



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I773931 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：108136311

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08F232/08 (2006.01)

C08F212/08 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/25 南韓

10-2017-0123723

2016/12/12 南韓

10-2016-0168860

(71)申請人：南韓商韓華化學股份有限公司 (南韓) HANWHA CHEMICAL CORPORATION

(KR)

南韓

(72)發明人：姜炫旭 KANG, HYEON UK (KR)；成必濟 SEONG, PIL JE (KR)；尹景俊 YOON,

KYONG JUN (KR)；張稀晉 JANG, HEE JIN (KR)

(74)代理人：吳豐任；戴俊彥

(56)參考文獻：

TW 464657B

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

雙環戊二烯基樹脂及其製備方法

(57)摘要

本發明提供一種雙環戊二烯基樹脂。根據本發明，其提供一種雙環戊二烯基樹脂，其所包括的共單體為芳香族烯烴基共單體，以改善特性，其包括高相容性、適合的顏色特性與低軟化點，也因低分子量及窄分子量分佈而具有較佳的黏著強度。

Provided is a dicyclopentadiene-based resin. According to the present invention, provided is a dicyclopentadiene-based resin including an aromatic olefin-based comonomer as a comonomer to have improved quality including high compatibility, a favorable color characteristic, and a low softening point, and also having improved adhesive strength due to a low molecular weight and a narrow molecular weight distribution.



I773931

【發明摘要】

【中文發明名稱】雙環戊二烯基樹脂及其製備方法

【英文發明名稱】Method for preparing of dicyclopentadiene based resin, and dicyclopentadiene based resin

【中文】

本發明提供一種雙環戊二烯基樹脂。根據本發明，其提供一種雙環戊二烯基樹脂，其所包括的共單體為芳香族烯烴基共單體，以改善特性，其包括高相容性、適合的顏色特性與低軟化點，也因低分子量及窄分子量分佈而具有較佳的黏著強度。

【英文】

Provided is a dicyclopentadiene-based resin. According to the present invention, provided is a dicyclopentadiene-based resin including an aromatic olefin-based comonomer as a comonomer to have improved quality including high compatibility, a favorable color characteristic, and a low softening point, and also having improved adhesive strength due to a low molecular weight and a narrow molecular weight distribution.

【指定代表圖】第（ 無 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 雙環戊二烯基樹脂及其製備方法

【英文發明名稱】 Method for preparing of dicyclopentadiene based resin, and dicyclopentadiene based resin

【技術領域】

【0001】 本申請案主張於2016年12月12日提交至韓國專利局的韓國專利申請號第10-2016-0168860號的優先權，該專利申請案在此全文引用以作為參考。

【0002】 本發明關於一種雙環戊二烯基樹脂的製備方法以及一種雙環戊二烯基樹脂。

【先前技術】

【0003】 雙環戊二烯(dicyclopentadiene, DCPD)樹脂是由熱聚合所製備的一種樹脂，且其與多種聚合物混合以作為用於黏著劑(adhesive/sticking agent)之增黏樹脂(tackifying resin)，該等聚合物可例如非晶型聚- α -烯烴(amorphous polyalphaolefin, APAO)、乙烯醋酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate, EVA)、苯乙烯嵌段共聚物(styrenic block copolymers, SBCs)等。因此，雙環戊二烯樹脂根據黏著劑的種類和用途需具有不同的物理性質。為了滿足這些物理性質，許多研究已積極進行以改善其與聚合物的相容性以及提高黏著強度。

【0004】 舉例而言，美國專利第5502140號與第5739239號揭露一種共聚物，其透過熱聚合苯乙烯及/或作為共單體之 α -甲基苯乙烯(α -methyl styrene, AMS)

第 1 頁，共 25 頁(發明說明書)

所製備，並揭露一種氫化共聚合物的方法。在這些專利的實施例中，使用高階苯乙烯所生產的樹脂產物具有不合適之高分子量，而使用AMS取代苯乙烯被認為較為適合。然而，由於AMS相較於其他的乙烯芳香族(如苯乙烯)具有相對較低的反應性，因此只有始料中約50%的AMS會在熱反應中被消耗而導致小於或等於50%的低產率。因此，可採用延長反應時間的方法、提高反應溫度的方法或將未反應之剩餘物回收至製程中的方法，而這些方法能夠提高產率，但伴隨較廣的分子量分佈或生產力降低的問題。

【0005】 此外，由DCPD與AMS所製得之樹脂的顏色通常較深且較不合適。進行DCPD樹脂之氫化可將不飽和烯烴變為飽和並改善顏色特性。然而，仍有需要高氫氣消耗與額外之氫化時間的問題存在。

