



(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 I542655 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 21 日

(21) 申請案號：104125005

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 31 日

(51) Int. Cl. :

*C09J145/00 (2006.01)**C09J143/04 (2006.01)**C09J4/00 (2006.01)**C08F232/00 (2006.01)**C08F230/08 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)*

(30) 優先權：2014/08/01 南韓

10-2014-0098848

2015/07/31 南韓

10-2015-0108441

(71) 申請人：可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)

南韓

(72) 發明人：孫貞順 SON, JUNG SOON (KR)；金明鍾 KIM, MYUNG JONG (KR)；孔元錫

GONG, WON SEOK (KR)；朴峻孝 PARK, JUN HYU (KR)

(74) 代理人：洪堯順

(56) 參考文獻：

US 7666966B2

WO 2012/050667A1

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 30 頁

(54) 名稱

可交聯的石油樹脂及其製備方法

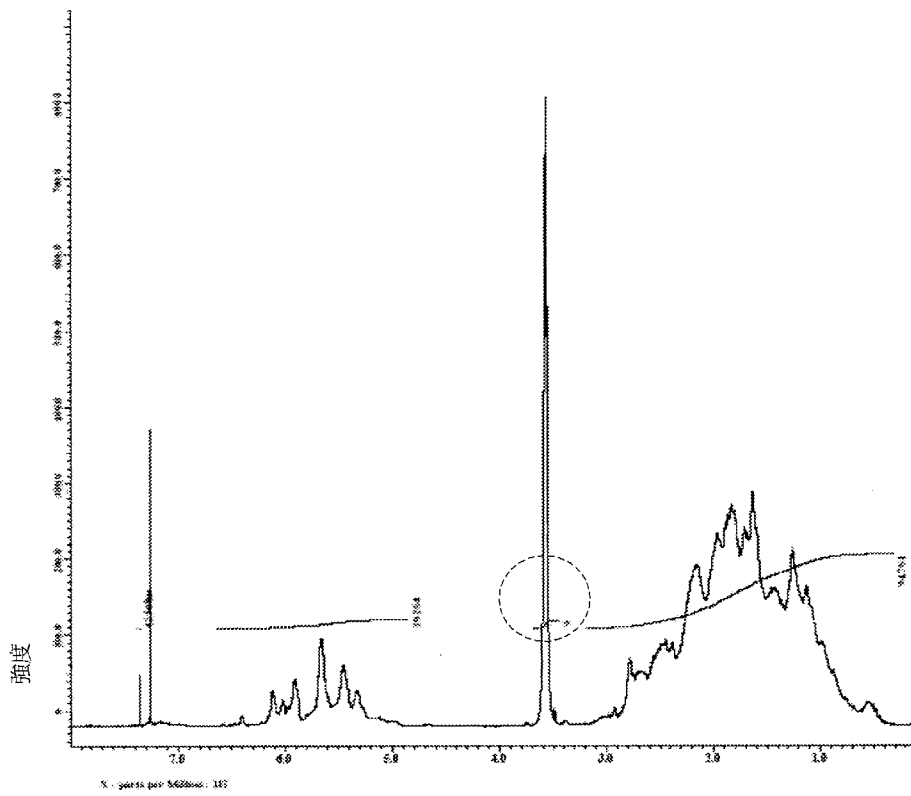
CROSS-LINKABLE PETROLEUM RESIN AND PREPARING METHOD OF THE SAME

(57) 摘要

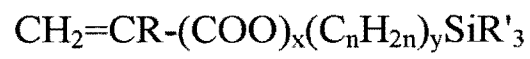
本發明係關於一種可交聯的石油樹脂的製備方法及由此製備的可交聯的石油樹脂。該可交聯的石油樹脂的製備方法包括將聚合用組合物進行熱聚合的步驟，該聚合用組合物含有(a)單體類和(b)矽烷類，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物(naphtha cracking)的 C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團。本發明能夠實現作為熱塑性樹脂的石油樹脂類的反應型黏合劑的使用，最終可提供一種環保的反應型黏合劑。

指定代表圖：

## 第4圖



特徵化學式：



## 發明摘要

※ 申請案號：(04/25005)

※ 申請日：(04.7.31)

※IPC 分類：

C09J145/00(2006.01)

C09J143/04(2006.01)

C09J4/00(2006.01)

C08F232/00(2006.01)

C08F230/08(2006.01)

C08J3/24(2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

可交聯的石油樹脂及其製備方法/ CROSS-LINKABLE PETROLEUM RESIN AND PREPARING METHOD OF THE SAME

## 【中文】

本發明係關於一種可交聯的石油樹脂的製備方法及由此製備的可交聯的石油樹脂。該可交聯的石油樹脂的製備方法包括將聚合用組合物進行熱聚合的步驟，該聚合用組合物含有(a)單體類和(b)矽烷類，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物(naphtha cracking)的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團。本發明能夠實現作為熱塑性樹脂的石油樹脂類的反應型黏合劑的使用，最終可提供一種環保的反應型黏合劑。

## 【英文】

無

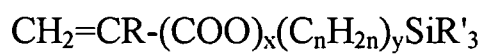
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第( 4 )圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

可交聯的石油樹脂及其製備方法/ CROSS-LINKABLE PETROLEUM RESIN AND PREPARING METHOD OF THE SAME

## 【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種可交聯的石油樹脂及其製備方法。

## 【先前技術】

【0002】 近來，爲了滿足將來汽車工業的法規標準，作爲應對年費提高、廢氣排放規定的解決方案，人們一直希望能夠實現車身的輕量化。車身爲汽車中最重的部分，占汽車整體重量的40%左右。

【0003】 如果將車身的重量減少100 kg時，會使CO<sub>2</sub>的排放量降低5.0至12.5 g。作爲減輕車身重量的方法，例如可以利用除了鋼鐵之外的鋁、鎂及塑膠/熱固性複合材料等低密度材料等。隨著材料的多樣性及重要性越來越大，人們正在考慮開發一種能夠使新材料的結合及結構具備優勢的黏合技術及物質。

【0004】 汽車用黏合劑根據強度特性可以分爲結構用黏合劑、準結構用黏合劑、非結構用黏合劑、雙面膠帶(黏合劑)及密封劑等。在此，黏合劑/密封劑的主要成分的種類可以例舉的有PVC、丙烯酸乳液、環氧類、氨基類、丙烯酸/氨基類、合成橡膠類等。

【0005】 尤其在汽車內裝材料中較多使用的是氨基類黏合劑，而基於氨基的化學反應性，加溫熔融物價格昂貴，並且利用異氰酸酯時存在著安全性問題。爲此，一直以來迫切需要開發出一種能夠代替氨基類黏合劑的環保黏合劑組合物。

【0006】 爲了滿足這種需求，可以考慮多種聚烯烴類化合物及包含該

化合物的反應型黏合劑組合物。

【0007】 美國公開專利第2005/0043455中揭露了一種通過自由基而被矽烷化合物進行改性的、在170°C下測定的黏度為10至50,000 mPa•s且熔解熱>10 J/g的結晶性聚烯烴、單一聚合物或共聚物蠟。在改性中所使用的矽烷化合物包含一個以上的烯烴性雙鍵及直接附著在矽上的一個以上的烷氧基自由基。在改性中所使用的聚烯烴蠟通過金屬茂觸媒製得。在該參考文獻中，基於聚烯烴蠟，使用了0.1至40重量%的矽烷，還以0.1至10重量%的高標準的用量使用了自由基引發劑。

