温で濃硫酸で処理するとロジンの二量体が得られる。触媒としては濃硫酸の他に、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素も用いられる。重合ロジンの構造は式-4 のように推定されている。

ロジンは二量化することにより酸化に対する安定性が改良され、軟化点が高くなる。

市販されている重合ロジンは、二量体を約 40% 含有

しており、軟化点は 90~100°C、酸価は 150 前後である。また、未反応ロジンを蒸留除去し、二量体の含有量を約 70% まで高めた重合ロジンも市販されており、軟化点は 140°C を示す。

重合ロジンはさらにエステル化、ライム化することにより、高軟化点の樹脂を与え、各種インキ用ビヒクルとして使用される。

5.3 ロジン変性フェノール樹脂²⁷⁾

ロジン変性フェノール樹脂は、レゾール型のフェノール樹脂をロジンで変性したものである。油に不溶性のフェノール樹脂のメチロール基がアビエチン酸の二重結合と式-5 のように反応し、油溶性を示す。遊離のカルボン酸は多価アルコールでエステル化され、さらに高い軟化点と任意の酸価をもった樹脂に誘導される。

フェノールとしては、*p*-クレゾール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、ビスフェノールなどが用いられる。

ロジン変性フェノール樹脂は使用するフェノールの種類、ホルマリンの使用比率、ロジンとフェノール縮合液の割合、多価アルコールの種類と使用比率など多くの要因により、それぞれの目的にあった性能に調整される。

酸価の高い (80~120) 樹脂はアルコールに可溶であ

式-5. ロジン変性フェノール樹脂

表-10 ロジン変性フェノール樹脂の物性

色 調	軟 化 点 (環 球 法)	酸 価	粘 度 (1 : 2 Arlo)
M	145~155	23~33	Z
M	150~160	23~33	Z ₂ -Z ₃
M	155~165	20~30	Z ₆ -Z ₇
K	170~180	12~18	Z ₅ -Z ₆
K	135~145	120	—
K	125~135	80	—

表-11 硬化ロジンの物性

Ca (%)	Zn (%)	軟化点	酸 価	色 調
5.5	—	133	75	WG
6.1	—	168	57	M
1.8	5.6	174	0	M
.6	2.3	168	39	M

り、フレキソ印刷に使用される。酸価の低い高軟化点の樹脂は、速乾性の平版用インキとして大量に使用される。

このとき、ロジン変性フェノール樹脂を低粘度のあまに油ワニスまたはあまに油、桐油の混合油などに、200~250°C の温度で溶解し、沸点範囲の狭い石油留分を加えて粘度を調整した樹脂ワニスに、ゲルワニスを併用してビヒクルとするのが普通である。

5.4 硬化ロジン²⁸⁾

ロジンと Ca(OH)₂、ZnO を反応させ、金属石ケンとしたものを硬化ロジンと称している。

使用する金属の種類と量により、各種の軟化点、酸価の樹脂が得られるが、とくに軟化点の高い樹脂が望まれるときには、重合ロジン、フマル化ロジンを一部併用することにより目的が達せられる。また、ロジンに前もってホルマリン、その他のアルデヒドを反応した後に、金属酸化物と反応させると反応は円滑に進行し、金属含有量が高く、軟化点の高い樹脂が得られる²⁹⁾。

硬化ロジンは揮発性溶剤に良く溶け、軟化点も高く、溶剤離れが良いこと、また顔料の分散性も良好であり、価格も安いなどの点から、グラビヤ用インキに好んで用いられる。特に出版グラビヤへの使用が多い。

5.5 その他の用途

ロジンの特殊な用途として、船底防汚塗料の一成分としての利用がある。この用途ではロジンの特性が非常に有効に活かされている。すなわち、ロジンは各種樹脂酸の混合物ではあるが、いずれの異性体も分子量 302±2 のモノカルボン酸である。このため微アルカリ性を示す海水中でロジンは長期間にわたって少しずつ塗膜より溶

出し、防汚剤である CuO の溶出速度をコントロールする役割をはたしている。ただし、結晶性のつよいトールロジンはそのままでは使用できないので、結晶防止のために幾分の変性が必要である。