【0006】 因此，需製備具有適當芳香族共單體含量的DCPD樹脂以改善樹脂的相容性並具有較佳的顏色特性及生產力。

【0007】 日本專利第3934053號揭露一種DCPD樹脂及其製備方法，DCPD樹脂包含5重量%至23重量%之苯乙烯，並由控制DCPD及苯乙烯之進料速率與反應速率而具較佳的顏色特性。然而，此方法仍有諸多缺點在於，需控制複雜製程參數、低生產力以及所產出的DCPD樹脂具有大於或等於2.3之較廣的分子量分佈並具低黏著強度。

【發明內容】

【0008】 為了解決上述問題，本發明提供一種雙環戊二烯基樹脂(dicyclopentadiene-based resin)的製備方法，其包括適當含量的芳香族烯烴基共單

體(aromatic olefin-based comonomer)，此方法抑制過多的交聯反應並具有高生產力。

【0009】 此外，本發明提供一種雙環戊二烯基樹脂，其所包括的共單體為芳香族烯烴基共單體，以改善特性，其包括高相容性、適合的顏色特性、熱穩定性與低軟化點，也因低分子量及窄分子量分佈而具有較佳的黏著強度。

【0010】 為了解決上述問題，根據本發明之一具體態樣，其提供一種雙環戊二烯基樹脂的製備方法，此方法包括：

【0011】 一第一聚合步驟，其中一單體組合物在攪拌下進行一聚合程序，單體組合物包括雙環戊二烯(dicyclopentadiene)與一芳香族烯烴基共單體，且雙環戊二烯與該芳香族烯烴基共單體之重量比為90：10至10：90；以及

【0012】 一第二聚合步驟，其中第一聚合步驟的反應產物在不攪拌下進行一聚合程序。

【0013】 根據本發明之另一具體態樣，其提供一種雙環戊二烯基樹脂，其藉由聚合一單體組合物所製備，單體組合物包括雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體，其中雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體之重量比為90：10至10：90並符合下列方程式1：

【0014】 $0.1 < \text{PDI} - 1.45 * n < 1.3$ [方程式1]

【0015】 其中PDI代表雙環戊二烯基樹脂之分子量分佈，以及n代表芳香族烯烴基共單體在單體組合物中之重量比(芳香族烯烴基共單體之重量/單體組合物之總重量)。

【0016】 根據本發明雙環戊二烯基樹脂的製備方法，雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體的聚合以兩階段進行。在第一聚合步驟中，進行單體的連續混合與反應。在第二聚合步驟中，在抑制交聯反應下繼續聚合，藉此製備出比習知雙環戊二烯基樹脂具有較高生產力、較低分子量與較窄分子量分佈的雙環戊二烯基樹脂。

【0017】 此外，相較於具有相似含量之芳香族烯烴基共單體的習知雙環戊二烯基樹脂，以上述聚合程序製備的雙環戊二烯基樹脂具有相對較低的分子量及較窄的分子量分佈。因此，雙環戊二烯基樹脂可展現出優異的黏著強度，同時維持熱穩定性與相容性，並可展現出低軟化點與適合的顏色特性。

【圖式簡單說明】

【0018】

無

【實施方式】

【0019】 在此所用的術語「雙環戊二烯基樹脂(dicyclopentadiene-based resin)」指的是使用雙環戊二烯(dicyclopentadiene)作為單體或伴隨其他共單體所聚合之一種樹脂，亦包括氫化此樹脂所得的氫化樹脂。

【0020】 在本發明中所使用的「第一」、「第二」等術語用以解釋不同的構成元件，但僅用於區分一個構成元件與其他構成元件。

【0021】 另外，本文中所使用的詞彙僅用以解釋特定的具體態樣，而無限制本發明的意圖。本文中單數表達包括其複數的表達，除非於文中有明文描述不

同的涵義。本文中所使用的詞彙「包括」、「包含」、「含有」或「具有」等僅意指實施特徵、步驟、構成元件或上述之組合的存在，並未意圖排除一個或多個其他特徵、步驟、構成元件或上述之組合的增加或存在的可能性。

【0022】 本發明可以進行各種修改並且可具有多種形式，下文會對於特定的實施例進行詳細的說明。然而，須說明的是，本發明不限於特定的實施例，在本發明的精神與技術範圍內所有的修改、均等和置換皆包括在本發明中。

【0023】 下文將詳細說明本發明之一種雙環戊二烯基樹脂及其製備方法。

【0024】 根據本發明一具體態樣之雙環戊二烯基樹脂的製備方法，其可包括一第一聚合步驟與一第二聚合步驟。在第一聚合步驟中，在攪拌下使一單體組合物進行一聚合程序，單體組合物包括雙環戊二烯與一芳香族烯烴基共單體 (aromatic olefin-based comonomer)，且雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體之重量比為90:10至10:90。在第二聚合步驟中，在不攪拌下使第一聚合步驟的反應產物進行一聚合程序。

