



(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 I861379 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：110111432

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F2/01 (2006.01)

C08F232/06 (2006.01)

C08F212/32 (2006.01)

C08F8/04 (2006.01)

(30)優先權：2020/03/31 日本

2020-063497

(71)申請人：日商引能仕股份有限公司 (日本) ENEOS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小林正英 KOBAYASHI, MASAhide (JP) ; 小澤正夫 OZAWA, MASAO (JP) ; 久我寿典 KUGA, TOSHINORI (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

TW 202000714A

CN 105849136B

JP H5-194629A

US 8258244B2

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 30 頁

(54)名稱

熱熔黏著劑用之石油樹脂的製造方法及氫化石油樹脂的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種使用管型反應器製造石油樹脂之石油樹脂的製造方法，該石油樹脂的製造方法製造分子量分布窄而具有高軟化點、顯示良好黏著性能且不溶物亦少的作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的石油樹脂。

該石油樹脂的製造方法係使用至少含有環戊二烯系成分(A)及苯乙烯-茚系芳香族成分(B)之原料，使前述原料進行熱聚合反應，藉此製造石油樹脂的方法，其特徵為具有：第一聚合反應步驟，係使用環流反應器，使前述原料進行熱聚合反應；及第二聚合反應步驟，係使用塞流反應器使藉由前述第一聚合反應步驟製得之聚合反應產物進行熱聚合反應。



I861379

【發明摘要】

【中文發明名稱】 熱熔黏著劑用之石油樹脂的製造方法及氫化石油樹脂的製造方法

【中文】

本發明提供一種使用管型反應器製造石油樹脂之石油樹脂的製造方法，該石油樹脂的製造方法製造分子量分布窄而具有高軟化點、顯示良好黏著性能且不溶物亦少的作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的石油樹脂。

該石油樹脂的製造方法係使用至少含有環戊二烯系成分(A)及苯乙烯-茚系芳香族成分(B)之原料，使前述原料進行熱聚合反應，藉此製造石油樹脂的方法，其特徵為具有：第一聚合反應步驟，係使用環流反應器，使前述原料進行熱聚合反應；及第二聚合反應步驟，係使用塞流反應器使藉由前述第一聚合反應步驟製得之聚合反應產物進行熱聚合反應。

【指定代表圖】 無

【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】 熱熔黏著劑用之石油樹脂的製造方法及氫化石油樹脂的製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於作為熱熔黏著劑之黏性賦予劑使用的石油樹脂的製造方法及在該石油樹脂中添加氫之氫化石油樹脂的製造方法。

【先前技術】

【0002】

熱熔黏著劑因為具有優異高速塗布性、速硬化性、無溶劑性、阻隔性、省能性、經濟性等，所以在各種領域中廣泛使用。作為一般之熱熔黏著劑係使用在苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化物等之基礎聚合物中調配黏性賦予劑及可塑劑等的組成物等。

使用氫化石油樹脂等作為黏性賦予劑。氫化石油樹脂係例如藉由氫化石油樹脂製得，且該石油樹脂係熱聚合含有環戊二烯系化合物及乙烯芳香族化合物之原料而製得。

因此，以往提出了關於製造石油樹脂或氫化石油樹脂之方法的各種製造方法(例如，參照專利文獻1至4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開昭61-143413號公報

[專利文獻2]日本特開昭63-260913號公報

[專利文獻3]日本特開平2-289603號公報

[專利文獻4]日本特開2015-124246號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】

熱聚合含有環戊二烯系化合物及乙烯基芳香族化合物之原料來製造石油樹脂時，以往如上述專利文獻1或2中所示地使用批次式(批式)或連續式裝置進行聚合反應。

批次式(批式)及連續式使用之反應器係兩種方式都使用具有攪拌機之槽型反應器。在批次式(批式)之聚合反應中，滯留時間均勻，因此具有製得分子量分布比較窄(所謂分子量分布銳化)之高軟化點等級的樹脂的優點，但有生產效率不佳之缺點。此外，批次式(批式)在藉由聚合反應製造樹脂後轉移至下一個製造時，需要沖洗步驟等且花費許多時間。

另一方面，在連續式之聚合反應中，雖然可消除批次式(批式)之生產效率不佳的缺點，但分子量難以控制，因此難以製造顯示銳化分子量分布之高軟化點的樹脂。

此外，在上述專利文獻中使用之具攪拌機的槽型反應器本來就有以下問題。因為聚合反應係高溫、高壓，所以直徑大之槽型的必要板厚大，因此材質、

製作上受到限制。在商業工廠的情形中，反應器及用以安放反應器之架構、基礎的重量大，因此安裝、維護等規模龐大。

另外，因為槽型反應器具有攪拌裝置，所以在高溫、高壓下反應時，必須防止液體及氣體等由旋轉之攪拌軸洩漏，因此必須確保裝置之高製作精度且維護之要求度亦高。

因此，考慮高溫、高壓之反應場，製造石油樹脂時，最好不使用槽型之反應器，而是使用管型(管路型)之反應器。

由亦可對應設備之大型化及更實用之工廠設計且進一步減輕成本及維護等之負擔的觀點來看，最好使用管型之反應器製造石油樹脂。

但是，使用管型之反應器製造石油樹脂時，難以一面去除熱聚合反應之放熱，特別是使用包含許多反應性組成物之原料時的放熱，一面在一定溫度下進行反應。因此，在實機層級無法製得分子量分布窄而具有高軟化點、顯示良好黏著性能且不溶物亦少的作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的石油樹脂。

【0005】

因此，本發明之目的係提供一種使用管型反應器製造石油樹脂之石油樹脂的製造方法，該石油樹脂的製造方法製造分子量分布窄而具有高軟化點、顯示良好黏著性能且不溶物亦少的作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的石油樹脂。

[解決課題之手段]