6. お わ り に

トール油製品の塗料、インキ分野への利用について述べてきたが、トール油と色材との関連はきわめて深い。

石油ショック以来、原油価格の高騰とともに石油資源の有限性が議論されており、一方で再生産可能な植物資源の見直し気運が高まってきている。トール油は再生産の可能な資源であり、今後、色材業界とともにますます発展してゆくことを期待したい。

参 考 文 献

- 1) Kirk-Othmer : "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Ed., Vol.19, 618
- 2) ガスクロデータ小委員会 : 油化学, 28, 590(1979)
- 3) G. H. Hutchinson : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 56, 44 (1973)
- 4) Kirk-Othmer : "Encyclopedia of Chemical Technology" 2nd Ed., Vol.17, 486
- 5) K. S. Ennor : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 51, 485 (1968)
- 6) D. T. Moors : *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2676 (1952)
- 7) Hercules Technical Data : Bulletin PC 189 B
- 8) *Paint and Varnish Product.*, 51 [7], p.42 A Staff Report (1961)
- 9) W. H. Kraft : *Am. Paint J.*, 41, 28 (1957)
- 10) Newport Industries Div., (Tenneco Inc) Booklet No 4.
- 11) R. R. Myers : "Film-Forming Compositions" Part III. p.479~511, Marcel Dekker (1972)
- 12) R. F. Wilkinson ; *Official Dig.*, 35, 129 (1963)
- 13) J. Kiefer, J. Richard : *J. Paint Tech.*, 45, 48~55 (1973)
- 14) L. D. Meyers, C. G. Goebel : USP 2,955,121 (1960)
E. M. Fischer : USP 3,157,681 (1964)
S. E. Miller : USP 3,412,039 (1968)
- 15) 橋本哲太郎, 鈴木 修 : 日化協月報, 1977 [3] 15
- 16) D. H. McMahon, E. P. Crowell : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51, 522 (1974)
- 17) L. B. Falkenburg : *Oil and Soap*, 22, 143 (1945)
- 18) 細田 実, 村山文雄, 柏木栄一 : 特公昭 52-767
- 19) D. E. Floyd : USP 3,037,871 (1962)
- 20) M. Drawert, : GP 2,128,981 (1973)
S. V. Hammond : GP 1,929,005 (1969)
- 21) D. W. Glaser : USP 3,253,940 (1966)
D. E. Floyd : USP 3,412,115 (1968)
- 22) D. W. Glaser : USP 3,776,865 (1973)

- 23) W. Winkler : USP 2,663,649 (1953)
 24) H. W. Chatfield : *Paint Oil. Colour. J.*, 140, 410 (1961)
 25) J. P. Petrone : *Am. Ink Maker*, (1971) April, 31
 26) R. G. Sinclair : *Ind. Eng. Chem.*, 9, 60 (1970)

- 27) J. P. Petrone : *Am. Ink Maker*, (1971) March, 27
 28) J. P. Petrone : *Am. Ink Maker* (1971) May, 47
 29) St. CLair, R. V. Lawrence : *Ind. Eng. Chem.*, 44, 349 (1952), 46, 1973 (1954)

協賛・共賛関係

ラテックスの実践加工技術と新しい応用製品の開発
シンポジウム (第 13 回)

主催 日本ゴム協会・ゴム工業技術委員会
共賛 色材協会 他

日 時 昭和 57 年 6 月 24 日 (木) ~ 25 日 (金) 9 : 30 ~ 17 : 30

会 場 家の光ビル・会議室

連絡先・申込先 東京都港区元赤坂 1-5-26 第 13 回 ゴム技術シンポジウム係 Tel. 03 (408) 7201 (代)

内線 11 池田, 磯崎。案内書, プログラムの詳細は上記であてご請求下さい。

第 3 回フォトポリマー・コンファレンスに関するお知らせ

主催 フォトポリマー懇話会
共賛 色材協会 他

日 時 昭和 57 年 6 月 24 日 (木), 25 日 (金) (予定)