【0025】 此外，根據本發明另一具體態樣之雙環戊二烯基樹脂可由聚合單體組合物所製備，其中單體組合物包括雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體，且雙環戊二烯與該芳香族烯烴基共單體之重量比為90:10至10:90並可符合下列方程式 1：

【0026】 $0.1 < PDI - 1.45 * n < 1.3$ [方程式1]

【0027】 其中PDI代表雙環戊二烯基樹脂之分子量分佈，以及n代表芳香族烯烴基共單體在單體組合物中之重量比(芳香族烯烴基共單體之重量/單體組合物

第 5 頁，共 25 頁(發明說明書)

之總重量)。

【0028】 在方程式1中，當「 $PDI - 1.45 * n$ 」以 z 表示時，其可符合 $0.1 < z < 1.3$ 、 $0.3 < z < 1.3$ 、 $0.5 < z < 1.3$ 、 $0.5 < z < 1.25$ 、 $0.8 < z < 1.25$ 或 $1.0 < z < 1.25$ 。

【0029】 在雙環戊二烯基樹脂具相同重量比之芳香族烯烴基共單體的情況下，方程式1之 z 值較小表示分子量分佈較窄。相較於具有相同含量之芳香族烯烴基共單體的習知雙環戊二烯基樹脂，由本發明製備方法所製備的雙環戊二烯基樹脂具有較窄的分子量分佈，藉此展現優異的黏著強度並維持高相容性。

【0030】 雙環戊二烯樹脂可與多種聚合物混合以廣泛地作為用於黏著劑(adhesive/sticking agent)之增黏樹脂(tackifying resin)。因此，雙環戊二烯樹脂根據黏著劑的種類和用途需具有不同的物理性質，且使用芳香族烯烴基共單體化合物作為共單體共聚合所得的樹脂可用於改善其與聚合物的相容性並改善黏著強度。

【0031】 然而，透過共聚合雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體而製備具低分子量與窄分子量分佈以得到較佳的黏著強度，且兼具有高生產力的樹脂係不容易的。

【0032】 藉此，本篇發明人發現在包括芳香族烯烴基共單體作為共單體之雙環戊二烯基樹脂的製備方法中，將聚合分為兩階段進行並在各階段控制攪拌，以製備出高品質的雙環戊二烯基樹脂並具高產率，進而提出本發明。

【0033】 更詳細而言，在第一聚合步驟中，首次聚合係透過供應並混合單體組合物直至雙環戊二烯的轉換率達到預定程度所進行。之後，在第二聚合步驟中，對第一聚合步驟的反應產物在不攪拌下進行二次聚合。據此，可避免副反應(如生成均聚物等)發生以製備出具有窄分子量分佈的高品質雙環戊二烯基樹脂。亦即，在第一聚合步驟中，可透過聚合原料的有效混合以避免副反應(如生成聚苯乙烯(poly 苯乙烯)等)發生。在二次聚合中，可提高反應速率以避免整體的副反應並提高雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體的反應速率。

【0034】 在本發明雙環戊二烯基樹脂的製備方法中，作為原料的單體組合物可包括雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體，且雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體的重量比為90:10至10:90、80:20至20:80、70:30至30:70或50:50至30:70。

【0035】 為了提供具熱穩定性、與其他樹脂之相容性及顏色特性之雙環戊二烯樹脂，與共單體之共聚合係廣泛使用的。

【0036】 可用於本發明之芳香族烯烴基共單體可包括苯乙烯、苯乙烯衍生物(如 α -甲基苯乙烯(α -methyl styrene, AMS)、對甲基苯乙烯(p-methyl styrene)等)、茚(indene)、茚衍生物(如甲基茚(methyl indene)等)、甲苯(toluene)、甲苯衍生物(如乙烯甲苯(vinyl toluene)等)、由熱裂解石腦油(naphtha)所產的C9基單體或上述之混合物，但本發明並不以此為限。

【0037】 當雙環戊二烯基樹脂中芳香族烯烴基共單體的含量增高，可改善其與其他基礎樹脂(base resin)的相容性，但分子量分佈可能變廣而可能降低樹脂之黏著強度。為此，必需將分子量分佈控制於一預定程度之下。

【0038】 根據本發明雙環戊二烯基樹脂的製備方法，在具有高含量芳香族烯烴基共單體下，透過抑制交聯反應可製備具低分子量與窄分子量分佈之雙環戊二烯基樹脂。

【0039】 根據本發明之一具體態樣，在第一聚合步驟中，可提供包括雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體之單體組合物並在 210°C 至 270°C 之反應溫度(t_1)下以進行一聚合反應。

【0040】 在此情況下，單體組合物中之雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體的重量比可為90:10至10:90、80:20至20:80、70:30至30:70或50:50至30:70。假如芳香族烯烴基共單體的含量過小，樹脂品質的改善可能不足以令人滿意。假如芳香族烯烴基共單體的含量過高，氫化程序所需的成本可能增加，且黏著性質可能因聚合中產生均聚物而降低。因此，根據所需的雙環戊二烯基樹脂，可藉由控制重量比的範圍來控制芳香族烯烴基共單體的含量。

