石油樹脂業界の展望

広岡孝一*・武内成二*

Kooichi HIROOKA and Seiji TAKEUCHI*

I. はじめに

石油樹脂 (Petroleum resin) という名称は、古くは石油精製からできるピッチ状物に使われていた。第二次大戦後、石油が化学工業の基礎原料となりはじめて以来、アメリカにおいて石油ナフサの分解から生成する留分のうち、未利用の多成分系炭化水素 ($C_4 \sim C_9^+$ 留分) を利用してこれを重合し樹脂を製造するようになった。

こんにちでは石油樹脂といえ、この合成的に得られる炭化水素樹脂をさすことになっている。

日本では石油化学工業の成長の波に乗り始めた昭和34年から国産化され、他の石油化学製品とともに伸展して来た。

石油樹脂は一大発展を行なった石油化学系の合成樹脂の一種であるが、その利用形態はいささか地味であるので、この業界についてはなじみが少ないと思われる。そこで本稿ではまず、石油樹脂について簡単に説明してから、それを使用している業界について類似樹脂を対比しながら概説し、ついで公表資料に現われた記事を参考にしながら、この業界の現状を展望する。

II. 石油樹脂とは

周知の通りナフサを分解すると、エチレン 1.0 に対し、 C_3 0.5~0.7, C_4 0.3~0.5, C_5 0.08~0.14, $C_6 \sim C_8$ 0.4~0.8, C_9^+ (C_9 以上の意味、以下同じ) 0.1~0.2 のような割合で、各種の留分が副生するといわれている。このうちの未利用留分に相当する C_5 と C_9^+ が主として石油樹脂の原料となっている。したがってこれらの留分は 30 万トンのエチレンプラントがフル稼動すると、およそ C_5 留分で 3 万 5 千トン、 C_9^+ 留分で 4 万 5 千トン副生する。

C_5 , C_9^+ 留分の組成はきわめて複雑であるが、分析で

確認できた成分を類別して表 1 に示す。

表 1 C_5 , C_9^+ 留分の組成例

C_5 留分 ¹⁾		C_9^+ 成分 ²⁾	
成 分	wt%	成 分	wt%
C_4 以下の炭化水素類	5.5	C_9 メチルスチレン類	11.4
C_5 パラフィン類	27.2	C_9 インデン	7.5
C_5 モノオレフィン類	6.1	C_{10} アルキルスチレン類	1.7
C_5 鎖状ジオレフィン類	21.2	C_{10} メチルインデン類	6.0
C_5 環状ジオレフィン類	17.0	C_9, C_{10} アルキルベンゼン類	44.5
C_5 その他および未知物	5.8	ナフタレン、パラフィン類	9.3
C_6 以上の炭化水素類	17.2	その他未知物、ピッチ等	19.6
合 計	100.0	合 計	100.0

この組成例からわかるように、 C_5 留分からは脂肪族の、また C_9^+ 留分からは芳香族の樹脂が得られる。

重合は通常フリーデル・クラフツ型の触媒¹⁾ によるカチオン重合が採用され、留分中に含有している不飽和炭化水素類が重合して樹脂化し、パラフィンその他の重合不活性成分は溶媒として働く。このような多成分系では連鎖移動がきいて、重合物の分子量は数平均で 600~2000 程度でとまってしまう。このような範囲の分子量をもっているところが、この種の樹脂の特徴である。

石油樹脂のグレードは通常、①脂肪族か芳香族か、②軟化点²⁾、③色調、によって区別され、これらは石油樹脂を製造するときに、まず原料留分の組成または精製度を選択し、さらに重合反応条件 (触媒量、反応温度等) を選択することによって調節されている。

C_5 留分は、そのまま重合して比較的安価な脂肪族系の石油樹脂を製造する場合が多いようであるが、最近では C_5 留分も主成分が抽出分離され、共存する各種のジオレフィン、オレフィン類も単離されるようになってきたので、たとえばピペリレンと 2 メチルブテンを配合して重合し、接着剤に適した石油樹脂を製造する技術³⁾ などが開発され、アメリカではすでに市販されているよ

* 荒川林産化学工業株式会社 ()

* Arakawa Forest Chemical Industry Ltd. ()

