

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08F 8/04  
C08C 19/02



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810471.1

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1432026A

[22] 申请日 2001.5.23 [21] 申请号 01810471.1

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 13 [33] US [31] 09/592,954

[86] 国际申请 PCT/US01/16645 2001.5.23

[87] 国际公布 WO01/96415 英 2001.12.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.29

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 A·V·麦西多 J·L·哈卢斯卡

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 氢化的方法

[57] 摘要

这个发明涉及改进的树脂氢化处理方法，它可保持树脂的软化点和芳香性及催化剂寿命。该法对氢化处理含有一种或多种卤素残留物的树脂是特别有效的。压力保持在 2000psi 或以下。颜色有很大的减退，而软化点的下降不高于 8℃。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一步氢化的方法，包括：

(a) 提供含有按重量计在 50 - 2000ppm 的一种或多种卤素残留物的烃类树脂，其中树脂的起始软化点在 70 至 150℃；

(b) 将烃类树脂送入反应器；

(c) 用催化剂氢化处理树脂，使用：

(i) 压力不大于 2000psi；

(ii) 反应时间至少达 800 小时；

(iii) 温度在 100 至 350℃。

其中的催化剂产生至少每吨催化剂 350 吨聚合物；和

(d) 从反应器回收氢化处理的树脂，其中该树脂的最终软化点高于或等于起始软化点减 8℃ 的值。

2. 权利要求 1 的氢化方法，其中卤素残留物在步骤 (b) 之前没有除去。

3. 权利要求 1 的氢化方法，其中步骤 (a) 的树脂中的碳-碳双键经步骤 (c) 氢化后至少有 1% 重量的碳-碳双键转化为饱和的碳-碳键。

4. 权利要求 1-3 的氢化方法，其中步骤 (c) 使用的操作压力不大于 1500psi (10,342.5kpa)。

5. 权利要求 1-3 的氢化方法，其中步骤 (c) 使用的操作压力不大于 1000psi (6,895kpa)。

6. 权利要求 1-4 的氢化方法，其中步骤 (c) 使用的操作温度在 150 至 300℃。

7. 权利要求 1-4 的氢化方法，其中步骤 (c) 使用的操作温度在 160 至 270℃。

8. 权利要求 1-7 的氢化方法，至少要操作处理 1000 小时。

9. 权利要求 1-7 的氢化方法，至少要操作处理 1500 小时。

10. 权利要求 9 的氢化方法，其中在步骤 (c) 使用的催化剂是支

撑在酸性的载体上。

11. 权利要求 10 的氢化方法，其中在步骤 (d) 回收的氢化处理树脂的最终软化点比起始的软化点低少于 5℃。

12. 权利要求 10 的氢化方法，其中在步骤 (d) 回收的氢化处理树脂的最终软化点高于或等于起始的软化点。

13. 权利要求 1-12 的氢化方法，其中在步骤 (d) 回收的氢化处理树脂的芳香性在步骤 (c) 期间的降低量不大于 5% 的当量苯乙烯。

14. 权利要求 1-12 的氢化方法，其中在步骤 (d) 回收的氢化处理树脂的芳香性在步骤 (c) 期间的降低量不大于 2% 的当量苯乙烯。

15. 权利要求 1-14 的氢化方法，其中颜色（泛黄度指数）的减低至少达 40%。

16. 权利要求 1-15 的氢化方法，其中烃类树脂是催化聚合的。

17. 权利要求 1-16 的氢化方法，其中步骤 (a) 的烃类树脂含有按重量计在 100-1500ppm 的一种或多种卤素。

18. 权利要求 1-17 的连续的一阶氢化方法，其中的工艺程序是以连续的样式进行的。

19. 用权利要求 1-18 中的任一种方法生产的树脂。

20. 包含权利要求 1-18 中的树脂的制品。

## 氢化的方法

### 发明领域

本发明涉及改进的树脂氢化处理的方法，它可保持树脂的软化点和芳香性以及催化剂寿命。本方法对氢化处理含有卤素残留物的树脂是特别有效的。

### 发明背景

石油树脂的氢化方法是熟知的。从含有烯烃和二烯烃的物流中热聚合或催化聚合而得的烃类树脂常呈暗色，它不适宜在诸多方面的应用。氢化方法减退了颜色，改进了对热与紫外光的稳定性。不过氢化方法有它自己的局限性。例如，催化聚合的树脂可含有来自催化剂中的卤素残留物。这些残留物趋向于累积在氢化催化剂的酸性表面。这种累积配合氢化条件使树脂氢化裂解，树脂的重要特性如树脂的软化点变坏，并降低产率。我们发现了一种独特的氢化方法，它在保持软化点和催化剂寿命的同时可减退树脂的颜色。

