(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7612668号
(P7612668)

(45)発行日　令和7年1月14日(2025.1.14)

(24)登録日　令和6年12月27日(2024.12.27)

(51)国際特許分類

	FI	
C08F 240/00 (2006.01)	C08F	240/00
C08F 232/00 (2006.01)	C08F	232/00
C08F 8/04 (2006.01)	C08F	8/04

請求項の数　8　（全20頁）

(21)出願番号　特願2022-512197(P2022-512197)
(86)(22)出願日　令和3年3月29日(2021.3.29)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/013242
(87)国際公開番号　WO2021/200802
(87)国際公開日　令和3年10月7日(2021.10.7)
審査請求日　令和5年10月5日(2023.10.5)
(31)優先権主張番号　特願2020-63497(P2020-63497)
(32)優先日　令和2年3月31日(2020.3.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000004444
ＥＮＥＯＳ株式会社
東京都千代田区大手町一丁目１番２号
(74)代理人　100126099
弁理士　反町 洋
(74)代理人　100152423
弁理士　小島 一真
(72)発明者　小林 正英
東京都千代田区大手町一丁目１番２号
ＪＸＴＧエネルギー株式会社内
(72)発明者　小澤 正夫
東京都千代田区大手町一丁目１番２号
ＪＸＴＧエネルギー株式会社内
(72)発明者　久我 寿典
東京都千代田区大手町一丁目１番２号
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ホットメルト接着剤用の石油樹脂の製造方法及び水素添加石油樹脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくともシクロペンタジエン系成分（Ａ）とスチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）とを含有する原料を用いて、前記原料を熱重合反応させることにより、石油樹脂を製造する方法であって、

ループリアクターを用いて、前記原料を熱重合反応させる第１の重合反応工程と、

前記第１の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第２の重合反応工程と、を有することを特徴とする石油樹脂の製造方法。

【請求項２】

前記第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ｘ）と、前記第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ｙ）とを合計した全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合（ｘ／ｚ）が、０．１～０．９である、請求項１に記載の石油樹脂の製造方法。

【請求項３】

前記第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ｘ）と、前記第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ｙ）とを合計した全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合（ｘ／ｚ）が、０．２～０．８である、請求項２に記載の石油樹脂の製造方法。

【請求項４】

前記全体の反応滞留時間（ｚ）が、３０～１８０分である、請求項２又は３に記載の石油樹脂の製造方法。
【請求項５】
前記シクロペンタジエン系成分（Ａ）は、前記原料に対し５０～９０重量％含有されており、前記スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）は、前記原料に対し１０～５０重量％含有されている、請求項１～４のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法。
【請求項６】
前記スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）において、熱重合反応に寄与するスチレン類（Ｃ－１）と熱重合反応に寄与するインデン類（Ｃ－２）との重量比（Ｃ－１／Ｃ－２）が０．６～４．０である、請求項１～５のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法。
【請求項７】
前記第１の重合反応工程及び前記第２の重合反応工程における重合反応の際の温度が、２３０～３２０℃である、請求項１～６のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂を用い、前記石油樹脂に水素添加する工程を有する、水素添加石油樹脂の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ホットメルト接着剤の粘着性付与剤として用いる石油樹脂の製造方法、及び該石油樹脂に水素を添加した水素添加石油樹脂の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬化性、無溶剤性、バリア性、省エネルギー性、経済性などに優れるため各種分野において利用が拡大している。一般的なホットメルト接着剤としては、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体およびその水素化物などのベースポリマーに、粘着付与剤や可塑剤を配合した組成物などが使用されている。
粘着付与剤としては、水素添加石油樹脂などが使用されている。水素添加石油樹脂は、例えば、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを含有する原料を熱重合して得られる石油樹脂を水素化することにより得られる。
そこで、従来より、石油樹脂、あるいは水素添加石油樹脂を製造する方法について、種々の製造方法が提案されている（例えば、特許文献１～４参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【文献】特開昭６１－１４３４１３号公報
【文献】特開昭６３－２６０９１３号公報
【文献】特開平２－２８９６０３号公報
【文献】特開２０１５－１２４２４６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とを含有する原料を熱重合して石油樹脂を製造する場合、従来は、上記特許文献１や２で示すように、回分式（バッチ式）あるいは連続式装置を用いて重合反応が行われてきた。
回分式（バッチ式）及び連続式で使用する反応器は、両方式とも撹拌機のついた槽型の反応器を用いる。回分式（バッチ式）による重合反応では、滞留時間が均一なため、分子量分布が比較的狭い（いわゆる分子量分布がシャープな）高軟化点グレードの樹脂が得られるという利点があるが、生産効率が悪いという欠点がある。また、回分式（バッチ式）では、重合反応により樹脂を製造後、次の製造に移る際、洗浄工程などが必要となり手間