*1 三フッ化ホウ素またはそのフェノール・コンプレックスが圧倒的に多い。

*2 軟化点は普通環球法 (JIS-K 2531) で測定する。

うである。

C₉⁺ 留分ではその含有成分の種類が余りにも多いので、単一成分を単離して樹脂原料とすることは、行なわれていない、しかし今では、石油樹脂も単なる副生油の有効利用にとどまらず、れっきとした化学製品として見直されてきているので、品質管理のために、C₉⁺ 留分を精留して使用している。

石油樹脂はなお原料面での生産能力が十分あり、価格的にも有利な樹脂であるから、後述するように、ロジンを主原料とした天然系樹脂の代替、あるいは新規用途の開拓が盛んに研究されている。このような方向としては、C₄ 留分と C₉⁺ 留分⁹⁾、または C₅ 留分と C₉⁺ 留分⁹⁾ を共重合したもの、C₉⁺ 留分から特に高軟化点 (160°C) 樹脂にしたもの、C₄ 留分から単離される諸成分を配合して共重合したもの¹⁰⁾、不飽和基の含有量を加減して反応活性を付与したり、逆に化学的に安定化したもの、あるいは重合中または重合後に極性基を導入して変性したものなどがある。

III. 石油樹脂を使用している業界

石油樹脂は合成樹脂の一種であるが、その利用形態からみると、ロジン (松脂) およびその誘導体、ポリテルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などの一群の低分子樹脂と同様とみた方が理解し易い。この一群の樹脂類はいずれも、60~160°C の軟化点 (数平均分子量 300~3000) をもち、淡黄色ないし褐色透明の外観を呈したガラス物状である。これらは 表 2 左欄に示したような材料に添加配合され、表 2 右欄に示したような用途に用いる場合に、顕著な改質効果をもっている。

表 2 低分子樹脂を利用する業界

添加される材料	用 途
パルプ、紙	洋紙、包装紙、板紙、加工紙
油 脂	塗料、印刷インキ
ゴ ム	タイヤ・靴等のゴム製品、接着剤、粘着剤
合 成 樹 脂	塗料、印刷インキ、接着剤、塩ビタイル等
ワ ッ ク ス	洗水剤、コート剤、接着剤等

これらの改質効果は、たとえば紙の場合には主として耐水性、塗料の場合には光沢や肉持ち、ゴムの場合にはタック付与、というように、用途によって働き方は千差万別であって、それぞれの目的に適した樹脂が選択使用されている。上記四種類の低分子樹脂のうち、歴史的にはロジンが最も古く、これの誘導体は現在でも表 2 のすべての目的に応じ得るだけの多彩な機能を備えている。

ロジンは天産品であるため、化学工業の成長した最近の数年間にもその産出量は横ばいの状態であったが、そ

の全世界の年産量は 100 万トンに達しているので、いぜん同類樹脂の中では大部分を占めている。しかし産出量における制約と、タール系および石油系の副産物利用体制は当然の帰結として、代替品の出現を促がした。

まず 1890 年頃からタール精製の廃油を活用するため、その中に含まれている不飽和炭化水素をカチオン重合して、クマロン・インデン樹脂が開発され、その価格の有利性によって、必らずしもロジン系樹脂でなくても同様の作用効果をもたらし得る用途、たとえばゴムの加工性を改良するための配合剤のような用途において、代替使用されていった。その後、化学原料がタールから石油に転換するにつれ、クマロン・インデン樹脂と同じ考え方で、ナフサ分解油中のインデン留分を重合して樹脂が製造され、石油樹脂が生れた。

またポリテルペン樹脂は松柏科の樹木からロジンと共に産出する α-ピネン、β-ピネン、ジペンテンなどを主成分とする各種のテレピン油をカチオン重合して得られる炭化水素樹脂であり、粘着剤のタッキファイヤーのような高級な用途に使用されている。

以上四種のうち、ロジンはジテルペン構造 (脂環族) のアルキル基をもつカルボン酸であり、ロジン誘導体はそのアルキル基に水素あるいは無水マレイン酸やフェノールのような変性剤を付加反応し、またカルボキシル基をエステル化またはメタル化したものであって、きわめてバラエティに富んでいる。これに対して他の三種は炭化水素だけからなる樹脂であるから、ロジン系の樹脂に較べて用途は狭い。特にクマロン・インデン樹脂は原料面と、樹脂の応用面ともに拡大の余地がなく、古くからの需給関係が維持されたままである。ポリテルペン樹脂は、ロジンと同じく脂環構造をもっているので、ロジンエステルに置き換えて使用できる範囲が最も大きい。殊に粘着剤のタッキファイヤーとしては、ロジンエステルよりも強い接着力、凝集力を与え、耐酸化性も優れているので、接着剤業界では重要な原料としての地位を確保した。しかし、樹脂原料として最適の成分である β-ピネンの産出量が少なく、他のテルペン成分も石油系に較べればはるかに高価なため、ポリテルペン樹脂もまた原料面、価格面ですでに拡大の余地を失っている。

