

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105268.1

[51] Int. Cl.

*C08F 232/06 (2006.01)*

*C08F 8/04 (2006.01)*

*C09J 145/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年1月11日

[11] 公开号 CN 1720272A

[22] 申请日 2003.12.1

[21] 申请号 200380105268.1

[30] 优先权

[32] 2002.12.6 [33] JP [31] 355482/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/015335 2003.12.1

[87] 国际公布 WO2004/052955 日 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.6

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 山根秀树

[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 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

生产石油树脂和氢化石油树脂的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产石油树脂的方法，该方法包括在溶剂存在下将基于环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物进行共聚反应。根据本发明，由此可以获得石油树脂和氢化石油树脂，它们每种在高分子量物质的数量方面是最小化的和每种具有窄的分子量分布。

1. 一种生产石油树脂的方法，包括在溶剂存在下将基于环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物进行共聚反应。

2. 一种生产氢化石油树脂的方法，包括在溶剂存在下将基于环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物进行共聚反应，和其后进行氢化反应。

3. 一种氢化石油树脂，其由权利要求 2 的方法生产，和由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的最大分子量是 18000 或更小。

4. 一种热熔粘合剂组合物，其含有权利要求 3 的氢化石油树脂。

## 生产石油树脂和氢化石油树脂的方法

### 技术领域

本发明涉及生产石油树脂的方法，该石油树脂是通过使用特定的乙烯基取代的芳族化合物进行共聚反应而获得的；通过氢化上述石油树脂而获得的氢化石油树脂；生产上述氢化石油树脂的方法；和自粘强度优异的热熔粘合剂组合物，该组合物包含上述氢化石油树脂。

### 背景技术

由于其在高速度涂敷性能、高速率固化性、无溶剂性能、屏蔽性能、节能性能、经济效率等方面优异，热熔粘合剂目前正在各种领域中扩大其有效应用。

作为通常的热熔粘合剂，使用其中在基础聚合物（base polymer）如天然橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、其氢化产物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氢化产物中共混增粘树脂和/或增塑剂的组合物，和类似组合物。

作为增粘树脂，一般使用石油树脂、基于苯并呋喃的树脂、酚醛树脂、松脂树脂、称为松香树脂的树脂及其氢化产物。

热熔粘合剂主要由包括增粘树脂、基础聚合物和增塑剂的三种组分组成。其中，增粘树脂的性能是对热熔粘合剂性能施加极大影响的一种因素。

然而，由常规生产方法获得的石油树脂视情况包含平均分子量为几万到几十万的高分子量物质，因此劣化自粘性能如自粘强度和保存强度。

上述事实已被本发明人发现，但未在任何现有技术或文献中找到。

考虑到上述情况完成了本发明，本发明的目的是开发自粘强度和保存强度（preservation strength）优异的增粘树脂。

### 发明公开

由于由本发明人为解决上述问题而累积进行的深入广泛的研究和调查，已经发现至少具有特定分子量和在由共聚获得的石油树脂中的乙烯基取代的芳族化合物之中包含的均聚物含量与自粘合性能紧密相关联，和可以通过在共聚反应中使用基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物作为起始原材料，可获得高分子量物质含量最小化和具有窄分子量分布的石油树脂。因此在上述发现和信息的基础上完成本发明。

具体地，本发明涉及如下内容：

1. 一种生产石油树脂的方法，包括在溶剂存在下将基于环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物进行共聚反应。

2. 一种生产氢化石油树脂的方法，包括在溶剂存在下将基于环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物进行共聚反应，和其后进行氢化反应。

3. 一种氢化石油树脂，其由前述项目 2 的方法生产，和由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的最大分子量是 18000 或更小。

4. 一种热熔粘合剂组合物，其含有前述项目 3 的氢化石油树脂。

### 实施本发明的最优选实施方案

#### (1) 石油树脂

与本发明相关的上述基于环戊二烯的化合物的例子包括环戊二烯、甲基环戊二烯、乙基环戊二烯、其二聚体及其共二聚体。

上述乙烯基芳族化合物的例子包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\beta$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、蒎 (lindene)、甲基蒎和乙基蒎。

