



(10) 授权公告号 CN 113993908 B

(45) 授权公告日 2024.10.01

(21) 申请号 202080044066.4

(22) 申请日 2020.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113993908 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(30) 优先权数据  
2019-125211 2019.07.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/024339 2020.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/002230 JA 2021.01.07

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 久冈育司 丸山祥史

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11413  
专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.  
C08F 8/04 (2006.01)  
C08F 236/10 (2006.01)  
C08K 5/134 (2006.01)  
C08K 5/3435 (2006.01)  
C08K 5/3492 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2019065127 A, 2019.04.25  
US 4853440 A, 1989.08.01  
审查员 任佳莹

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

烃树脂氢化物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种烃树脂氢化物的制造方法,上述制造方法在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

1. 一种烃树脂氢化物的制造方法,所述制造方法在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应,

所述烃树脂是使用路易斯酸催化剂将包含不饱和烃的单体混合物进行阳离子聚合而得到的。

2. 根据权利要求1所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,所述抗氧化化合物的存在量相对于100质量份的所述烃树脂为0.01~10质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,所述烃树脂是通过对聚合物溶液进行汽提处理而得到的,所述聚合物溶液包含通过使用路易斯酸催化剂进行阳离子聚合而得到的烃树脂。

4. 根据权利要求1或2所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,在将所述烃树脂加热至150~350°C、并且熔融粘度的范围为50~1500mPa·s的状态,使所述烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

5. 根据权利要求1或2所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,在进行氢化反应时的氢压的范围为0.5~3.0MPa。

6. 根据权利要求1或2所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,使用固定床反应器,使所述烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

7. 根据权利要求1或2所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,使用平均直径为1~5mm $\phi$ 、平均长度为1~10mm的粒状的氢化催化剂作为所述氢化催化剂。

8. 根据权利要求1或2所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,所述氢化催化剂为镍催化剂。

9. 根据权利要求8所述的烃树脂氢化物的制造方法,其中,所述镍催化剂是包含将镍担载于氧化镁-二氧化硅而成的化合物作为主成分的催化剂。

## 烃树脂氢化物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种烃树脂氢化物的制造方法,其能够制造在抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化的同时色调和低臭味性也优异的烃树脂氢化物。

### 背景技术

[0002] 已知有通过使单烯属不饱和烃与链状共轭二烯烃共聚而得到的烃树脂等具有碳-碳双键的烃树脂。这样的烃树脂可用作例如用于形成热熔胶粘剂的增粘树脂等。

[0003] 另一方面,近年来,在热熔胶粘剂中,从改善色调等的观点出发,作为增粘树脂的烃树脂,正在尝试使用经过氢化的烃树脂。例如,在专利文献1、2中公开了如下技术:通过对烃树脂的发色体(Color Body)进行氢化,能够在抑制分子量、软化点等物理性质的变化的同时使烃树脂颜色淡化。

[0004] 在该专利文献1、2的技术中,仅对容易氢化的发色体进行选择性的氢化,不对烃树脂的骨架中存在的碳-碳双键进行氢化。烃树脂中存在大量碳-碳双键,根据专利文献1、2的技术,虽然能够一定程度上改善色调,但需要能够进一步抑制分子量、软化点等物理性质变化的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特许第3971468号公报;

[0008] 专利文献2:日本特许第3987587号公报。

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 本发明鉴于这样的实际情况而完成,其目的在于提供一种烃树脂氢化物的制造方法,上述制造方法能够制造在抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化的同时色调和低臭味性也优异的烃树脂氢化物。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人为了实现上述目的而进行了研究,结果发现,在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此能够制造在抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化的同时色调和低臭味性也优异的烃树脂氢化物,由此完成了本发明。

[0013] 即,根据本发明,可提供一种烃树脂氢化物的制造方法,上述制造方法在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

[0014] 在本发明的制造方法中,优选上述抗氧化化合物的存在量相对于100质量份的上述烃树脂为0.01~10质量份。

[0015] 在本发明的制造方法中,优选上述烃树脂是对聚合物溶液进行汽提处理而得到

的,上述聚合物溶液包含通过使用路易斯酸催化剂进行阳离子聚合而得到的烃树脂。

[0016] 在本发明的制造方法中,优选在将上述烃树脂加热至150~350°C、并且熔融粘度的范围为50~1500mPa·s的状态,使上述烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

[0017] 在本发明的制造方法中,优选进行氢化反应时的氢压的范围为0.5~3.0MPa。

[0018] 在本发明的制造方法中,优选使用固定床反应器,使上述烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

[0019] 在本发明的制造方法中,优选使用平均直径为1~5mm $\phi$ 、平均长度为1~10mm的粒状的氢化催化剂作为上述氢化催化剂。

[0020] 在本发明的制造方法中,优选上述氢化催化剂为镍催化剂。

[0021] 在本发明的制造方法中,优选上述镍催化剂是包含将镍担载于氧化镁-二氧化硅而成的化合物作为主成分的催化剂。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供一种烃树脂氢化物的制造方法,上述制造方法能够制造在抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化的同时色调和低臭味性也优异的烃树脂氢化物。

## 具体实施方式

[0024] 在本发明的烃树脂氢化物的制造方法中,在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。

[0025] <抗氧化化合物>

[0026] 本发明使用的抗氧化化合物可以选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种,可以仅使用受阻酚类抗氧化剂或具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的任一者,也可以并用它们。抗氧化化合物的存在量相对于100质量份的烃树脂优选为0.01~10质量份,更优选为0.05~5质量份,进一步优选为0.05~2质量份,最优选为0.05~0.5质量份。通过使抗氧化化合物的存在量为上述范围,能够更进一步抑制氢化反应导致的分子量和软化点的变化。在并用受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的情况下,这些抗氧化化合物的存在比率以“受阻酚类抗氧化剂:具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂”的重量比率计优选为10:90~90:10。

