

# ●共重合石油樹脂ペトロタックの特徴と用途

高分子材料研究所 高性能材料グループ

内田 良樹  
遠藤 徹  
服部 晃幸

## 1. はじめに

東ソーの石油樹脂は芳香族 (C9) 系の「ペトコール<sup>®</sup>」と脂肪族/芳香族 (C5 / C9) 共重合系の「ペトロタック<sup>®</sup>」(以下、<sup>®</sup>を省略) から構成される。石油樹脂の用途は、粘接着剤、ゴム配合剤、印刷インキ、塗料、紙用撥水剤、アスファルト改質剤等が挙げられる。

当社は国内唯一の C5 / C9 共重合系石油樹脂メーカーとして、ペトロタック独自グレードの開発を進めてきた<sup>1)</sup>。本稿では、ペトロタックの新規グレードの特徴と近年開発中の用途について紹介する。

## 2. ペトロタックの特徴

ペトロタックはナフサの熱分解により得られる C5 留分と C9 留分を精製、共重合して得られる分子量 Mw : 1,000 ~ 4,000 のオリゴマーである。分子構造を図 1 に示す。

C5 モノマー (脂肪族) はフレキシブルな鎖状構造

を有するため、樹脂の軟化点やガラス転移点 (Tg) を低くする (一般的に、 $T_g [^{\circ}\text{C}] = \text{軟化点} - 50 \pm 5$ )<sup>2)</sup>。一方、C9 モノマー (芳香族) は剛直な環状構造を有するため、樹脂の軟化点や Tg を高くする。

表 1 にペトロタックの物性を示す。C5 / C9 共重合技術と分子量制御技術により、広範囲な軟化点 (70 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ )、溶解度パラメータ (8 ~ 9) を有するグレードを取り揃えている。

日本国内では 2014 年より 3 基のナフサクラッカー設備の停止が予定され、原料油の発生量低下が避けられない。当社は石油樹脂の安定供給を確保するため、原料油の精製条件や重合触媒の改良を検討し、樹脂生産量が従来比で最大 1.5 倍となる新技術を開発した<sup>3)~5)</sup>。この技術を基に、新たにペトロタック 90V、120V、130V を開発した。ペトロタック 90V はペトロタック 90HM と共に当社石油樹脂の中では C5 比率が 70% と最も高く、ペトロタック 90HM より分子量分布を制御して各種材料との相溶性、及び臭気を改良したグレードである。一方、ペトロタック 120V、130V

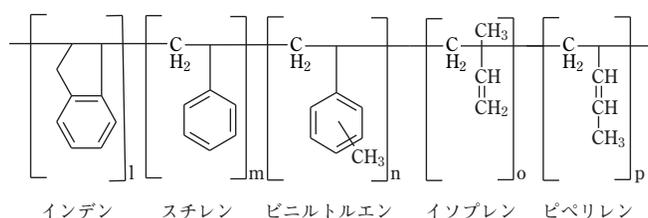


図 1 ペトロタックの構造

表 1 ペトロタックの物性と用途

グレード	60	70	90HM	90V	90	100V	120V	130V
軟化点 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	72	70	87	87	95	96	120	130
ガードナー色相	7	7	7	7	6	7	7	8
臭素価 [ $\text{Br}_2\text{g}/100\text{g}$ ]	50	45	45	45	35	45	40	35
分子量 $M_n$ <sup>a)</sup>	1,000	800	1,000	1,100	900	1,100	1,300	1,300
分子量 $M_w$ <sup>a)</sup>	3,200	1,300	3,500	3,400	1,600	3,800	3,200	3,200
C5 比率 [%] <sup>b)</sup>	70	50	70	70	30	60	40	30
溶解度パラメータ <sup>c)</sup>	8.2	8.4	8.1	8.1	8.8	8.3	8.6	8.8
主用途	粘着テープ 接着剤 撥水剤	エマルジョン 接着剤 撥水剤	粘着テープ ゴム配合剤	粘着テープ ゴム配合剤	粘着テープ ゴム配合剤 接着剤	粘着テープ ゴム配合剤	ゴム配合剤 インキ 接着剤	ゴム配合剤 インキ 接着剤

a) GPC 法、b) <sup>1</sup>H-NMR 法、c) Small の式

はペトコール並みの高軟化点を有する C5 / C9 共重合系石油樹脂で、粘接着剤等の耐熱性および凝集力や、弾性率や損失正接  $\tan \delta$  の温度依存性を改良する。

### 3. ペトロタックの用途

#### [1] シリカ配合タイヤ用途

自動車用タイヤは、溶液重合型スチレン-ブタジエンゴム (S-SBR) を用いる低燃費タイヤの需要が世界的に急拡大している。また、タイヤに使用するフィラーは、低燃費タイヤの普及に伴いカーボンブラックからシリカへの切りが進んでいる。