USP4,629,766 描述了用于热聚合树脂的氢化方法，它使用高的氢压改进产率、颜色和热稳定性。

USP5,491,214 描述了一种分批量的氢化方法，它使用了一种特殊的催化剂，仅氢化树脂中的带色体，而不氢化树脂的碳-碳双键。

USP5,552,363 描述了一种特制的氢化催化剂，它可抗树脂的卤素污染。USP5,820,749 也描述了一种特制的氢化催化剂，它主要是旨在增加产率。

### 发明概述

本描述的方法通常可在没有事先对催化剂的残留物去除的情况下，在连续的基础上对树脂作氢化处理。对不同树脂提供了限制树脂骨架裂解和改进树脂颜色的处理条件。尤其是本发明的方法意在一步的氢化方法，它包括：

- 将含有 50ppm 重量至 2000ppm 重量的一种或多种的卤素残留物的烃类树脂送入反应器，所述的树脂有 70 - 150℃ 的起始软化点；
- 以至少 800 小时在 100 ~ 350℃ 温度和不大于 2000psi 压力下，在反应器用催化剂氢化处理树脂，由此每吨催化剂至少可生产出 350 吨的聚合物；和
- 从反应器回收氢化处理的树脂，它有不低于起始软化点 8℃ 的最终软化点，即最终软化点高于起始软化点减去 8℃ 的值。

### 发明详述

本发明意在烃类树脂或松香脂的氢化处理方法，它在适当的条件下使用支撑在酸性载体如氧化铝上的以 6, 7, 8, 9, 10, 11 族元素为基础的单一金属或双金属的催化剂体系。所述的方法可在催化剂的残留物未事先去除的情况下对树脂作连续的氢化处理。用石油供料物流催化聚合或热聚合制备并按本方法氢化处理的烃类树脂比起始的颜色浅，但与起始的树脂有同样的芳香性与软化点。

用弗瑞德-克莱福特或路易斯酸催化剂聚合 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 底物而得的树脂含有来自催化剂的卤素残留物。提供了对不同类型树脂的处理条件和选取了限制树脂的骨架裂解和改进树脂颜色的处理条件。裂解使重要的物理特征如树脂的软化点和分子量不佳，产率下降和催化剂的寿命缩短。

尽管可以间歇地进行这些氢化操作，但它们最适宜的是进行一步的或一阶的、连续的、固定床的操作。“一步”或“一阶”意指整个的氢化作用是在一个反应器中进行的，它不需在其他容器中有进一步的氢化作用，也不需有从树脂中去除卤素杂质的任一种事先的操作步骤。优选的这种操作是连续的，比率是每吨催化剂产生至少 350 吨聚合物，和这种操作无需对催化剂再生，运转时间至少达 800 小时，较好是至少达 1000 小时，更好是至少达 1500 小时，最好是至少达 3000 小时。

在最为优选的方法中，是使用石油树脂进行氢化作用，石油树脂是使用弗瑞德-克莱福特催化剂，如三氯化铝或三氟化硼聚合蒸汽裂

化的石脑油而制备的。使用环状脂族的或混合的环状脂族/芳香族的供料进行热聚合作用也可生产有用的树脂。优选的树脂是那些用于粘合剂的增粘剂，路面划线的应用和聚合物的改性的树脂。石油树脂指包括芳香族的或萜烯改性的烃类树脂；纯芳香族单体的烃类树脂，苯并呋喃一茛树脂和聚萜烯树脂。对于原料物流的衍生、单体组成、聚合方法和氢化方法的其他叙述，见烃类树脂，Kirk-Othmer 编，化学技术大全，第四版，第 13 卷，717~743 页。天然树脂和包括松香胶（gum rosin）、木松香和浮油松香的松香脂，也可按本法氢化处理。

所发明的氢化方法对氢化处理含有卤素的树脂是特别有效的。用弗瑞德-克莱福特催化剂产生的树脂通常含有重量在 50ppm 至 2000ppm 的催化剂卤素残留物。有些则含有重量在 1000ppm 至 1500ppm 之间的卤素残留物。“卤素残留物”意指含有一种或多种卤素原子的任一种化合物。