【0006】

本發明人為了解決上述問題重複檢討，結果發現藉由使用環流反應器及塞流反應器之2種管型反應器，且先使用環流反應器使原料進行熱聚合反應，進一步使用塞流反應器使製得之聚合反應產物進行熱聚合反應，可製造達成作為本發明目的之石油樹脂，且完成了本發明。

【0007】

即，本發明包含以下之態樣。

[1]一種石油樹脂的製造方法，係使用至少含有環戊二烯系成分(A)及苯乙烯-茚系芳香族成分(B)之原料，使前述原料進行熱聚合反應，藉此製造石油樹脂的方法，其特徵為具有：

第一聚合反應步驟，係使用環流反應器，使前述原料進行熱聚合反應；及

第二聚合反應步驟，係使用塞流反應器使藉由前述第一聚合反應步驟製得之聚合反應產物進行熱聚合反應。

[2]上述[1]記載之石油樹脂的製造方法，其中前述第一聚合反應步驟之環流反應器的反應滯留時間(x)對合計前述環流反應器的反應滯留時間(x)及前述第二聚合反應步驟之塞流反應器的反應滯留時間(y)的整體反應滯留時間(z)的比例(x/z)係0.1至0.9。

[3]上述[2]記載之石油樹脂的製造方法，其中前述第一聚合反應步驟之環流反應器的反應滯留時間(x)對合計前述環流反應器的反應滯留時間(x)及前述第二聚合反應步驟之塞流反應器的反應滯留時間(y)的整體反應滯留時間(z)的比例(x/z)係0.2至0.8。

[4]上述[2]或[3]記載之石油樹脂的製造方法，其中前述整體反應滯留時間(z)係30至180分鐘。

[5]上述[1]至[4]中任一項記載之石油樹脂的製造方法，其中前述環戊二烯系成分(A)相對於前述原料含有50至90重量%，且前述苯乙烯-茚系芳香族成分(B)相對於前述原料含有10至50重量%。

[6]上述[1]至[5]中任一項記載之石油樹脂的製造方法，其中前述苯乙烯-茚系芳香族成分(B)中，有助於熱聚合反應之苯乙烯類(C-1)及有助於熱聚合反應之茚類(C-2)的重量比(C-1/C-2)係0.6至4.0。

[7]上述[1]至[6]中任一項記載之石油樹脂的製造方法，其中前述第一聚合反應步驟及前述第二聚合反應步驟之聚合反應時的溫度係230至320°C。

[8]一種氫化石油樹脂的製造方法，其具有以下步驟：使用藉由上述[1]至[7]中任一項記載之石油樹脂的製造方法製得的石油樹脂，對前述石油樹脂進行氫化。

[發明效果]

【0008】

依據本發明，可提供一種使用管型反應器製造石油樹脂之石油樹脂的製造方法，該石油樹脂的製造方法製造分子量分布窄而具有高軟化點、顯示良好黏著性能且不溶物亦少的作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的石油樹脂。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖1係顯示環流反應器之一構造例的示意圖。

圖2係顯示塞流反應器之一構造例的示意圖。

圖3係顯示槽型反應器之一構造例的示意圖。

圖4係顯示藉由本發明之石油樹脂的製造方法進行用以製造石油樹脂之第一及第二聚合反應步驟的一設備例的示意圖。

圖5係顯示藉由本發明之石油樹脂的製造方法進行用以製造石油樹脂之第一及第二聚合反應步驟的另一設備例的示意圖。

【實施方式】

【0010】

以下，詳細地說明本發明之石油樹脂的製造方法，但以下記載之構成要件的說明只是作為本發明之一實施形態的一例且不特定於該等內容。

【0011】

(石油樹脂的製造方法)

本發明之石油樹脂的製造方法具有：

第一聚合反應步驟，係使用環流反應器，使原料進行熱聚合反應；及

第二聚合反應步驟，係使用塞流反應器使藉由第一聚合反應步驟製得之聚合反應產物進行熱聚合反應。

說明本發明之石油樹脂的製造方法的第一及第二各聚合步驟前，先說明在本發明中使用之原料及反應器。

【0012】

<原料>

在本發明之石油樹脂的製造方法中使用的原料至少含有環戊二烯系成分(A)及苯乙烯-茚系芳香族成分(B)。

苯乙烯-萘系芳香族成分(B)意味含有苯乙烯系芳香族成分(B-1)及萘系芳香族成分(B-2)兩成分。

【0013】

在本發明中作為原料使用之環戊二烯系成分(A)包含環戊二烯及其多聚物或其烷基取代體等脂環式二烯化合物。該環戊二烯系成分(A)可包含一種或二種以上之前述脂環式二烯化合物，或亦可為包含藉由石油腦等之水蒸氣分解製得之環戊二烯系成分的環戊二烯系餾分(CPD餾分)。該CPD餾分可包含可與前述脂環式二烯化合物共聚合之烯烴性單體及其多聚物等。作為如此之烯烴性單體，可舉例如：異戊二烯或1,3-戊二烯等脂肪族二烯。

在本發明中作為原料使用之環戊二烯系成分(A)中，作為有助於反應之環戊二烯類(A-1)係環戊二烯、甲基取代及乙基取代等低級烷基取代環戊二烯、及它們的二聚物、三聚物，除此以外，亦可為異戊二烯、1,3-戊二烯之類的單體與環戊二烯之共二聚物，及異戊二烯、1,3-戊二烯之類的單體本身或該單體之二聚物、三聚物等。

【0014】

就同樣地作為原料使用之苯乙烯-萘系芳香族成分(B)而言，係C₉系芳香族烴，且包含係具有乙烯性不飽和鍵之芳香族烴的苯乙烯系芳香族成分(B-1)及萘系芳香族成分(B-2)。以苯乙烯系芳香族成分(B-1)及萘系芳香族成分(B-2)之混合物作為原料時，可使用由石油腦等之水蒸氣分解而副產生之所謂C₉餾分。

苯乙烯-萘系芳香族成分(B)中，作為有助於熱聚合反應之苯乙烯類(C-1)係苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基甲苯等在芳香環上附加烯烴之化合物。此外，作