日本や欧州などでは、低燃費タイヤの指標として、ウェットグリップ性能と燃費性能（転がり抵抗）の等級を区分したラベリング制度が 2010 年より開始して

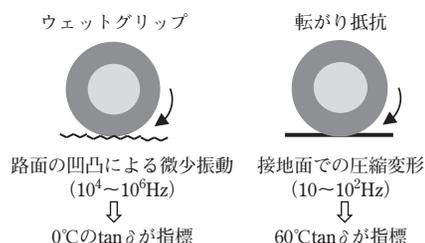


図2 タイヤ性能の周波数帯と温度の関係

いる<sup>6)</sup>。タイヤは走行・減速時に変形し、内部発熱によるエネルギーロスが起きる（ヒステリシスロス）。ウェットグリップ性能および転がり抵抗に相当するヒステリシスロスは、一般的に 0°C および 60°C の  $\tan \delta$  で評価される（図2）。

C5比率:30~70%、軟化点:87~130°Cのペトロタックを用い、シリカ配合で評価を行った（表2）。ペトロタックの 10phr 添加により、未加硫ゴムのムーニー粘度 ML(1+4)が低下し、加工性が向上した。また、いずれのペトロタックにおいても耐摩耗性が改善され、タイヤ寿命の向上が示唆された。図3に損失正接

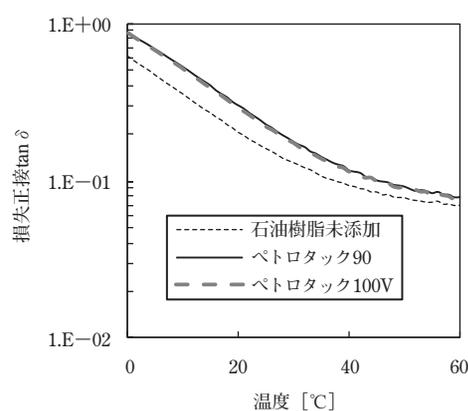


図3 損失正接  $\tan \delta$  の温度依存性（引張モード、周波数50Hz）

表2 シリカ配合タイヤ用途のペトロタック評価結果<sup>a)</sup>

グレード		無添加	ペトロタック 90V	ペトロタック 90	ペトロタック 100V	ペトロタック 130V
未加硫物性 <sup>b)</sup>						
ムーニー粘度	ML(1+4) 100°C	72	60	61	69	63
	Vm	57	49	48	55	55
スコーチタイム	t5 [分]	32	39	39	44	44
キュラストタイム	T190 [分]	10	11	11	11	11
加硫物性 <sup>c)</sup>						
引張強度	TB [MPa]	19	19	20	20	19
引張応力	M100 [MPa]	2.4	1.9	1.8	1.7	1.8
	M300 [MPa]	12.4	8.7	8.9	8.1	8.4
伸び	EB [%]	400	460	460	460	480
硬度		66	61	61	61	61
引裂強さ	TR [kN/m]	50	47	45	46	47
反発弾性	R [%]	40	33	31	39	29
圧縮永久歪み (70°C、22h)		20	21	21	18	22
摩耗容積	Ab [cc]	0.12	0.09	0.08	0.09	0.07
粘弾性 <sup>d)</sup>						
0°C	E' [MPa]	14.2	14.5	15.1	13.8	16.8
60°C	E' [MPa]	7.0	4.7	4.5	4.4	4.6
0°C	$\tan \delta$	0.61	0.84	0.88	0.87	0.90
60°C	$\tan \delta$	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09

a) 配合 [重量部]: SBR / イソプレンゴム / 石油樹脂 / シリカ / シランカップリング剤 / ステアリン酸 / 老化防止剤 / 酸化亜鉛 / 加硫促進剤 / 硫黄 = 80 / 20 / 10 / 45 / 3.6 / 2 / 1 / 3 / 2.7 / 1.5

b) 混練; 150°C × 5分、パンバリー・ロール、c) 加硫; 150°C × 30分、プレス、d) 周波数 50Hz、初期伸長 2%、動的歪み 1%

tan δの温度依存性を示す。ペトロタックを添加することで0℃のtan δが向上し、ウェットグリップ性能の改善が認められた。一方、60℃のtan δが増加し、転がり抵抗の効果は認められなかった。現在、シリカの分散性を高めることで転がり抵抗の改良を進めている。また、ウェットグリップ性能や転がり抵抗へのペトロタックのC5比率や軟化点の影響は小さかった。

以上のようにシリカ配合へのペトロタックの添加により、ウェットグリップ性能、耐摩耗性、未加硫ゴムのムーニー粘度を改良することが出来た。

### [2] 粘着テープ配合用途

ペトロタック 90Vは、粘着テープ用途の主力グレードであるペトロタック 90HMと同等の樹脂物性（C5比率、軟化点）を有し、更に生産性および分子量分布を改良した新グレードである。

スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）系粘着テープ配合により、新グレードのペトロタック 90Vをペトロタック 90HMと比較した。タック、粘着力、保持力（表3）、粘弾性挙動（図4）ともにペトロタック 90Vはペトロタック 90HMと同等の性能を示した。また、ペトロタック 90Vはペトロタック

90HMより高分子量成分および低分子量成分が少ないことからSISへの相溶性の向上及び臭気の低減が期待される（図5）。

### [3] 免震・制振ゴム用途

ペトロタックは、相溶性の高いスチレン系エラストマーやエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等と混練し、各種用途で使用される。SISにペトロタックを混合した際の粘弾性データを図6に示す。SISはポリイソプレン（PI）相のTgが-65℃付近、ポリスチレン（PS）相のTgが93℃付近に存在する。C5比率の

表3 粘着テープ配合<sup>a)</sup>でのペトロタック 90V、90HM 評価結果

ペトロタックグレード		90V	90HM
G5 比率	[%]	70	70
タック	ボール No.	6	6
粘着力	[N / 25mm]	11	11
保持力 / 50℃	[分]	90	90
臭気 (揮発分量) <sup>b)</sup>	[ppm]	500	600

a) 配合 [重量比] ; SIS / 石油樹脂 / ナフテンオイル = 40 / 40 / 20

b) ヘッドスペースガスクロマトグラフにより測定

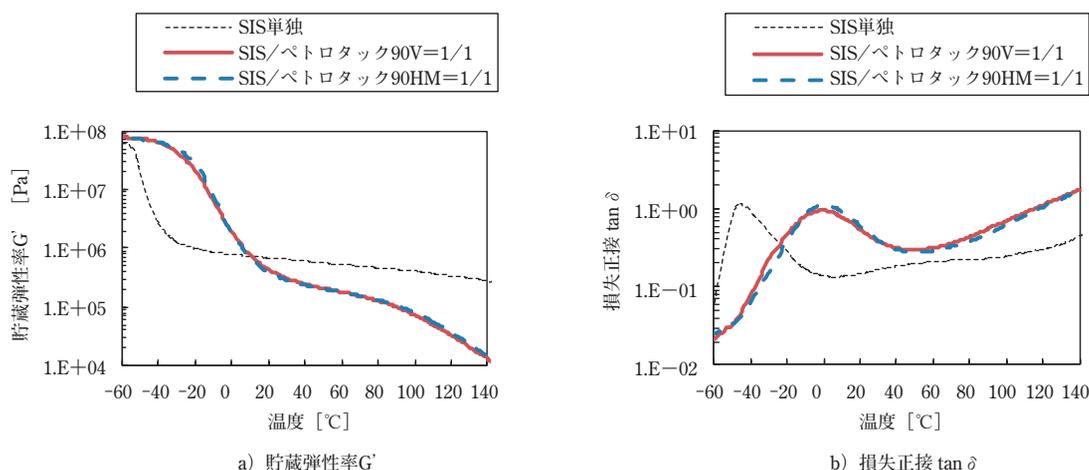


図4 SIS/ペトロタックの貯蔵弾性率G', 損失正接tan δの温度依存性（せん断モード，周波数10Hz）

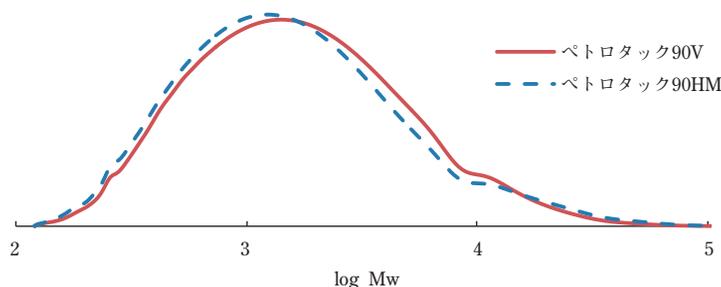


図5 ペトロタックの分子量分布（GPC）

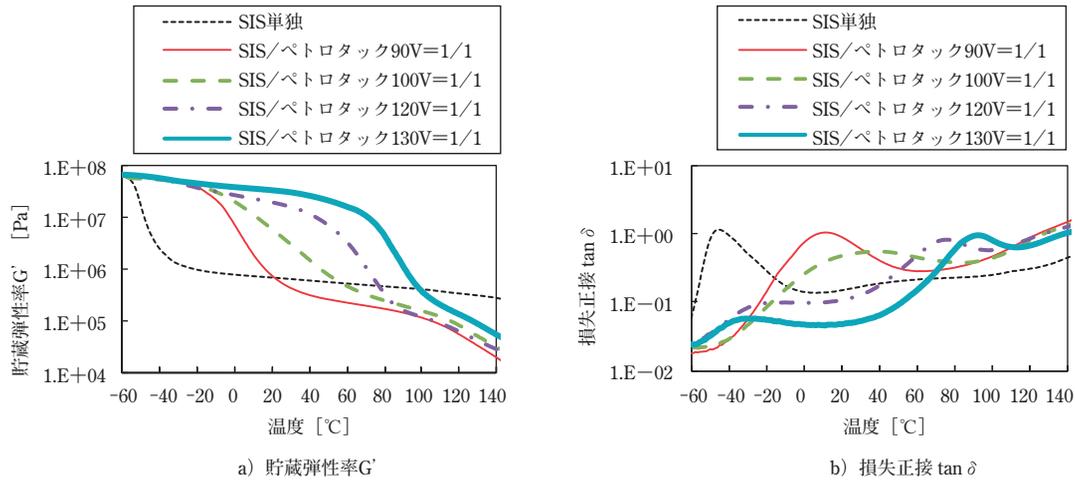


図6 SIS/ペトロタックの貯蔵弾性率 $G'$ 、損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性（せん断モード、周波数10Hz）