石油树脂通常是热聚合或催化聚合石油馏分生产的。这些聚合作用可是间歇的、半间歇的或连续的。可聚合含有脂族  $C_5 - C_6$  的直链、支链或脂环的单烯烃、二烯烃或脂环  $C_{10}$  的二烯烃的石油馏分。脂族烯烃可含有一种或多种天然的或合成的萜烯，优选一种或多种  $\alpha$ -蒎烯， $\beta$ -蒎烯， $\Delta$ -3-蒎烯，双戊烯，1, 8-萜二烯或异戊二烯的二聚体。同样也能聚合含有苯乙烯、乙烯基甲苯、茛或甲基茛的  $C_8 - C_{10}$  芳香烯烃的物流或它们与脂族物流的混合物。

通常在  $160^\circ\text{C}$  至  $320^\circ\text{C}$ ，0.5~9 小时，例如是在  $250^\circ\text{C}$ ，1.5~4 小时发生热聚合。催化聚合通常使用弗瑞德-克莱福特或路易斯酸催化剂如金属卤化物，它包括三氯化铝或三氯化硼，三溴化铝或它们的混合物以及三元的卤化物/芳族化合物/卤化氢复合物。通常在  $-20$  至  $200^\circ\text{C}$ ，优选  $0$  至  $120^\circ\text{C}$ ，更优选  $20$  至  $80^\circ\text{C}$  发生聚合反应。一般在溶剂中发生聚合作用。洗涤或蒸馏一般可除去溶剂与催化剂。所发明的方法对处理催化聚合的因催化剂产生卤素残留物的脂族或芳香族的树脂是有效的。

产生的树脂溶于惰性脱芳构化的或非脱芳构化的烃类溶剂如

Exxsol™ 或 Varsol™ 中，或碱性的石油溶剂中，按聚合物重量计，分量变化在 10~60%，优选约 30%。然后，在固定床、连续的反应器中使用向上流动或向下流动的供料，液相的或喷淋床的操作发生氢化作用。

氢化作用或氢化处理一般使用的反应温度为 100 至 350℃，优选 150 至 300℃，更优选 160 至 270℃。反应器的氢压不应超过 2000psi，优选 1500psi，最好优选 1000psi。氢化作用的压力决定于氢的纯度。如果氢含有杂质，反应的总压应较高。通常最佳的压力在 750~1500psi，优选 800~1000psi。在标准状态（25℃，1atm）反应器中氢对供料的体积比通常在 20~200。

由于催化剂载体的碳质污垢，催化剂的活性通常随时间下降。此种污垢可在 310 至 350℃ 用氢再生催化剂而部分消除或清除。可使用的压力为 60-180 巴。此种再生最好是在无烃类供料加入反应器即在中断氢化处理时执行。再生时通常在反应器中加入 Exxsol® 或 Varsol® 惰性溶剂。

树脂氢化使用的催化剂是以 6, 7, 8, 9, 10 与 11 族元素为基础的单金属和双金属的催化剂体系。以钴、镍、钨、钼、铜或锌为主体的催化剂是特别适宜的。在本方法中优选使用的催化剂是加氢脱硫的催化剂，它是通过将镍和钨的氧化物支撑在氧化铝，特别是具有大面积的氧化铝（如 $\gamma$ -氧化铝）上而制成的。优选的组分是在 $\gamma$ -氧化铝上的镍和钨。催化剂上的金属浓度对于优良的操作性能是重要的。氧化铝载体的孔径分布对于优良的操作性能也是重要的。催化剂的金属浓度可低达氧化镍（NiO）重量为 2~4% 和氧化钨重量（ $WO_3$ ）为 10~16%。金属浓度可高达镍重量为 5~10% 和钨重量为 20~25%。制备的催化剂小孔（15~300 埃半径）孔体积要少于总孔体积的 70%，而大孔的或沟道（10,000~75,000 埃半径）的体积至少要有总孔体积的 10%。这将使载体的新鲜的催化剂表面积一般有 120~300m<sup>2</sup>/g。

其他适宜的催化剂在 USP5,820,749 有详述。在该专利中描述的特别适宜的催化剂包括载体含有镍/或钴和钼或钨中的一种或两种。适宜载体含有多孔的、耐火的基础粒子（substrate particle），它具有：