がかかる。
一方、連続式による重合反応では、回分式（バッチ式）の生産効率が悪い点については解消できるが、分子量の制御が困難であり、シャープな分子量分布を示す、高軟化点の樹脂を製造することは難しい。
また、そもそも上記特許文献で使用する撹拌機のついた槽型の反応器は、以下の課題を有する。重合反応が高温、高圧であることから、径が大である槽型では必要板厚が厚くなり、材質、製作上の制約がある。商業プラントの場合、反応器及びそれを据えつけるための架構、基礎の重量が大となり、据えつけ、メンテナンスなどが大掛かりとなる。
さらにまた、槽型反応器は撹拌装置を有するため、高温・高圧で反応させる際、回転する撹拌軸から、液やガス等の漏れを防止する必要があり、装置の高い製作精度を確保する必要があり、メンテナンスの要求度も高くなる。
そこで、高温・高圧の反応場を考慮すると、石油樹脂の製造にあたり、槽型の反応器ではなく、管型（チューブ型）の反応器を使用することが好ましい。
設備の大型化やより実用的なプラント設計にも対応でき、さらにコストやメンテナンスの負担軽減という観点から、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造することが望まれている。
しかし、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造しようとした場合、熱重合反応における発熱を、特に反応性の組成物を多く含む原料を用いた際の発熱を除熱しながら一定温度で反応を行うことは困難であった。そのため、実機レベルでは、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ないホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂は得られていない。

【０００５】

そこで、本発明は、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法であって、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、上記課題を解決するため検討を重ねた結果、ループリアクターとプラグフローリアクターの２種類の管型反応器を使用し、まず、ループリアクターを用いて、原料を熱重合反応させ、得られた重合反応物を、さらにプラグフローリアクターを用いて熱重合反応させることにより、本発明の目的とする石油樹脂が製造できることを見出し、本発明を完成させるにいたった。

【０００７】

すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。
［１］少なくともシクロペンタジエン系成分（Ａ）とスチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）とを含有する原料を用いて、前記原料を熱重合反応させることにより、石油樹脂を製造する方法であって、
ループリアクターを用いて、前記原料を熱重合反応させる第１の重合反応工程と、
前記第１の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第２の重合反応工程と、を有することを特徴とする石油樹脂の製造方法。
［２］前記第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ｘ）と、前記第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ｙ）とを合計した全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合（ｘ／ｚ）が、０．１～０．９である、上記［１］に記載の石油樹脂の製造方法。
［３］前記第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ｘ）と、前記第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ｙ）とを合計した全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合（ｘ／ｚ）が、０．２～０．８である、上記［２］に記載の石油樹脂の製造方法。

［４］前記全体の反応滞留時間（ｚ）が、３０～１８０分である、上記［２］又は［３］に記載の石油樹脂の製造方法。
［５］前記シクロペンタジエン系成分（Ａ）は、前記原料に対し５０～９０重量％含有されており、前記スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）は、前記原料に対し１０～５０重量％含有されている、上記［１］～［４］のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法。
［６］前記スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）において、熱重合反応に寄与するスチレン類（Ｃ－１）と熱重合反応に寄与するインデン類（Ｃ－２）との重量比（Ｃ－１／Ｃ－２）が０．６～４．０である、上記［１］～［５］のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法。
［７］前記第１の重合反応工程及び前記第２の重合反応工程における重合反応の際の温度が、２３０～３２０℃である、上記［１］～［６］のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法。
[８]上記［１］～［７］のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂を用い、前記石油樹脂に水素添加する工程を有する、水素添加石油樹脂の製造方法。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法であって、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】図１は、ループリアクターの構造の一例を示す模式図である。
【図２】図２は、プラグフローリアクターの構造の一例を示す模式図である。
【図３】図３は、槽型反応器の構造の一例を示す模式図である。
【図４】図４は、本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第１及び第２の重合反応工程を行う設備の一例を示す模式図である。
【図５】図５は、本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第１及び第２の重合反応工程を行う設備の他の例を示す模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明の石油樹脂の製造方法について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。
【００１１】
（石油樹脂の製造方法）
本発明の石油樹脂の製造方法は、
原料を、ループリアクターを用いて熱重合反応させる第１の重合反応工程と、
第１の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第２の重合反応工程と、を有する。
本発明の石油樹脂の製造方法における第１及び第２の各重合工程について説明する前に、まず、本発明で使用する原料、及び反応器について、説明する。
【００１２】
＜原料＞
本発明の石油樹脂の製造方法で使用する原料は、少なくともシクロペンタジエン系成分（Ａ）とスチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）とを含有する。
スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）とは、スチレン系芳香族成分（Ｂ－１）とインデン系芳香族成分（Ｂ－２）の両成分を含有することを意味する。
【００１３】
本発明で原料として用いられるシクロペンタジエン系成分（Ａ）は、シクロペンタジエ

ン及びその多量体あるいはそれらのアルキル置換体等の脂環式ジエン化合物が含まれる。このシクロペンタジエン系成分（Ａ）は、前記脂環式ジエン化合物の一種もしくは二種以上を含んでいてもよく、また、ナフサ等の水蒸気分解により得られるシクロペンタジエン系成分を含むシクロペンタジエン系留分（ＣＰＤ留分）であってもよい。このＣＰＤ留分は、前記脂環式ジエン化合物と共重合可能なオレフィン性単量体やその多量体を含み得る。このようなオレフィン性単量体としては、例えば、イソプレン、又はピペリレン等の脂肪族ジエンが挙げられる。