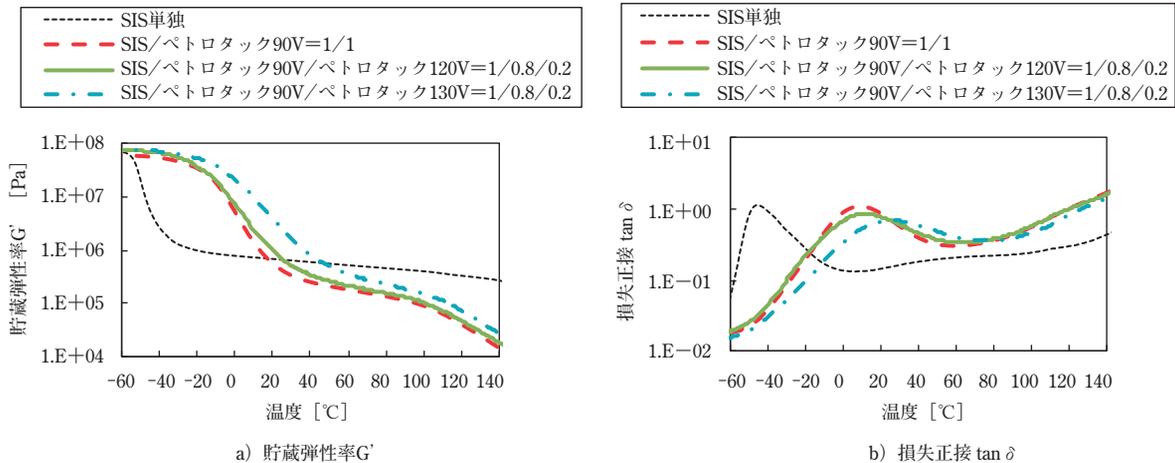


図7 SIS/ペトロタックの貯蔵弾性率 $G'$ 、損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性（せん断モード、周波数10Hz）

高いペトロタック 90V、100V は PI 相に、C9 比率の高い PT120V、130V は PS 相に相溶する。

更に、SIS にペトロタック 90V と、少量のペトロタック 120V、130V を混合し粘弾性を評価した（図7）。ペトロタック 90V にペトロタック 120V を少量添加することで  $\tan \delta$  を高く維持しながら、貯蔵弾性率や  $\tan \delta$  を高温側にブロードにすることが出来る。これは SIS の PI 相と石油樹脂が部分相溶しているためと推測される。一方、ペトロタック 90V にペトロタック 130V を添加すると、貯蔵弾性率、 $\tan \delta$  ともに全体的にピークが高温側にシフトすることが分かった。

免震・制振ゴム用途では、貯蔵弾性率や  $\tan \delta$ （地震のエネルギーを熱エネルギーに変換して減衰する指標）の温度（ $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ ）に対する変化が小さいことが求められ、ペトロタック 90V / ペトロタック 120V 混合系による改良が期待出来る。

#### 4. おわりに

本稿で紹介したペトロタックはタイヤ、粘着テープ用途を中心に販売量が拡大している。今後も C5 比率、軟化点等の樹脂物性の制御技術を基にユーザーニーズに対応し、ペトロタックの用途展開を進めていく所存である。

本研究を進めるに当たり御協力して頂いた東ソー・シリカ(株)技術開発部の皆様に厚く感謝致します。

#### 5. 参考文献

- 1) 服部、東ソー研究・技術報告、52、67 (2008)
- 2) 岡崎巧、接着の技術、20(2)、13 (2000)
- 3) 特開 2014-94982
- 4) 特開 2014-113581
- 5) 特開 2014-114422
- 6) 日本ゴム協会誌、84、30 (2011)