【0008】 此外，歐洲專利(EP)第0944670B1號中揭露了一種硬度(shore A)≤85的矽烷接枝乙烯 $\alpha$ -烯烴互聚物彈性體，以及以任意方式含有結晶性烯烴聚合物的交聯性彈性體組合物。在水分中的暴露是將交聯性組合物轉換為硬度(shore A)≤85且比交聯性組合物的耐磨性大的、非氣孔性的接枝交聯的彈性體組合物。該專利中公開了0.1至3.5重量%的較佳含量的矽烷，以及矽烷與引發劑的比例為10:1至30:1的相對高標準的引發劑使用比例。

【0009】 國際公開WO2005/100501號中揭露了一種烯烴聚合物及含有其的產品。上述烯烴聚合物含有1)官能化的成分、2)黏附性賦予劑、3)一個以上的C3-C40烯烴、以及以任意方式含有1個以上的二烯烴及不足5莫耳的乙烯，且具有1N以上的點T型剝離力(Dot T-Peel)，於0.95以下的聚合物的Z-平均分子量(Mz)下測定的分支化指數(g')，具有100,000以下的重均分子量(Mw)。官能性性能來自官能化的聚合物、官能化的低聚物及 $\beta$ 核生成劑。該參考文獻的實施例主要是關於馬來酸酐接枝的、基於聚丙烯的聚合物。

【0010】 美國專利第5,824,718中揭露了一種用於金屬絲、纜繩塗佈、擋風雨條材料及纖維的固化性矽烷接枝的、實際上為線型的乙烯聚合物。這些矽烷接枝共聚物可以是填充或未填充的，與多數商業塗布相比固化速度快。該專利公開了一種具有0.5至200 g/10分的較佳熔融指數(I2)的乙烯/ $\alpha$ -烯烴基本聚合物。此外，相關專利還有美國專利第5,741,858及美國專利第6,048,935。美國專利第4,806,594中揭露了一種含有一個以上之選自由乙烯、丙烯或1-丁烯的矽烷接枝單一聚合物的水固化性組合物。該專利的實施

例中，具有相對高的分子量的聚烯烴被矽烷化。

【0011】 美國專利第5,995,474中揭露了一種在幾乎非結晶性的聚- $\alpha$ -烯烴上接枝矽烷化合物而製備的、包含矽烷接枝的、幾乎為非結晶性的聚- $\alpha$ -烯烴的黏合劑組合物。所述矽烷化合物具有在矽上直接附著的1-3個烷氧基，以及一個以上的烯烴性雙鍵部分。該專利主要涉及丙烯基本聚合物。

【0012】 但是已知的矽烷改性(接枝)方法，其在製備可交聯的石油樹脂後而應用於反應型黏合劑時，由於矽烷化合物的接枝率低，從而難以實現所希望水準的固化速度及黏附力。

## 【發明內容】

### [要解決的課題]

【0013】 本發明在由源自石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯的單體的製備石油樹脂方面，提供一種以可固化形態進行製備的方法。

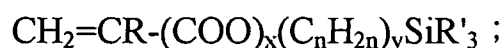
【0014】 本發明在由源自石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯的單體的製備石油樹脂方面，尤其提供一種藉由可固化的形態的共聚矽烷類而製備樹脂的方法，使製得的樹脂具有高的矽烷含量。

【0015】 本發明提供一種具有高的矽烷含量的可交聯的石油樹脂。

### [課題的解決方式]

【0016】 本發明的一個態樣，提供一種可交聯的石油樹脂的製備方法，該可交聯的石油樹脂的製備方法包括將聚合用組合物進行熱聚合的步驟，該聚合用組合物含有(a)單體類和(b)下述化學式1所示的一種以上的矽烷類，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團；

化學式1



【0017】 在上述式中，R為氫原子或甲基；x及y為0或1，但是x為1時，

y為1；n為1至12的整數，每個R'獨立地為具有1至12個碳原子的烷氧基、芳氧基、芳烷氧基(araloxo)、具有1至12個碳原子的脂族醯氧基、氨基或取代的氨基，或具有1至6個碳原子的低級烷基，但是，3個R'基中2個以下為烷基。

【0018】 在一個較佳實施例中，矽烷類可以選自乙烷基三甲氧基矽烷、乙烷基三乙氧基矽烷及3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯所組成的群組。

【0019】 在一個較佳實施例中，熱聚合步驟是可以在加壓條件下，於150至300°C的反應溫度範圍下，實施1至3小時。

【0020】 在一個具體實施例中，單體類可以包括二環戊二烯。

【0021】 在一個較佳實施例中，聚合用組合物可以包含不含有乙烯性不飽和雙鍵的非聚合性溶劑。

【0022】 在一個較佳實施例中，與單體類的總重量相比，聚合用組合物可以包含5至50重量%的矽烷類。

【0023】 在一個較佳實施例中，聚合用組合物可以以單體類和矽烷類的總濃度成為30至70重量%時的量含有非聚合性溶劑。

【0024】 在一個具體實施例中，在熱聚合步驟之後，可以包括脫氣及濃縮步驟。

【0025】 本發明的另一態樣，提供一種可交聯的石油樹脂，該可交聯的石油樹脂含有源自單體類的重複單元，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團；且共聚有矽烷類；以及由<sup>1</sup>H-NMR測定的矽烷類的質子含量至少為1.7%，較佳為3%以上。

【0026】 在上述及以下的記載中，由<sup>1</sup>H-NMR測定的矽烷類的質子含量被定義為，在NMR分析圖表中，以原子矽烷類的、相當於R'(烷氧基)的峰面積在整體峰的積分值中所占的比例所計算得到的值。

【0027】 本發明的一個較佳實施例中的可交聯的石油樹脂，在利用X

射線螢光分析儀進行分析而獲得的整體元素中，作為矽(Si)元素所占的重量比例的矽重量份數至少為0.3wt%，較佳為0.8重量%以上，更佳為2重量%以上。

【0028】 在本發明的一個較佳實施例中，可交聯的石油樹脂可以為藉由上述化學式1所示的一個以上的矽烷類所共聚的石油樹脂，根據一個較佳實施例，矽烷類可以為選自乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷及3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯所組成的群組。

【0029】 在本發明的一個具體實施例中，單體類可以包括二環戊二烯。

【0030】 在本發明的一個較佳實施例中，可交聯的石油樹脂的重均分子量(Mw)可以為500至2,000。

【0031】 在本發明的一個較佳實施例中，可交聯的石油樹脂的軟化點在70至150°C的範圍。

[發明的效果]

【0032】 本發明在由源自石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯的單體的製備石油樹脂方面，提供一種藉由可固化的形態的共聚矽烷類的方法，使製得的樹脂具有高的矽烷含量。由此提供具有高的矽烷含量的可交聯的石油樹脂，從而開闢了作為石油樹脂的反應型黏合劑的用途。

### 【圖式簡單說明】

【0033】

第1圖為作為市售的C5類樹脂產品(對照區，圖式上段)及將其在樹脂成品狀態下，在引發劑存在的條件下，接枝矽烷而獲得的樹脂(參照例2，圖式下段)的傅立葉紅外光譜(FT-IR)分析圖；

第2圖為根據本發明實施例1所獲得的可交聯的石油樹脂的FT-IR分析圖；

第3圖為將市售的C5類樹脂產品在引發劑存在的條件下，接枝矽烷而獲

得的樹脂(參照例2)的<sup>1</sup>H-NMR分析圖；

第4圖為根據本發明實施例1所製得的可交聯的石油樹脂的<sup>1</sup>H-NMR分析圖；

第5圖為根據本發明實施例1所製得的可交聯的石油樹脂及根據參照例1所製得的石油樹脂的<sup>29</sup>Si-NMR分析的比較結果圖，上端表示實施例1的結果，下端表示參照例1的結果；以及