為有助於熱聚合反應之茛類(C-2)係茛、甲基茛、二甲基茛等具有茛骨架之化合物。

【0015】

上述苯乙烯-茛系芳香族成分(B)中，有助於熱聚合反應之苯乙烯類(C-1)與有助於熱聚合反應之茛類(C-2)的重量比(C-1/C-2)沒有特別限制，可依目的適當選擇，但宜為例如0.6至4.0。由石油樹脂產率之觀點來看宜為0.6以上，且由與製品使用時使用之基礎聚合物的相容性觀點來看宜為4.0以下。

【0016】

在本發明中使用之原料中，除了供聚合反應之反應原料以外，亦可依需要適當添加溶劑來稀釋反應原料。

在此，作為溶劑沒有特別限制，可依目的適當選擇，但可舉例如：戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等本熱聚合反應生成物包含之未反應輕質餾分等。

此外，相對於原料及溶劑之混合物，有助於反應之化合物，即環戊二烯類(A-1)、苯乙烯類(C-1)、茛類(C-2)之合計量宜為30至95重量%，且35至90重量%更佳，而40至85重量%又更佳。若合計量在上述較佳範圍之下限值以上，可有效地防止因有助於反應之化合物過少導致石油樹脂生成量減少而在經濟上不理想的問題。此外，若合計量在上述較佳範圍之上限值以下，可有效地防止因有助於反應之化合物過多導致黏度過高而使裝置內之流動性不足的問題。

另外，上述環戊二烯類(A-1)之量與加總上述苯乙烯類(C-1)及茛類(C-2)之量的重量比，即A-1之量/(C-1之量+C-2之量)宜為0.1至20。

【0017】

上述環戊二烯系成分(A)宜相對於原料含有50至90重量%。

此外，上述苯乙烯-茚系芳香族成分(B)宜相對於原料含有10至50重量%。

另外，苯乙烯-茚系芳香族成分(B)之含有量係加總苯乙烯系芳香族成分(B-1)與茚系芳香族成分(B-2)兩成分之含有量。

環戊二烯系成分(A)相對於原料含有50至80重量%且苯乙烯-茚系芳香族成分(B)相對於原料含有20至50重量%更佳，而環戊二烯系成分(A)相對於原料含有50至70重量%且苯乙烯-茚系芳香族成分(B)相對於原料含有30至50重量%又更佳。

【0018】

<反應器>

本發明使用環流反應器及塞流反應器之管型反應器。

管型反應器係使流體一面在管中流動一面反應之形式的反應器。為了促進聚合反應之混合，可在該等反應器內配設靜態混合器。

顯示環流反應器之一構造例的示意圖顯示於圖1中。在環流反應器11中，原料由導入管12導入管型反應器本體13以供反應。聚合反應產物由管型反應器本體13經由排出管16排出。

即，環流反應器11係將原料及依需要將溶劑連續地導入管型反應器本體13，接著一面使其循環通過管型反應器本體13內一面使原料聚合反應，同時由管型反應器本體13連續地排出聚合反應產物，藉此使其連續地聚合反應的反應器。

此外，環流反應器11具有泵14、冷卻器15。

接著，顯示塞流反應器之一構造例的示意圖顯示於圖2中。在塞流反應器21中，原料由導入管22導入管型反應器本體23以供反應。聚合反應產物由管型反應器本體23經由排出管26排出。

即，塞流反應器21係具有管型反應器本體23且由其一端將原料(在本發明中係由環流反應器取出之聚合反應產物)及依需要將溶劑連續地導入，接著一面使其向另一端流通一面使該聚合反應產物進一步聚合反應，並將聚合反應產物由另一端連續地排出的反應器。

塞流反應器21具有泵24、冷卻器25。此外，管型反應器本體23被冷卻套27包覆且藉由冷卻套27內之冷媒冷卻。冷媒藉由泵24循環且藉由冷卻器25冷卻。

在圖2中雖然例示直管狀者作為管狀之管型反應器本體23，但亦可呈螺旋狀。

【0019】

如圖1及圖2所示地，一面使流體流過管中一面反應之形式的管型反應器構造與在習知攪拌槽中產生反應之形式的槽型反應器構造不同。

顯示習知槽型反應器之一構造例的示意圖顯示於圖3中。在槽型反應器31中，原料由導入管32導入槽型反應器本體33以供反應。聚合反應產物由槽型反應器本體33經由排出管36排出。槽型反應器31具有：泵34、冷卻器35、冷卻套37、攪拌機38。

【0020】

<滯留時間>

在環流反應器及塞流反應器中，滯留時間(HRT)表示進入反應器之流體(例如，液體)平均地停留在反應器內之時間。例如，意味滯留時間(HRT)越大(長)，液體包含之物質接受越長時間之反應。

滯留時間(HRT)(hr)可用下述式(1)求得。

[數1]

$$HRT=V/Q \quad (1)$$

上述式(1)中，V表示反應器容積(m³)且Q表示流量(m³/hr)。

【0021】

<聚合步驟>

本發明之石油樹脂的製造方法如上所述地具有：第一聚合反應步驟，係使用環流反應器進行熱聚合反應；及第二聚合反應步驟，係使用塞流反應器使藉由第一聚合反應步驟製得之聚合反應產物進行熱聚合反應。

本發明之特徵為：使用環流反應器及塞流反應器2種管型反應器使原料進行聚合反應，此時，比塞流反應器先使用環流反應器進行聚合反應。藉此，由下述實施例之結果可知，可製造分子量分布窄而具有高軟化點、顯示良好黏著性能且不溶物亦少的作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的石油樹脂。

只用環流反應器進行聚合反應時製得分子量分布廣之石油樹脂且作為黏合劑成分未顯示良好之黏著性能。另一方面，只用塞流反應器進行聚合反應時難以控制放熱且聚合過度進行，結果大量地產生不溶物，因此無法獲得品質良好之石油樹脂。