可在根据本发明通过共聚反应来生产石油树脂的方法中使用的聚合溶剂的例子包括芳族溶剂、基于环烷烃的溶剂和基于脂族烃的溶剂。例如，优选可使用如苯、甲苯、二甲苯、环己烷、二甲基环己烷、乙基环己烷等这样的溶剂。

其中要使用的聚合溶剂的数量是 50-500 质量份，优选 60-300 质

量份,基于100质量份上述基于环戊二烯的化合物和/或基于二聚环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物的总量计。

在根据本发明的生产石油树脂的方法中,优选在开始共聚反应时将上述溶剂预先加热到100℃,优选150℃。

通过在如此加热的溶剂中分开加入基于环戊二烯的化合物和/或基于二聚环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物的混合物,来实施共聚反应。在此情况下,优选以相等的份数进行分开的添加。

包含在与本发明相关的乙烯基取代的芳族化合物中的高分子量物质是分子量为20,000或更大的化合物,和在其中包含的数量至多为按质量计的300ppm,优选至多按质量计的100ppm。

一般在阻聚剂如叔丁基儿茶酚的共存下保存乙烯基取代的芳族化合物,例如苯乙烯和包含苯乙烯的馏出物,但当延长保存周期时,聚合反应轻微发生,结果是高分子量物质增加。因此除非采取适当的保存措施(如光屏蔽控制和温度控制),否则聚合反应会加快。此外,依赖于包含苯乙烯的馏出物,视情况在其中原来就包含高分子量物质。在通常的保存条件下,包含在乙烯基取代的芳族化合物如苯乙烯中的高分子量物质(通过再沉淀方法检测的平均分子量通常为几万到几十万的化合物)的含量有时超过按质量计的300ppm。

例如,可以通过将包含高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物进行蒸馏精制等,而获得要用于本发明的基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物。

基于环戊二烯的化合物和/或基于二聚环戊二烯的化合物对基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族化合物的共混比不特别限定,但通常为70:30-20:80,优选60:40-40:60。

获得的混合物分开加入的时间通常为0.5-5小时,优选1-3小时。

优选地,甚至在完成分开加入基于环戊二烯的化合物和/或基于二聚环戊二烯的化合物和基本上没有高分子量物质的乙烯基取代的芳族

化合物的混合物之后，也连续地实施共聚反应。

共聚反应条件不特别限定，但通常包括 150-350℃，优选 220-300℃ 的反应温度；0-2MPa，优选 0-1.5MPa 的反应压力和 1-10 小时，优选 1-8 小时的反应时间。

可以通过除去在采用上述方式获得的共聚反应产物中的挥发性组分，例如通过在 100-300℃ 的温度、0.133-13.3kPa (1-100mmHg) 的压力和 1-3 小时的处理时间下进行处理而获得根据本发明的石油树脂，该挥发性组分的例子不仅为溶剂也为低分子量物质。

采用上述方式获得的根据本发明的石油树脂的软化点为 50-120℃，乙烯基取代的芳族化合物含量为 30-90 质量%，溴值为 30-90g/100g，数均分子量为 400-1100 和最大分子量为至多 30,000。  
{氢化石油树脂}

可以通过将上述石油树脂进行氢化反应而获得根据本发明的氢化石油树脂。

可以在催化剂如镍、钨、钴、铂或铑存在下，于溶剂如环己烷或四氢呋喃中，在 120-300℃，优选 150-250℃ 的温度下，在 1-6MPa，优选 3-6MPa 的压力下和在 1-7 小时，优选 2-5 小时的反应时间内实施石油树脂的氢化反应。