- 平均的、最大的扩散程长度小于或等于两倍的水力半径;
- 孔体积分布, 其中
  - 直径  $> 150,000$  埃 ( $1.5 \times 10^{-5} \text{m}$ ) 的孔占大于总体积的 2%;
  - 直径  $> 20,000$  埃并且  $< 150,000$  埃的孔占大于总体积的 1%,和
  - 直径  $> 2,000$  埃 ( $2.0 \times 10^{-7} \text{m}$ ) 并且  $< 20,000$  埃 ( $2.0 \times 10^{-6} \text{m}$ ) 的孔占大于总体积的 12%; 及
  - 总孔体积为基础粒子总体积的 45-86%。

如 USP5,820,749 所描述的, 可通过载体材料与镍和/或钴和钼或钨的水溶性化合物混合以制备催化剂。适宜的催化剂载体是具有大面积的氧化铝如 $\eta$ -氧化铝与 $\gamma$ -氧化铝。

在浸渍后, 将含有镍和/或钴和钨或钼的化合物的载体干燥以去除水分和其他溶剂。将含有镍和/或钴和钨或钼的化合物的干燥载体加热, 使这些金属化合物分解为它们的氧化物。适宜的温度范围是 300 至 550 $^{\circ}\text{C}$ 。载体上氧化镍和/或氧化钴量按重量计为 2%至 10%。载体上钨或钼的氧化物量按重量计为 5%至 25%。优选含 4%至 7%氧化镍和 18%至 22%氧化钨的催化剂。

常用的催化剂的活化剂包括氢存在下的硫化剂。有效的硫化物包括  $\text{H}_2\text{S}$ , 二硫化碳, 甲基化二硫, 乙基化二硫, 丙基化二硫, 异丙基化二硫, 丁基化二硫, 叔丁基化二硫, 硫茛, 噻吩, 仲二丁基硫, 叔二丁基硫, 二硫酚和含硫的气体油类。在氢存在下任一种其他有机硫的物源在催化剂上能转变为  $\text{H}_2\text{S}$  的皆可使用。这些催化剂按 USP5,530,917 所描述的通过有机硫的处理也能得到活化。

另外, 特别是如果寻求有改进的抗卤素特性时, 碱促进剂可与金属化合物结合使用。促进剂包括镧系与铷系在内的周期表 1~3 族的金属。优选的促进剂通常是镧和钾。碱促进剂的使用量按重量计可低至 0.25~1%和高达 3~10%。

所发明的氢化方法提供了商业上可以接受的树脂的脱色作用, 与此同时避免或限制了由于树脂的去卤化作用和酸性载体表面导致的

氢氯酸的形成而产生的树脂骨架裂解。因为通常为氯的大多数卤素是通过反应器而不是累积在催化剂床上，这不仅可以减低裂解，也可大大增长催化剂的寿命。

氢化后，将反应器的混合物闪蒸、分离再循环的溶剂与氢，回收氢化的树脂。反应器的混合物在无氧或少氧气氛的中闪蒸或蒸馏以分离出溶剂，此后，可蒸气蒸馏分离出低聚物，优选的树脂温度限于 250℃ 或以下，以避免颜色和其他的树脂特性变坏。

决定于起始的颜色和树脂的结构，所得的树脂有 5YI 至 40YI 的颜色。使用所发明的方法，颜色通常可减退 30~80%，优选至少 40%，较好优选至少 50%。

此种氢化处理的最终软化点的下降不应超过 8℃，优选不超过 5℃，更为优选不超过 3℃，最为优选的是使用本法的氢化前后树脂的软化点没有可检测到的下降。

在本方法中，氢化的树脂使碳-碳双键的减少按重量计至少 1.0%。在一种实施方案中，碳-碳双键的减少按重量计至少在 2.0%，在另一种实施方案中按重量计至少 2.5%，甚至至少 3.0%。

使用本法氢化的芳香树脂的芳香性变化按当量苯乙烯的重量计不超过 5%，优选不超过 2%，更为优选的是氢化前后芳香树脂在芳香性上没有可以检测到的变化。

树脂的芳香性与碳-碳双键的程度可用  $^1\text{H-NMR}$  测定。芳香性是以芳烃质子对内标(1,2-二氯乙烷)的积分量作为当量苯乙烯(104g/mol)的百分量。碳-碳双键则以烯烃质子对内标(1,2-二氯乙烷)的积分量作为当量-CH=CH-(26g/mol)的百分量。

