

## 明 細 書

発明の名称：

水素化石油樹脂ペレット及び水素化石油樹脂ペレットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素化石油樹脂ペレット及び水素化石油樹脂ペレットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、熱可塑性化合物をベースポリマーとして粘着付与剤等の添加剤を配合してなるホットメルト型の接着剤が、衛生用品の製造、製本、各種包装などの様々な分野で用いられている。

[0003] ホットメルト接着剤のベースポリマーとなる熱可塑性化合物としては、例えば、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、非晶性ポリアルファオレフィン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、および、それらのゴム成分を水素添加して得られる、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンゴム（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンゴム（SEPS）などが挙げられる。

[0004] また、ホットメルト接着剤の添加剤となる粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、およびこれらの水素添加物などが用いられている。これらの中でも、工業生産に適し、品質安定性が高いという観点から、石油樹脂、なかでも水素化石油樹脂が好適に使用されている。

[0005] これまで、粘着付与剤として水素化石油樹脂を含むホットメルト接着剤が用いられてきた。特に、紙おむつ等の衛生用品の製造にホットメルト接着剤が用いられた場合、製品中に含まれる揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compounds）に由来する臭気が、ユーザに不快感を与えることや、健康に悪影響が及ぼされること等が懸念され、様々な検討がなされている。

[0006] 例えば、特許文献1には、揮発性有機化合物成分が少なく低臭気性に優れる、石油樹脂及び水素添加石油樹脂として、揮発性有機化合物成分の含有量が100wtppm未満である石油樹脂と水素添加石油樹脂が開示されている。

特許文献2には、水素添加石油樹脂に共存する臭気成分を効果的に低減し、且つ軟化点を適切な範囲にすることを目的として、特定のガス通気量で水素添加石油樹脂をストリッピングすることを特徴とする、水素添加石油樹脂の脱臭方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2019／172434号

特許文献2：国際公開第2019／189296号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1及び特許文献2には、低臭気性の水素化石油樹脂が得られることが開示されているが、得られた樹脂をいかなる方法で製品化するかについては記載がない。

水素化石油樹脂を前記のようにホットメルト接着剤などに用いる場合、配合しやすい形状での製品化が必須である。なかでも、通常、輸送性、計量容易性にも優れるペレットとして製品化される。しかし、低臭気性の水素化石油樹脂を得るのに脱揮処理された後からペレット化される迄に、臭気成分が発生し、製品である樹脂ペレットの臭気が問題となることがあった。

そこで、本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、臭気の少ない、水素化石油樹脂ペレット及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、揮発成分の放散量が特

定量以下である水素化石油樹脂ペレットとそれを得る製造方法によって、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0010] [1] 以下に定義する揮発成分の放散量が10質量ppm以下である水素化石油樹脂ペレット。

揮発成分の放散量

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー法によって測定されるノルマルドデカンの保持時間未満の保持時間を有する全成分をエチルシクロヘキサンに換算した、前記水素化石油樹脂に対する量

[2] 以下に定義する主分解成分の放散量が5質量ppm以下である、前記[1]に記載の水素化石油樹脂ペレット。

主分解成分の放散量

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー法によって測定されるトリシクロデセン類及びスチレンをエチルシクロヘキサンに換算した、前記水素化石油樹脂に対する量

[3] 前記トリシクロデセン類が、トリシクロ-3-デセン及びトリシクロ-8-デセンである、前記[2]に記載の水素化石油樹脂ペレット。

[4] 前記揮発成分の放散量が5質量ppm以下であり、主分解成分の放散量が3質量ppm以下である、前記[2]又は[3]に記載の水素化石油樹脂ペレット。

[5] 水素化石油樹脂ペレットを構成する水素化石油樹脂が、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体の水素化物を含む、前記[1]～[4]のいずれか1つに記載の水素化石油樹脂ペレット。

[6] 前記共重合体が、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熱重合してなる、前記[5]に記載の水素化石油樹脂ペレット。

[7] 前記シクロペンタジエン系化合物が、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンからなる群より選択される少なくとも1種である、前記[6]に記載の水素化石油樹脂ペレット。

〔８〕脱揮装置において水素化石油樹脂を脱揮する工程１、脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する工程２、及びペレタイズ用の成形装置において水素化石油樹脂ペレットを得る工程３を含む、水素化石油樹脂ペレットの製造方法であって、

工程１終了後から工程３における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度が２３５℃以下、かつ工程１終了後から工程３における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間が１時間以下である、水素化石油樹脂ペレットの製造方法。