【0041】 單體組合物可在單體組合物溶於溶劑中的狀態下被使用，且溶劑可為任何常用於本發明所屬領域的任何溶劑。例如，可使用的溶劑如戊烷(pentane)、己烷(hexane)、庚烷(heptane)、壬烷(nonane)、癸烷(decane)、苯(benzene)、甲苯、二甲苯(xylene)等，但本發明不以此為限。

【0042】 單體組合物可另包括本發明所屬領域中常用的添加物，如抗氧化劑(antioxidant)和聚合抑制劑(polymerization inhibitor)。

【0043】 第一聚合步驟可在反應溫度(t_1)為210°C至270°C並在攪拌單體組合物下進行。

【0044】 根據本發明之一具體態樣，第一聚合步驟可在一連續攪拌槽式反應器(continuous stirred tank reactor, CSTR)中進行。CSTR係一種連續式反應器，優點為其可連續注入反應物、在反應中提供混合效果、在反應中維持恆溫及減少局部熱點發生的可能。然而，CSTR的缺點為對於反應器容積之反應物轉換率低，以及由於在一滯留時間內殘留之聚合物未被排出而導致樹脂的分子量分佈較廣。

【0045】 此外，另一種連續式反應器—栓塞流式反應器(plug flow reactor, PFR)的優點為反應器不具有攪拌器，因此反應器的維護及管理相對簡單，以及反應器每容積之單體轉換率較高。然而，此反應器的缺點為較難控制反應器內的溫度，且當反應為放熱反應時，具較高機會產生局部熱點。

【0046】 根據本發明之一具體態樣，可以兩階段聚合雙環戊二烯與芳香族烯烴基共單體，第一聚合步驟可在CSTR中進行，以及以下所說明的第二聚合步驟可在PFR中進行。透過各步驟的聚合，可由抑制分子量分佈增廣製備出高品質雙環戊二烯基樹脂並可維持高生產力。

【0047】 於第一聚合步驟中所用的CSTR可為本發明所屬領域常用的任何CSTR，且可在連續注入及混合單體組合物的狀況下進行聚合。

【0048】 根據本發明之一實施態樣，第一聚合步驟的反應溫度(t_1)可控制在從

第 9 頁，共 25 頁(發明說明書)

210°C至270°C或從220°C至270°C。

【0049】 假如反應溫度太低，可能不足以使反應發生。假如反應溫度太高，可能會產生副反應(如交聯反應等)。對此，較佳將反應溫度控制在上述範圍內。

【0050】 此外，第一聚合步驟的反應壓力可為1 bar至40 bar、5 bar至35 bar或10 bar至30 bar。假如反應壓力太低，反應性可能因汽化的單體而降低。假如反應壓力太高，則有發生意外的高風險。對此，較佳將反應壓力控制在上述範圍內。

【0051】 此外，第一聚合步驟的反應時間可為10分鐘至90分鐘、20分鐘至80分鐘或30分鐘至70分鐘。假如反應時間太短，並不足以藉由混合原料以抑制副反應。假如反應時間太長，將減少最終樹脂的生產力，且將增廣分子量分佈。對此，較佳將反應時間控制在上述範圍內。

【0052】 第一聚合步驟可持續進行直至單體組合物中之雙環戊二烯之轉換率達到5%至70%、10%至60%或15%至50%。雙環戊二烯的轉換率可由單位時間內之雙環戊二烯的消耗量對注入量的百分比所計算，以及可由測量產出樹脂的乾重(dry weight)相對於注入原料的重量所決定。

【0053】 假如第一聚合步驟中之雙環戊二烯的轉換率太低，可能會妨礙後續的第二聚合步驟進而可能無法產出具有足夠聚合程度的樹脂。假如轉換率太高，雙環戊二烯基樹脂的分子量與分子量分佈可能大幅增加，此情況係不樂見的。對此，第一聚合步驟僅可持續進行至雙環戊二烯的轉換率達到上述範圍。

【0054】 接著，可將第一聚合步驟的反應產物提供至不同的反應器進行二次聚合，且此反應器可與第一聚合步驟中所用的反應器連接。

【0055】 根據本發明之一具體態樣，二次聚合可在柱塞流式反應器(PFR)中進行。PFR可與進行第一聚合步驟之CSTR連接。藉此，第一聚合步驟之反應產物可注入PFR以實現連續性的聚合。