第6圖為根據本發明實施例1所製得的可交聯的石油樹脂及根據參照例1、參照例2及對照區的石油樹脂的可固化性評價實驗結果的照片。

### 【實施方式】

【0034】 下面對本發明進行更加詳細地說明。

【0035】 石油樹脂在通常情況下具有熱可塑性，具有加熱時會軟化，而降溫後則會固化的性質。這是由於石油樹脂是藉由原料內的C5餾分、C9餾分及二環戊二烯等烯烴及/或二烯烴的聚合而製得的，從而使樹脂內雖然存在殘留的雙鍵，但不存在用於交聯劑時可交聯的反應位點(site)。

【0036】 此外，現有的石油樹脂一直以來作為黏性賦予劑而以實現與聚合物的相容性和黏附性能為目的而使用，並未考慮作為反應型用途而使用。石油樹脂的主要用途可例如用於黏附劑、路標、膠帶、油漆、輪胎等。

【0037】 本發明的出發點在於，將這種石油樹脂製備成可交聯的形態，並與矽烷類進行聚合。

【0038】 但是，作為將聚烯烴類矽烷進行接枝的方法，在現有技術中已知的方法為，通過矽烷偶聯劑使得能夠發生內部或異種聚合物之間的交聯的製備方法。這些方法相當於在聚合物中加入過氧化物等引發劑，從而使矽烷偶聯劑在聚合物鏈的末端發生加成反應。更具體地，矽烷可以在如過氧化物及含氮化合物等自由基引發劑的存在下，通過常規的任何方法或通過離子化射線而被接枝到聚合物上。有機引發劑可以例如為過氧化物引發劑中的任何一種。例如，較佳為二枯烯基過氧化物、二叔丁基過氧化物、

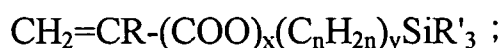
叔丁基過氧化苯甲酸酯、過氧化本甲醯、異丙苯過氧化氫、叔丁基辛過氧化酯(t-butyl peroctoate)、過氧化甲乙酮、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基過氧化己烷、過氧化月桂醯及叔丁基過醋酸酯、 $\alpha$ -過氧化叔丁基枯烯、二叔丁基過氧化物、二叔戊基過氧化物、叔戊基過氧化苯甲酸酯、1,1-雙(叔丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、 $\alpha,\alpha'$ -雙(叔丁基過氧化)-1,3-二異丙基苯、 $\alpha,\alpha'$ -雙叔丁基過氧化-1,4-二異丙基苯、2,5-雙叔丁基過氧化-2,5-二甲基己烷、2,5-二叔丁基過氧化-2,5-二甲基-3-己烷。

【0039】 但是，按照上述已知的方法進行矽烷接枝時，根據所使用的引發劑及矽烷的量，會使接枝共聚物的接枝程度及交聯的聚合物的交聯程度不同。按照上述方法在熱可塑性的石油樹脂上接枝矽烷時，由於只能獲得接枝了1%左右的矽烷的接枝樹脂，因此，難以將上述方法用於反應型黏合劑。

【0040】 考慮到這一點，本發明的可交聯的石油樹脂的製備方法包括在石油樹脂的聚合步驟中，同單體一起添加矽烷偶聯劑來聚合的步驟，尤其包括熱聚合的步驟。而不是從石油樹脂出發，在引發劑存在的條件下使矽烷偶聯劑進行反應的方法。

【0041】 具體地，本發明的一個實施例提供一種可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，該可交聯的石油樹脂的製備方法包括將聚合用組合物進行熱聚合的步驟，該聚合用組合物含有(a)單體類和(b)下述化學式1所示的一種以上的矽烷類，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團。

化學式1



【0042】 在上述式中，R為氫原子或甲基；x及y為0或1，但是x為1時，y為1；n為1至12的整數，較佳為1至4的整數；每個R'獨立地為包括具有1至12個碳原子的烷氧基(例如，甲氧基、乙氧基及丁氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、芳烷氧基(例如苄氧基)、具有1至12個碳原子的脂族醯氧基(例如甲醯氧

基、乙醯氧基、丙醯氧基)、氨基或取代的氨基(烷氨基、芳氨基)或具有1至6個碳原子的低級烷基的有機基團(但並不限定於此)，但是，3個R'基中1個以下為烷基。在另一個實施方式中，3個R'基中2個以下為烷基。

【0043】 適合的矽烷類包括乙烯性不飽和烴基，例如乙烯基、烯丙基、異丙烯基、丁烯基、環己烯基或 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基烯丙基；以及水解性基團，例如氫二基碳基氧基(hydrocarbyloxy)、氫羰氧基(hydrocarbonyloxy)或氫二基羰基氨基等不飽和矽烷。水解性基團例如包括甲氧基、乙氧基、甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基基烷基或芳氨基。較佳的矽烷為能夠接枝到聚合物上的不飽和烷氧基矽烷。較佳的矽烷包括乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯( $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)及它們的混合物。

【0044】 將包括上述矽烷類和單體類的聚合用組合物進行熱聚合的反應可以在加壓條件下，例如可以在高壓滅菌器中實施。此時，反應器的內部壓力可以為20至25bar左右。

【0045】 在上述加壓條件下，於150至300°C的反應溫度範圍下進行1至3小時熱聚合時，能夠以高的比例獲得共聚有矽烷類的石油樹脂。

【0046】 在上述及以下的記載中，包含於單體類中的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯等為石油腦裂解物的產物，在石油腦裂解物的產物中，碳原子數為4以下的物質可以被分離精製而有效地用於石油化學工業，而碳原子數為5個的C5-餾分則大部分被燃燒而作為燃料使用，只有一部分被一些企業進行分離精製而用於工業領域。在C5餾分中，環戊二烯占大部分比例，其在多數情況下被二元化，以二環戊二烯的結構存在。本發明的石油烴樹脂可以被定義為包含石油腦裂解物產物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯為主要成分的單體類，尤其是包含具有不飽和雙鍵的環狀的單體類。

【0047】 這種具有乙烯性不飽和雙鍵的環狀的單體類與矽烷通過熱聚合而製備成石油樹脂時，在構成重複單元的上述單體類的乙烯性不飽和雙鍵部分上可以產生與矽烷類的乙烯性不飽和雙鍵的加成反應。在本發明的一個較佳實施例中，單體類可以包括二環戊二烯作為主要成分。

【0048】 對於二環戊二烯等餾分的聚合方法，可以考慮使用佛瑞德－克來福特(Friedel-Crafts)催化劑的離子聚合方法，但是採用這種方法時不能夠形成與矽烷類的共聚，只有在本發明所述的150至300°C左右的高溫條件下聚合才能夠製得共聚有矽烷類的石油樹脂。在這種熱聚合中不需要使用額外的引發劑。即，在不使用引發劑的情況下，也能夠很好地進行加成反應。隨著聚合時間的增加，樹脂內的矽烷含量會增加，但由於軟化點和分子量也會增加，因此，聚合時間在1至3小時左右即可。

【0049】 這種熱聚合是將上述單體類和矽烷類在溶劑存在的條件下進行聚合反應。從進一步提高矽烷含量方面考慮，這時使用的溶劑較佳為非聚合性溶劑。在使用分子結構內含有乙烯性不飽和雙鍵的溶劑的情況下，由於其在熱聚合時會參與到聚合反應中，從而會成為阻礙矽烷參與到共聚反應中的因素。

【0050】 作為這種非聚合性溶劑，可以例舉如：二甲苯、甲苯或環己烷等。

【0051】 此外，在熱聚合步驟中，與單體類重量的總量(即，整體單體類的總量)相比，聚合用組合物可以包含5至50重量%的矽烷類。矽烷含量隨著矽烷類的使用量會增加，但回收率和軟化點會降低，從而會降低聚合度，因此，從各方面因素考慮，與單體類重量的總量相比，矽烷類的使用量適合為5至50重量%左右，較佳為10至25重量%，更佳為10至20重量%。