从这种方法得到的树脂优选包括适宜作为粘合剂组合物增粘剂的烃类树脂，尤其是对于含有包括天然橡胶、苯乙烯嵌段共聚物、乙烯-乙烯基脂共聚物和金属茂聚合物的天然的或合成的弹性体的聚合型基础体系的粘合剂组合物。这些组合物在热熔粘合剂，压敏粘合剂和粘性的乳液中起作用。从这种方法得到的树脂用于能用于路面划线的组合物，作为油墨树脂和作为在清漆、涂料和聚合物的改性剂中的组分

使用。

下面提出的实例可说明上述的讨论。尽管这些实例只是本发明的某些实施方案，但它们并不使本发明限制在任一特定的方面。

## 实施例

### 树脂的特性

使用亨特超扫描比色计测定树脂的颜色。称量 10g ( $\pm 0.02$ g) 树脂放入 20ml 的闪烁管制备试样。等量的甲苯加入该管中。摇动该管直到所有的树脂溶解。该溶液注入石英比色杯，用该比色计分析泛黄度指数 (YI) 色。

树脂颜色的稳定性是在通风的烘箱中老化后树脂的颜色。10g ( $\pm 0.1$ g) 的树脂样品在 175°C ( $\pm 0.5$ °C) 加热 5 小时。将样品冷却到室温，然后如同起始颜色的同样的测定方法测定树脂的颜色。

依据 ASTM E-28 (1996 年修正) 按 Ring 和 Ball 的方法测定树脂的软化点。

依据 ASTM D-3236-88 的方法测定树脂的熔体粘度。树脂的熔体粘度是以毫帕斯卡·秒 (mPas) 表示的树脂的表观粘度，如在实例中说明的在 150 或在 160°C 用 Spindle 21 测量。

对照聚苯乙烯标准用低温尺寸排阻色谱法测定树脂的分子量。使用了差示折光计 (DRI) 和 UV-检测器。色谱温度 40°C，四氢呋喃为溶剂。分子量的平均值是以聚苯乙烯当量分子量报导的。

树脂的芳香性和碳-碳双键的程度是用  $^1\text{H-NMR}$  测定的。芳香性是以芳烃质子对内标 (1, 2 二氯乙烷) 的积分量作为当量苯乙烯 (104g/mol) 的百分量。碳-碳双键的程度是以烯烃质子对内标 (1, 2 二氯乙烷) 的积分量作为当量  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (26g/mol) 的百分量。

### 催化剂硫化的方法

催化剂使用 Exxsol<sup>®</sup>D40 冲洗 10 小时。冲洗后遵从已知的方法用二甲基二硫化物 (DMDS) 活化处理。

### 活化后的氢化作用

实施例中使用的树脂供料是市售的催化聚合的烃类树脂的溶液，它是在 20 至 100℃，优选 40 至 80℃ 使用氯化铝聚合 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 烯烃和共轭烯烃及 C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> 芳香烯烃而制备的。成品树脂在 Exxsol<sup>®</sup>D40（取自 ExxonMobil 化学公司）中进一步稀释。这种树脂溶液就是原料。它在温度 160 至 250℃、液体供料对气体的体积比为 100 和每小时每体积催化剂有 1.0-1.5 体积供料 (VVH) 的空间流速下穿过氢化处理的反应器。氢的流速是 27NI/hr 和氢压是 870psi。从反应器收集产品试样，该聚合物经处理成为硬树脂和分析如起始颜色，颜色的稳定性，软化点，分子量分布，芳香性程度和碳-碳双键的程度等净的 (neat) 树脂特性。为了比较氢化处理的树脂脱色性能与软化点保持性能，对单位重量催化剂的使用所产生的树脂重量 (T/T) 和操作时间 (小时) 作了记录。下列实施例中提供了不同类型树脂的数据。