本発明で原料として用いられるシクロペンタジエン系成分（Ａ）のうち、反応に寄与するシクロペンタジエン類（Ａ－１）としては、シクロペンタジエン、メチル置換及びエチル置換などの低級アルキル置換シクロペンタジエン、及びこれらの二量体、三量体、さらにこれらのほかに、イソプレン、ピペリレンといったモノマーとシクロペンタジエンとの共二量体や、イソプレン、ピペリレンといったモノマーそのものやそのモノマーの二量体、三量体をいう。

【００１４】

同じく原料として用いられるスチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）としては、$Ｃ_9$系芳香族炭化水素であり、エチレン性不飽和結合を有する芳香族炭化水素であるスチレン系芳香族成分（Ｂ－１）及びインデン系芳香族成分（Ｂ－２）が含まれる。スチレン系芳香族成分（Ｂ－１）とインデン系芳香族成分（Ｂ－２）との混合物を原料とする場合、ナフサ等の水蒸気分解から副生するいわゆる$Ｃ_9$留分を用いることができる。

スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）のうち、熱重合反応に寄与するスチレン類（Ｃ－１）としては、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエンなど、芳香環にオレフィンが付いている化合物をいう。また、熱重合反応に寄与するインデン類（Ｃ－２）としては、インデン、メチルインデン、ジメチルインデンなどインデン骨格を有する化合物をいう。

【００１５】

上記スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）において、熱重合反応に寄与するスチレン類（Ｃ－１）と熱重合反応に寄与するインデン類（Ｃ－２）との重量比（Ｃ－１／Ｃ－２）は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、０．６～４．０であることが好ましい。石油樹脂収量の観点から、０．６以上が好ましく、製品使用時に用いるベースポリマーとの相溶性の観点から４．０以下が好ましい。

【００１６】

本発明で用いる原料には、重合反応に供する反応原料の他に、必要に応じて適宜、反応原料を希釈するために、溶媒を加えてもよい。

ここで、溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等、本熱重合反応生成物に含まれる未反応軽質留分等が挙げられる。

また原料と溶媒の混合物に対して、反応に寄与する化合物すなわちシクロペンタジエン類（Ａ－１）、スチレン類（Ｃ－１）、インデン類（Ｃ－２）の合計量は、３０～９５重量％であることが好ましく、３５～９０重量％であることがより好ましく、４０～８５重量％であることがさらに好ましい。合計量が、上記好ましい範囲の下限値以上であれば、反応に寄与する化合物が少なすぎるために生じる石油樹脂生成量が少なくなって経済的に望ましくないという問題を有効に防止することができる。また、合計量が、上記好ましい範囲の上限値以下であれば、反応に寄与する化合物が多すぎるために生じる粘度が高くなりすぎて装置内での流動性が十分でなくなるという問題を有効に防止することができる。

また、上記シクロペンタジエン類（Ａ－１）の量と、上記スチレン類（Ｃ－１）とインデン類（Ｃ－２）とを合わせた量との重量比、つまり、Ａ－１の量／（Ｃ－１の量＋Ｃ－２の量）は、０．１～２０であることが好ましい。

【００１７】

上記シクロペンタジエン系成分（Ａ）は、原料に対し５０～９０重量％含有されていることが好ましい。

また、上記スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）は、原料に対し１０～５０重量％含有されていることが好ましい。
なお、スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）の含有量とは、スチレン系芳香族成分（Ｂ－１）とインデン系芳香族成分（Ｂ－２）の両成分の含有量を合わせたものをいう。
シクロペンタジエン系成分（Ａ）は、原料に対し５０～８０重量％含有されており、スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）は、原料に対し２０～５０重量％含有されていることがより好ましく、シクロペンタジエン系成分（Ａ）は、原料に対し５０～７０重量％含有されており、スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）は、原料に対し３０～５０重量％含有されていることがさらに好ましい。

【００１８】

＜反応器＞

本発明では、ループリアクターとプラグフローリアクターの管型反応器を使用する。
管型反応器は、管の中に流体を流しながら反応させる形式の反応器である。重合反応物の混合を促進するために、これらの反応器内にはスタティックミキサーを配設してもよい。
ループリアクターの構造の一例を示す模式図を図１に示す。ループリアクター１１において、原料は導入管１２より管型反応器本体１３に導入され、反応に供される。重合反応物は、管型反応器本体１３から、抜出管１６より排出される。
つまり、ループリアクター１１は、管型反応器本体１３に原料及び必要に応じて溶媒を連続的に導入し、管型反応器本体１３内を循環させながら原料を重合反応させるとともに、重合反応物を管型反応器本体１３から連続的に抜き出すことにより、連続的に重合反応させる反応器である。
また、ループリアクター１１は、ポンプ１４、冷却器１５を備える。
次に、プラグフローリアクターの構造の一例を示す模式図を図２に示す。プラグフローリアクター２１において、原料は導入管２２より管型反応器本体２３に導入され、反応に供される。重合反応物は、管型反応器本体２３から、抜出管２６より排出される。
つまり、プラグフローリアクター２１は、管型反応器本体２３を備え、その一端から原料（本発明においては、ループリアクターから取り出した重合反応物である）及び必要に応じて溶媒を連続的に導入し、他端に向けて流通させながら該重合反応物をさらに重合反応させて、重合反応物を他端から連続的に抜き出す反応器である。
プラグフローリアクター２１は、ポンプ２４、冷却器２５を備える。また、管型反応器本体２３はジャケット２７で覆われており、このジャケット２７内の冷媒によって冷却されている。冷媒は、ポンプ２４によって循環され、冷却器２５によって冷却されている。
図２では、管状の管型反応器本体２３として直管状のものを例示したが、コイル状になっていてもよい。