【0056】 如前文所述，PFR係一種不具內部攪拌器的反應器，其優點為反應器每容積之單體轉換率較高。然而，攪拌不足可能導致局部熱點的產生以及伴隨發生副反應。

【0057】 然而，在本發明中，單體組合物的聚合並非一開始即在PFR中進行，而是將由第一聚合步驟在預定聚合程度下聚合的反應產物提供至第二聚合步驟。因此，由於聚合反應的熱減少，可避免產生局部熱點，其結果可製備出具窄分子量分佈的雙環戊二烯樹脂。

【0058】 在二次聚合中使用的PFR可為本發明所屬領域常用的任何PFR。在PFR中，可在連續提供首次聚合之反應產物下進行聚合。

【0059】 根據本發明之一具體態樣，二次聚合的反應溫度(t_2)可在首次聚合的反應溫度(t_1) $\pm 30^\circ\text{C}$ 的範圍內。亦即，在 $t_1-30^\circ\text{C}$ 至 $t_1+30^\circ\text{C}$ 、 $t_1-20^\circ\text{C}$ 至 $t_1+20^\circ\text{C}$ 、 t_1-15 至 $t_1+15^\circ\text{C}$ 或 t_1-10 至 $t_1+10^\circ\text{C}$ 的範圍內。

【0060】 二次聚合的反應溫度(t_2)可決定在上述範圍內，藉此抑制副反應並達

第 11 頁，共 25 頁(發明說明書)

到高生產力的效果。亦即，假如 t_2 與 t_1 之間的差距過大，可能導致生產力降低。因此， t_2 與 t_1 之間的差距較佳控制在上述的範圍內。

【0061】 更佳地，二次聚合的反應溫度(t_2)可控制在從 t_1 至 $t_1+20^{\circ}\text{C}$ 或 t_1 至 $t_1+15^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。當二次聚合的反應溫度控制於上述範圍內時，可將未反應的寡聚合物的產生降到最低，藉此得到具高軟化點與窄分子量分佈之雙環戊二烯基樹脂。

【0062】 此外，二次聚合的反應壓力可為1 bar至40 bar、5 bar至35 bar或10 bar至30 bar。假如反應壓力太低，可能因汽化的單體產生死區(dead zone)或滯留時間的改變。假如反應壓力太高，製程中可能引發安全上的問題。對此，較佳將反應壓力控制於上述範圍內。

【0063】 此外，二次聚合的反應時間可為首次聚合的反應時間的1至4倍、1至3倍或1至2倍。假如反應時間太短(相對於首次聚合的反應時間)，反應可能進行得不足。假如反應時間太長，可能發生副反應。對此，較佳將反應時間控制於上述範圍內。

【0064】 此外，用於二次聚合之PFR之內部容積為用於首次聚合之CSTR之內部容積的1至3倍、1至2.5倍或1至2倍。假如PFR的內部容積太小(相對於CSTR的內部容積)，PFR內的聚合可能進行得不足，其結果為大量的雜質(如蠟)殘留於其中。假如PFR的內部容積太大(相對於CSTR的內部容積)，使用CSTR反應器所達到的效果並不符合需求，且初始反應熱的控制也不足夠，使反應溫度的控制變得困難。對此，較佳將PFR的內部容積控制在上述的範圍內。

【0065】 根據本發明雙環戊二烯基樹脂的製備方法，儘管反應時間相對較短，仍可達到大於或等於約50%、大於或等於約60%或大於或等於約65%之相對高的產率以及得到較窄的分子量分佈。

【0066】 如前文所製備的雙環戊二烯基樹脂符合下列方程式1：

【0067】 $0.1 < \text{PDI} - 1.45 * n < 1.3$ [方程式1]

【0068】 其中PDI代表雙環戊二烯基樹脂之分子量分佈，以及n代表芳香族烯烴基共單體在單體組合物中之重量比(芳香族烯烴基共單體之重量/單體組合物之總重量)。

【0069】 在方程式1中，當「 $\text{PDI} - 1.45 * n$ 」以z表示時，其可符合 $0.1 < z < 1.3$ 、 $0.3 < z < 1.3$ 、 $0.5 < z < 1.3$ 、 $0.5 < z < 1.25$ 、 $0.8 < z < 1.25$ 或 $1.0 < z < 1.25$ 。

【0070】 此外，雙環戊二烯基樹脂可具有Z平均分子量(Z-average molecular weight, M_z)，其為100 g/mol至5000 g/mol、300 g/mol至4500 g/mol或500 g/mol至4000 g/mol。

【0071】 此外，雙環戊二烯基樹脂可具有重量平均分子量(weight average molecular weight, M_w)，其為100 g/mol至3000 g/mol、200 g/mol至2500 g/mol或300 g/mol至2000 g/mol。

【0072】 此外，雙環戊二烯基樹脂可具有數目平均分子量(number average molecular weight, M_n)，其為100 g/mol至1200 g/mol、150 g/mol至1000 g/mol或200 g/mol至800 g/mol。