【0052】 此外，聚合用組合物以上述重量比例使用單體類和矽烷類，並且可以利用使單體類和矽烷類的總濃度成為30至70重量%的量的非聚合性溶劑的添加，經稀釋而獲得。

【0053】 在上述條件下進行熱聚合後，將其冷卻至常溫並進行解壓，可以獲得聚合物。由於在這種聚合物內含有未反應的物質或溶劑，可以通過脫氣及濃縮步驟來去除共聚有矽烷類的石油樹脂以外的物質。

【0054】 在通過上述一系列步驟而獲得的石油樹脂中，含有源自單體類的重複單元，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不

飽和基團；且共聚有矽烷類；由<sup>1</sup>H-NMR測定的矽烷類的質子含量至少為2%。

【0055】 可以通過多種測定方法及分析方法來確認石油樹脂中共聚有矽烷類。例如可以通過使用X射線螢光分析儀(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)、FT-IR及<sup>1</sup>H-NMR來進行分析。通過XRF可以獲得矽烷類在整體樹脂中的相對含量，通過FT-IR可以獲得矽烷類的Si-O的峰強度，通過<sup>1</sup>H-NMR可以獲得定量的矽烷類的質子含量。本發明中的矽烷類的含量係以定量可靠的<sup>1</sup>H-NMR所測定的值來定義。

【0056】 根據本發明的方法獲得的可交聯的石油樹脂中，矽烷類的質子含量至少為1.7%，較佳為3%，更佳為共聚有7%以上的矽烷類。

【0057】 這種含有高含量的矽烷類的、共聚得到的可交聯的石油樹脂，其與在引發劑的存在下通過矽烷偶聯劑進行反應，從而對末端進行改性而獲得的石油樹脂相比，具有顯著高的矽烷含量。

【0058】 在本發明的可交聯的石油樹脂中，隨著矽烷類的質子含量的增加，對交聯特性方面雖然有利，但是從用作反應型黏合劑所要求的多種物理性質的均勻性方面考慮，矽烷類的質子含量增加至20%以上時，其獲得的實際利益會變少，矽烷類的質子含量較佳為10%以內。

【0059】 這一點也可以通過X射線螢光分析儀的分析方法來得到確認。本發明的可交聯的石油樹脂通過使用X射線螢光分析儀的分析所獲得的整體元素中，作為矽(Si)元素所占的重量比例的Si重量份數至少為0.3wt%，較佳可以為0.8wt%以上，更佳可以為2wt%以上。

【0060】 在根據本發明的可交聯的石油樹脂中，隨著Si重量份數的增加，對交聯特性方面雖然有利，但是從用作反應型黏合劑所要求的多種物理性質的均勻性方面考慮，Si重量份數增加至5%以上時，其獲得的實際利益會變少，矽烷類的質子含量較佳為3%以內。

【0061】 根據本發明的共聚有矽烷類的可交聯的石油樹脂，其與在引發劑的存在下通過矽烷偶聯劑進行反應，從而對末端進行改性而獲得的石

油樹脂相比，具有顯著高的Si重量份數。

【0062】 這種高的矽烷含量及Si重量份數是源於樹脂分子的結構，Si不僅位於樹脂的末端上，也分佈在聚合物鏈內。這種結構性特性可以通過<sup>29</sup>Si NMR分析來確認。

【0063】 本發明的可交聯的石油樹脂，在製備產品的過程中，考慮到因熱引起的自身的固化問題，較佳的重均分子量(Mw)為500至2000。

【0064】 此外，本發明的可交聯的石油樹脂，從黏合性樹脂的使用方面考慮，較佳軟化點為在70至150°C的範圍。

【0065】 本發明的一個例示性的方面，提供一種包含通過上述一個實施例的製備方法製得的可交聯的石油樹脂的反應型黏合劑組合物。

【0066】 在此，反應型黏合劑組合物可以理解為，形成組合物的主要成分可以通過交聯反應而發生交聯的黏合劑組合物。

【0067】 其可以根據需要包括固化劑是顯然的。

#### 實施例1：通過熱聚合的可交聯的石油樹脂的製備

【0068】 在本發明的一個實施例中，在製備石油樹脂中使用的單體，例如可以單獨使用二環戊二烯，除此之外，還可以為具有乙烯性不飽和基團的C5-餾分或C9-餾分或同等的矽烷含量，除了這種環狀烯烴之外，在將二烯烴類作為共聚用單體的情況下，也按照已知的石油樹脂的製備方法進行製備，多種共聚用單體的使用顯然包含在本發明的範圍內。

##### (1) 使用原料

【0069】 二環戊二烯(DCPD，可隆工業(kolon industries)株式會社，純度80%)；

乙烯基三甲氧基矽烷(TMVS試藥級，Aldrichk製品，純度99.99%)；

Hysol (可隆工業株式會社，將以非聚合性的環烷類物質作為主要成分的加工產物作為溶劑使用)。

## (2) 步驟

【0070】 在312.5 g的DCPD (考慮純度時相當於250g的反應物)和62.5g的TMVS (與DCPD反應物的總量相比，相當於20重量%的量)中，以使上述兩個成分的總量的濃度成爲50重量%的量計量溶劑，並添加到1 L的高壓滅菌器內。在投入原料後，閉合反應器，爲了去除與氧氣的反應等不必要的反應，用氮氣進行取代並設定爲稍微的加壓狀態。

【0071】 將反應器溫度升溫至275°C，在到達反應溫度時，開始測定反應時間並反應1小時(在反應條件下，反應器內部壓力爲20至25bar水準)。反應結束後，放置並冷卻至常溫。待冷卻溫度降低至30°C以下後，將內部壓力進行解壓，然後打開反應器獲得聚合物。

【0072】 在聚合物內，除了形成聚合的物質之外，由於還包括未反應的物質及溶劑，因此將其去除。具體地，在1L的四口消毒用高壓鍋中，全量投入聚合物，在常溫下控制真空條件。將真空度維持10torr，在實現真空狀態後，在攪拌的同時升溫至260°C。在到達260°C後，開始測定濃縮時間，維持10分鐘。在濃縮結束後，在該狀態下解除真空狀態，獲得熔融的樹脂成分。在樹脂固化後，對物理性質進行測定。

### 參照例1：DCPD樹脂聚合後通過接枝而製備經過矽烷改性的石油樹脂

#### (1) 使用原料

【0073】 二環戊二烯(DCPD，可隆工業株式會社，純度80%)；

乙烯基三甲氧基矽烷(TMVS試藥級，Aldrichk製品，純度99.99%)；

引發劑：過氧化苯甲醯；

Hysol (可隆工業株式會社，將以非聚合性的環烷類物質作爲主要成分的加工產物作爲溶劑使用)。

#### (2) 步驟

【0074】 將溶劑與312.5g的DCPD(考慮純度時相當於250g的反應物)

以使總量的濃度成爲50重量%的量計量，並添加到1L的高壓滅菌器內。在投入原料後，閉合反應器，爲了去除在高溫下與氧氣的反應等不必要的反應，用氮氣進行取代並製成稍微的加壓狀態。將反應器溫度升溫至275°C，在到達反應溫度時，開始測定反應時間並反應1小時(在反應條件下，反應器內部壓力爲20至25bar水準)。反應結束後，放置並冷卻至常溫。待冷卻溫度降低至30°C以下後，將內部壓力進行解壓，然後打開反應器，在聚合物中進一步加入62.5g的TMVS(與DCPD反應物的總量相比，相當於20重量%的量)及1.5g的引發劑。

