


共重合石油樹脂ペトロタックの技術と特性

四日市研究所 SP分野 機能性ポリマーグループ 服部 晃幸

1. はじめに

弊社では、芳香族(C9)系石油樹脂「ペトコール®」の生産販売を1976年より開始し、その後、1989年に脂肪族/芳香族共重合(C5/C9)系石油樹脂「ペトロタック®」(以下、を省略)を上市し、新グレード開発・市場開発を進めてきた。ロジン(松ヤニ)などの天然物の代替から端を発した石油樹脂の用途は、現在では、印刷インキ、粘接着剤¹⁾、ゴム配合剤、塗料、製紙用サイズ剤、アスファルト改質剤²⁾など多岐に渡り、石油樹脂は、特殊な機能をもつ機能性オリゴマーとして確固たる地位を築いている³⁾。

本稿では、弊社が長年培ってきた原料精製技術、共重合技術をベースに近年、精力的にグレード開発を進めてきたペトロタックについて、その技術的な特徴と用途を紹介する。

2. ペトロタックの構造と物性

脂肪族/芳香族共重合(C5/C9)系石油樹脂ペトロタックは、ナフサクラッカーから副生するC5留分とC9留分を精製した後、カチオン重合によりオリゴマー化(分子量Mw:500~5,000)して製造される。その分子構造は図1で表される。

一般的にC5留分とC9留分の共重合樹脂は、C5モノマー比率が増すに従って、樹脂の剛直さが低下して軟化点、ガラス転移点T_gが低下する傾向にあり、C5モノマー比率と軟化点、T_gを任意に制御することは難しかった。

C5留分、C9留分の各モノマーの共重合特性、樹

脂物性への影響を見直す中で、高い重合性と剛直な脂環構造をもつモノマーに着目して、共重合モノマーとして利用する新規な樹脂設計を考案し、新規グレードを開発した。これまで重合原料として用いることが難しかったモノマーを、精密重合技術と特殊な添加剤により使いこなすことに成功した。

表1にペトロタックの主要グレードと一般物性を示した。従来からのペトロタック70、90に加えて60、90HM、100、100Vの4グレードを開発し、C5モノマー比率30~70%、軟化点70~100の範囲で各種グレードを取り揃えている。一般的に、C5モノマー比率の上昇と共に、溶融粘度が低下して粘着性は増加し、溶解度パラメータ(SP値)が低下する。一方、軟化点はT_gと相関し(一般的に、T_g=軟化点-50±5⁴⁾、軟化点が高いほど耐熱性、耐ブロッキング性に優れる。

3. ペトロタックの用途

[1] 粘着テープ

粘着テープの粘着剤は、昨今の脱溶剤化の流れの中で、トルエンなどの有機溶剤を用いる天然ゴム系から、ホットメルトタイプの塗工が可能なブロックポリマー系へのシフトが進んだ。ホットメルト型粘着剤は、製造時の塗布スピードが速い、溶剤回収・乾燥が不要、火災の心配がない、大気や作業環境の汚染が無い等の理由から、現在は圧倒的に主流を占める。

ホットメルト型粘着剤は、熱可塑性エラストマーであるSIS(スチレン-イソプレン-スチレン・ブロック共重合体)に、粘着付与樹脂、軟化剤、老化防止剤

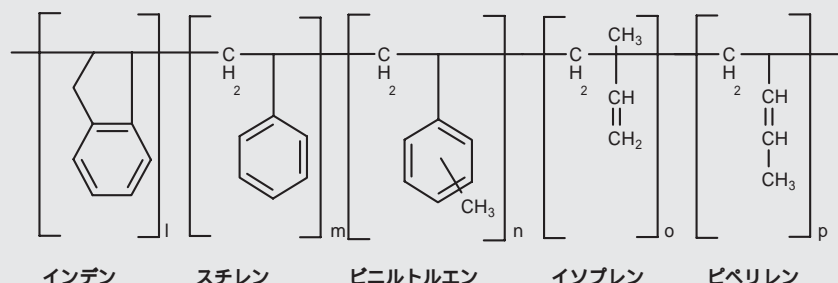


図1 脂肪族-芳香族共重合系石油樹脂「ペトロタック」の推定分子構造

表1 ペトロタックのグレードと特徴

グレード		ペトロタック 60	ペトロタック 70	ペトロタック 90	ペトロタック 100	ペトロタック 100V	ペトロタック 90HM
外観	目視	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明ビーズ	淡黄色透明ビーズ	淡黄色透明ビーズ	淡黄色透明ビーズ
軟化点	[]	70	70	95	97	94	88
色相	ガードナー色数	7	7	6	6	6	6
臭素価	[Br ₂ g/100g]	50	45	35	40	45	45
数平均分子量Mn	GPC法	1000	800	900	1000	1200	1000
重量平均分子量Mw	GPC法	3200	1300	1600	2700	3900	3500
溶解度パラメータSP値	Smallの推算式	8.2	8.4	8.8	8.6	8.3	8.1
主用途		粘着テープ エマルジョン接着剤 撥水剤	エマルジョン接着剤 撥水剤	ホットメルト接着剤 撥水剤	ゴム配合剤 トラフィックペイント	ゴム配合剤 粘着テープ	粘着テープ