〔９〕前記工程１終了後から工程３における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度が２３０℃以下、かつ工程１終了後から工程３における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間が４０分間以下である、前記〔８〕に記載の水素化石油樹脂ペレットの製造方法。

〔１０〕脱揮装置において水素化石油樹脂を脱揮する工程１、脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する工程２、及びペレタイズ用の成形装置において水素化石油樹脂ペレットを得る工程３を含む、水素化石油樹脂ペレットの製造方法であって、

得られた水素化石油樹脂ペレットからの揮発成分の放散量が目標値を超えないように指標値を設定し、工程１終了後から工程３における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度（Ｔ）および時間（ｔ）が下記式（１）を満たすように工程２及び工程３を行う、水素化石油樹脂ペレットの製造方法。

$$t \times [\exp(A - E/RT)] \leq \text{指標値} \quad (1)$$

（式中、Ａは頻度因子、Ｅは活性化エネルギー、Ｒはガス定数である。）

〔１１〕頻度因子Ａ及び活性化エネルギーＥが下記式（２）及び（３）で表される、前記〔１０〕に記載の水素化石油樹脂ペレットの製造方法。

$$A = C_{21} \times \mu^2 + C_{11} \times \mu + C_{01} \quad (2)$$

$$E = C_{22} \times \mu^2 + C_{12} \times \mu + C_{02} \quad (3)$$

（式中、 $\mu$ は２００℃における水素化石油樹脂の粘度であり、 $C_{21}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{01}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{02}$ はそれぞれ係数である。）

〔12〕前記工程1終了時の水素化石油樹脂の揮発成分の放散量が5質量ppm以下である、前記〔8〕～〔11〕のいずれか1つに記載の水素化石油樹脂ペレットの製造方法。

〔13〕前記水素化石油樹脂ペレットからの揮発成分の放散量の目標値が10質量ppm以下である、前記〔10〕～〔12〕のいずれか1つに記載の水素化石油樹脂ペレットの製造方法。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、臭気の少ない、水素化石油樹脂ペレット及びその製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の水素化石油樹脂ペレットの製造方法に用いられるペレタイズ用の成形装置の一例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] [水素化石油樹脂ペレット]

本発明の水素化石油樹脂ペレットは、以下に定義する揮発成分の放散量が10質量ppm以下である。

#### 揮発成分の放散量

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー法によって測定されるノルマルドデカンの保持時間未満の保持時間を有する全成分をエチルシクロヘキサンに換算した、前記水素化石油樹脂に対する量

[0014] (水素化石油樹脂及びその製造方法)

本発明の水素化石油樹脂ペレットは、水素化石油樹脂から構成されるものであるが、水素化石油樹脂ペレットを構成する水素化石油樹脂は、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体の水素化物を含むことが好ましく、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体の水素化物であることがより好ましい。

また、前記共重合体は、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熱重合してなるものであることが好ましい。

更に前記シクロペンタジエン系化合物は、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

本発明の水素化石油樹脂ペレットを構成する水素化石油樹脂を得る方法は、特に限定されないが、以下に示す共重合反応、水素化反応を行うことによって得られるものであることが好ましい。

[0015] <共重合反応工程>

共重合反応において、加熱装置、加圧装置、及び攪拌装置を備えた重合反応槽を採用し、第1原料としてシクロペンタジエン系化合物、及び第2原料としてビニル芳香族化合物を用いることが好ましい。そして、重合用溶媒中で、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、所定の条件で共重合反応させて共重合体（以下、石油樹脂ともいう。）を生成させることが好ましい。

ここで、共重合体は、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熱重合してなることが好ましい。

より具体的には、共重合体は、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンからなる群より選択される少なくとも1種とスチレンとを熱重合してなることが好ましい。

[0016] 重合反応槽には、第1原料タンク、第2原料タンク、及び重合用溶媒タンクが接続されたものを用いることができる。第1原料タンク及び第2原料タンクには、第1原料と第2原料とをそれぞれ貯蔵し、重合用溶媒タンクには、重合用溶媒を貯蔵する。

そして、重合反応槽には、先ず、重合用溶媒タンクから重合用溶媒を供給し、次いで、第1原料タンク及び第2原料タンクのそれぞれから第1原料及び第2原料を適宜供給する設計とすることができる。また、重合反応槽の底部には開閉口を設け、共重合反応で生成した共重合体を外部に流出可能とすることができる。