**【0075】** 在投入原料後，閉合反應器，爲了去除在高溫下與氧氣的反應等不必要的反應，用氮氣進行取代並設定爲稍微的加壓狀態。

**【0076】** 將反應器溫度升溫至220°C，在到達反應溫度時，開始測定反應時間並反應2小時(在反應條件下，反應器內部壓力爲20至25bar水準)。反應結束後，放置並冷卻至常溫。待冷卻溫度降低至30°C以下後，將內部壓力進行解壓，然後打開反應器獲得聚合物。

**【0077】** 在聚合物內，除了形成聚合的物質之外，由於還包括未反應的物質及溶劑，因此將其去除。具體地，在1L的四口消毒用高壓鍋中，全量投入聚合物，在常溫下控制真空條件。將真空度維持10torr，在實現真空狀態後，在攪拌的同時升溫至260°C。在到達260°C後，開始測定濃縮時間，維持10分鐘。在濃縮結束後，在該狀態下解除真空狀態，獲得熔融的樹脂成分。在樹脂固化後，對物理性質進行測定。

**參照例2：通過石油樹脂成品的接枝來製備經過矽烷改性的石油樹脂**

(1) 使用原料

**【0078】** C5類樹脂：HIKOREZ A-1100(可隆工業株式會社)；

乙烯基三甲氧基矽烷(TMVS試藥級，Aldrichk製品，純度99.99%)；

引發劑：過氧化苯甲醯；

二甲苯：工業用，溶劑。

## (2) 步驟

【0079】 計量300g的C5類樹脂、90g的TMVS、1.5g的引發劑及200g的二甲苯，並添加到1L的高壓滅菌器內。在投入原料後，閉合反應器，爲了去除在高溫下與氧氣的反應等不必要的反應，用氮氣進行取代並製成稍微的加壓狀態。

【0080】 將反應器溫度升溫至220°C，在到達反應溫度時，開始測定反應時間並反應2小時(在反應條件下，反應器內部壓力爲20至25bar水準)。反應結束後，放置並冷卻至常溫。待冷卻後溫度降低至30°C以下後，將內部壓力進行解壓，然後打開反應器獲得聚合物。

【0081】 在聚合物內，除了形成聚合的物質之外，由於還包括未反應的物質及溶劑，因此將其去除。具體地，在1L的四口消毒用高壓鍋中，全量投入聚合物，在常溫下控制真空條件。將真空度維持10 torr，在實現真空狀態後，在攪拌的同時升溫至260°C。在到達260°C後，開始測定濃縮時間，維持10分鐘。在濃縮結束後，在該狀態下解除真空狀態，獲得熔融的樹脂成分。在樹脂固化後，對物理性質進行測定。

【0082】 物理性質的評價方法如下。

### (1) 回收率：

【0083】 對於聚合中獲得的聚合物以濃縮步驟後剩下的質量用百分率表示。

### (2) 軟化點：

【0084】 按照ASTM E 28的標準進行測定。將熔解的試樣撒到圓環上後，待樹脂固化後，將其安裝在軟化點測定儀器上，在固化的樹脂上放置鐵球後，以0.5°C/min的速度進行升溫的同時，測定樹脂熔化後鐵球掉落時間的溫度。

### (3) FT-IR

【0085】 以FT-IR 分光光度計進行測定(鉑金埃爾默(Perkinelmer)公

司，型號名稱spectrum 100)。

(4)分子量：

【0086】 通過凝膠滲透色譜法(惠普公司製品，型號名稱HP-1100)求得聚苯乙烯換算的重均分子量(Mw)、數均分子量(Mn)及Z-平均分子量(Mz)。將測定聚合物溶解於四氫呋喃中使其濃度成爲4000 ppm後，將100  $\mu$ l 注入到GPC中。GPC的流動相使用四氫呋喃，以1.0 mL/分鐘的流速流入，在30°C下實施。將三個安捷倫科技公司的PIgel (1,000+500+100Å)管柱串聯。使用RI檢測器(惠普公司製品，HP-1047A)在30°C下進行測定。此時，將測得的重均分子量除以數均分子量算出多分散指數(PDI)。

(5)由NMR決定的矽烷類的質子含量(%)

【0087】 使用CdCl<sub>2</sub>作爲溶劑，使用Zeol公司的型號爲FT-NMR JNM-LA400作爲裝置獲得<sup>1</sup>H-NMR分析圖表，在NMR分析圖表中，以相當於R'(烷氧基)的峰面積在整體峰的積分值中所占的比例來計算矽烷類質子含量(%)。

(6)利用X射線螢光分析儀來分析Si重量份數

【0088】 使用下述條件及儀器進行XRF分析。

-試樣製備條件：以500 kgf/cm<sup>2</sup>條件擠壓(pressing)3分鐘；

-試樣厚度：0.5 mm小球(pellet)；

-分析儀器：Shimadzu XRF-1800 (連續X-射線螢光分析儀(Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer))；

-分析條件：X-ray power 40kV，95mA；孔(Aperture) 10 mm; Speed 2 deg./min；步距角(Step angle) 0.02 deg.；測定時間 3分鐘。

【0089】 將在上述條件下通過XRF分析獲得的、矽(Si)元素在整體元素中所占的重量比例定義爲Si重量份數。

(7) <sup>29</sup>Si NMR分析

【0090】 在樹脂的微細結構中，爲了確認矽的結合位置，實施<sup>29</sup>Si NMR光譜分析。

-儀器名稱 Jeol FT-NMR JNM-ECX500；

-測定試樣：(分析試樣0.8g+100%濃度四甲基矽烷(Tetra Methyl Silane, TMS)1drop)/CDCl<sub>3</sub> 0.8mL。

【0091】 通過上述方法對上述實施例及參照例中獲得之經過矽烷改性的石油樹脂的物理性質進行測定，並將其記載於表1中。

表1

物理性質	實施例 1	參照例 1	參照例 2	對照區(HIKOREZ A-1100 自身)	
軟化點(°C)	97.5	108.2	100	100	
Si-O 峰值強度(FT-IR)	有(吸光度 0.1731)	有(吸光度 0.0339)	有	無	
H-NMR 矽烷類質子含量(%)	7.6	1.45	1.1	0	
Si 重量份數(wt%)	2.21	-	-	0	
分子量	Mn	364	310	1200	1227
	Mw	806	689	2146	2181
	Mz	7858	6419	4398	4455
	PDI	2.21	2.22	1.79	1.78

【0092】 如上述表1中所記載，如參照例中在成品中添加引發劑和矽烷類進行接枝的情況下，接枝率不超過1%左右。但是，在聚合時添加矽烷類作爲原料並進行熱聚合的情況下，即使在沒有引發劑的情況下，也能夠引起加成反應，並且具有高的矽烷含量。

【0093】 作爲比對，將利用FT-IR來確認矽烷共聚或被接枝的結果顯示於第1圖(對照區-上端，參照例2-下端)至第2圖(實施例1)中。通過<sup>1</sup>H-NMR確認源自TMVS固有峰的Si-OCH<sub>3</sub>的質子峰，並將能夠確認其大小的結果分別顯示於第3圖(參照例2)至第4圖(實施例1)中。

【0094】 此外，通過XRF分析結果獲得Si重量份數為2.21%，顯示出了高的Si重量份數。

【0095】 此外，在本發明的情況下，與在現有的樹脂的末端進行矽烷改性的情況相比，能夠確認在樹脂的鏈中的Si的結合位置存在差異。其可以通過<sup>29</sup>Si NMR的結果圖的比較進行確認(參見第5圖)。

【0096】 第5圖的上端為實施例1的結果圖，下端為參照例1的結果圖，實施例1的樹脂中，Si結合峰在-41至-45ppm被分析為3個組，而在參照例1的情況下，在-43ppm下顯示出了微弱的峰。