本發明人發現藉由按照環流反應器、塞流反應器之順序聚合反應，可製造抑制不溶物生成、分子量分布窄且顯示良好黏著性能之石油樹脂。在放熱反應

之溫度控制容易的環流反應器中，藉由進行一部份原料之聚合反應可防止後段之塞流反應器中的急劇放熱反應。此外，在聚合反應中，因為分子量在反應之後半顯著地增加，所以藉由滯留時間分布窄之塞流反應器進行均勻之聚合，因此可製造分子量分布窄之石油樹脂。

並不是只要併用環流反應器及塞流反應器就可達成本發明之目的，按照塞流反應器、環流反應器之順序聚合反應時，由下述參考例之結果可知，不溶物大量地產生且分子量分布亦廣，因此無法製造品質良好之石油樹脂。

此外，藉由本發明之石油樹脂的製造方法可抑制不溶物之產生，因此可抑制不溶物附著、堆積在反應器之管內的積垢(fouling)現象。因積垢產生管內之堵塞或溫度不均勻時，難以安定供給石油樹脂，因此被迫進行頻繁之運轉停止及反應器之分解清掃等而使生產效率降低。因此，藉由本發明，可用高生產效率安定地，甚至無維護負擔地製造石油樹脂。

【0022】

在本發明之石油樹脂的製造方法中，第一聚合反應步驟之環流反應器的反應滯留時間(x)對合計環流反應器的反應滯留時間(x)及第二聚合反應步驟之塞流反應器的反應滯留時間(y)的整體反應滯留時間(z)的比例宜為0.1至0.9。其原因是為了充分發揮各自使用環流反應器及塞流反應器之效果，必須各自使用反應器某程度之時間。

環流反應器的反應滯留時間(x)對整體反應滯留時間(z)的比例(x/z)係0.2至0.8更佳，且0.3至0.8又更佳。

【0023】

第一及第二聚合反應步驟之滯留時間的合計時間及聚合反應時的溫度可依據原料之構成成分或其比例適當調整，但作為滯留時間的合計時間宜為例如30至180分鐘，且45至160分鐘更佳。滯留時間短時，聚合未充分地進行且未顯示充分之黏著性能。此外，滯留時間長時聚合過度進行，結果進行過度之聚合，因此不溶分增加且難以繼續運轉裝置。

另外，作為聚合反應時的溫度宜為例如230至320°C，且240至300°C更佳。

【0024】

顯示進行用以藉由本發明之石油樹脂的製造方法製造石油樹脂的第一及第二聚合反應步驟的一設備例的示意圖顯示於圖4中。

此外，在本發明中，環流反應器或塞流反應器之反應器數沒有特別限制，可依目的適當選擇，例如，只要在塞流反應器之聚合前進行在環流反應器之聚合，即可使用多數環流反應器進行聚合。

顯示使用多數環流反應器時，進行用以藉由本發明之石油樹脂的製造方法製造石油樹脂之第一及第二聚合反應步驟的另一設備例的示意圖顯示於圖5中。

【0025】

調配之原料在溶劑存在或不存在之情形下，在230至320°C之溫度範圍內，在可將聚合成分保持於液相以上之壓力下熱共聚合30至180分鐘。

【0026】

然後，藉由上述本發明之石油樹脂的製造方法製得的石油樹脂可進行去除未反應及低聚合成分或依需要去除溶劑的步驟。例如，未反應及低聚合成分等之去除步驟可藉由減壓蒸餾或水蒸氣蒸餾來進行。

此外，可進一步對製得之石油樹脂進行氫化之步驟。藉由實施氫化步驟，可特別有效地作為熱熔黏合劑之黏合劑成分使用。

以下，說明對石油樹脂進行氫化來製造氫化石油樹脂之方法。

【0027】

(氫化石油樹脂的製造方法)

本發明之氫化石油樹脂的製造方法係對藉由上述本發明之石油樹脂的製造方法製得的石油樹脂進行氫化來實施。

進行氫化之方法沒有特別限制，可使用一般已知之習知方法。例如，可使用包含鎳、鈮、鈷、鉑、銑等金屬的觸媒，在稀釋劑存在下，在100至400°C之溫度進行氫化。

因為本發明之氫化石油樹脂使用分子量分布窄之高軟化點的品質優良的石油樹脂且將該石油樹脂氫化而製成，所以作為熱熔黏合劑之黏合劑成分使用時，由下述實施例之結果亦可知，顯示優異之黏著性能。

[實施例]

【0028】

以下列舉實施例更詳細地說明本發明，但本發明之範圍不限於該等實施例。

【0029】

(實施例1)

準備含有：環戊二烯系成分(A)、苯乙烯-萘系芳香族成分(B)及作為溶劑之甲苯的原料。原料之組成顯示於下述表1中。

使準備之原料的溶液在圖1中所示之環流反應器(內容積100cc、內徑10mm)中在反應器入口溫度275°C下,以成為下述表2所示之環流滯留時間(x(分鐘))的方式流通。

使經由環流反應器製得之生成溶液進一步在圖2中所示之塞流反應器中在反應器入口溫度275°C下,用0.2cc/min之流量流通。

在此,塞流反應器使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為下述表2所示之值的長度者。

塞流反應器之反應結束後,藉由蒸餾去除溶劑以及未反應及低聚成分,製得石油樹脂(I)。

【0030】

<分子量分布之算出>

測量石油樹脂(I)之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn),並算出分子量分布(Mw/Mn:重量平均分子量(Mw)/數量平均分子量(Mn))。重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係用以下條件藉由GPC(凝膠滲透層析法)測量。

測量機器: HLC-8320GPC(TOSOH公司製)

溶析液: 四氫呋喃

管柱: TSKgel(TOSOH公司製)

標準物質: 聚苯乙烯(TOSOH公司製)

檢測器: 微差折射器(TOSOH公司製)