[0027] <受阻酚类抗氧化剂>

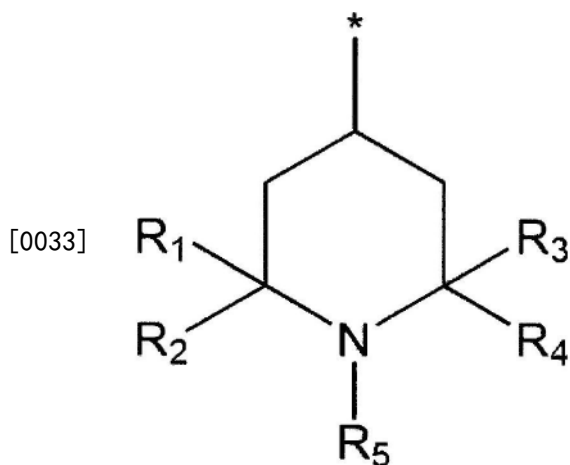
[0028] 受阻酚类抗氧化剂优选为在羟基的2号位或6号位具有至少1个受阻基的抗氧化剂。在此,受阻基是指空间位阻性取代基,是碳原子数为3以上的取代基。可优选地举出叔丁基等叔烷基。另一方面,作为非受阻基,除氢原子以外还可举出甲基、乙基等碳原子数为2以下的直链烷基等。

[0029] 作为受阻酚类抗氧化剂,没有特别限定,能够举出:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,6-二叔丁基对甲酚、二叔丁基-4-甲基苯酚等。在这些中,优选季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,6-二叔丁基对甲酚,特别优选季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。受阻酚类抗氧化剂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。

[0030] <具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂>

[0031] 具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基是指下述通式所表示的基团。

[0032] [化学式1]



[0034] 式中,  $R_1 \sim R_4$  为任意的烷基, 优选为碳原子数为1~4的烷基。 $R_5$  为氢或可以具有取代基的碳原子数为1~8的烷基或烷氧基。\*表示结合位点。 $R_1 \sim R_4$  可以彼此相同或不同, 作为其具体例, 可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基等, 优选甲基、乙基、丙基、丁基。作为  $R_5$  的具体例, 可举出氢和甲基、辛基等, 优选氢。

[0035] 作为具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂, 可以为市售品, 作为市售的具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的具体例, 可举出: 聚[ {6- (1,1,3,3-四甲基丁基) 氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} 六亚甲基 { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} ] (商品名“Chimassorb (注册商标) 944”)、 $N,N'$ -双(3-氨基丙基)乙二胺-2,4-双[N-丁基-N- (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪缩合物 (商品名“Chimassorb (注册商标) 119”)、以及聚[ { (1,1,3,3-四甲基丁基) 氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} 六亚甲基 { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} ] (商品名“Chimassorb (注册商标) 2020”) 等 (均为BASF JAPAN公司制)。上述中, 特别优选聚[ { (1,1,3,3-四甲基丁基) 氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} 六亚甲基 { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} ] (商品名“Chimassorb (注册商标) 2020”)。具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂可以单独使用1种, 或者也可以组合使用2种以上。

[0036] <氢化催化剂>

[0037] 作为本发明使用的氢化催化剂, 没有特别限定, 优选镍催化剂。特别是从反应性高的观点出发, 优选包含将作为金属的镍担载于作为载体的担载无机化合物而成的化合物作为主成分的催化剂。作为载体的担载无机化合物的具体例, 可举出: 二氧化硅、氧化铝、氧化硼、二氧化硅-氧化铝、硅藻土、白土、粘土、氧化镁、氧化镁-二氧化硅 (二氧化硅-氧化镁)、二氧化钛、氧化锆等, 在这些中, 从反应性的观点出发, 优选氧化镁-二氧化硅。

[0038] 作为氢化催化剂的形状, 没有特别限定, 从反应性的观点出发, 优选为粒状, 能够使用例如颗粒状、球状、圆柱状等各种形状的氢化催化剂, 从进一步提高反应性的观点出发, 其平均直径优选为1~5mm  $\phi$ , 更优选为1~4mm  $\phi$ , 进一步优选为1~3mm  $\phi$ , 此外, 其平均

长度优选为1~10mm,更优选为1~8mm,进一步优选为1~4mm。

[0039] <氢化反应>

[0040] 在本发明中,在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应。在本发明的制造方法中,通过使烃树脂进行氢化反应,能够制造色调和低臭味性优异的烃树脂氢化物,并且通过在上述抗氧化化合物的存在下进行氢化反应,能够抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化。进而,根据本发明的制造方法,即使在200°C加热3小时的情况下,也能够制造加德纳色标的值小、耐热性优异的烃树脂氢化物。

[0041] 氢化反应时的烃树脂的状态没有特别限定,可以是溶解在有机溶剂中的状态,也可以是固态,也可以是熔融状态。

[0042] 作为用于溶解烃树脂的有机溶剂,只要是对氢化催化剂为非活性的有机溶剂即可,没有特别限定,从溶解性的观点出发,可优选使用烃系溶剂。作为烃系溶剂,可举出苯、甲苯等芳香族烃类;正戊烷、己烷等脂肪族烃类;环己烷、十氢化萘等脂环族烃类等。在这些中,优选环状芳香族烃类、脂环族烃类。这些有机溶剂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。

[0043] 在上述抗氧化化合物以及氢化催化剂的存在下使烃树脂与氢接触的方法没有特别限定,可举出例如:在适当选择的容器内使烃树脂、上述抗氧化化合物以及氢化催化剂共存,根据需要进行搅拌,使烃树脂与氢接触的分批处理法;在固定了氢化催化剂的固定床反应器内一边使烃树脂和上述抗氧化化合物流通,一边使烃树脂与氢接触的连续处理法。

[0044] 在本发明的制造方法中,从能够更稳定地、且更高效地得到具有目标氢化率的烃树脂氢化物的观点出发,优选采用使烃树脂以固态或熔融状态与氢直接接触的方法,特别地,更优选采用上述的连续处理法,即,在固定了氢化催化剂的固定床反应器内一边使固态或熔融状态的烃树脂流通,一边使烃树脂与氢接触。此外,固态或熔融状态的烃树脂优选实质上不包含挥发性溶剂的状态。