【００１９】

図１及び図２で示すように、管の中を流体を流しながら反応させる形式の管型反応器は、従来の撹拌槽の中で反応を起こさせる形式の槽型反応器とは構造が異なっている。
従来の槽型反応器の構造の一例を示す模式図を図３に示す。槽型反応器３１において、原料は導入管３２より槽型反応器本体３３に導入され、反応に供される。重合反応物は、槽型反応器本体３３から、抜出管３６より排出される。槽型反応器３１は、ポンプ３４、冷却器３５、ジャケット３７、撹拌機３８を有する。

【００２０】

＜滞留時間＞

ループリアクター及びプラグフローリアクターにおいて、滞留時間（ＨＲＴ）とは、反応器に入ってきた流体（例えば、液体）が、反応器内に平均的に留まる時間を表す。例えば、滞留時間（ＨＲＴ）が大きい（長い）ほど、液体に含まれている物質は長い時間反応を受けることを意味する。
滞留時間（ＨＲＴ）（ｈｒ）は、下記式（１）で求めることができる。

【数１】

$$HRT=V／Q \qquad (1)$$

上記式（１）中、Ｖは反応器容積（ｍ^3）を、Ｑは流量（ｍ^3／ｈｒ）を示す。

【００２１】

＜重合工程＞

本発明の石油樹脂の製造方法は、上述したように、ループリアクターを用いて熱重合反応させる第１の重合反応工程と、第１の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第２の重合反応工程と、を有する。

本発明は、ループリアクターとプラグフローリアクターの２種類の管型反応器を用いて原料を重合反応させ、その際、プラグフローリアクターより先にループリアクターを用いて重合反応させることに特徴がある。これにより、下記実施例の結果からも明らかなように、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造することができる。

ループリアクターだけで重合反応をさせると分子量分布が広い石油樹脂が得られ、粘着剤成分として良好な接着性能は示さない。一方、プラグフローリアクターだけで重合反応をさせると、発熱制御が困難となり、重合が進みすぎる結果、不溶物が大量に発生するため、質の良い石油樹脂は得られない。

本発明者らは、ループリアクター、プラグフローリアクターの順番で、重合反応をさせることにより、不溶物の生成を抑制しつつ、分子量分布が狭く、良好な接着性能を示す石油樹脂が製造できることを見出した。発熱反応の温度コントロールが容易なループリアクターにおいて、原料の重合反応を一部進めることによって後段のプラグフローリアクターでの急激な発熱反応を防ぐことができる。また、重合反応においては、反応の後半で分子量が著しく増加するため、滞留時間分布が狭いプラグフローリアクターによって均一な重合が行われるため、分子量分布が狭い石油樹脂を製造できる。

ループリアクターとプラグフローリアクターとを併用すれば本発明の目的が達成できるわけではなく、プラグフローリアクター、ループリアクターの順番で、重合反応させると、下記参考例の結果からも明らかなように、不溶物は大量に発生し、分子量分布も広くなるため、質の良い石油樹脂は製造することはできない。

また、本発明の石油樹脂の製造方法により、不溶物の発生が抑えられるため、不溶物が反応器の管内に付着・堆積するファウリング（ｆｏｕｌｉｎｇ）現象を抑えることができる。ファウリングにより管内の目詰まりや温度ムラが生じると、石油樹脂の安定供給が困難となり、頻繁な運転の停止や、反応器の分解清掃を余儀なくされ生産効率を低下させる。そのため、本発明により、石油樹脂を高い生産効率で安定して、メンテナンスの負担もなく製造することができる。

【００２２】

本発明の石油樹脂の製造方法において、第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ｘ）と、第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ｙ）とを合計した全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合は、０．１～０．９であることが好ましい。ループリアクターとプラグフローリアクターとを用いることのそれぞれの効果を十分発揮するためには、それぞれの反応器をある程度の時間用いる必要があるからである。

全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合（ｘ／ｚ）は、０．２～０．８であることがより好ましく、０．３～０．８であることがさらに好ましい。

【００２３】

第１及び第２の重合反応工程における、滞留時間の合計時間、及び重合反応時の温度は、原料の構成成分やその割合に応じて、適宜調整することができるが、滞留時間の合計時間としては、例えば、３０～１８０分間であることが好ましく、４５～１６０分間であることがより好ましい。滞留時間が短い場合は重合が十分に進まず十分な接着性能を示さない。また滞留時間が長い場合は重合が進みすぎる結果、過度な重合が進むため不溶分が増大してしまい継続した装置運転が困難となる。