根据本发明的氢化反应是部分氢化反应或完全氢化反应，每种氢化反应也氢化芳族环。

可以通过除去在采用上述方式获得的氢化反应产物中的挥发性组分，例如通过在 100-300℃ 的温度、0.133-13.3kPa (1-100mmHg) 的压力和 1-3 小时的处理时间下进行处理而获得根据本发明的氢化石油树脂，该挥发性组分的例子不仅为溶剂也为低分子量物质。

采用上述方式获得的根据本发明的氢化石油树脂的软化点为 90-160℃，乙烯基取代的芳族化合物含量为 0-35 质量%，溴值为 0-30g/100g，数均分子量为 500-1100 和最大分子量为至多 30,000。  
{热熔粘合剂组合物}

可以通过共混上述氢化石油树脂与基础聚合物、增塑剂等而获得

根据本发明的热熔粘合剂组合物。

基础聚合物的例子包括天然橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、非结晶聚 $\alpha$ -烯烃、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)以及苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯橡胶(SEBS)和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯橡胶(SEBS),后两者通过氢化任何的橡胶组分获得。

增塑剂的例子包括可通过真空蒸馏燃料油而获得的基于石蜡的操作油(process oil),该燃料油是通过常压蒸馏原油和经加氢精制进一步精制油、脱蜡处理等而获得的;和可以通过真空蒸馏燃料油,随后溶剂萃取、氢化反应和粘土处理而获得的基于环烷烃的操作油。其例子也包括形式为液体的聚丁烯和聚 $\alpha$ -烯烃。

生产根据本发明的热熔类型粘合剂组合物的方法不特别限定,但可以使用包括如下操作的方法:通过使用螺旋桨型搅拌器、双螺杆捏合机、捏合机等将上述共混物进行热熔融搅拌或捏合。

不特别限定混合氢化石油树脂、基础聚合物和增塑剂的顺序。

同样,加热温度也不特别限定,但可以是120-190 $^{\circ}$ C的温度。

上述三种组分的共混比例依赖于目标热熔粘合剂组合物的物理特性而变化,其使得氢化石油树脂、基础聚合物和增塑剂分别为30-70质量%、15-40质量%和10-40质量%。

根据本发明的热熔粘合剂组合物可以引入除上述三种组分以外的抗氧化剂、蜡、填料等,直至这样的加入不损害其物理特性的程度。

在如下内容中,将参考操作实施例更详细地描述本发明,然而不是要限制本发明于这些实施例。

{分析方法、测量物理特性的方法和评价热熔粘合剂组合物性能的方法}

#### (1) 乙烯基取代的芳族化合物的含量

通过红外分光光度计(700 $\text{cm}^{-1}$ 的吸光度)测定乙烯基取代的芳族化合物的含量。

#### (2) 溴值

根据 JIS K2605 测定其溴值。

(3) 软化点

根据 JIS K2207 测定其软化点。

(4) 熔体粘度

根据 JIS K6862 通过使用布氏粘度计测定其熔体粘度。

(5) 自粘合强度

根据 JIS Z0237 测定其自粘合强度。

(6) 保存强度

根据 JIS Z0237 测定其保存强度。

(7) 互扣粘性 (Loop tack)

根据 FINAT 测试标准测定其互扣粘性。

(8) 浊化点 (Clouding point)

通过其中将 20g 样品放入测试管，加热直到它变透明，然后于 25℃ 在搅拌下让其冷却的方法测定其浊化点，同时将样品开始混浊的温度认为是浊化点。

(9) 在恒定温度下的蠕变

根据 JAI (日本粘合剂工业协会标准) 方法 B 测定其在恒定温度下的蠕变。

(10) 由 GPC 的测定 (最大分子量的测定)