【0031】

<軟化點之測量>

使用Mettler-Toledo公司製滴點、軟化點測量系統DP70，依據ASTM D6090測量石油樹脂(I)之軟化點。

【0032】

<不溶物之生成>

用環己烷溶解熱聚合後之石油樹脂而作成50重量%溶液後，測量用標稱直徑80網目之不鏽鋼網過濾後殘留的物質重量(mg/進料-kg)。

【0033】

石油樹脂(I)之性質的評價結果顯示於下述表2中。

【0034】

接著，將80克之該石油樹脂(I)、80克之作為稀釋劑的環己烷及2.0克之作為觸媒的鎳系觸媒(N-113、日揮觸媒化成公司(股)製)放入0.2公升之高壓釜中，在氫壓150kg/cm²G、300°C下進行1小時氫化反應。

反應結束後，藉由蒸餾去除稀釋劑而製得氫化石油樹脂(II)。

對氫化石油樹脂(II)，藉由以下記載之方法評價黏著性能。

【0035】

<黏著性能>

黏著力之評價係藉由依據JIS Z 0237：2009之方法來進行。首先，將氫化石油樹脂(II)與SBS樹脂(旭化成公司製Asaprene T-438)及橡膠加工油(JAPAN SUN OIL公司製Sunpure LW-500)混合成分別為25/60/15之質量比而製得黏著成分。使製得之黏著成分溶解於甲苯中，並塗布在PET薄膜製之試驗片上。在此，使甲苯揮發後之黏著成分的厚度為50微米。使用該試驗片，用每分鐘30cm之牽引速度實施180°剝離試驗並測量黏著力。

依據獲得之黏著力(N/mm)的值，用以下之A至D作為氫化石油樹脂(II)之黏著性能。

A：10N/10mm以上

B：8N/10mm以上、小於10N/10mm

C：7N/10mm以上、小於8N/10mm

D：小於7N/10mm

【0036】

氫化石油樹脂(II)之性質的評價結果顯示於下述表2中。

【0037】

<綜合評價>

不溶物超過280mg/進料-kg生成時，在實機層級難以運轉。不溶物之生成宜抑制在280mg以下，且抑制在230mg以下更佳，而抑制在150mg以下又更佳。

此外，黏著性能在上述評價基準中為D時，實用上難以作為黏合劑成分使用。黏著性能宜在上述評價基準中為C，且B更佳，而A又更佳。

因此，藉由下述基準綜合評價實施例1之石油樹脂。

A：不溶物之生成係在150mg以下且黏著性能係A。

B：不溶物之生成係比150mg大、230mg以下且黏著性能係A，或黏著性能係B且不溶物之生成係150mg以下。

C：不溶物之生成係比150mg大、230mg以下且黏著性能係B。

D：不溶物之生成係比230mg大、280mg以下且黏著性能係A或B，或黏著性能係C且不溶物之生成係230mg以下。

E：不溶物之生成係比230mg大、280mg以下且黏著性能係C。

F：不溶物之生成係比280mg大，或黏著性能係D。

【0038】

(實施例2至8)

除了在實施例1中，如表2中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例1同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在實施例2至8中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表2所示之值的長度者。

與實施例1同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表2中。

【0039】

(比較例1至2)

除了在實施例1中，如表2中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例1同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在比較例1中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表2所示之值的長度者。

與實施例1同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表2中。

【0040】

(參考例1至2)

除了在實施例1中，如表2中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例1同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在參考例1中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表2所示之值的長度者。

與實施例1同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表2中。

【0041】**(實施例9)**

除了在實施例1中，如表1中所示地變更原料之組成且如表3中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例1同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在實施例9中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表3所示之值的長度者。

與實施例1同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表3中。

【0042】**(比較例3、4)**

除了在實施例9中，如表3中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例9同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在比較例3中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表3所示之值的長度者。

與實施例9同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表3中。

【0043】**(實施例10)**

除了在實施例1中，如表1中所示地變更原料之組成且如表4中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例1同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在實施例10中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表4所示之值的長度者。

與實施例1同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表4中。

【0044】

(比較例5、6)

除了在實施例10中，如表4中所示地變更環流滯留時間(x(分鐘))及塞流滯留時間(y(分鐘))以外，與實施例10同樣地製造石油樹脂及氫化石油樹脂。

此外，如實施例1中說明地，在比較例5中，塞流反應器亦使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為表4所示之值的長度者。

與實施例10同樣地評價石油樹脂及氫化石油樹脂之性質。結果顯示於表4中。

【0045】

(參考例3)

準備與實施例1同樣之原料。

使準備之原料的溶液在圖2中所示之塞流反應器中在反應器入口溫度275°C下，用0.2cc/min之流量流通。

在此，塞流反應器使用內徑為7mm且具有使塞流滯留時間(y(分鐘))成為下述表5所示之值的長度者。

使經由塞流反應器製得之生成溶液進一步在圖1中所示之環流反應器(內容積100cc、內徑10mm)中在反應器入口溫度275°C下，以成為下述表5所示之環流滯留時間(x(分鐘))的方式流通。

環流反應器之反應結束後，藉由蒸餾去除溶劑以及未反應及低聚成分，製得石油樹脂(III)。

接著用與在實施例中對石油樹脂(I)進行氫化相同之方法對石油樹脂(III)進行氫化，製得氫化石油樹脂(IV)。評價石油樹脂(III)及氫化石油樹脂(IV)之性質。結果顯示於表5中。

【0046】

[表1]

原料組成(重量%)	實施例1至8 比較例1至2 參考例1至2	實施例9 比較例3至4	實施例10 比較例5至6
環戊二烯系成分(A)	50	53.5	86.7
苯乙烯-茚系芳香族成分(B)	50	46.5	13.3
苯乙烯/茚類	1.8	3.6	3.6