また、重合反応時の温度としては、例えば、２３０～３２０℃であることが好ましく、２４０～３００℃であることがより好ましい。

【００２４】

本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第１及び第２の重合反応工程を行う設備の一例を示す模式図を図４に示す。

また、本発明では、ループリアクターやプラグフローリアクターの反応器の数は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、プラグフローリアクターでの重合の前にループリアクターでの重合を行いさえすれば、ループリアクターは、複数用いて重合を行うようにしてもよい。

ループリアクターを複数用いた場合の、本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第１及び第２の重合反応工程を行う設備の他の例を示す模式図を図５に示す。

【００２５】

配合された原料は、溶媒の存在下もしくは不存在下において、２３０～３２０℃の温度範囲で、３０～１８０分間、重合成分を液相に保持し得る以上の圧力下で熱共重合される。

【００２６】

上述した本発明の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂は、その後、未反応および低重合成分、あるいは必要に応じて溶媒を除去する工程を行ってもよい。例えば、未反応および低重合成分等の除去工程は、減圧蒸留又は水蒸気蒸留により行うことができる。

また、得られた石油樹脂に対し、さらに、水素添加する工程を行ってもよい。特に水素添加工程を施すことにより、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として有効に使用することができる。

以下、石油樹脂に水素添加して水素添加石油樹脂を製造する方法について説明する。

【００２７】

（水素添加石油樹脂の製造方法）

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法は、上述した本発明の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂を、水素添加することによる。

水素添加する方法に特に制限はなく、一般に知られている公知の方法を用いることができる。例えば、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウムなどの金属を含む触媒を用いて、希釈剤の存在下で、１００～４００℃の温度で水素添加することができる。

本発明に係る水素添加石油樹脂は、分子量分布の狭い、高軟化点の質の良い石油樹脂を用いて、その石油樹脂を水素化して製造されたものであるため、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として用いた場合、下記実施例の結果からも明らかなように、優れた接着性能を示す。

【実施例】

【００２８】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００２９】

（実施例１）

シクロペンタジエン系成分（Ａ）と、スチレン－インデン系芳香族成分（Ｂ）と、溶媒としてトルエンとを含有する原料を用意した。原料の組成を下記表１に示す。

用意した原料の溶液を、図１で示すループリアクター（内容積１００ｃｃ、内径１０ｍｍ）に反応器入口温度２７５℃で、下記表２に示すループ滞留時間（ｘ（分））となるよ

うに流通させた。
ループリアクターを経由して得られた生成溶液を、さらに図２で示すプラグフローリアクターに反応器入口温度２７５℃、０．２ｃｃ／ｍｉｎの流量で流通させた。
ここでプラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が下記表２に示す値となるような長さを有するものを用いた。
プラグフローリアクターによる反応終了後、溶媒、及び未反応および低重合成分を蒸留により除去し、石油樹脂（Ｉ）を得た。
【００３０】
＜分子量分布の算出＞
石油樹脂（Ｉ）の重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）を測定し、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ：重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ））を算出した。重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、以下の条件にてＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。
測定機器：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー社製）
溶離液：テトラヒドロフラン
カラム：ＴＳＫｇｅｌ（東ソー社製）
標準物質：ポリスチレン（東ソー製）
検出器：示差屈折計（東ソー製）
【００３１】
＜軟化点の測定＞
石油樹脂（Ｉ）の軟化点を、メトラー・トレド社製滴点・軟化点測定システムＤＰ７０を用い、ＡＳＴＭ　Ｄ６０９０に準拠して測定した。
【００３２】
＜不溶物の生成＞
熱重合後の石油樹脂をシクロヘキサンで溶解して５０重量％溶液としたのち、呼径８０メッシュのステンレスメッシュでろ過して残った物質の重量（ｍｇ／Ｆｅｅｄ－ｋｇ）を測定した。
【００３３】
石油樹脂（Ｉ）の性状の評価結果を下記表２に示す。
【００３４】
続いて、この石油樹脂（Ｉ）を８０グラム、希釈剤としてシクロヘキサンを８０グラム、及び触媒としてニッケル系触媒（Ｎ－１１３、日揮触媒化成株式会社製）２．０グラムを０．２リットルのオートクレーブに仕込み、水素圧１５０ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇ、３００℃で１時間水素添加反応を行った。
反応終了後、希釈剤を蒸留によって除去して水素添加石油樹脂（ＩＩ）を得た。
水素添加石油樹脂（ＩＩ）について、接着性能を以下に記載の方法により評価した。
【００３５】
＜接着性能＞
接着力の評価は、ＪＩＳ　Ｚ　０２３７：２００９準拠の方法にて行った。まず、水素添加石油樹脂（ＩＩ）とＳＢＳ樹脂（旭化成社製アサプレンＴ－４３８）およびゴム加工油（日本サン石油社製ＳｕｎｐｕｒｅＬＷ－５００）をそれぞれ２５／６０／１５の質量比となるように混合して接着成分を得た。得られた接着成分をトルエンに溶解させ、ＰＥＴフィルム製の試験片上に塗工した。ここで、トルエンを揮発させた後の接着成分の厚みが５０マイクロメートルとなるようにした。この試験片を用い、毎分３０ｃｍの引張速度で１８０°引きはがし試験を実施し接着力を測定した。
得られた接着力（Ｎ／ｍｍ）の値に応じ、以下のＡ～Ｄを水素添加石油樹脂（ＩＩ）の接着性能とした。
Ａ：１０Ｎ／１０ｍｍ以上
Ｂ：８Ｎ／１０ｍｍ以上１０Ｎ／１０ｍｍ未満
Ｃ：７Ｎ／１０ｍｍ以上８Ｎ／１０ｍｍ未満