柱: TSK 凝胶 G200H<sub>XL</sub> & G4000H<sub>XL</sub>

流速: 1mL/分钟

洗脱液体: THF

温度: 40℃

(11) 高分子量物质的测定

根据 JIS-K-6727 由渗透性和当混合苯乙烯与甲醇时沉淀的高分子量物质之间的相关性，来测定高分子量物质。

实施例 1

{苯乙烯的蒸馏}

在包括 40-50℃ 的温度、1kpa (7.5mmHg) 的压力和 1-3 的回流比的

条件下，从顶部向装填有玻璃珠的简单蒸馏装置中连续加入其中溶解有叔丁基儿茶酚的苯乙烯。因此获得包含按质量计的 2ppm 高分子量物质的苯乙烯作为馏出物。

#### {石油树脂的制备}

向装配有搅拌器并具有其中采用氮气清洗的气氛的 1 升聚合反应器中加入 332g 作为溶剂的二甲苯(基于 100 质量份起始原料单体,即 CPDD/CPD 重量混合比是 2/8 的环戊二烯(CPD)/二聚环戊二烯(DCPD)混合物和苯乙烯混合物,数量为 90 质量份),随后加热到 260℃。然后在 180 分钟的时间内向聚合反应器中在搅拌下进一步加入 184g 环戊二烯(CPD)/二聚环戊二烯(DCPD)混合物和 184g 包含按质量计的 2ppm 高分子量物质的苯乙烯混合物。其后共聚反应连续进行 130 分钟。

在共聚反应完成之后,通过使用旋转蒸发器经在 200℃的温度和 1.33kPa(10mmHg)的压力下处理 2 小时来除去未反应的单体和二甲苯,由此获得 344g(二聚)环戊二烯和苯乙烯的共聚物(石油树脂)。在表 1 中给出获得的共聚物的物理化学特性。

#### 实施例 2(氢化石油树脂的制备)

向装配有搅拌器并具有其中采用氮气清洗的气氛的 300 毫升氢化反应器中加入 70g 作为溶剂的环己烷、70g 在实施例 1 获得的共聚物和 1.5g 镍催化剂(由 Nikki Chemical Co.,Ltd 以商品名“N-112”制造)。随后在 4Mpa 的氢化压力和 230℃的温度下将其中的混合物进行氢化反应 4 小时。

在氢化反应完成之后,将氢化反应物取出,和向其中引入 4000ppm 抗氧化剂(由 Chiba Specialty Chemicals K.K.Japan 以商品名“Irganox 1010”制造),通过使用旋转蒸发器经在 200℃的温度和 1.33kPa(10mmHg)的压力下处理 1 小时来除去环己烷,由此获得 70g 氢化的(二聚)环戊二烯和苯乙烯的共聚物(氢化石油树脂)。在表 1 中给出获得的共聚物的物理化学特性。

#### 实施例 3(热熔粘合剂组合物的制备及其评价)

通过使用捏合机在 170℃的温度下捏合在实施例 2 中获得的氢化

共聚物; EVA(乙烯/醋酸乙烯酯共聚物){由 Tosoh Corporation 以商品名“Ultrathene 720”和“Ultrathene 722”制造}; 和两种类型的蜡(由 NIPPON SEIRO Co., Ltd. 以商品名“Hi-Mic1080”制造和由 Sazol Public Corporation 以商品名“PARAFLINT H1”制造) 60-80 分钟来制备热熔粘合剂组合物。从而, 进行获得的热熔粘合剂组合物的物理特性的评价。结果见表 2。

#### 实施例 4(热熔粘合剂组合物的制备及其评价)

通过使用捏合机 Labo plastomill 在 140℃ 的温度下捏合在实施例 2 中获得的氢化共聚物; SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物){由 Shell Japan Co., Ltd 以商品名“Kraton D-1102JS”制造, 苯乙烯/橡胶质量比是 30/70}; 油(由 Idemitsu Kosan Co., Ltd 以商品名“PS-32”制造); 和抗氧化剂(由 Chiba Specialty Chemicals K. K. Japan 以商品名“Irganox 1010”制造) 40 分钟来制备热熔粘合剂组合物, 每种物质的共混比见表 3。从而, 进行获得的热熔粘合剂组合物的物理特性的评价。结果见表 3。