【0047】

[表2]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	比較例1	參考例1	參考例2	比較例2
滯留時間	環流滯留時間(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
	串流滯留時間(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
	總滯留時間(z)(min)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	59.3	55.5	115
	環流/總滯留時間(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
串流溫度	入口溫度(℃)	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	-	-
	出口溫度(℃)	285	283	282	282	281	280	280	280	289	285	-	-
石油樹脂之性質	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
	軟化點(℃)	86	87	90	90	90	87	86	84	85	72	71	82
	不溶物(mg/進料·kg)	232	181	145	134	131	121	116	115	309	151	90	110
氫化石油樹脂之性質	黏著性能	A	A	A	A	A	A	B	C	A	D	D	D
綜合評價		D	B	A	A	A	A	B	D	F	F	F	F

【0048】

[表3]

		實施例9	比較例3	比較例4
滯留時間	環流滯留時間(x)(min)	55.5	0.0	115.0
	塞流滯留時間(y)(min)	59.3	115.0	0.0
	總滯留時間(z)(min)	115	115	115
	環流/總滯留時間(x/z)	0.48	0.00	1.00
石油樹脂之性質	Mn(275°C)	535	518	430
	Mw/Mn	3.2	3.3	4.5
	軟化點(°C)	94	90	82
	不溶物(mg/進料-kg)	145	446	124
氫化石油樹脂之性質黏著性能		A	A	D

【0049】

[表4]

		實施例10	比較例5	比較例6
滯留時間	環流滯留時間(x)(min)	55.5	0.0	115.0
	塞流滯留時間(y)(min)	59.3	115.0	0.0
	總滯留時間(z)(min)	115	115	115
	環流/總滯留時間(x/z)	0.48	0.00	1.00
石油樹脂之性質	Mn(275°C)	539	530	448
	Mw/Mn	3.2	3.3	4.8
	軟化點(°C)	96	94	86
	不溶物(mg/進料-kg)	168	466	145
氫化石油樹脂之性質黏著性能		A	A	D

【0050】

[表5]

		參考例3
滯留時間	環流滯留時間(x)(min)	55.5
	塞流滯留時間(y)(min)	59.3
	總滯留時間(z)(min)	115
	環流/總滯留時間(x/z)	0.48
石油樹脂之性質	Mn(275°C)	447
	Mw/Mn	3.0
	軟化點(°C)	85
	不溶物(mg/進料-kg)	367
氫化石油樹脂之性質黏著性能		D

由上述實施例可知，藉由本發明製得之石油樹脂成為分子量分布窄而具有高軟化點且不溶物亦少之顯示良好品質的石油樹脂。此外，可了解的是對如此

之石油樹脂進行氫化製得之氫化石油樹脂成為顯示良好黏著性能且作為熱熔黏合劑之黏合劑成分顯示良好品質的氫化石油樹脂。

可了解的是特別用環流反應器之反應滯留時間(x)對整體反應滯留時間(z)的比例(x/z)在0.2至0.8之範圍內的條件製造時，製得不溶物少、黏著性能高且綜合評價高之石油樹脂(參照表2之實施例3至6的結果)。此外，可了解的是用前述(x/z)在0.3至0.8之範圍內的條件製造時，製得不溶物更少之良好品質的石油樹脂(參照表2之實施例4至6的結果)。

可了解的是藉由本發明製得之石油樹脂因為不溶物少且積垢少，所以本發明之石油樹脂的製造方法係亦可連續運轉且亦具優異經濟性之製法。

【0051】

依據本發明，可製造特別理想地作為熱熔黏著劑用之黏性賦予樹脂使用的石油樹脂及氫化石油樹脂。

【符號說明】

【0052】

11:環流反應器

12,22,32:導入管

13,23:管型反應器本體

14,24,34:泵

15,25,35:冷卻器

16,26,36:排出管

21:塞流反應器

27,37:冷卻套

31:槽型反應器

33:槽型反應器本體

38:攪拌機

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種石油樹脂的製造方法，係使用至少含有環戊二烯系成分(A)及苯乙烯-茚系芳香族成分(B)之原料，使該原料進行熱聚合反應，藉此製造石油樹脂的方法，其特徵為：

包含：

第一聚合反應步驟，係使用環流反應器，使該原料進行熱聚合反應；及

第二聚合反應步驟，係使用塞流反應器使藉由該第一聚合反應步驟製得之聚合反應產物進行熱聚合反應；

且該第一聚合反應步驟之環流反應器的反應滯留時間(x)與該第二聚合反應步驟之塞流反應器的反應滯留時間(y)合計而得的整體反應滯留時間(z)係45至160分鐘。

【請求項2】

如請求項1之石油樹脂的製造方法，其中該第一聚合反應步驟之環流反應器的反應滯留時間(x)對於將該環流反應器的反應滯留時間(x)與該第二聚合反應步驟之塞流反應器的反應滯留時間(y)合計而得的整體反應滯留時間(z)的比例(x/z)係0.1至0.9。

【請求項3】

如請求項2之石油樹脂的製造方法，其中該第一聚合反應步驟之環流反應器的反應滯留時間(x)對於將該環流反應器的反應滯留時間(x)與該第二聚合反應步驟之塞流反應器的反應滯留時間(y)合計而得的整體反應滯留時間(z)的比例(x/z)係0.2至0.8。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之石油樹脂的製造方法，其中該環戊二烯系成分(A)相對於該原料含有50至90重量%，且該苯乙烯-茚系芳香族成分(B)相對於該原料含有10至50重量%。

【請求項5】

如請求項1至3中任一項之石油樹脂的製造方法，其中該苯乙烯-茚系芳香族成分(B)中，有助於熱聚合反應之苯乙烯類(C-1)及有助於熱聚合反應之茚類(C-2)的重量比(C-1/C-2)係0.6至4.0。