などを高温で熔融混練りして製造される。ベースポリマーであるSISは、軟質相に約 - 65 のガラス転移温度 (T_g) を持つポリイソブレン (PI) 相と、硬質相に約 93 のT_gを持つポリスチレン (PS) 相の共重合体である。PI相とPS相は相溶することなく独立したミクロ相分離構造をとり、粘着付与樹脂などを混合しても本構造は保持される。

本用途で粘着付与樹脂として用いられるペトロタック90HM、100Vは、C5モノマー比率を高めてイソブレンのSP値8.1に近付けた設計になっており、PI相への高い相溶性に特徴がある。動的粘弾性(貯蔵弾性率、tan)の測定結果を図2に示す。ペトロタック90HM、100VはSISのPI相に相溶し、ゴム状平坦領域のモジュラスを低下させると共に、コンパウンドのガラス転移温度T_gを上昇させる。室温領域のモジュラスの低下により濡れが向上し、タックが発現し、粘着力が向上する⁵⁾。一方、SP値が高いペトロタック100はSISのPS相に相溶し、コンパウンドがより弾性的になる。

ペトロタック90HM、100Vの粘着物性評価結果を表2に示す。ペトロタック90HM、100Vから、タック性を向上させた粘着剤が調製できる。

[2] ゴム配合剤

合成ゴム、SBR (スチレン - ブタジエンゴム)、BR

(ブタジエンゴム) は天然ゴムよりも粘着性が小さく、硬く、しかも抗張力が小さいのでそのままではゴム用途に使用できない。ペトロタック90, 100, 100Vは合成ゴムと相溶して分子を解きほぐす働きをすることで、粘着性と柔軟性を付与する効果がある(表3)。また、C5モノマー比率の低いペトロタック90は加硫ゴムの引き裂き強度を高める特徴がある。

[3] 紙用撥水剤

鮮魚箱や青果物箱として用いられる撥水段ボールは、短時間の雨や多少の水ならはじいて水の浸入を防ぐ撥水加工が施されている。この撥水加工では段ボールライナーの表面に、ワックス、石油樹脂、乳化剤などを含むエマルジョンタイプの撥水剤を塗工して、撥水性を付与する。

石油樹脂を撥水剤用途で用いるためには親水基の導入が不可欠であり、無水マレイン酸で変性したマレイン化石油樹脂を更にけん化したものが使用される。この用途ではマレイン化が容易な二重結合が多く(臭素価が高く)、かつ70 付近の軟化点をもつ石油樹脂ペトロタック60、70が、撥水効果に優れることから主に用いられる。

表2 粘着テープ配合における粘着物性(テープ厚: 25 μm)

石油樹脂グレード		ペトロタック 100V	ペトロタック 90HM	他社脂肪族系 石油樹脂
粘着テープ物性(テープ厚: 25 μm)				
タック	[ボールNo.]	11	13	13
粘着力	[N/25mm]	9.3	10.6	10.3
保持力	[min]	> 1440	> 1440	> 1440
粘着テープ配合: SIS (KRATON社製D-1107)		40部		
石油樹脂		40部		
軟化剤 (Shell社製Shellflex371N)		20部		