[0045] 作为固定床反应器,没有特别限定,从反应效率的观点出发,可优选使用多管式热交换型氢化反应装置。多管式热交换型氢化反应装置是如下这样的装置,即,具有填充了氢化催化剂的多个反应管,一边通过加热介质加热反应管的外侧,一边使氢气和作为氢化对象的聚合物在反应管内流通,由此能够连续进行氢化反应的装置,能够使用例如在日本特开平5-276269号公报、日本特开昭63-141638号公报、日本特开平2-56238号公报等公开的装置等。此外,多管式热交换型氢化反应装置的反应管的内径优选为6~100mm,更优选为10~70mm,反应管的长度优选为0.1~10m,更优选为0.3~7m。

[0046] 在本发明的制造方法中,尤其更优选在如下的状态下进行氢化反应:将烃树脂加热至优选150~350°C、更优选150~300°C、进一步优选160~275°C、特别优选170~250°C,且将熔融粘度的范围控制在优选50~1500mPa·s、更优选50~1000mPa·s、进一步优选75~800mPa·s、特别优选100~600mPa·s。

[0047] 通过在上述范围内调节进行氢化反应时的烃树脂的温度和熔融粘度,在例如使用固定床反应器进行氢化反应时,即使将向固定床反应器流通的次数设为1次的情况下(例如,在将固定床反应器内的滞留时间设为优选0.15~1.8小时、更优选0.2~1.5小时的情况下),也能够适当地得到具有目标氢化率的烃树脂氢化物,进而,通过在上述范围内适当调

节烃树脂的温度和熔融粘度,能够提高氢化反应中所需的烃树脂对催化剂的润湿和所添加的氢在烃树脂中的溶解度的控制性,能够调节目标氢化率,因此即使在将向固定床反应器流通的次数设为1次的情况下,也能够稳定且更加高效地得到具有目标氢化率的烃树脂氢化物。而且,作为其结果,能够适当地得到色调优异、低臭味的烃树脂氢化物。另外,在本发明中,从生产率的观点出发,优选将流通次数设为1次,如果在固定床反应器内的合计滞留时间能够与流通次数为1次的情况几乎相等,则在这样的条件下,也优选将流通次数设为多次(即,也优选流通次数为多次、且合计滞留时间为0.3~1.8小时这样的条件),在该情况下,也能够得到与上述相同的效果。

[0048] 进而,在本发明的制造方法中,由于是在上述抗氧化化合物的存在下使烃树脂进行氢化反应,所以如上所述,即使在将烃树脂加热至高温、使其熔融的状态,使烃树脂进行氢化反应的情况下,也能够抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化,能够制造色调和低臭味性优异的烃树脂氢化物。

[0049] 作为调节进行氢化反应时的烃树脂的温度的方法,可举出预先加热向固定床反应器中导入的烃树脂的方法、在固定床反应器内加热的方法,从适当地得到具有目标氢化率的烃树脂氢化物的观点出发,期望采用这两种加热方法。此外,烃树脂的熔融粘度使用例如热电偶型(ThermoCell)布鲁克菲尔德粘度计、使用转子No.31进行测定。

[0050] 此外,氢化反应时的氢压的范围以绝对压力计优选为0.5~3.0MPa,更优选为0.8~2.5MPa,进一步优选为1.0~2.0MPa。当氢化反应时的氢压过低时,氢化率变得过低,得到的烃树脂氢化物的色调可能恶化。另一方面,当氢压过高时,会同时发生氢化分解,得到的烃树脂氢化物的臭味恶化,氢化反应的选择性变差,可能得不到目标品质。

[0051] 进而,可以对烃树脂氢化物进行通过水蒸气蒸馏等来除去低分子量的低聚物成分的处理。此时的加热条件优选为160~350℃,更优选为180~320℃。

[0052] 此外,在通过本发明的制造方法得到的烃树脂氢化物中,也可以根据需要追加配合与氢化前添加的上述抗氧化化合物不同的抗氧化剂。

[0053] <烃树脂>

[0054] 接着,对本发明使用的氢化前的烃树脂进行说明。本发明使用的烃树脂只要是将通过将包含不饱和烃的单体混合物进行聚合而得到的即可,没有特别限定。

[0055] 作为用于得到烃树脂的单体混合物,只要至少包含不饱和烃即可,没有特别限定,优选至少包含脂肪族单烯烃和共轭二烯。

[0056] 作为脂肪族单烯烃,可举出例如碳原子数为4~6的脂环式单烯烃、碳原子数为4~8的非环式单烯烃。

[0057] 碳原子数为4~6的脂环式单烯烃是在其分子结构中具有非芳香性的环结构和1个烯属不饱和键的碳原子数为4~6的烃化合物。作为碳原子数为4~6的脂环式单烯烃的具体例,可举出环丁烯、环戊烯、环己烯、甲基环丁烯、甲基环戊烯等。

[0058] 本发明使用的烃树脂中的碳原子数为4~6的脂环式单烯烃单体单元的含量优选为5~35质量%,更优选为10~33质量%,进一步优选为15~32质量%。通过使碳原子数为4~6的脂环式单烯烃单体单元的含量为上述范围,能够使氢化后的烃树脂氢化物的低臭味性和耐热性更加优异。

[0059] 碳原子数为4~6的脂环式单烯烃可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以

上,优选至少包含环戊烯,更优选碳原子数为4~6的脂环式单烯烃中的环戊烯所占的比例为50质量%以上。

[0060] 碳原子数为4~8的非环式单烯烃是在其分子结构中具有1个烯属不饱和键、不具有环结构的碳原子数为4~8的链状烃化合物。作为碳原子数为4~8的非环式单烯烃的具体例,可举出:1-丁烯、2-丁烯、异丁烯(2-甲基丙烯)等丁烯类;1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯等戊烯类;1-己烯、2-己烯、2-甲基-1-戊烯等己烯类;1-庚烯、2-庚烯、2-甲基-1-己烯等庚烯类;1-辛烯、2-辛烯、2-甲基-1-庚烯、二异丁烯(2,4,4-三甲基-1-戊烯和2,4,4-三甲基-1-戊烯)等辛烯类等。