このようなわけで、低分子樹脂の市場では、発展の余地があるのは石油樹脂だけであり、原料的裏付けがある上に、ある程度バラエティに富んでいるので、こんにち迄の拡大があったわけであり、現にここ数年来の需要の伸長に当って、天産品であるロジンの限りある供給力を補ってきた。

IV. 石油樹脂業界の現状

石油樹脂は石油化学工業の発展とともに伸展したとはいえ、現状ではこの樹脂の用途におお種々の制約があるために、利用できる原料の一部しか消化していない。石油樹脂を積極的に生産しているのはアメリカと日本だけであり、欧州ではこれからといったところである。日本でも、現在産出している C_9^+ 留分を全部石油樹脂原料

表3 石油樹脂の生産者別生産能力 (日本)⁷⁾

生産者		生産能力 (t/Y)			商 品 名	原料留分
会 社 名	立 地	現有	増設 予定	増設後 能力		
三井石油化学	岩国	15,000	—	35,000	ペトロジン	C_9^+
	千葉	—	20,000	35,000		$C_4-C_9^+$
東邦石油樹脂	岩国	5,000	5,000	10,000	ハイレッツ	C_5
	四日市	8,000	2,500	10,500		C_9^+
日本合成樹脂	川崎	9,600	8,400	18,000	トーホーハイレジン トーホーペトロジン	$C_8-C_9^+$
東燃石油化学	川崎	7,700	—	7,700	日石ネオポリマー	C_9^+
ミクニ樹脂化学	平塚	4,200	—	—	エスコレッツ ハイタック	C_5
合 計		49,500	35,900	81,200	ベトライト	C_9^+

注) ミクニ樹脂化学は昭和46年7月製造中止 (石油化学新聞昭和46.7.23)

表4 石油樹脂の推定生産量 (海外) (1969)

製 造 会 社 名	国名	生産量 (t/Y)	代表的商品名
Pennsylvania Ind. Chem. Co.	米	59,000	Piccopale
Neville Chem. Co.	"	25,000	Nevev
Velsicol Chem. Co.	"	20,000	Velsicol
Schenectady Chems.	"	18,000	Isotack
Reichhold Inc.	"	13,000	Statac
Goodyear Tire & Rub.	"	10,000	Wingtack
Allied Chem.	"	9,000	
米国その他	"	43,000	
米国合計	米	197,000	
Esso Standard	仏	50,000	Esscorez

表5 石油樹脂の性状例

種 別 製 品 番 号	一 般 値 ⁸⁾	C_8 系 (アメリカ) ^{9,10)}				C_9 系 (日本A社) ¹¹⁾				C_9 系 (日本B社) ¹¹⁾			
		70	85	100	110	80	100	120		120	140	150	160
色調(ガードナー)	<13					<13	<13	<12		<4	<3	<3	<7
軟 化 点 (°C)	40~140	70	85	100	110	80	100	120		120	145	155	165
酸 価	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		<0.1	<0.1	<0.1	25~30
けん化価	<4					<1	<1	<1					
臭 素 価	7~50	25	30	36	37	20~40	20~40	20~40		<30	<30	<30	<30
灰 分 (%)	<0.2												
比 重 (d_{4}^{25})	0.97~1.07												
分子量 (数平均)	440~3,000	800	1,000	1,400	1,500					1,000	1,600	1,800	1,900
屈 折 率 (n_D^{20})	1.512												
引 火 点 (°C)	260	232	245	266	288								

に当てれば10万トンを越えるはずであるが、現在の実際の生産量は C_8 系を含めても4万トンを少し越えた程度と推定されている。日本の現有および計画中的生産能力を表3で、海外の生産量を表4で示す。

原料的背景が主因かと思われるが、アメリカでは C_8 系が、日本では C_9 系が主体となっている。

各社から、種々の商品が市販されているが、大別すると、 C_8 系、 C_9 系、および共重合系の三種に分けられる。 C_8 、 C_9 系の代表的な性状を表5に示す。