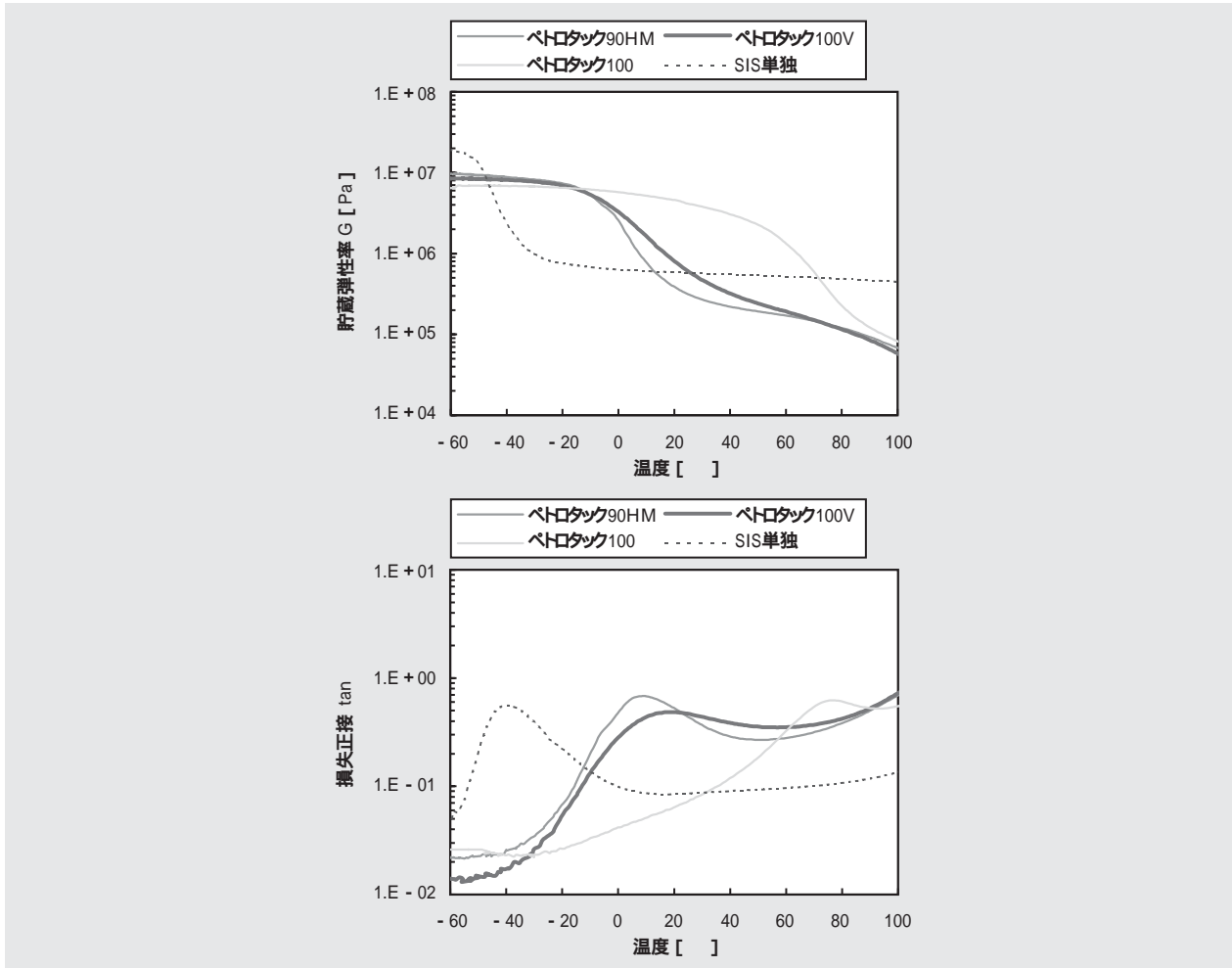


図2 SISへのペトロタック添加の影響 (SIS/ペトロタック=1/1)

表3 BR (ブタジエンゴム)/NR (天然ゴム)系タイヤ配合物^{a)}でのペトロタック90、100、100Vの評価結果

グレード		無添加	ペトロタック 90	ペトロタック 100	ペトロタック 100V	他社脂肪族系 石油樹脂
未加硫コンパウンド物性						
ムーニー粘度 ML(1+4) 300		62	53	52	52	51
スコーチタイム ML(1) 125						
Vm		45	42	41	41	41
t5	(分)	20	21	21	22	20
t35	(分)	23	24	24	24	23
粘着力 ^{b)}	(kg)	0.51	0.57	0.58	0.59	0.60
加硫ゴム物性^{c)}						
硬度 HS	(JIS-A)	58	56	57	57	57
引張強さ TB	(MPa)	23	23	22	22	23
伸び EB	(%)	760	800	780	780	780
M100	(MPa)	1.4	1.2	1.2	1.4	1.3
M300	(MPa)	6.2	5.2	5.6	5.8	5.7
引裂強さ TR(B)	(N/mm)	72	100	65	64	66
圧縮永久歪み ^{d)}	(%)	37	40	39	38	37
摩耗試験 (DIN)	(mg)	72	83	86	81	81

a) 配合 [重量部]: BR/NR/石油樹脂/カーボン/オイル/亜鉛華/老防/硫黄/加硫促進剤/ステアリン酸/ワックス
=53/47/3/52/6/3/2/2/1/2/1

b) ロール混練 (80、3分後、恒温室 (23、55%RH) に3時間後、PICMAタックテスターで測定

c) 加硫条件: 150 × 17分、プレス加硫

d) 70 × 70時間後

4. おわりに

今回紹介したペトロタックは新グレードを中心に順調に販売量を伸ばしており、現在は芳香族(C9)系石油樹脂ペトコールと並ぶ主力製品に成長した。同時に、製造設備面でも様々な市場ニーズに対応できる体制が整いつつある。基礎化学品は今後更に厳しい環境が予想されるが、エチレンクラッカーからの原料一貫生産の強みを活かすと共に、石油樹脂製造技術のブラッシュアップに努め、カスタマーの高い信頼を得ることができる製品を今後も開発していきたい。

5. 参考文献

- 1) 服部、東ソー研究・技術報告、49, 69 (2005)
- 2) 服部、東ソー研究・技術報告、46, 37 (2002)
- 3) M. J. Zohuriaan - mehr, et al, J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (1), 23 (2000)
- 4) 岡崎巧、接着の技術、20 (2), 13 (2000)
- 5) 宮本圭介、接着の技術、19 (4), 38 (2000)