【0073】 此外，雙環戊二烯基樹脂可具有分子量分佈(PDI， M_w/M_n)，其下於或等於2.5。更詳細而言，大於或等於1.0、大於或等於1.2、大於或等於1.4以及小於或等於2.5、小於或等於2.4、小於或等於2.2、小於或等於1.8。

【0074】 由於這些特性，雙環戊二烯基樹脂可與其他聚合物混合以提供具優異黏著強度的熱熔黏著劑。尤其，雙環戊二烯基樹脂可作為增黏樹脂提供給具不同物理性質的聚合物，也因此雙環戊二烯基樹脂被期望可廣泛用於多種領域。

【0075】 由上述方法所得到的雙環戊二烯基樹脂可進一步對其進行氫化反應。氫化反應可由本發明所屬領域中習知的方法所進行。舉例而言，由首次及二次聚合反應得到的雙環戊二烯基樹脂可提供進具備有氫化催化劑之連續氫化反應器(continuous hydrogenation reactor)，之後，氫化反應則可在反應器內進行。

【0076】 在下文中，本發明的操作與功效將搭配實施例以更詳細地說明。然而，這些實施例僅作說明用途，且本發明的範圍並不限於這些實施例。

【0077】 <實施例>

【0078】 實施例1

【0079】 單體組合物由750 g的雙環戊二烯與750 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0080】 當單體組合物被連續提供進一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第一聚合步驟(反應時間為42分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

第 14 頁，共 25 頁(發明說明書)

【0081】 當第一聚合步驟的反應產物被連續提供進與CSTR連接之一PFR(內部容積為0.590 L)時，第二聚合步驟(反應時間為63分鐘)在溫度為270°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0082】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓(depressurized)30分鐘以回收雙環戊二烯基樹脂。

【0083】 實施例2

【0084】 單體組合物由1050 g的雙環戊二烯與450 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0085】 當單體組合物被連續提供進一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第一聚合步驟(反應時間為36分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0086】 當第一聚合步驟的反應產物被連續提供進與CSTR連接之一PFR(內部容積為0.590 L)時，第二聚合步驟(反應時間為54分鐘)在溫度為270°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0087】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0088】 實施例3

【0089】 單體組合物由450 g的雙環戊二烯與1050 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0090】 當單體組合物被連續提供進一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第一聚合步驟(反應時間為42分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0091】 當第一聚合步驟的反應產物被連續提供進與CSTR連接之一PFR(內部容積為0.590 L)時，第二聚合步驟(反應時間為63分鐘)在溫度為270°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0092】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0093】 實施例4至實施例6

【0094】 雙環戊二烯基樹脂以相同於實施例1的方法聚合，除了改變第一聚合步驟與第二聚合步驟的反應溫度，使其與實施例1不同。

【0095】 實施例7

【0096】 雙環戊二烯基樹脂以相同於實施例2的方法聚合，除了改變第二聚合步驟的反應溫度，使其與實施例2不同。

【0097】 實施例8

【0098】 根據實施例1之雙環戊二烯基樹脂的總重量，用0.5重量%的鈀催化劑與4 NL/min的氫氣在溫度為260°C與壓力為100 bar的條件下進行氫化反應兩次。

【0099】 實施例9

【0100】 單體組合物由750 g的雙環戊二烯與750 g的C9基單體(在總重量中，包

第 16 頁，共 25 頁(發明說明書)

括重量比為40%之苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、茛與甲基茛，以及包括佔剩餘含量的雙環戊二烯)在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0101】 當單體組合物被連續提供進一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第一聚合步驟(反應時間為40分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0102】 當第一聚合步驟的反應產物被連續提供進與CSTR連接之一PFR(內部容積為0.590 L)時，第二聚合步驟(反應時間為60分鐘)在溫度為270°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0103】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0104】 比較例1

【0105】 單體組合物由750 g的雙環戊二烯與750 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0106】 當單體組合物被連續提供進一PFR(內部容積為0.295 L)時，第一聚合步驟(反應時間為52分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0107】 第一聚合步驟的反應產物在與PFR連接之一相同的PFR(內部容積為0.295 L)內，並在溫度為270°C與壓力在25 bar的條件下進行第二聚合步驟(反應時間為53分鐘)。

【0108】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

第 17 頁，共 25 頁(發明說明書)

【0109】 比較例2

【0110】 單體組合物由1050 g的雙環戊二烯與450 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0111】 當單體組合物被連續提供進一PFR(內部容積為0.295 L)時，第一聚合步驟(反應時間為45分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0112】 第一聚合步驟的反應產物在與PFR連接之一相同的PFR(內部容積為0.295 L)內，並在溫度為270°C與壓力在25 bar的條件下進行第二聚合步驟(反應時間為45分鐘)。