【0097】 從上述結果中，可以預測出在參照例1的情況下，在分子末端的雙鍵和矽烷類進行反應，而對於本發明實施例1的樹脂，可以預測出不僅在分子末端，在分子結合內也存在Si。

#### 實施例2至實施例5：根據TMVS含量變化的傾向性實驗

【0098】 按照與上述實施例1中相同的方法，製備可交聯的石油樹脂，僅改變了TMVS的含量，具體如下述表2中所示。

【0099】 通過上述方法來測定物理性質，並將其結果記載於下述表2中。

表2

物理性質	實施例2	實施例1	實施例3	實施例4	實施例5	
TMVS含量(與DCPD總量相比的重量%)	25	20	16	10	5	
回收率(%)	25.8	27.8	28.8	30.3	33.0	
軟化點(°C)	92.5	97.5	107.0	115.5	122.0	
<sup>1</sup> H-NMR矽烷類質子含量 (%)	9.9	7.6	6.0	3.5	1.7	
Si重量份數(wt%)	-	2.21	-	0.82	-	
Si-O峰值強度(FT-IR)	0.2137	0.1731	0.1444	0.0895	0.0461	
分子量	Mn	374	364	365	352	354
	Mw	801	806	799	822	821
	Mz	7509	7858	7345	7846	7428
	PDI	2.13	2.21	2.19	2.33	2.32

【0100】 從上述表2的結果中可以確認，隨著矽烷含量的增加，雖然回收率及軟化點會降低，但是分子量沒有大的變化。此外，從矽烷含量增加方面來看，可以預測到隨著矽烷的使用量增加，與作為單體DCPD相比，在主鏈上附著更多的矽烷，從而會降低DCPD的聚合度。在此，DCPD和TMVS的分子量相似，因此，樹脂的分子量差異較小。

#### 實施例6至實施例7：根據TMVS含量變化的傾向性實驗

【0101】 按照與上述實施例1中相同的方法，製備可交聯的石油樹脂，僅改變了熱聚合反應時間，具體如下述表3中所示。

表3

物理性質		實施例 1	實施例 6	實施例 7
熱聚合反應時間(hr)		1	2	3
回收率(%)		27.8	33.9	39.3
軟化點(°C)		97.5	118.8	未測量
-NMR矽烷類質子含量 (%)		7.6	8.2	8.4
Si重量分數(wt%)		2.21	-	-
Si-O峰值強度(FT-IR)		0.1731	0.1881	0.1957
分子量	Mn	364	451	487
	Mw	806	947	1051
	Mz	7858	5398	4383
	PDI	2.21	2.1	2.16

【0102】 從上述表3的結果中可以確認，隨著熱聚合反應時間的增加，顯示出了回收率、軟化點及分子量增大的現象。此外，從矽烷含量也得到增加來看，可以預測到矽烷以單體或低聚物形態構成主鏈。

#### 實驗例：可固化性評價

【0103】 將上述實施例中的實施例1、參照例1及2所獲得的石油樹脂分別取10g放入鋁盤中，將其在200°C下加熱，並確認隨時間變化的表面狀態。

【0104】 在這種一系列的過程中，沒有添加固化催化劑。

【0105】 將其結果顯示於第6圖中，在一般的熱塑性的石油樹脂(對照區；HIKOREZ A-1100本身)其表面未發生固化，但是固化型石油樹脂從表面顯示出了固化的狀態。並且，矽烷含量越高其速度也越快。即，在實施例1的情況下，在很短的時間內就顯示出了固化的狀態，而如參照例1至參照例2的樹脂那樣，在樹脂的末端以低含量接枝矽烷的樹脂的情況下，隨著時間的經過，雖然微微地顯示出了固化的狀態，但是未到能夠顯示出充分的反應性的程度。

【0106】 這種結果能夠支持由本發明提供的可交聯的石油樹脂可以有效地應用於反應型黏合劑。

【0107】 本領域技術人員可以容易地對本發明進行簡單的變形或變更，而這些變形或變更均應視為包括在本發明的範圍內。

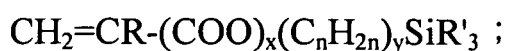
#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種可交聯的石油樹脂的製備方法，包括將聚合用組合物進行熱聚合的步驟，其中，該聚合用組合物含有(a)單體類和(b)下述化學式1所示的一種以上的矽烷類；該單體類包含環狀烯烴類，而該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團；

化學式1



在上述式中，R為氫原子或甲基；x及y為0或1，但是x為1時，y為1；n為1至12的整數，每個R'獨立地為具有1至12個碳原子的烷氧基、芳氧基、芳烷氧基(araloxo)、具有1至12個碳原子的脂族醯氧基、氨基或取代的氨基，或具有1至6個碳原子的低級烷基，但是，3個R'基中2個以下為烷基，其中，與該單體類的總重量相比，該聚合用組合物包含5至50重量%的該矽烷類。

2. 根據申請專利範圍第1項所述之可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，該矽烷類選自乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷及3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯所組成的群組。
3. 根據申請專利範圍第1項所述之可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，該熱聚合步驟是在加壓條件下，於150至300°C的反應溫度範圍下，實施1至3小時。
4. 根據申請專利範圍第1項所述之可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，該單體類包括二環戊二烯。
5. 根據申請專利範圍第1項所述之可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，該聚合用組合物包含不含有乙烯性不飽和雙鍵的非聚合性溶劑。
6. 根據申請專利範圍第5項所述之可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，該聚合用組合物中所包含之該非聚合性溶劑的量係使該單體類和該矽烷類

的總濃度成爲30至70重量%。

105 年3月1日 修正 頁(本)

7. 根據申請專利範圍第1項所述之可交聯的石油樹脂的製備方法，其中，在該熱聚合步驟之後，包括脫氣及濃縮步驟。

8. 一種可交聯的石油樹脂，含有：

源自單體類的重複單元，該單體類包含環狀烯烴類，該環狀烯烴類具有從石腦油裂解物的C5-餾分、C9-餾分及二環戊二烯中選擇的至少一種以上的乙烯性不飽和基團；

共聚有矽烷類；以及

由<sup>1</sup>H-NMR測定的矽烷類的質子含量至少爲1.7%。

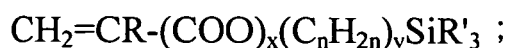
9. 根據申請專利範圍第8項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該矽烷類的質子含量至少爲7%。

10. 根據申請專利範圍第8項所述的可交聯的石油樹脂，其中，在利用X射線螢光分析儀進行分析而獲得的整體元素中，作爲矽(Si)元素所占的重量比例的Si重量份數至少爲0.3wt%。

11. 根據申請專利範圍第10項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該矽重量份數至少爲2wt%。

12. 根據申請專利範圍第8項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該矽烷類爲選自下述化學式1所示的化合物中的至少一個；

化學式1



在上述式中，R爲氫原子或甲基；x及y爲0或1，但是x爲1時，y爲1；n爲1至12的整數，每個R'獨立地爲具有1至12個碳原子的烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、具有1至12個碳原子的脂族醯氧基、氨基或取代的氨基，或具有1至6個碳原子的低級烷基，但是，3個R'基中2個以下爲烷基。