[0061] 本发明使用的烃树脂中的碳原子数为4~8的非环式单烯烃单体单元的含量优选为5~30质量%,更优选为6~28质量%,进一步优选为7~26质量%,特别优选为8~24质量%。通过使碳原子数为4~8的非环式单烯烃单体单元的含量为上述范围,能够使氢化后的烃树脂氢化物的低臭味性和耐热性更加优异。

[0062] 碳原子数为4~8的非环式单烯烃可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上,优选至少包含选自2-甲基-2-丁烯、异丁烯和二异丁烯中的至少一种,更优选碳原子数为4~8的非环式单烯烃中的2-甲基-2-丁烯、异丁烯和二异丁烯的合计量所占的比例为50质量%以上。

[0063] 作为共轭二烯,优选碳原子数为4~6的链状共轭二烯,作为其具体例,可举出1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。

[0064] 本发明使用的烃树脂中的共轭二烯单体单元的含量优选为20~80质量%,更优选为25~75质量%,进一步优选为30~70质量%,特别优选为35~65质量%。通过使共轭二烯单体单元的含量为上述范围,能够使氢化后的烃树脂氢化物的低臭味性和耐热性更加优异。

[0065] 共轭二烯可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上,优选至少包含1,3-戊二烯,更优选共轭二烯中的1,3-戊二烯所占的比例为50质量%以上。另外,1,3-戊二烯中的顺式/反式异构体比可以为任意比,没有特别限定。

[0066] 此外,作为用于得到烃树脂的单体混合物,可以进一步含有脂环式二烯烃和/或芳香族单烯烃。

[0067] 脂环式二烯烃是在其分子结构中具有非芳香性环结构和2个烯属不饱和键的烃化合物。作为脂环式二烯烃的具体例,可举出环戊二烯、双环戊二烯等环戊二烯的多聚体、甲基环戊二烯、甲基环戊二烯的多聚体等。

[0068] 本发明使用的烃树脂中的脂环式二烯烃单体单元的含量优选为1质量%以下,更优选为0.8质量%以下,进一步优选为0.6质量%以下,特别优选为0.4质量%以下。

[0069] 芳香族单烯烃是在其分子结构中具有1个烯属不饱和键的芳香族化合物。作为芳香族单烯烃的具体例,可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、茛、苯并呋喃等。

[0070] 本发明使用的烃树脂中的芳香族单烯烃单体单元的含量优选为40质量%以下,更优选为38质量%以下,进一步优选为36质量%以下,特别优选为34质量%以下。

[0071] 此外,作为用于得到烃树脂的单体混合物,还可以含有除上述以外的其它单体,作为这样的其它单体,可举出:1,2-丁二烯、1,4-戊二烯等非环式二烯烃;环庚烯等碳原子数为7以上的脂环式单烯烃;乙烯、丙烯、壬烯等碳原子数为3以下或碳原子数为9以上的非环

式单烯烃等。本发明使用的烃树脂中的其它单体单元的含量优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0072] 本发明使用的烃树脂只要是通过将包含上述不饱和烃的单体混合物进行聚合而得到的即可,没有特别限定,从高效地得到烃树脂的观点出发,优选使用路易斯酸催化剂将包含上述不饱和烃的单体混合物进行阳离子聚合而得到的烃树脂。作为此时使用的路易斯酸催化剂,没有特别限定,可举出弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂等。

[0073] 作为弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂,没有特别限定,能够举出铝、铁、钽、锆、锡、铍、硼、铋、镓、铋、钼等的卤化物,在这些中,优选氯化铝( $AlCl_3$ )、溴化铝( $AlBr_3$ )等卤化铝。弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂的添加量相对于100质量份的用于聚合的单体混合物优选为0.05~10质量份,更优选为0.1~5质量份。

[0074] 此外,在包含不饱和烃的单体混合物进行聚合时,从能够进一步提高催化剂活性的方面出发,优选除弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂之外还并用卤化烃。

[0075] 作为卤化烃的具体例,可举出叔丁基氯、叔丁基溴、2-氯-2-甲基丁烷、三苯基甲基氯等卤原子与叔碳原子结合的卤化烃;苄基氯、苄基溴、(1-氯乙基)苯、烯丙基氯、3-氯-1-丙炔、3-氯-1-丁烯、3-氯-1-丁炔、肉桂基氯等卤原子与碳-碳不饱和键相邻的碳原子结合的卤化烃等。在这些中,从催化剂活性与处理性的平衡优异的观点出发,优选叔丁基氯、苄基氯。卤化烃可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。卤化烃的使用量的范围以相对于弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂的摩尔比计优选为0.05~50,更优选为0.1~10。

[0076] 在进行聚合反应时,将单体混合物、聚合催化剂的各成分添加至聚合反应器的顺序没有特别限定,以任意顺序添加即可,从良好地控制聚合反应,由此使氢化后的烃树脂氯化物的色调更加优异的观点出发,优选将单体混合物与聚合催化剂成分的一部分添加至聚合反应器,在引发聚合反应后,将聚合催化剂的剩余部分添加至聚合反应器。

[0077] 此外,在使用碳原子数为4~6的脂环式单烯烃作为用于得到烃树脂的单体的情况下,从防止凝胶的产生由此使氢化后的烃树脂氯化物的色调更加优异的观点出发,优选在聚合反应时先将弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂与碳原子数为4~6的脂环式单烯烃混合。

[0078] 从使催化剂活性变得充分并更加适当地防止凝胶产生的观点出发,与弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂混合的碳原子数为4~6的脂环式单烯烃的量的范围以“碳原子数为4~6的脂环式单烯烃:弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂”的质量比计,优选为5:1~120:1,更优选为10:1~100:1,进一步优选为15:1~80:1。

[0079] 在混合弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂与碳原子数为4~6的脂环式单烯烃时,投入顺序没有特别限制,可以在碳原子数为4~6的脂环式单烯烃中投入弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂,也可以反过来在弗里德-克拉夫茨型的阳离子聚合催化剂中投入碳原子数为4~6的脂环式单烯烃。由于混合通常伴随着放热,所以能够使用适当的稀释剂。作为稀释剂,能够使用后述的挥发性溶剂。