【0113】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0114】 比較例3

【0115】 單體組合物由1050 g的雙環戊二烯與450 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0116】 當單體組合物被連續提供進一PFR(內部容積為0.295 L)時，第一聚合步驟(反應時間為40分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0117】 第一聚合步驟的反應產物在與PFR連接之一相同的PFR(內部容積為0.295 L)內，並在溫度為270°C與壓力在25 bar的條件下進行第二聚合步驟(反應時間為40分鐘)。

【0118】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0119】 比較例4

【0120】 單體組合物由450 g的雙環戊二烯與1050 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0121】 當單體組合物被連續提供進一PFR(內部容積為0.295 L)時，第一聚合步驟(反應時間為45分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0122】 第一聚合步驟的反應產物在與PFR連接之一相同的PFR(內部容積為0.295 L)內，並在溫度為270°C與壓力在25 bar的條件下進行第二聚合步驟(反應時間為45分鐘)。

【0123】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0124】 比較例5

【0125】 單體組合物由750 g的雙環戊二烯(來源為Baorun Chemical)與750 g的苯乙烯在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0126】 當單體組合物被連續提供進一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第一聚合步驟(反應時間為48分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0127】 第一聚合步驟的反應產物在與CSTR連接之一相同的CSTR內，並在溫

度為270°C與壓力在25 bar的條件下進行第二聚合步驟(反應時間為72分鐘)。

【0128】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

【0129】 比較例6

【0130】 將比較例1之雙環戊二烯基樹脂以相同於實施例8的方法進行一氫化反應。

【0131】 比較例7

【0132】 將比較例5之雙環戊二烯基樹脂以相同於實施例8的方法進行一氫化反應。

【0133】 比較例8

【0134】 單體組合物由750 g的雙環戊二烯以及與實施例9相同的750 g的C9基單體在1500 g的二甲苯溶劑中混合所製備。

【0135】 當單體組合物被連續提供進一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第一聚合步驟(反應時間為45分鐘)在溫度為260°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0136】 當第一聚合步驟的反應產物被連續提供進與CSTR連接之一CSTR(內部容積為0.416 L)時，第二聚合步驟(反應時間為45分鐘)在溫度為270°C及壓力為25 bar的條件下進行。

【0137】 在聚合完成後，將產物在200°C下減壓30分鐘回收雙環戊二烯基樹脂。

第 20 頁，共 25 頁(發明說明書)

【0138】 下列的表1總結實施例和比較例的反應條件。

【0139】 表1

	第一步驟的反應條件		第二步驟的反應條件		芳香族烯烴基共單體的重量比(n)
	反應器	反應溫度及時間	反應器	反應溫度及時間	
實施例1	CSTR	260°C、42分鐘	PFR	270°C、63分鐘	0.5
實施例2	CSTR	260°C、36分鐘	PFR	270°C、54分鐘	0.3
實施例3	CSTR	260°C、42分鐘	PFR	270°C、63分鐘	0.7
實施例4	CSTR	260°C、42分鐘	PFR	260°C、63分鐘	0.5
實施例5	CSTR	270°C、42分鐘	PFR	260°C、63分鐘	0.5
實施例6	CSTR	270°C、42分鐘	PFR	270°C、63分鐘	0.5
實施例7	CSTR	260°C、36分鐘	PFR	260°C、54分鐘	0.3
實施例9	CSTR	260°C、40分鐘	PFR	270°C、60分鐘	0.2
比較例1	PFR	260°C、52分鐘	PFR	270°C、53分鐘	0.5
比較例2	PFR	260°C、45分鐘	PFR	270°C、45分鐘	0.3
比較例3	PFR	260°C、40分鐘	PFR	270°C、40分鐘	0.3
比較例4	PFR	260°C、45分鐘	PFR	270°C、45分鐘	0.7
比較例5	CSTR	260°C、48分鐘	CSTR	270°C、72分鐘	0.5
比較例8	CSTR	260°C、45分鐘	CSTR	270°C、45分鐘	0.2

【0140】<實驗例>

【0141】樹脂之物理性質的評估

【0142】測量實施例及比較例中所製備的雙環戊二烯基樹脂的Z平均分子量(Mz)、重量平均分子量(Mw)、數目平均分子量(Mn)與分子量分佈(PDI，Mw/Mn)，並列在下列的表2中。

【0143】表2

	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mz (g/mol)	PDI	芳香族烯烴基共 單體的重量比	PDI-1.45*n	產率 (%)
實施例1	1,000	532	2,148	1.88	0.5	1.155	71
實施例2	724	430	1,494	1.68	0.3	1.245	65
實施例3	1,425	655	3,121	2.17	0.7	1.155	74
實施例4	1,087	606	2,252	1.79	0.5	1.065	63
實施例5	966	579	1,864	1.66	0.5	0.935	65
實施例6	1,009	628	1,963	1.60	0.5	0.875	69
實施例7	643	374	1,437	1.72	0.3	1.285	60
實施例9	543	364	1,093	1.49	0.2	1.2	58
比較例1	1,285	537	4,081	2.39	0.5	1.665	70
比較例2	806	447	2,086	1.80	0.3	1.365	60
比較例3	804	451	2,031	1.76	0.3	1.325	59
比較例4	2,286	724	7,212	3.14	0.7	2.125	60
比較例5	1,000	488	2,324	2.05	0.5	1.325	62