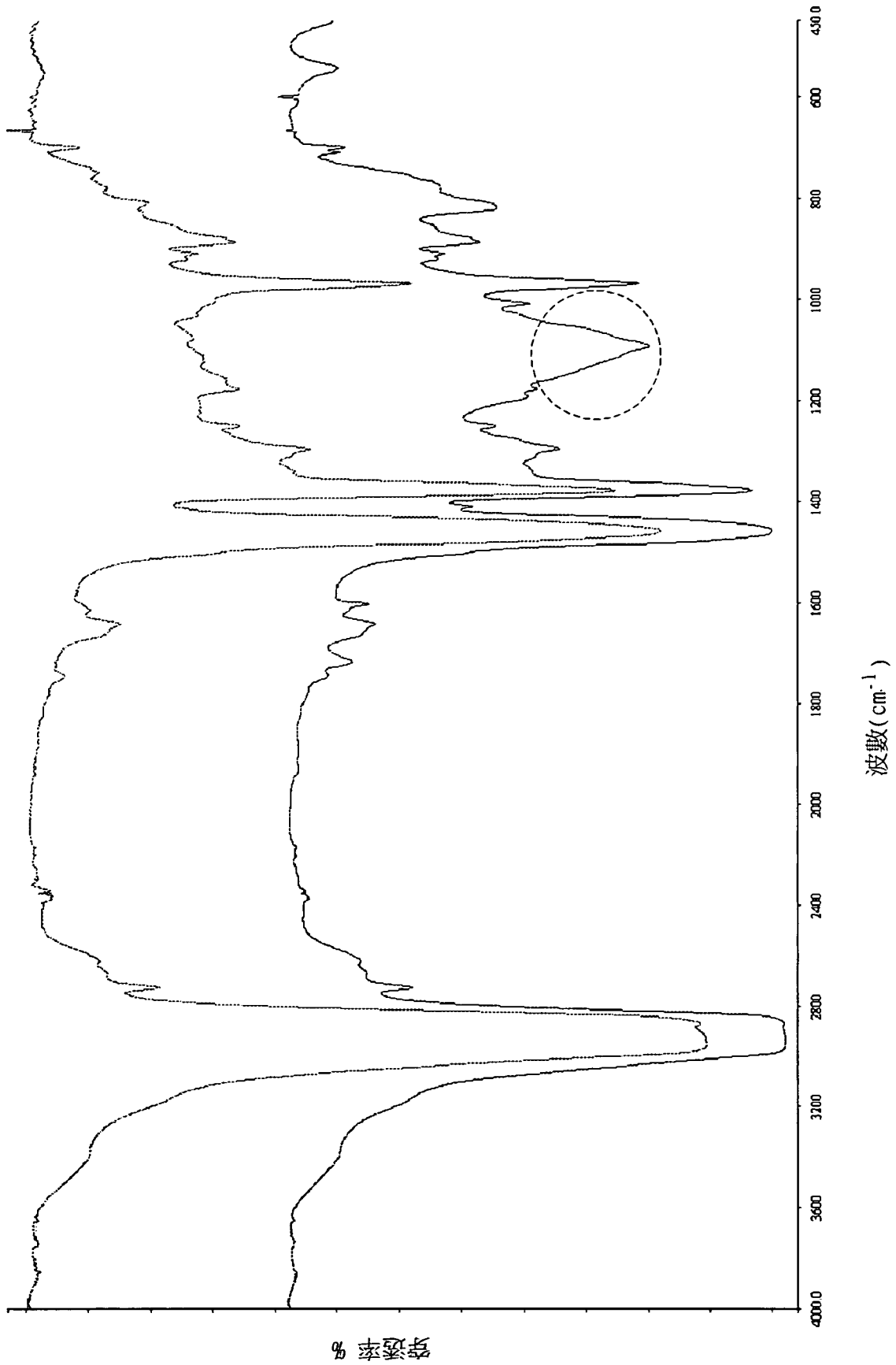
13. 根據申請專利範圍第12項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該矽烷類選

自乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷及3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯所組成的群組。

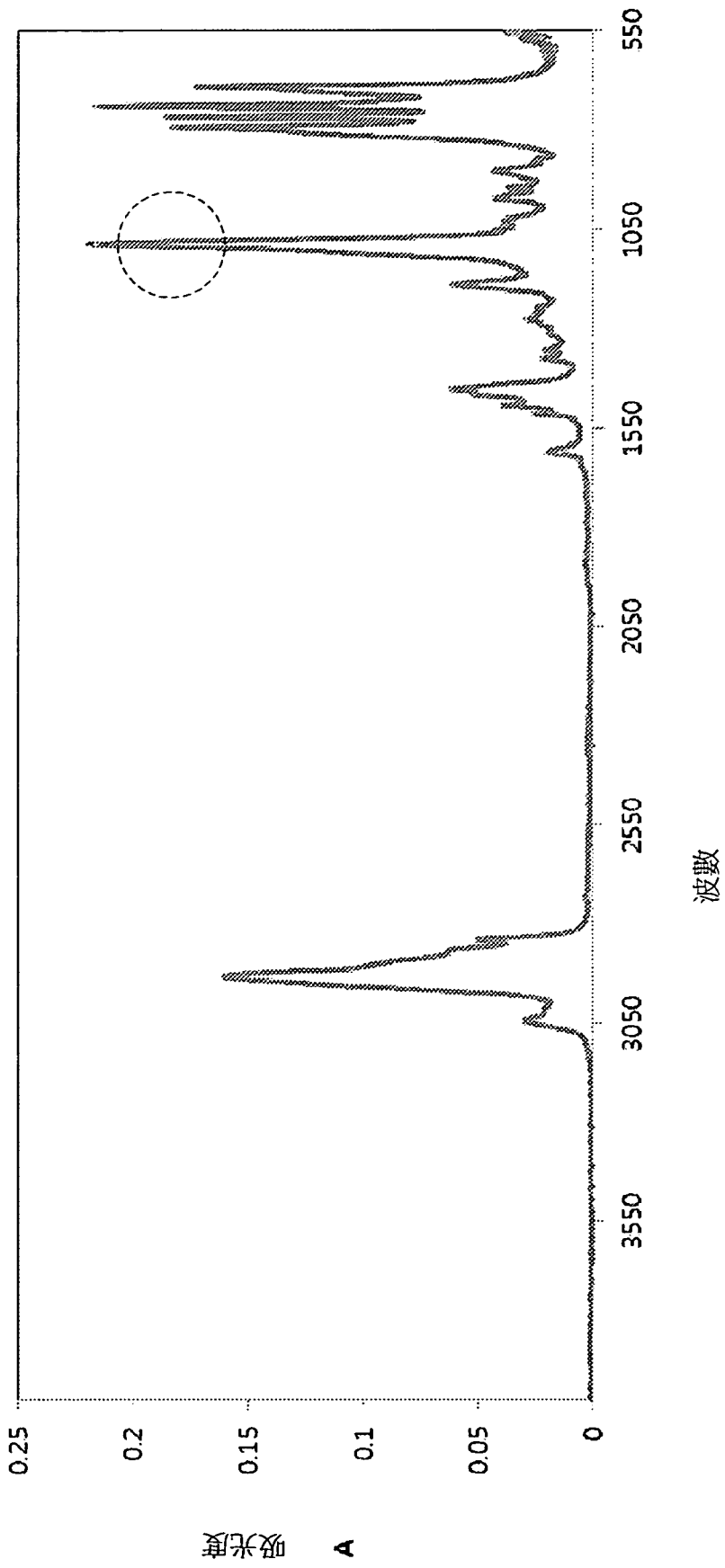
14. 根據申請專利範圍第8項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該單體類包括二環戊二烯。
15. 根據申請專利範圍第14項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該可交聯的石油樹脂的重均分子量(Mw)為500至2000。
16. 根據申請專利範圍第14項所述的可交聯的石油樹脂，其中，該可交聯的石油樹脂的軟化點在70至150°C的範圍。