Ｄ：７Ｎ／１０ｍｍ未満

【００３６】

水素添加石油樹脂（ＩＩ）の性状の評価結果を下記表２に示す。

【００３７】

＜総合評価＞

不溶物が２８０ｍｇ／Ｆｅｅｄ－ｋｇを超えて生成されると、実機レベルでの運転は難しい。不溶物の生成は、２８０ｍｇ以下に抑えることが好ましく、２３０ｍｇ以下に抑えることがより好ましく、１５０ｍｇ以下に抑えることがさらに好ましい。

また、接着性能が上記評価基準においてＤであると、粘着剤成分として実用上使用することは難しい。接着性能は、上記評価基準においてＣであることが好ましく、Ｂであることがより好ましく、Ａであることがさらに好ましい。

そこで、下記基準により実施例１の石油樹脂を総合評価した。

Ａ：不溶物の生成が１５０ｍｇ以下であり、かつ接着性能がＡである。

Ｂ：不溶物の生成が１５０ｍｇより大きく２３０ｍｇ以下であり、かつ接着性能がＡであるか、又は、接着性能がＢであり、かつ不溶物の生成が１５０ｍｇ以下である。

Ｃ：不溶物の生成が１５０ｍｇより大きく２３０ｍｇ以下であり、かつ接着性能がＢである。

Ｄ：不溶物の生成が２３０ｍｇより大きく２８０ｍｇ以下であり、かつ接着性能がＡもしくはＢであるか、又は、接着性能がＣであり、かつ不溶物の生成が２３０ｍｇ以下である。

Ｅ：不溶物の生成が２３０ｍｇより大きく２８０ｍｇ以下であり、かつ接着性能がＣである。

Ｆ：不溶物の生成が２８０ｍｇより大きいか、又は接着性能がＤである。

【００３８】

（実施例２～８）

実施例１において、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表２で示すように変更した以外は、実施例１と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例１で説明したように、実施例２～８においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表２に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例１と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表２に示す。

【００３９】

（比較例１～２）

実施例１において、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表２で示すように変更した以外は、実施例１と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例１で説明したように、比較例１においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表２に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例１と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表２に示す。

【００４０】

（参考例１～２）

実施例１において、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表２で示すように変更した以外は、実施例１と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例１で説明したように、参考例１においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表２に示す値となるような長さを有

するものを用いた。
実施例１と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表２に示す。
【００４１】
（実施例９）
実施例１において、原料の組成を表１で示すように変更し、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表３で示すように変更した以外は、実施例１と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。
尚、実施例１で説明したように、実施例９においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表３に示す値となるような長さを有するものを用いた。
実施例１と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表３に示す。
【００４２】
（比較例３、４）
実施例９において、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表３で示すように変更した以外は、実施例９と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。
尚、実施例１で説明したように、比較例３においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表３に示す値となるような長さを有するものを用いた。
実施例９と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表３に示す。
【００４３】
（実施例１０）
実施例１において、原料の組成を表１で示すように変更し、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表４で示すように変更した以外は、実施例１と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。
尚、実施例１で説明したように、実施例１０においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表４に示す値となるような長さを有するものを用いた。
実施例１と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表４に示す。
【００４４】
（比較例５、６）
実施例１０において、ループ滞留時間（ｘ（分））とプラグフロー滞留時間（ｙ（分））とを表４で示すように変更した以外は、実施例１０と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。
尚、実施例１で説明したように、比較例５においても、プラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が表４に示す値となるような長さを有するものを用いた。
実施例１０と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表４に示す。
【００４５】
（参考例３）
実施例１と同様の原料を用意した。
用意した原料の溶液を、図２で示すプラグフローリアクターに反応器入口温度２７５℃、０．２ｃｃ／ｍｉｎの流量で流通させた。
ここでプラグフローリアクターには、内径７ｍｍで、プラグフロー滞留時間（ｙ（分））が下記表５に示す値となるような長さを有するものを用いた。

プラグフローリアクターを経由して得られた生成溶液を、さらに図１で示すループリアクター（内容積１００ｃｃ、内径１０ｍｍ）に反応器入口温度２７５℃で、下記表５に示すループ滞留時間（ｘ（分））となるように流通させた。

ループリアクターによる反応終了後、溶媒、及び未反応および低重合成分を蒸留により除去し、石油樹脂（ＩＩＩ）を得た。

次いで実施例１で石油樹脂（Ｉ）を水素添加したのと同じ方法で石油樹脂（ＩＩＩ）を水素添加し、水素添加石油樹脂（ＩＶ）を得た。石油樹脂（ＩＩＩ）、及び水素添加石油樹脂（ＩＶ）の性状について評価した。結果を表５に示す。