[0080] 从更加良好地控制聚合反应的观点出发,优选在聚合反应体系中添加挥发性溶剂,进行聚合反应。挥发性溶剂的种类只要不妨碍聚合反应,则没有特别限制,优选饱和脂肪族烃或芳香族烃。作为饱和脂肪族烃,可举出例如:正戊烷、正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基

戊烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、3-乙基戊烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、2,2,3-三甲基丁烷、2,2,4-三甲基戊烷等碳原子数为5~10的链状饱和脂肪烃;环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷等碳原子数为5~10的环状饱和脂肪族烃等。作为芳香族烃,可举出例如苯、甲苯、二甲苯等碳原子数为6~10的芳香族烃等。挥发性溶剂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。挥发性溶剂的使用量没有特别限定,相对于100质量份的用于聚合的单体混合物,优选为10~1000质量份,更优选为50~500质量份。另外,也能够将例如来自C5馏分的环戊烷与环戊烯的混合物这样的加成聚合性成分与非加成聚合性成分的混合物添加至聚合反应体系,加成聚合性成分用作单体混合物的成分,非加成聚合性成分用作溶剂。

[0081] 进行聚合反应时的聚合温度没有特别限定,优选为-20℃~100℃,更优选为10℃~70℃。此外,聚合反应时间适当选择即可,通常为10分钟~12小时,优选为30分钟~6小时。

[0082] 在得到期望的聚合转化率的时刻,通过在聚合反应体系中添加甲醇、氢氧化钠水溶液、氨水溶液等聚合终止剂,终止聚合反应,由此能够得到包含烃树脂的聚合物溶液。

[0083] 然后,对得到的包含烃树脂的聚合物溶液,可以根据需要进行通过过滤等除去挥发性溶剂中不溶的催化剂残渣的处理、与吸附剂接触的吸附剂接触处理。

[0084] 作为用于吸附剂接触处理的吸附剂,没有特别限定,可以为化学吸附剂,也可以为物理吸附剂。作为化学吸附剂的具体例,可举出碱性碳酸锌、氧化锌、硫酸锌、月桂酸锌、硬脂酸锌、肉豆蔻酸锌等锌系吸附剂;氧化锆、氢氧化锆、磷酸锆等锆系吸附剂、二氧化锰等锰系吸附剂;氯化钴等钴系吸附剂;氯化铜、氧化铜等铜系吸附剂;多胺化合物等胺系吸附剂等。作为物理吸附剂的具体例,可举出硅酸铝钠等被统称为含水铝硅酸盐矿物群的沸石系吸附剂;二氧化硅、氧化镁、硅胶、二氧化硅/氧化铝、硅酸铝、活性氧化铝、酸性白土、活性白土、片钠铝石类化合物、水滑石类化合物等。吸附剂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。尤其从降低臭味的效果更好的观点出发,优选使用化学吸附剂,更优选使用锌系吸附剂,特别优选使用碱性碳酸锌。

[0085] 在吸附剂接触处理中,作为使得到的包含烃树脂的聚合物溶液与吸附剂接触的方法,没有特别限定,可举出例如:在容器中使聚合物溶液与吸附剂共存,根据需要进行搅拌,由此使其接触的分批处理法;预先在填充塔中填充吸附剂,使聚合物溶液在其中流通并接触连续处理法等。

[0086] 通过分批处理法使得到的包含烃树脂的聚合物溶液与吸附剂接触的情况下的吸附剂的使用量没有特别限定,相对于100质量份的聚合物溶液中所含有的烃树脂,通常为0.01~5.0质量份,优选为0.03~3.0质量份,更优选为0.05~2.0质量份。此外,使聚合物溶液与吸附剂接触时的温度没有特别限定,通常在10℃~70℃的范围内选择,此外,处理时间也没有特别限定,通常在0.1~2小时的范围内选择。此外,在通过分批处理法使聚合物溶液与吸附剂接触的情况下,可以根据需要除去吸附剂。

[0087] 对得到的包含烃树脂的聚合物溶液,为了进一步除去挥发性溶剂和未反应单体等挥发性成分,优选进行汽提处理。在本发明的制造方法中,在对氢化前的烃树脂进行氢化反应时,通过预先进行汽提处理以除去了挥发性溶剂和未反应单体的状态进行氢化反应,能够有效地抑制氢化反应中未反应单体被氢化而导致的氢化率的控制性降低。特别是在通过

使用了路易斯酸催化剂的阳离子聚合而得到的烃树脂中,虽然能够高效地得到各种特性优异的烃树脂,但不可避免地包含1~2成左右的未反应单体,这样的未反应单体被氢化,氢化率会产生偏差等,控制性降低,可能导致难以得到期望的氢化率。通过进行汽提处理以除去了挥发性溶剂和未反应单体的状态进行氢化反应,由此能够提高氢化率的控制性,由此,可稳定地且高效地得到具有目标氢化率的烃树脂氢化物。而且,作为其结果,能够适当地得到色调更优异、更低臭味的烃树脂氢化物。

[0088] 另外,作为汽提处理,优选如下方法:根据需要,在氩气、氮气等非活性气体环境下,将包含烃树脂的聚合物溶液加热至优选80~240°C、更优选100~200°C,由此除去挥发性溶剂、未反应单体等挥发性成分。此时,在使用非活性气体的情况下,其流量优选为0.2~1.0m<sup>2</sup>/(hr·kg)。此外,汽提处理时间优选为0.5~24小时。在以连续式流通来进行汽提的情况下,其滞留时间为0.01~1小时。另外,通过加热除去挥发性成分后,也可以进一步对除去了挥发性成分的烃树脂通过水蒸气蒸馏等进行除去低分子量的低聚物成分的处理。此时的加热条件优选为160~350°C,更优选为180~320°C。

[0089] 未通过汽提处理除去而残留在烃树脂中的未反应单体、低分子量的低聚物等杂质的量优选为1000质量ppm以下。通过使杂质质量为上述范围,能够适宜地提高氢化反应时的氢化率的控制性。