#### 对比例 1(石油树脂的制备)

重复实施例 1 的过程以进行共聚反应和操作, 区别在于使用包含按质量计的 500ppm 高分子量物质的苯乙烯。结果是, 获得 346g(二聚)环戊二烯/苯乙烯共聚物(石油树脂)。在表 1 中给出获得的共聚物的物理化学特性。

#### 对比例 2(氢化石油树脂的制备)

重复实施例 2 的过程以进行氢化反应和操作, 区别在于使用在对比例 1 中获得的共聚物。结果是, 获得 71g 氢化的(二聚)环戊二烯和苯乙烯的共聚物(氢化石油树脂)。在表 1 中给出获得的共聚物的物理化学特性。

#### 对比例 3(热熔粘合剂组合物的制备及其评价)

重复实施例 3 的过程以进行操作, 区别在于使用在对比例 2 中获得的氢化共聚物。结果是, 获得热熔粘合剂组合物。从而, 进行获得的热熔粘合剂组合物的物理特性的评价。结果见表 2。

对比例 4 (热熔粘合剂组合物的制备及其评价)

重复实施例 4 的过程以进行操作, 区别在于使用在对比例 2 中获得的氯化共聚物。结果是, 获得热熔粘合剂组合物。从而, 进行获得的热熔粘合剂组合物的物理特性的评价。结果见表 3。

表 1

	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
	共聚物	氯化产物	共聚物	氯化产物
软化点 (°C)	75	95	76	96
苯乙烯含量 (质量%)	47	19	48	20
溴值 (g/100g)	56	7	56	6
最大分子量 (由 GPC 测量)	11500	12000	18500	19000

表 2

	实施例 3	对比例 3
<u>共混</u>		
EVA (Ultracene720) (质量份)	15	15
EVA (Ultracene722) (质量份)	20	20
实施例 2 中的氯化产物 (质量份)	50	-
对比例 2 中的氯化产物 (质量份)	-	50
蜡 (Hi-MIc3080) (质量份)	10	10
蜡 (Sazol H1) (质量份)	5	5
<u>性能</u>		
浊化点 (°C)	114	120
在恒定 [50°C] 下的蠕变 (分钟)	180	161
熔体粘度 [180°C] (MPa·s)	1260	1310

表 3

	实施例 4	对比例 4
<u>共混</u>		
SBS (KraytonD 1102JS) (质量份)	25	25
实施例 2 中的氢化产物 (质量份)	60	-
对比例 2 中的氢化产物 (质量份)	-	60
油 (PS-32) (质量份)	15	15
抗氧化剂 (Irganox 1010) (质量份)	1	1
<u>性能</u>		
软化点 (°C)	79	79
熔体粘度 [180°C] (MPa·s)	7470	7600
自粘合强度 [23°C] (N/cm)	8.1	7.1
互扣粘性 [23°C] (N/cm)	8.5	3.9
保存强度 [40°C] (mm & 分钟) <sup>1)</sup>	1.0 & 60	0.9 & 60

[备注]1): 由恒定时间期间的位错范围测定

正如可以从表 2 & 3 中看出的那样, 分别与在对比例 3 & 4 中的那些相比, 在实施例 3 & 4 中的热熔粘合剂分别在如下方面优异: 作为相容性指数的软化点, 作为耐热性指数的在恒定温度下的蠕变, 和自粘合性能如自粘合强度和互扣粘性。

### 工业实用性

根据本发明, 可以获得各自最小化高分子量物质含量和各自具有窄分子量分布的石油树脂和氢化石油树脂。

此外, 可通过使用根据本发明的氢化石油树脂而获得的热熔粘合剂组合物在加热时的流动性、热稳定性和耐侯性方面优异, 和因此可以用于如下各种领域: 卫生材料、包装、书籍粘合、纤维、木材加工、电气材料、制罐、建筑物、制袋和道路用粘结剂等。