【００４６】

【表１】

原料組成(重量%)	実施例１～８ 比較例１～２ 参考例１～２	実施例９ 比較例３～４	実施例10 比較例５～６
シクロペンタジエン系成分（A)	50	53.5	86.7
スチレンーインデン系芳香族成分(B)	50	46.5	13.3
スチレン/インデン類	1.8	3.6	3.6

【００４７】

【表２】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	参考例1	参考例2	比較例2
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	5.8	11.5	23.0	34.5	55.5	92.0	103.5	109.3	0.0	0.0	55.5	115.0
	プラグフロー滞留時間(y)(min)	109.3	103.5	92.0	80.5	59.3	23.0	11.5	5.8	115.0	59.3	0.0	0.0
	Total滞留時間(z)(min)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	59.3	55.5	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.05	0.10	0.20	0.30	0.48	0.80	0.90	0.95	0.00	0.00	1.00	1.00
プラグフロー温度	入口温度(℃)	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	–	–
	出口温度(℃)	285	283	282	282	281	280	280	280	289	285	–	–
石油樹脂の性状	Mn(275℃)	462	464	468	468	469	468	453	441	461	410	402	430
	Mw/Mn	2.0	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	2.2	2.5	2.0	2.1	2.9	2.8
	軟化点(℃)	86	87	90	90	90	87	86	84	85	72	71	82
	不溶物(mg/Feed-kg)	232	181	145	134	131	121	116	115	309	151	90	110
水素添加石油樹脂の性状	接着性能	A	A	A	A	A	A	B	C	A	D	D	D
総合評価		D	B	A	A	A	A	B	D	F	F	F	F

【００４８】

【表３】

		実施例9	比較例3	比較例4
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	55.5	0.0	115.0
	プラグフロー 滞留時間(y)(min)	59.3	115.0	0.0
	Total滞留時間(z)(min)	115	115	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.48	0.00	1.00
石油樹脂の性状	Mn(275℃)	535	518	430
	Mw/Mn	3.2	3.3	4.5
	軟化点(℃)	94	90	82
	不溶物(mg/Feed-kg)	145	446	124
水素添加石油樹脂の性状	接着性能	A	A	D

【００４９】

【表４】

		実施例10	比較例5	比較例6
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	55.5	0.0	115.0
	プラグフロー 滞留時間(y)(min)	59.3	115.0	0.0
	Total滞留時間(z)(min)	115	115	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.48	0.00	1.00
石油樹脂の性状	Mn(275℃)	539	530	448
	Mw/Mn	3.2	3.3	4.8
	軟化点(℃)	96	94	86
	不溶物(mg/Feed-kg)	168	466	145
水素添加石油樹脂の性状	接着性能	A	A	D

【００５０】

【表５】

		参考例3
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	55.5
	プラグフロー 滞留時間(y)(min)	59.3
	Total滞留時間(z)(min)	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.48
石油樹脂の性状	Mn(275℃)	447
	Mw/Mn	3.0
	軟化点(℃)	85
	不溶物(mg/Feed-kg)	367
水素添加石油樹脂の性状	接着性能	D

上記実施例から明らかなように、本発明により得られた石油樹脂は、分子量分布が狭く高軟化点であり、かつ不溶物も少ない、良好な質を示す石油樹脂となる。また、そのような石油樹脂を水素添加して得られた水素添加石油樹脂は、良好な接着性能を示し、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す水素添加石油樹脂となることがわかった。

特に、全体の反応滞留時間（ｚ）に対する、ループリアクターの反応滞留時間（ｘ）の割合（ｘ／ｚ）が、０．２～０．８の範囲内の条件で製造すると、不溶物が少なく、接着性能が高く、総合評価の高い石油樹脂が得られることがわかった（表２の実施例３～６の結果参照）。さらに、前記（ｘ／ｚ）が、０．３～０．８の範囲内の条件で製造すると、より不溶物が少ない、良好な質の石油樹脂が得られることがわかった（表２の実施例４～６の結果参照）。

本発明により得られた石油樹脂は、不溶物が少なく、ファウリングが少ないことから、

本発明の石油樹脂の製造方法は、連続的な運転も可能であり経済性にも優れた製法であることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【００５１】

本発明によれば、ホットメルト接着剤用の粘着付与樹脂として特に好適に用いられる石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造できる。