【請求項6】

如請求項1至3中任一項之石油樹脂的製造方法，其中該第一聚合反應步驟及該第二聚合反應步驟之聚合反應時的溫度係230至320°C。

【請求項7】

一種氫化石油樹脂的製造方法，其具有以下步驟：使用藉由如請求項1至6中任一項之石油樹脂的製造方法製得的石油樹脂，對該石油樹脂進行氫化。

【發明圖式】

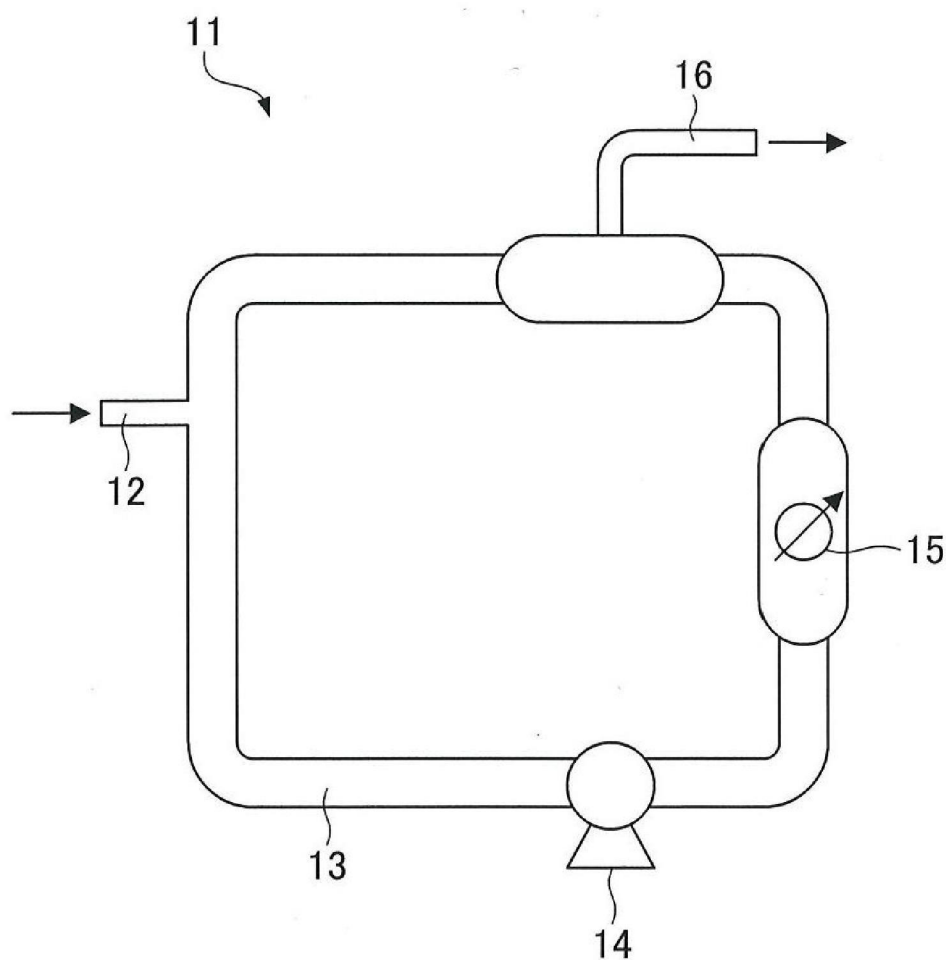