[0090] <烃树脂氢化物>

[0091] 从使得到的烃树脂氢化物的色调和低臭味性更加优异的观点出发,通过本发明的制造方法得到的烃树脂氢化物的氢化率(氢化前的烃树脂的全部非芳香性碳-碳双键中被氢化的碳-碳双键的比例)优选为3~95%,更优选为10~95%,进一步优选为20~90%,特别优选为30~80%。氢化率能够根据氢化前的烃树脂和氢化后的烃树脂氢化物所包含的非芳香性碳-碳双键的量的差来求出。在此,非芳香性碳-碳双键的量能够通过例如<sup>1</sup>H-NMR谱测定来求出。根据本发明,通过在上述抗氧化化合物的存在下进行氢化反应,与在不存在上述抗氧化化合物的状态下进行氢化反应至同一氢化率的情况相比,能够更加有效地抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化。例如,即使在氢化反应使烃树脂的氢化率达到30%以上、优选达到40%以上的情况下,也能够将重均分子量的降低相对于氢化前的烃树脂的重均分子量抑制在12%以内,优选抑制在10%以内,能够将烃树脂的氢化反应导致的软化点的降低相对于氢化前的烃树脂的软化点抑制在5%以内。

[0092] 此外,氢化后的烃树脂氢化物的重均分子量(Mw)的范围优选为1000~5000,更优选为1500~4500,进一步优选为1800~4000。此外,氢化后的烃树脂氢化物的Z均分子量(Mz)的范围优选为2500~10000,更优选为2500~9000,进一步优选为3000~8000。通过使重均分子量(Mw)、Z均分子量(Mz)为上述范围,在例如将烃树脂氢化物用于热熔胶粘剂组合物用途的情况下,能够进一步提高与基础聚合物的相溶性,由此能够进一步提高粘结性能。

[0093] 另外,烃树脂氢化物的重均分子量(Mw)和Z均分子量(Mz)能够作为通过高效液相色谱测定的聚苯乙烯换算的值求出。

[0094] 此外,烃树脂氢化物的Z均分子量与重均分子量的比(Mz/Mw)的范围优选为1.5~2.5,更优选为1.6~2.4,进一步优选为1.65~2.35。

[0095] 通过本发明的制造方法得到的烃树脂氢化物的色调和低臭味性优异,有效利用这样的特性,能够优选地用于例如热熔胶粘剂用途等各种用途。但是,并不限定于该用途。

[0096] 实施例

[0097] 以下,进一步基于详细的实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下只要没有特别说明,“份”和“%”为质量基准。此外,试验和评价如下所述。

[0098] 各种测定按照以下方法进行。

[0099] [重均分子量]

[0100] 对氢化前的烃树脂和烃树脂氢化物进行凝胶渗透色谱分析,求出标准聚苯乙烯换算值的重均分子量(Mw)。另外,凝胶渗透色谱分析中,作为测定装置,使用Tosoh公司制“HLC-8320GPC”,连结3根Tosoh公司制“TSKgel SuperMultiporeHZ”作为柱,将四氢呋喃作为溶剂,以40°C、1.0mL/min的流量进行测定。

[0101] [软化点(°C)]

[0102] 对氢化前的烃树脂和烃树脂氢化物按照JIS K 2207测定软化点(°C)。

[0103] [氢化率(%)]

[0104] 对氢化前的烃树脂和烃树脂氢化物进行<sup>1</sup>H-NMR谱测定,由此求出非芳香性碳-碳双键的量,基于氢化前后的非芳香性碳-碳双键的量的差,测定氢化率(%)。另外,在<sup>1</sup>H-NMR谱测定中,使用氘代氯仿作为溶剂,使用JMN-AL seriesAL400(JEOL公司制)作为NMR测定装置进行测定。

[0105] [加德纳色标]

[0106] 使用烃树脂氢化物,制备烃树脂氢化物的50质量%的甲苯溶液,按照JIS K 0071-2测定该溶液的加德纳色标。加德纳色标的值越小,色调越优异。

[0107] [臭味评价试验]

[0108] 按照日本气味/香味环境协会发行的臭味的嗅觉测定法中的臭味的嗅觉测定法-5修订版对烃树脂氢化物进行感官试验。

[0109] 具体而言,首先将10g的1粒大小约为10mm×5mm×5mm的烃树脂氢化物放入120mL的耐热性容器,用铝箔盖住。然后,将放入了该烃树脂氢化物的耐热性容器放入烘箱,在温度150°C、30分钟的条件加热,确认加热后的臭味。

[0110] 臭味的确认通过不熟悉石油树脂的臭味(即,在平常的生活中不接触石油树脂的臭味)的6人小组进行。在本试验中,为了防止嗅觉疲劳,采用将6人组分成2班,每班3人,每次1班闻臭味的方法。此外,闻臭味的样品的顺序是随机的。

[0111] 0:无臭味

[0112] 1:勉强能够辨识的臭味(检测阈值浓度)

[0113] 2:判断为某种臭味的微弱的臭味(辨识阈值浓度)

[0114] 3:能够轻松感测到的臭味

[0115] 4:强臭味

[0116] 5:强烈的臭味

[0117] 另外,感官试验的结果通过分别除去6人组的判定值中的最大值和最小值,将剩余4人的判定值进行平均而求得。感官试验的值越小越好。

[0118] [实施例1]

[0119] 在聚合反应器中加入49.5份的环戊烷和12.4份的环戊烯的混合物,升温至60°C后,添加0.7份的氯化铝,由此得到混合物A1。接着,将由54.1份的1,3-戊二烯、15.3份的异

丁烯、1.8份的苯乙烯、15.2份的环戊烯、1.2份的C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>不饱和烃、及9.8份的C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>饱和烃组成的混合物B1、以及0.4份的叔丁基氯分别通过另外的管路保持温度60°C 60分钟,然后一边连续地添加到包含上述得到的混合物A1的聚合反应器中,一边进行聚合。然后,在聚合反应器中添加氢氧化钠水溶液,由此终止聚合反应。通过过滤除去因聚合终止而生成的沉淀物,得到包含氢化前的烃树脂和未反应单体等的聚合物溶液。接着,将聚合物溶液移至蒸馏釜,在氮环境下,以150°C加热1小时,由此进行汽提操作,在除去聚合溶剂和未反应单体后,得到氢化前的烃树脂。然后,按照上述方法对得到的氢化前的烃树脂进行重均分子量和软化点的各试验、评价。结果示于表1。