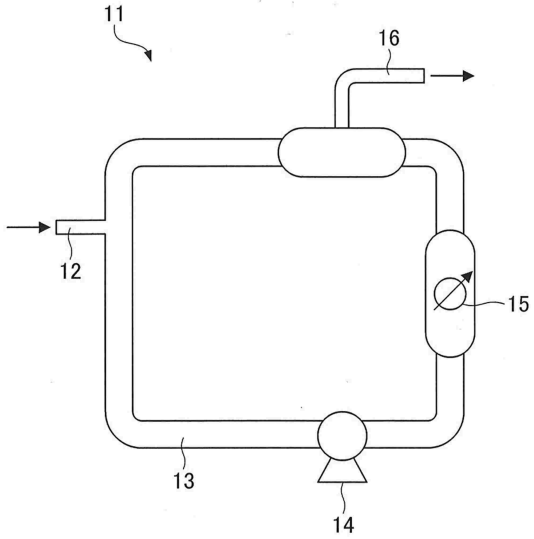
【符号の説明】

【００５２】

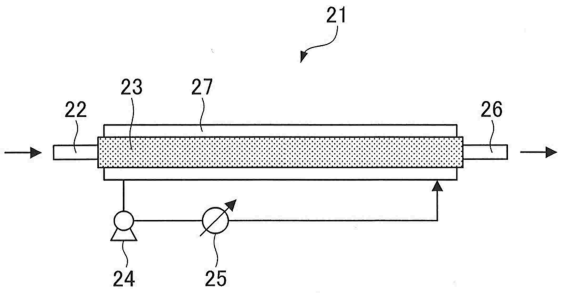
１１　ループリアクター
１２　導入管
１３　管型反応器本体
１４　ポンプ
１５　冷却器
１６　抜出管
２１　プラグフローリアクター
２２　導入管
２３　管型反応器本体
２４　ポンプ
２５　冷却器
２６　抜出管
２７　ジャケット
３１　槽型反応器
３２　導入管
３３　槽型反応器本体
３４　ポンプ
３５　冷却器
３６　抜出管
３７　ジャケット
３８　撹拌機

【図面】

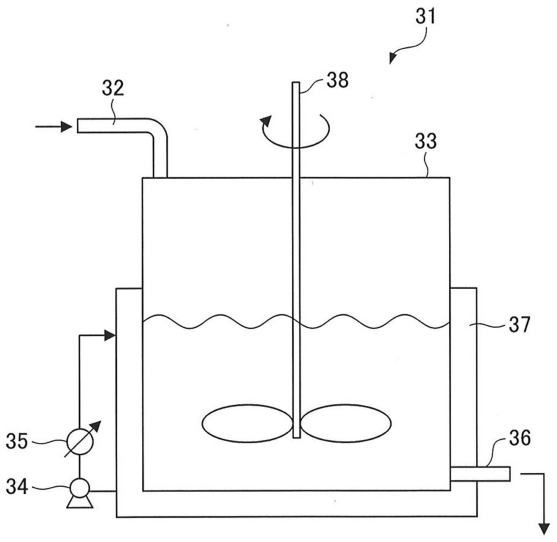
【図１】


11
16
12
15
13
14

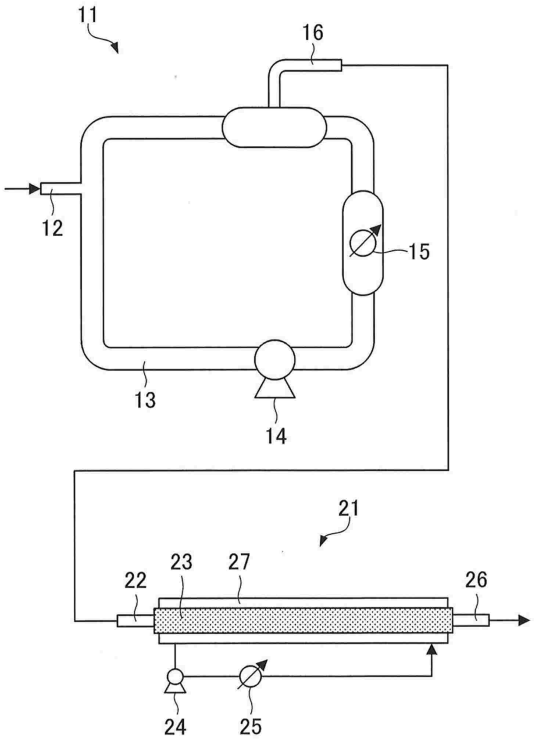
【図２】


21
22
23
27
26
24
25

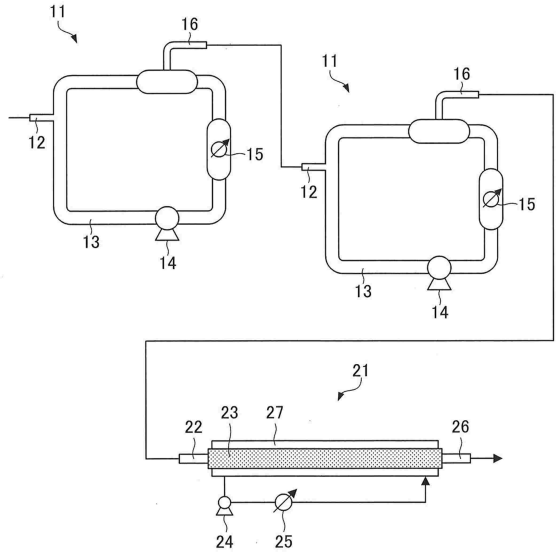
【図３】


31
32
38
33
37
35
34
36

【図４】


11
16
12
15
13
14
21
22
23
27
26
24
25

【図５】



フロントページの続き

ＪＸＴＧエネルギー株式会社内

審査官　中落 臣諭

(56)参考文献　国際公開第２００２／０６２８９２（WO，Ａ１）
国際公開第２００９／１０７７６５（WO，Ａ１）
特開平０５－１９４６２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ２／００－３０１／００