圖 1

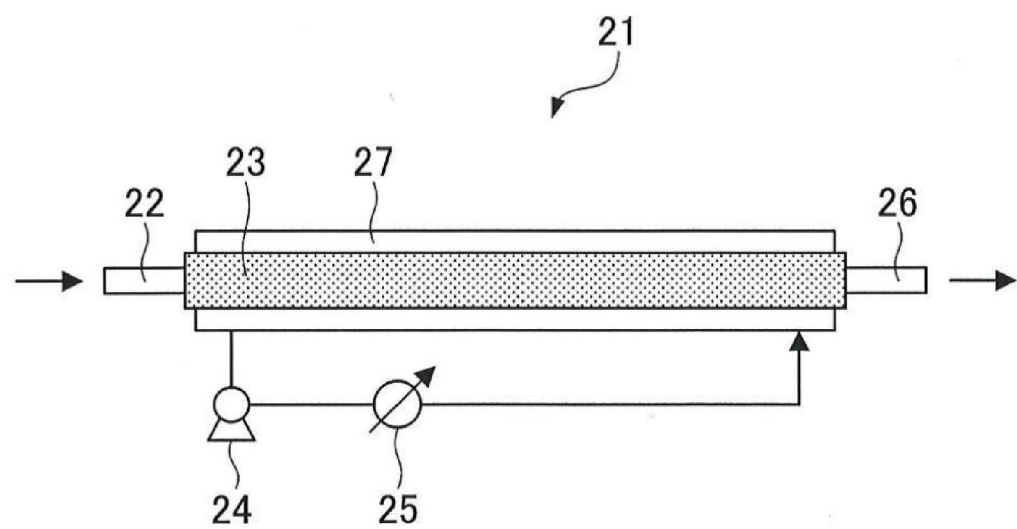


圖 2

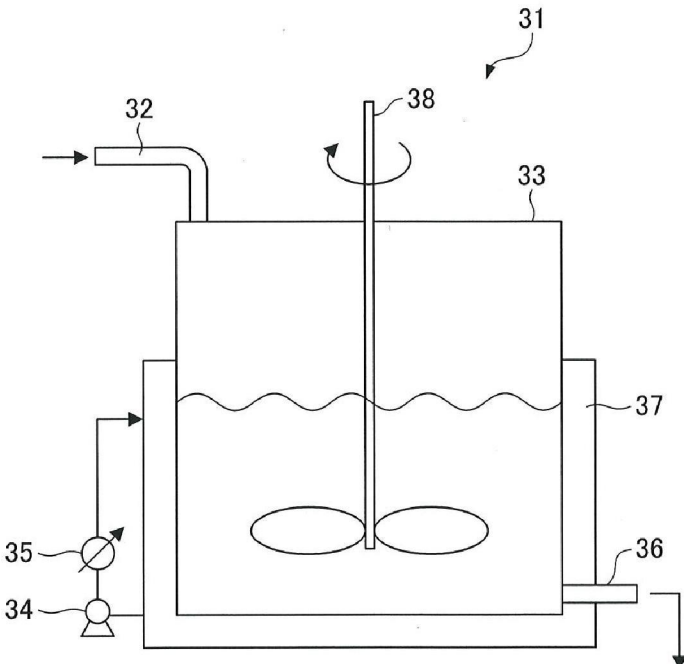


圖 3

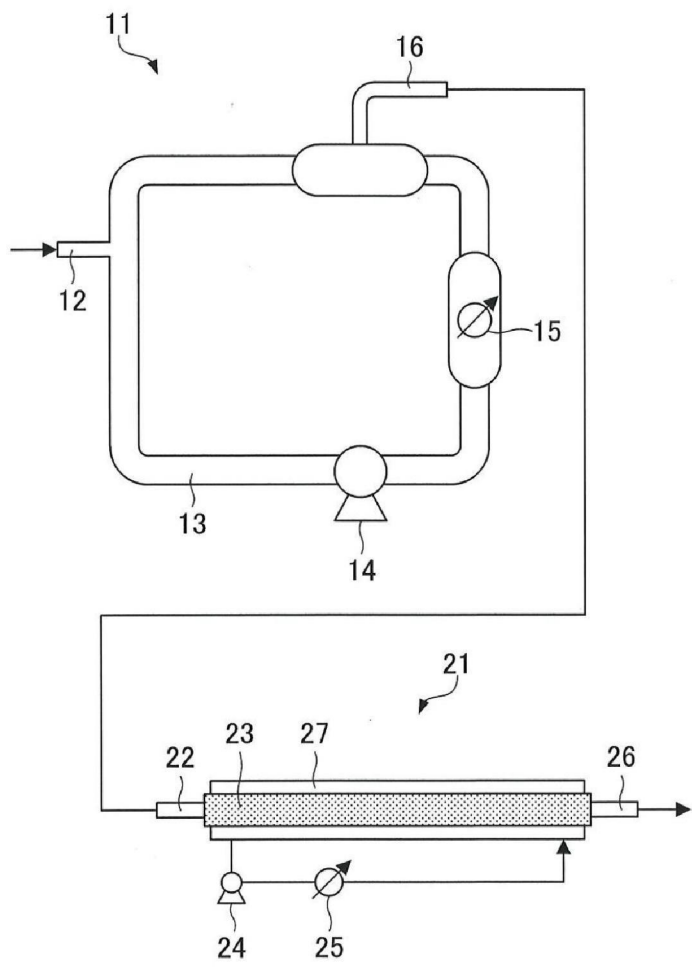


圖 4

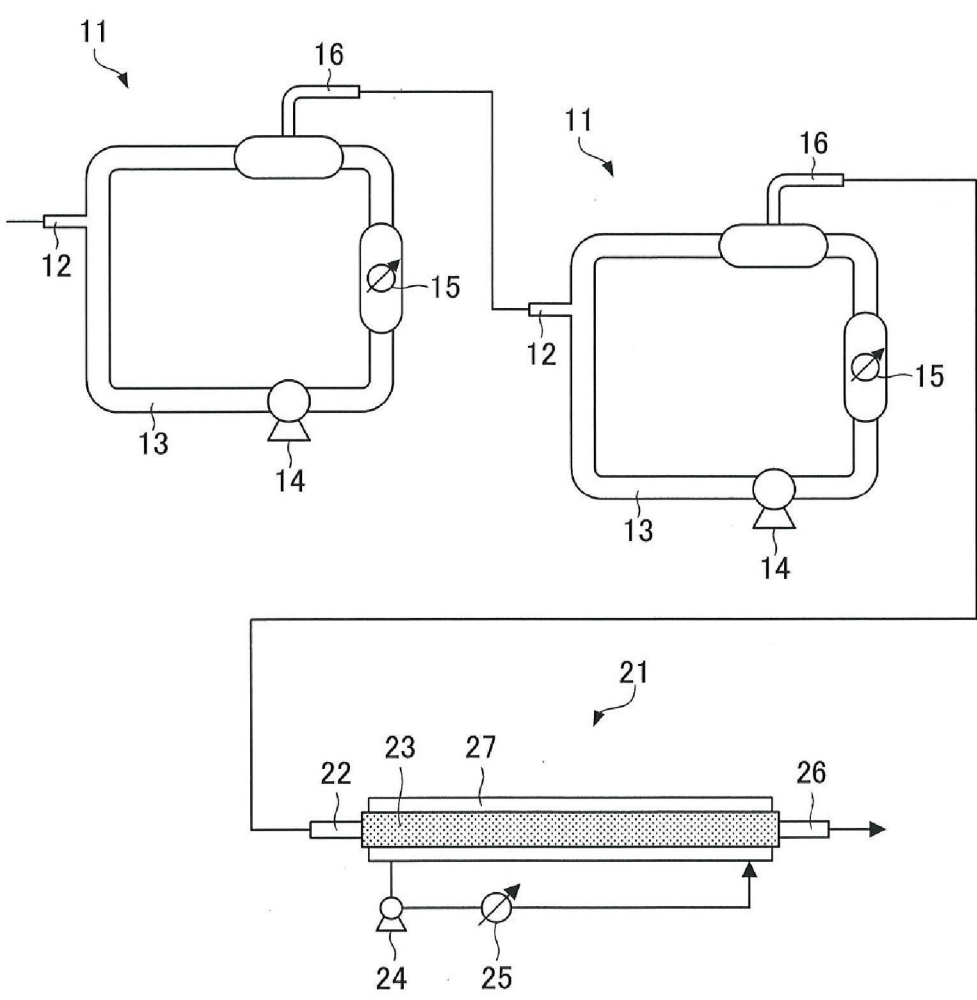


圖 5