[0120] 另外,对得到的氢化前的烃树脂,通过顶空气相色谱测定在减压下、以150°C加热0.5小时的挥发性溶剂量和未反应单体量,结果均在作为检测限的1000质量ppm以下。

[0121] 然后,在上述得到的氢化前的烃树脂中,以受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份的方式,添加作为抗氧化化合物的受阻酚类抗氧化剂(季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],商品名“Irganox(注册商标)1010”),然后,在加热至温度220°C的状态下,以烃树脂的温度保持在220°C的状态与氢气一同连续地导入至多管式热交换型氢化反应装置中,由此进行氢化反应,得到烃树脂氢化物。另外,加热至温度220°C的状态时的氢化前的烃树脂的熔融粘度(通过热电偶型布鲁克菲尔德粘度计,使用转子No.31进行测定)为200mPa·s,氢化反应时的氢压以绝对压力计为2MPa。此外,作为多管式热交换型氢化反应装置,使用在反应管内填充了镍/二氧化硅氧化镁担载型催化剂(商品名“N102F”,JGC Catalysts and Chemicals Ltd.制,平均直径:2.8mmφ,平均长度:2.8mm的圆柱状)的多管式热交换型氢化反应装置(反应管的内径:25mm,反应管的长度:3m,反应管的数量:1700根),反应管内的滞留时间为1.5小时,流通次数为1次。

[0122] 接着,通过将得到的烃树脂氢化物加热至250°C制成熔融状态,吹入饱和水蒸气,蒸馏除去低分子量的低聚物成分,由此得到实施例1的烃树脂氢化物。然后,按照上述方法对得到的烃树脂氢化物进行氢化率、重均分子量、软化点、加德纳色标、及臭味评价试验的各试验、评价。结果示于表1。

[0123] [实施例2]

[0124] 使用与实施例1同样地进行而得到的氢化前的烃树脂,将与氢气一同导入多管式热交换型氢化反应装置时的温度从220°C变更为320°C,以烃树脂的温度保持在320°C的状态连续地导入,由此进行氢化反应,除此之外,与实施例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例2中,反应管内的滞留时间为0.2小时,流通次数为1次。另外,加热至温度320°C的状态时的氢化前的烃树脂的熔融粘度(通过热电偶型布鲁克菲尔德粘度计,使用转子No.31进行测定)为120mPa·s。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0125] [实施例3]

[0126] 在实施例1中,使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.3份,除此之外,与实施例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例3中,反应管内的滞留时间为1.5小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0127] [实施例4]

[0128] 在实施例2中,使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.3份,除此之外,与实施例2同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例4中,反应管内的滞留时间为0.2小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0129] [实施例5]

[0130] 在实施例1中,作为抗氧化化合物,将受阻酚类抗氧化剂变更为具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标2020)”,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.3份,除此之外,与实施例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例5中,反应管内的滞留时间为1.5小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0131] [实施例6]

[0132] 在实施例2中,作为抗氧化化合物,将受阻酚类抗氧化剂变更为具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标2020)”,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.3份,除此之外,与实施例2同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例6中,反应管内的滞留时间为0.2小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0133] [实施例7]

[0134] 在实施例1中,作为抗氧化化合物,与受阻酚类抗氧化剂一同使用具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标2020)”,使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.2份,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份,除此之外,与实施例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例7中,反应管内的滞留时间为1.5小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0135] [实施例8]

[0136] 在实施例2中,作为抗氧化化合物,与受阻酚类抗氧化剂一同使用具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标2020)”,使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.2份,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份,除此之外,与实施例2同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例8中,反应管内的滞留时间为0.2小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0137] [比较例1]

[0138] 在与实施例1同样地进行而得到的氢化前的烃树脂中,不添加受阻酚类抗氧化剂,在加热至温度220°C的状态下,以烃树脂的温度保持在220°C的状态与氢气一同连续地导入至多管式热交换型氢化反应装置中,由此进行氢化反应,得到烃树脂氢化物。另外,加热至温度220°C的状态时的氢化前的烃树脂的熔融粘度(通过热电偶型布鲁克菲尔德粘度计,使用转子No.31进行测定)为200mPa·s,氢化反应时的氢压以绝对压力计为2MPa。此外,作为多管式热交换型氢化反应装置,使用在反应管内填充了镍/二氧化硅氧化镁担载型催化剂(商品名“N102F”,JGC Catalysts and Chemicals Ltd.制,平均直径:2.8mmφ,平均长度:2.8mm的圆柱状)的多管式热交换型氢化反应装置(反应管的内径:25mm,反应管的长度:3m,反应管的数量:1700根),反应管内的滞留时间为1.5小时,流通次数为1次。

[0139] 然后,在得到的烃树脂氢化物中,以受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.3份的方式,添加受阻酚类抗氧化剂(季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],商品名“Irganox(注册商标)1010”),通过加热至250°C制成熔融状态,吹入饱和水蒸气,蒸馏除去低分子量的低聚物成分,由此得到比较例1的烃树脂氢化物。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0140] [比较例2]

[0141] 使用与实施例1同样地进行而得到的氢化前的烃树脂,将与氢气一同导入多管式热交换型氢化反应装置时的温度从220°C变更为320°C,以烃树脂的温度保持在320°C的状态连续地导入,由此进行氢化反应,除此之外,与比较例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在比较例2中,反应管内的滞留时间为0.2小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0142] [比较例3]

[0143] 在比较例1中,作为抗氧化化合物,与受阻酚类抗氧化剂一同使用具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标)2020”),使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.2份,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份,除此之外,与比较例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在比较例3中,反应管内的滞留时间为1.5小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0144] [比较例4]