### 实施例 1

原料，新鲜的 Escorez<sup>®</sup>1102RM 溶液（市售的 ExxonMobil 化学公司的脂族树脂）用 Exxsol<sup>®</sup>D40（从 ExxonMobil 化学公司获得）稀释至 30wt% 的树脂。原料在市售催化剂 (UCIT-2557E) 的刚活化的催化剂装料上氢化处理。反应器的入口温度为 210 至 230℃。氢化处理前后的树脂特性和催化剂的性能示于表 1。该实施例表明催化剂已被使用 1768 小时。在 1457 小时后催化剂通过催化剂的氢化处理再生。所得树脂的最终软化点是 100℃，起始的软化点是 101℃，颜色是 32YI，处理前是 49YI。第二种原料，新鲜的 Escorez<sup>®</sup>210 溶液（市售的 ExxonMobil 化学公司的芳香改性的树脂）用 Exxsol<sup>®</sup>D40 稀释至 30wt% 的树脂，使用同样的催化剂装料氢化处理，反应器的入口温度是 220 至 240℃。催化剂使用另外的 901 小时。第二次催化剂氢化处理在使用 2397 小时后。所得树脂的最终软化点是 88℃，起始的软化点是 93℃，颜色是 23YI，起始的是 79YI。树脂的芳香性减小 0.5wt% 当量苯乙烯。总的操作时间为 2669 小时，或每吨催化剂 1040 吨树脂。

## 实施例 2

实施例 1 的第二种原料在刚活化的催化剂装料 UCIT-2601E (USP5, 820, 749 描述的催化剂) 上氢化处理。那个试验的入口温度是 200 至 210℃, 比上述的实施例较低。354 小时得到有 93℃ 软化点和起始颜色 17YI 的树脂 (表 2)。树脂的芳香性没有变化。该实施例表明比以前实施例较低的操作强度可导致产品有改进的起始颜色和没有软化点的变化。在试验的第二部分, ECR-373 (市售的 ExxonMobil 化学公司的芳香改性的树脂) 用同样的催化剂装料进行氢化。那个试验的入口温度是 210 至 225℃。可得到有 20YI 起始颜色 (氢化前是 80YI) 和 91℃ 最终软化点 (起始软化点 89℃) 的树脂。氢化产品比其前体有高于 2℃ 的差别归于汽提汽提树脂溶液为硬树脂。

## 实施例 3

与前述的实施例一样, 由不同树脂制做的四种原料在同一催化剂装料 UCIT-2601E (USP5, 820, 749 描述的催化剂) 上进行连续的氢化处理。这些原料是新制的, 分别是 Escorez<sup>®</sup>2184, ECR-413, ECR-184 (来自 ExxonMobil 化学公司的市售的芳香改性的脂族树脂) 和 ECR-415 (从 ExxonMobil 化学公司市售的脂族树脂) 的溶液经 Exxsol<sup>®</sup>40 (取自 ExxonMobil 化学公司) 稀释而成的 30wt% 的树脂。操作条件和树脂的特性示于表 3。在切换为 ECR-184 原料之前将催化剂再生一次。总的操作时间是 951 小时或每吨催化剂 476 吨树脂。对树脂的脱色作用是有效的, 如树脂的软化点和分子量所表明的树脂不发生裂解。

## 实施例 4

与实施例 3 一样, 四种原料在新造的催化剂原料 UCIT-2601E 上进行连续的氢化处理。这些原料是新制的, 分别是 ECR-415 和 Escorez 1102RM (从市售的脂族树脂), Escorez 2203 (ExxonMobil 化学公司市售的芳香改性的树脂) 和 Escorez 1310 (ExxonMobil 化学公司市售的脂族树脂) 的溶液, 经 Exxsol<sup>®</sup> D40 (ExxonMobil 化学公司市

售的) 稀释而成的 30wt% 的树脂。操作条件和树脂的特性示于表 4。实施例 3 中的最后一个原料 ECR-415 使用比前述的实例较低的入口温度 180℃ 进行氢化处理。较少剧烈的条件产生的树脂与它的前体的 101℃ 相比有较高的软化点 100℃, 与它的前体 90YI 相比有 22YI 的大的颜色改进。在切换为 Escorez<sup>®</sup>2203 原料之前将催化剂作一次再生。

表 1

树脂的类型		Escorez 1102 RM	Escorez 2101
入口温度	℃	210-230	220-240
出口温度	℃	220-250	235-260
操作时间	时数	1768	901
树脂/催化剂比	T/T	689	351
树脂的软化点	℃	101	93
H2 后的软化点	℃	100	88
起始的颜色	YI	49	79
H2 后起始的颜色	YI	32	23
热稳定性	YI	121	148
H2 后的热稳定性	YI	53	81
熔体粘度	mPa. s	1970(*)	1335(#)
H2 后熔体粘度	mPa. s	1870(*)	676(#)
芳香性 (当量苯乙烯)	wt%	-	29
H2 后的芳香性	wt%	-	28.5
残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	5.0	3.2
H2 后残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	3.0	0.7
Mn	g/mol	1340	830
H2 后的 Mn	g/mol	1400	800
Mw	g/mol	3630	1680
H2 后的 Mw	g/mol	3570	1500