比較例8	597	368	1,369	1.62	0.2	1.33	55
------	-----	-----	-------	------	-----	------	----

【0144】 請參考表1，可得知相較於具相同芳香族烯烴基共單體之重量比之比較例的雙環戊二烯基樹脂，本發明實施例的雙環戊二烯基樹脂具有較窄分子量分佈及較高的產率。

【0145】 尤其，比較例1與比較例5在第一反應步驟與第二反應步驟中，反應溫度與芳香族烯烴基共單體的重量比皆與實施例1相同，但反應器的配置與實施例1不同。實施例1的雙環戊二烯基樹脂的分子量分佈為1.88，而比較例1與比較例5之雙環戊二烯基樹脂的分子量分佈為大於或等於2，即代表不論是否在第一反應步驟與第二反應步驟中進行攪拌，皆可能大幅影響分子量分佈。

【0146】 在實施例9中，當使用相較芳香族烯烴基單體反應性較弱的C9基單體時，雙環戊二烯基樹脂也表現出小於1.5之非常窄的分子量分佈以及58%之高產率。然而，雖然比較例8也使用相同的C9基單體，但雙環戊二烯基樹脂表現出大於1.5之分子量分佈以及比實施例9低的產率。

【0147】 此外，實施例中之雙環戊二烯基樹脂，其PDI - $1.45 * n$ (n 代表芳香族烯烴基共單體在單體組合物中之重量比(芳香族烯烴基共單體之重量/單體組合物之總重量))的值小於1.3，然而比較例的雙環戊二烯基樹脂則表現出大於1.3的PDI - $1.45 * n$ 的值。

【0148】 樹脂之黏著強度的評估

【0149】 為了估算實施例8、比較例6及比較例7中所製備的雙環戊二烯基氫化

樹脂的黏著強度，將25重量份之SBS(苯乙烯/丁二烯(Butadiene)/苯乙烯)樹脂、57重量份之雙環戊二烯基氫化樹脂與18重量份之石蠟油塑化劑(paraffin oil plasticizer)混合，並加入0.5重量份之抗氧化劑以製備黏著劑組合物(adhesive composition)。

【0150】 將黏著劑組合物以自動塗佈機(automatic coater)提供至100微米的聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate，PET)薄膜上，黏著劑組合物的溼厚度(wet thickness)為約36微米，且其中PET薄膜的表面係經電暈處理(corona-treated)過。在100℃下將塗佈之薄膜乾燥30分鐘以去除溶劑，並使用萬能材料試驗機(universal material tester，LLOYD之FT-1)進行180°之剝離強度(peel strength)及初黏性(loop tack)測試。

【0151】 各氫化樹脂之黏著強度與軟化點的測量結果呈現於下列表3中。

【0152】 表3

	剝離強度 (kgf/25公釐(millimeter，mm))	黏著力 (kgf)	軟化點 (℃)
實施例8	1.09	1.61	110
比較例6	0.94	1.21	110
比較例7	1.07	1.459	109

【0153】 請參考表3，相較於比較例6與比較例7之雙環戊二烯基氫化樹脂，實

施例8之雙環戊二烯基氫化樹脂表現出較佳的黏著強度。

【符號說明】

【0154】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種雙環戊二烯基樹脂，其藉由聚合一單體組合物所製備，該單體組合物包括雙環戊二烯與一芳香族烯烴基共單體，其中雙環戊二烯與該芳香族烯烴基共單體之重量比為90：10至10：90並符合下列方程式1，其中該雙環戊二烯基樹脂之一分子量分佈(PDI， M_w/M_n)為1.49至1.60：

$$0.1 < \text{PDI} - 1.45 * n < 1.3 \quad [\text{方程式1}]$$

其中PDI代表該雙環戊二烯基樹脂之該分子量分佈，以及

n代表該芳香族烯烴基共單體在該單體組合物中之重量比(該芳香族烯烴基共單體之重量/該單體組合物之總重量)。

【第2項】 如請求項1所述之雙環戊二烯基樹脂，其中該雙環戊二烯基樹脂的Z平均分子量(Z-average molecular weight， M_z)為100 g/mol至5000 g/mol，該雙環戊二烯基樹脂的重量平均分子量(weight average molecular weight， M_w)為100 g/mol至3000 g/mol，以及該雙環戊二烯基樹脂的數目平均分子量(number average molecular weight， M_n)為100 g/mol至1200 g/mol。