C_8 と C_9 の典型的な相違点は、同一分子量では C_8 より C_9 の方が高い軟化点を与えることであり、これは鎖状と環状の違いからくる当然の現象である。この相違は単に軟化点のみならず、溶解性や他種ポリマーとの相溶性、その他の諸物性において、ひいては、応用したときの作用効果においても現われる。

一般に、鎖状脂肪族樹脂はタックを与え易いが、軟化点が不足し(高軟化点にすると分子量が高くなり過ぎて相溶性が乏しくなる)、芳香族樹脂は凝集力が強いがもろい。このような長短を補ない得るのは脂環族樹脂であり、これが天然系の樹脂であるロジンやポリテルペンの良いところである。脂環系の合成品としては、アルコン(荒川林産化学 K.K.)という商品があり、これは既述した四種の低分子樹脂に次ぐ第五の樹脂といえる。

先に、石油樹脂の用途に制約があると述べたが、現状における主な用途は表6に示した通りである。

広い用途をもっているようにみえるが、塗料ではほとんど錆止め等の下地にしか使えない。製紙用のサイズ剤では多量のロジンが配合されており、その効果は強化ロジンサイズ剤を上廻れない状態であるが、低価格を買われて徐々に使われてきている。その他の用途も日本にお

表 6 日本の用途別需要構成の調査例

用 途	需要構成 ¹¹⁾ (%)	昭和44年実績換算量 ($\text{\$}$)
塗 料	55	15,000
製 紙	18	5,000
印 刷 イ ン キ	12	3,000
ゴ ム	6	1,600
接 着 剤	1.5	400
そ の 他・輸 出	7.5	2,000
合 計	100	27,000 ¹²⁾

いてはほとんど他の低分子樹脂の部分的な代替使用に過ぎない。したがって石油樹脂の用途面における実態は把握が困難である。

アメリカでは表 7 に示したような状態と思われるが、これも実態は不詳である。しかし、アメリカでは特にゴム配合剤が目立っており、またアスファルトタイルが相当残っているために、石油樹脂のある程度ははっきり

表 7 アメリカの用途別使用量の調査例

用 途	1969 年 需要量($\text{\$}$)	同比率 (%)
ゴム配合剤	38,000	30
アスファルトタイル	16,000	13
塗 料	11,000	9
粘 着 剤	7,000	6
コンクリート硬化・耐水化	7,000	6
ホットメルト接着剤	6,000	5
ホットメルトコーティング	5,000	4
接着剤 (溶液型, 水性型)	4,000	3
印刷インキ	3,000	2
そ の 他	27,000	22
合 計	124,000	100

した利用分野ができていていると考えられる。また最近開発されたホットメルトにかなり使いこなして来ており、このような需要構成からは、やはりアメリカに一日の長が感じられる。現にアメリカでは、バラエティにメリットのある C₈ 系が多く、樹脂の品種も豊富である。

日本でも、もっとユーザーのニーズをよく理解し、量、質ともに市場の状況を適確に把えて、特徴のある低分子樹脂を開発していかないと、今後の市場の拡大は困難ではなからうか、それを満す技術的な方向としては、一つには原料留分の更に突込んだ精選による品質の改良があり、二つには極性基の巧みな導入による幅の拡大があると考ええる。
(昭和 46 年 9 月 4 日受理)

文 献

- 1) 高分子市場研究所 C₈ 留分に関する総合調査 p. 5 (1970)
- 2) 鈴木仁蔵, 紙バ技協誌 **18** 362 (1958)
- 3) Goodyear, USP 3,541,188 (1970)
Goodyear, Dutch P Appl. No. 70-04834
ibid. No. 70-09478
グッドイヤー, 日特公 昭 45-12306 (1970)
- 4) 三井石油化学, 荒川林産化学, 日特公 昭 40-29024
- 5) 三菱油化, 日特公 昭 38-3590, 昭 39-12102
- 6) 東亜燃料, 日特公 昭 45-25710
- 7) 化学工業日報 (昭和 46.6.5)
化学工業日報 (昭和 46.7.23)
- 8) 町田誠之, 有合化 **25** (1966)
- 9) 大屋和夫, 日接協 **3** (1967)
- 10) エッソスタンダード社カタログ
- 11) 石油化学工業研究所 C₈, C₁₀ 芳香族の総合調査
- 12) 通産省 化学工業統計年報 昭和 44 年度