(\*) 在 160℃

(#) 在 150℃

表 2

树脂的类型		Escorez 2101	ECR-373
入口温度	℃	200-210	210-225
出口温度	℃	215-225	225-240
操作时间	时数	354	482
树脂/催化剂比	T/T	167	228
树脂的软化点	℃	93	89
H2 后的软化点	℃	93	91
起始的颜色	YI	79	80
H2 后起始的颜色	YI	17	20
热稳定性	YI	148	157
H2 后的热稳定性	YI	112	105
150℃ 熔体粘度	mPa. s	1335	
H2 后熔体粘度	mPa. s	1175	938
芳香性 (当量苯乙烯)	wt%	29	25
H2 后的芳香性	wt%	29	25
残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	3.2	3.9
H2 后残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	0.9	1.4
Mn	g/mol	830	770
H2 后的 Mn	g/mol	840	780
Mw	g/mol	1680	1510
H2 后的 Mw	g/mol	1600	1420

表 3

树脂的类型		Escorez 2184	ECR-413	ECR-184	ECR-415
入口温度	℃	210	210-220	169-185	190-200
出口温度	℃	226	225-235	170-206	197-218
操作时间	时数	284	374	139	154
树脂/催化剂比	T/T	139	190	70	77
树脂的软化点	℃	96	96	94	101
H2 后的软化点	℃	97	95	97	95
起始的颜色	YI	81	81	16	90
H2 后起始的颜色	YI	11	38	9	10
热稳定性	YI	148	-	-	149
H2 后的热稳定性	YI	61	103	-	-
150℃ 熔体粘度	mPa. s	1800	-	-	3100
H2 后熔体粘度	mPa. s	1225	-	-	-
芳香性 (当量苯乙烯)	wt%	31	9	5.7	-
H2 后的芳香性	wt%	31	9	5.7	-
残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	2.7	3.6	6.1	-
H2 后残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	0.5	3.1	4.6	-
Mn	g/mol	810	1180	1180	1100
H2 后的 Mn	g/mol	800	1070	1180	1070
Mw	g/mol	1810	2590	1890	2090
H2 后的 Mw	g/mol	1560	2290	1850	1910

表 4

树脂的类型		ECR-415	Escorez 1102 RM	Escorez 2203	Escorez 1310
入口温度	℃	180	196	170	170-180
出口温度	℃	187	203	176	173-184
操作时间	时数	168	282	310	234
树脂/催化剂比	T/T	83	141	154	116
树脂的软化点	℃	101	99	96	95
H2 后的软化点	℃	100	102	96	96
起始的颜色	YI	90	42	24	32
H2 后起始的颜色	YI	22	19	6	10
热稳定性	YI	149	97	83	
H2 后的热稳定性	YI	93	85	-	73
150℃ 熔体粘度	mPa. s	3100	-	1775	
H2 后熔体粘度	mPa. s	-	-	1887	
芳香性 (当量苯乙烯)	wt%	-	-	8	
H2 后的芳香性	wt%	-	-	7	
残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	5.6	5.3	6.2	4.5
H2 后残留的 -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -	wt%	3.3	3.7	3.9	4.2
Mn	g/mol	1100	1330	1160	1180
H2 后的 Mn	g/mol	1090	1350	1150	1210
Mw	g/mol	2090	3870	2020	1810
H2 后的 Mw	g/mol	2010	3750	1960	1860

上述的实例表明只要选取适当的氢化处理条件, 烃类树脂可有效的脱色而无显著的裂解。恰当的条件包括入口温度和氢压。树脂的软化点和分子量上小的变化可指示其成效。

尽管为了解说本发明而提供了某些有代表性的实施方案和细节, 但熟练的技术人员将明显知道在不违背所附的权利要求书所限定的发明范围的条件下, 可以对各种方法和产品作出与本说明书披露的有所不

---

同的一些改变。这些将被认为是属于本发明范围之内的问题。

在该说明书中所引用的专利、试验方法和其他文件都可在此作为参考文献完全引用，因为在司法上这样的引用是允许的，但仅限于与本说明书相符的那种材料。