圖式

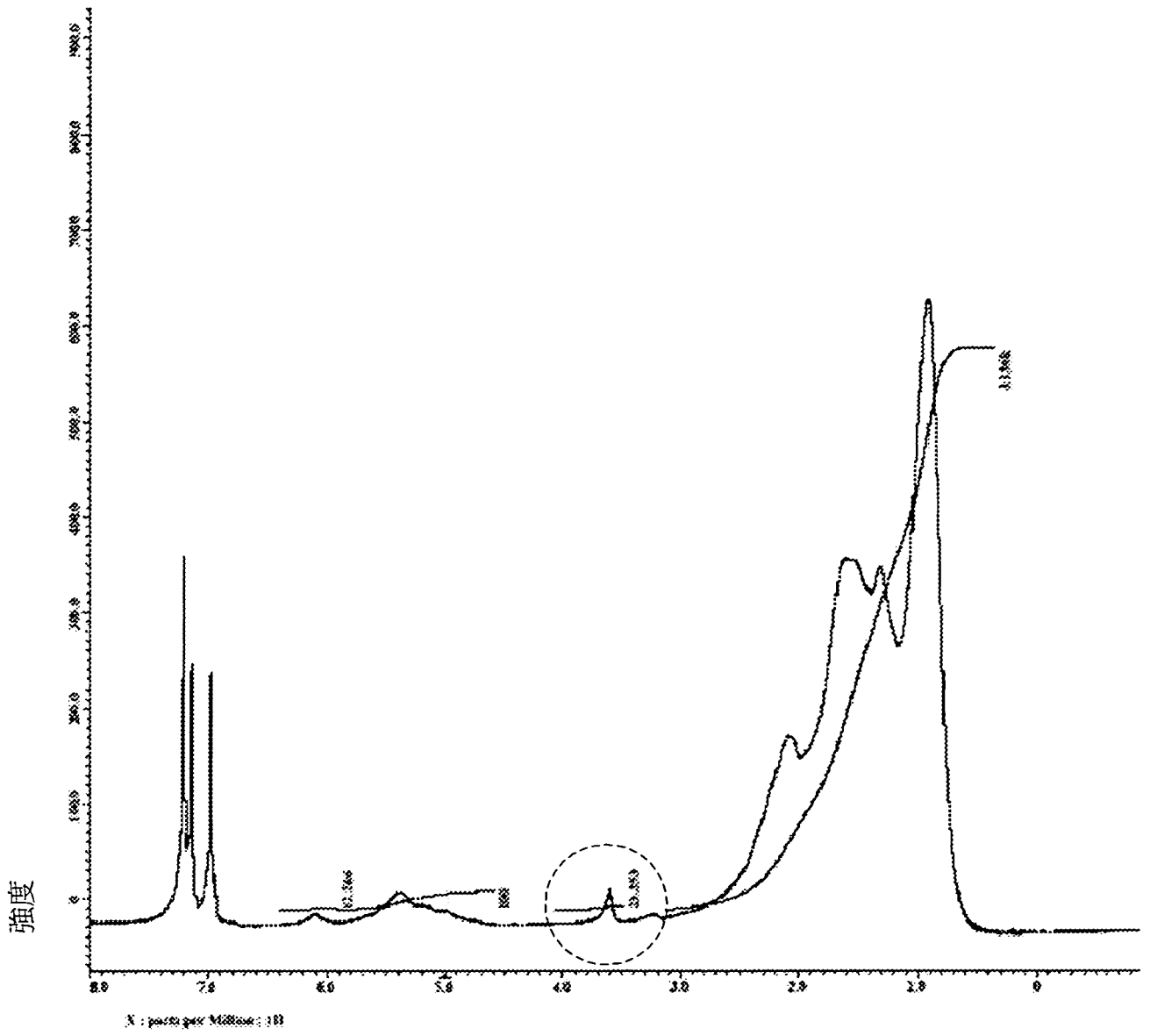
第1圖



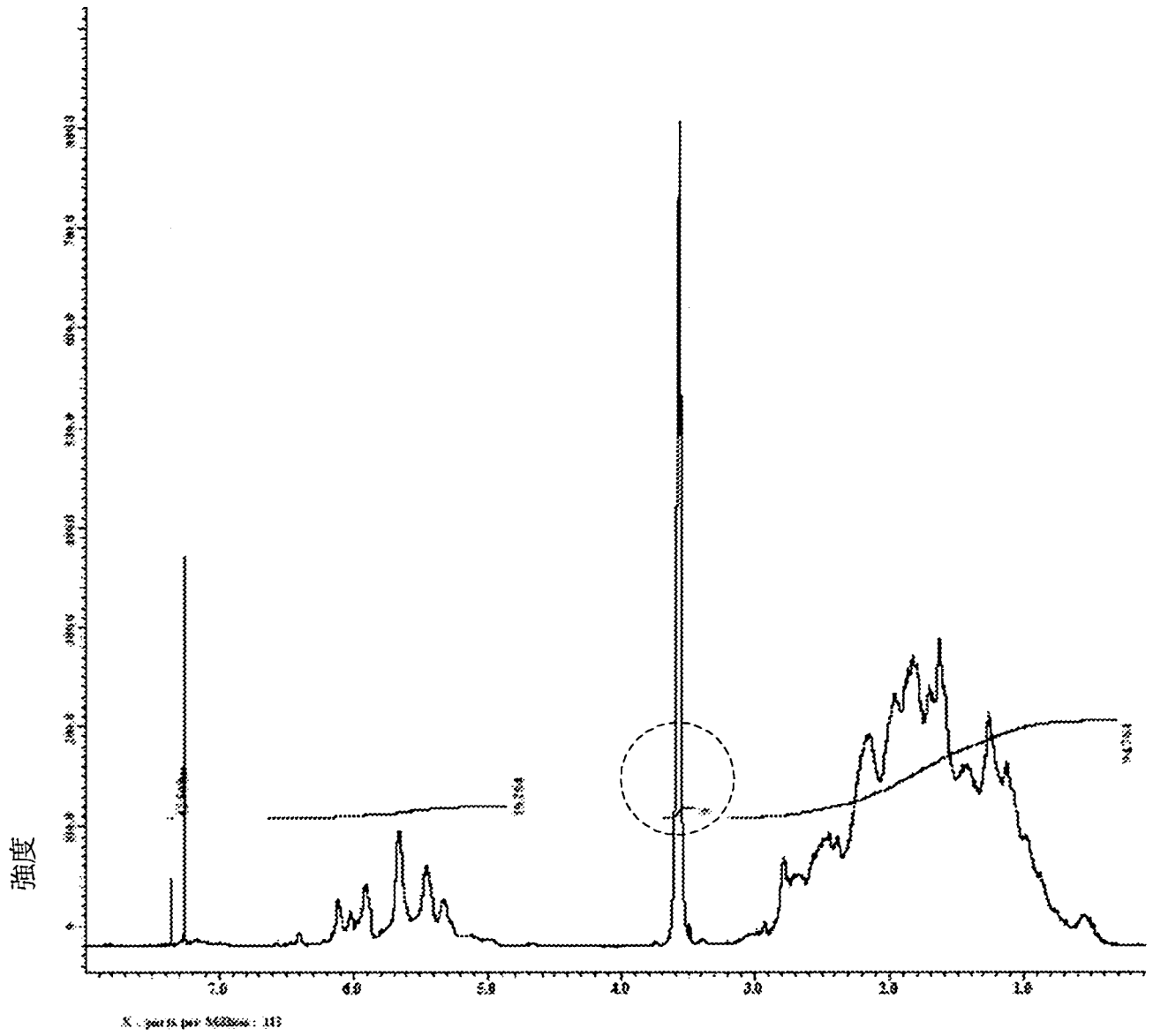
第2圖



# 第3圖



第4圖



第5圖