[0145] 在比较例2中,作为抗氧化化合物,与受阻酚类抗氧化剂一同使用具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标)2020”),使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.2份,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份,除此之外,与比较例2同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在比较例4中,反应管内的滞留时间为0.2小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0146] [表1]

[0147]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
<b>烃树脂的评价</b>												
重均分子量	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020
软化点 °C	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>氢化反应</b>												
烃树脂 份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Irganox(注册商标)1010 份	0.1	0.1	0.3	0.3	0	0	0.2	0.2	0	0	0	0
Chimassorb(注册商标)2020 份	0	0	0	0	0.3	0.3	0.1	0.1	0	0	0	0
烃树脂的温度 °C	220	320	220	320	220	320	220	320	220	320	220	320
烃树脂的熔融粘度 mPa·s	200	120	200	120	200	120	200	120	200	120	200	120
氢压 MPa	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>氢化反应后</b>												
Irganox(注册商标)1010 份	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.2	0.2
Chimassorb(注册商标)2020 份	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1
<b>烃树脂氢化物的评价</b>												
氢化率 %	40	55	40	55	40	55	40	55	40	55	40	55
重均分子量	2860	2740	2920	2800	2790	2680	2900	2760	2680	2500	2680	2500
软化点 °C	97	95	98	96	96	95	98	96	94	91	94	91
加德纳色标	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
臭味强度(6级)	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	2.5	3.0	2.0	2.5

[0148] 如表1所示,在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化

反应,从而能够抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化。进而,得到的烃树脂氢化物的色调(加德纳色标)和低臭味性优异(实施例1~8)。

[0149] 另一方面,在不存在上述抗氧化化合物的状态下、在氢化催化剂的存在下使烃树脂与氢接触由此进行氢化反应的情况下,与在上述抗氧化化合物以及氢化催化剂的存在下使烃树脂与氢接触、由此进行氢化反应至同一氢化率的情况相比,氢化前后的分子量和软化点的变化大,不能抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化(比较例1~4)。

[0150] [实施例9]

[0151] 使用与实施例1同样地进行而得到的烃树脂,将与氢气一同导入多管式热交换型氢化反应装置时的温度从220°C变更为160°C,以烃树脂的温度保持在160°C的状态连续地导入,由此进行氢化反应,除此之外,与实施例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例9中,反应管内的滞留时间为0.8小时,流通次数为1次。另外,加热至温度160°C的状态时的氢化前的烃树脂的熔融粘度(通过热电偶型布鲁克菲尔德粘度计,使用转子No.31进行测定)为1200mPa·s。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0152] [实施例10]

[0153] 使用与实施例1同样地进行而得到的烃树脂,使受阻酚类抗氧剂的添加量相对于100份的得到的氢化前的烃树脂为0.3份,将与氢气一同导入多管式热交换型氢化反应装置时的温度从220°C变更为160°C,以烃树脂的温度保持在160°C的状态连续地导入,由此进行氢化反应,除此之外,与实施例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例10中,反应管内的滞留时间为0.8小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0154] [实施例11]

[0155] 在实施例9中,作为抗氧化化合物,将受阻酚类抗氧剂变更为具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标2020)”,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.3份,除此之外,与实施例9同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例11中,反应管内的滞留时间为0.8小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0156] [实施例12]

[0157] 在实施例9中,作为抗氧化化合物,与受阻酚类抗氧剂一同使用具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标2020)”,使受阻酚类抗氧剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.2份,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份,除此之外,与实施例9同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在实施例12中,反应管内的滞留时间为0.8小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0158] [比较例5]

[0159] 使用与实施例1同样地进行而得到的烃树脂,将与氢气一同导入多管式热交换型氢化反应装置时的温度从220°C变更为160°C,以烃树脂的温度保持在160°C的状态连续地导入,由此进行氢化反应,除此之外,与比较例1同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在比较例3中,反应管内的滞留时间为0.8小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0160] [比较例6]

[0161] 在比较例5中,作为抗氧化化合物,与受阻酚类抗氧化剂一同使用具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂(聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]商品名“Chimassorb(注册商标)2020”),使受阻酚类抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.2份,使具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂的添加量相对于100份的氢化前的烃树脂为0.1份,除此之外,与比较例5同样地进行,得到烃树脂氢化物。另外,在比较例6中,反应管内的滞留时间为0.8小时,流通次数为1次。然后,对得到的烃树脂氢化物与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0162] [表2]

[0163]

	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例5	比较例6
<b>烃树脂的评价</b>						
重均分子量	3020	3020	3020	3020	3020	3020
软化点 °C	100	100	100	100	100	100
<b>氢化反应</b>						
烃树脂 份	100	100	100	100	100	100
Irganox(注册商标)1010 份	0.1	0.3	0	0.2	0	0
Chimassorb(注册商标)2020 份	0	0	0.3	0.1	0	0
烃树脂的温度 °C	160	160	160	160	160	160
烃树脂的熔融粘度 mPas	1200	1200	1200	1200	1200	1200
氢压 MPa	2	2	2	2	2	2
<b>氢化反应后</b>						
Irganox(注册商标)1010 份	0	0	0	0	0.3	0.2
Chimassorb(注册商标)2020 份	0	0	0	0	0	0.1
<b>烃树脂氢化物的评价</b>						
氢化率 %	3	3	3	3	3	3
重均分子量	2920	2980	2940	2980	2800	2800
软化点 °C	98	99	98	99	96	96
加德纳色标	1	1	1	1	1	1
臭味强度(6级)	3.5	3.5	3.0	2.5	3.5	2.5

[0164] 如表2所示,即使在氢化率低的情况下,在选自受阻酚类抗氧化剂和具有2,2,6,6-四烷基-4-哌啶基的抗氧化剂中的至少1种抗氧化化合物、以及氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应,从而能够制造在抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化的同时色调和低臭味性也优异的烃树脂氢化物(实施例9~12)。

[0165] 另一方面,在不存在上述抗氧化化合物的状态下,通过在氢化催化剂的存在下,使烃树脂与氢接触,由此进行氢化反应的情况下,不能抑制烃树脂的氢化反应导致的分子量和软化点的变化。(比较例5~6)。