会 場 ダイヤモンド社ホール (予定) 東京都千代田区霞ヶ関 1-4-2

参加費 会員および講演者 (会員, 非会員を問わず) は無料・非会員聴講者 3,500 円 (予講集代を含む)

講演内容 フォトポリマーに関する研究, 総説, 新技術の開発, 新製品の紹介等で次のような範囲に含まれるもの。①光分解, 光架橋, 光重合等のフォトポリマーの基礎的な光化学 ②光不溶性, 光可溶性, 光硬化, 光崩解の光化学反応とその応用 ③版用感光材料, 印刷インキ, 塗料およびフォトファブリケーションにおけるフォトポリマーの利用 ④レーザー, ディープ UV, X線, 電子線, イオンビーム照射とポリマー

講演時間 1 件につき 15 分 ~ 20 分 (質疑応答を含む)

問合せ先 千葉市弥生町 1-33 (〒260) 千葉大学工学部画像工学科角田研究室内 フォトポリマー懇和会
Tel. 0472-51-1111 内線 (2882) 小関。

未来を語るセミナー (続)

どう変わる? 自動車塗装の今後 (現状と将来の展望)

主催 日本塗装技術協会
共賛 色材協会 他

日 時 昭和 57 年 4 月 23 日 (金) 10 : 00 ~ 4 : 30

会 場 日本化学会講堂 (〒101 東京都千代田区神田駿河台 Tel. 03-292-6161)

講演内容 自動車塗装の現状と将来の展望 (日産自動車鶴田光男) ○高塗着型自動塗装機 (日本ランズバーク多田義典) ○最近のカチオン電着 (日本ペイント 高木康

男) ○中塗・上塗へのニーズに応じて (日本ペイント坂口 登) ○まとめ講演と質疑応答 (鶴田光男 (全講師))
会 費 会員および協賛会員 13,000 円, 非会員 19,000 円 (テキスト, 昼食含む)

申込方法 日本塗装技術協会 (〒101 東京都千代田区神田錦町 3-20 京ビル Tel (03-291-0538) に, お問合せ下さい。

第 18 回 油 化 学 講 座

(最新入門講座・油化学の今日と明日)

主催 日本油化学協会
共賛 色材協会 他

日 時 昭和 57 年 6 月 14 日 (月)・15 日 (火)

9 : 30 ~ 16 : 30

会 場 日本化学会 4 階講堂 (東京都千代田区神田駿河台 1-5 Tel. 03-295-4079)

参加申込締切 6 月 5 日 (土) (日本油化学協会到着)

第 1 日 (6 月 14 日)

1. 資源化学の展開と油化学工業原料 (東京大学工学部) 富永博夫氏
2. 化粧品領域における界面化学の基礎と応用 (資生堂研究所) 春沢文則氏
3. 油化学工業領域における分析技術とその応用 (日本油脂尼崎研究所) 山中樹好氏
4. 油の酸化のしくみと実際に起こること (東北大学農学部) 金田尚志氏

第 2 日 (6 月 15 日)

1. 界面活性剤をユーザーの技術変革に適合させるには (東邦化学工業界面活性剤研究所) 中村好伸氏
2. 化学研究におけるコンピューターの利用 (豊橋技術科学大学) 佐々木慎一氏
3. 暮らしの科学の視点から油脂関連食品を考える (東洋食品工業短期大学) 大塚 滋氏
4. 生化学領域における脂質の取扱い (滋賀大学教育学部) 堀 太郎氏

参加費 正会員 (共催・協賛学会正会員を含む) 17,000 円, 正会員で油化学協会維持委員会社勤務の方 16,000 円, 油化学協会正会員で学校官公庁勤務の方 14,000 円, 学生会員 (協賛学会を含む) 6,000 円, 非会員 30,000 円 (ただし, 油化学協会維持委員会社勤務の方は 22,000 円) 募集人員 110 名

参加申込方法 はがき大の用紙に第 18 回油化学講座申込書と題記し, 氏名, 年齢, 男女別, 所属学会名, 連絡先, 送金方法, 送金額を明記の上, 日本油化学協会 (〒103 東京都中央区日本橋 3-13-11 油脂工業会館内 Tel. 03-271-7463 へお申し込み下さい。