なお、第1原料と第2原料とを予め混合物とする場合には、原料タンクは

1つであってもよい。

[0017] ここで、シクロペンタジエン系化合物としては、例えば、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、およびこれらの二量体や共二量体などが挙げられ、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、インデン、メチルインデン、エチルインデンなどが挙げられる。

[0018] シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物とは、それぞれ単独で重合反応槽に供給してもよいが、予め互いを混合しモノマー混合物としておいてから重合反応槽に供給してもよい。

シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との混合割合は、特に限定されないが、質量比でシクロペンタジエン系化合物：ビニル芳香族化合物＝70：30～20：80であることが好ましく、60：40～40：60がより好ましい。

[0019] シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合反応に用いる、重合用溶媒としては、芳香族系溶媒、ナフテン系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒などが代表的に挙げられる。重合用溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどが好適に用いられる。

重合用溶媒の使用量は、モノマー混合物100質量部に対して、50～500質量部であることが好ましく、60～300質量部がより好ましく、60～200質量部であることが更に好ましく、70～150質量部であることが更に好ましい。

[0020] 重合反応槽中に供給した重合用溶媒は、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、更に好ましくは200℃以上の温度に予め加熱しておくことが、スムーズに熱重合を開始する観点から好ましい。このように予め加熱された重合用溶媒中に、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族

化合物とのモノマー混合物を添加し、攪拌しながら、所定の条件で共重合反応を行なうことが好ましい。

ここで、モノマー混合物添加は、分割添加又は連続添加であることが、重合による発熱を制御する観点から好ましい。なお、分割したモノマー混合物の添加量は等分であることが好ましい。

モノマー混合物の添加において、添加を開始してから終了するまでに要する時間は、好ましくは0.5～5時間、より好ましくは1～3時間である。

モノマー混合物の添加が終了した後においても、共重合反応を継続させることが好ましい。

共重合反応における所定の条件として、特に限定されないが、反応温度は、通常は150～350℃、好ましくは220～300℃で、反応圧力は、通常は0～2 MPa G、好ましくは0～1.5 MPa Gで、反応時間は、通常は1～10時間、好ましくは1～8時間であり、より好ましくは1～5時間である。

[0021] このようにして得られる共重合体の物性としては、軟化点が50～120℃、ビニル芳香族化合物単位含有量が30～90質量%、臭素価が30～90 g / 100 g、数平均分子量が400～1100であることが好ましい。

軟化点、ビニル芳香族化合物単位含有量、臭素価、及び数平均分子量は、具体的には実施例に記載の後述する工程1終了時（脱揮工程後）の水素化石油樹脂と同様の方法によって測定することができる。

[0022] <水素化反応工程>

本発明の水素化石油樹脂ペレットを構成する水素化石油樹脂は、例えば、加熱装置、及び加圧装置を備えた水素化反応槽を採用し、前記の共重合反応で得られた共重合体を水素化溶媒に溶解させ、必要に応じて水素化反応触媒の存在下において、所定の条件で、水素を添加し、水素化反応させて水素化石油樹脂を生成させることが好ましい。

このように、本発明で規定する水素化石油樹脂は、前記の共重合反応で得られた共重合体（石油樹脂）が水素添加（水素付加）されてなることが好ま

しい。

水素化石油樹脂は、石油樹脂の構成成分に芳香環を含む場合には、芳香環をも水素添加（水素付加）されてなることが好ましい。

また、水素化石油樹脂は、石油樹脂が部分的に水素添加されてなる部分水添型であってもよいし、石油樹脂が完全に水素添加されてなる完全水添型であってもよい。

[0023] ここで、水素化溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

[0024] 前記の共重合反応で得られた共重合体を水素化溶媒に溶解させて、水素化反応槽に供給する方法は、特に限定されないが、例えば、共重合体と水素化溶媒とをそれぞれ単独で水素化反応槽に供給して溶解させてもよく、或いは予め互いを混合し溶解混合物としておいてから水素化反応槽に供給してもよい。

使用する石油樹脂と水素化溶媒との混合割合は、特に限定されないが、質量比で石油樹脂：水素化溶媒＝１０：９０～５０：５０であることが好ましく、２０：８０～４０：６０がより好ましい。

[0025] 水素化反応に用いる水素化反応触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウムなどが挙げられる。

[0026] 水素化反応における所定の条件として、特に限定されないが、水素の供給圧力を通常は１．０～６．０ＭＰａＧとし、反応温度は、通常は１２０～３００℃、好ましくは１５０～２５０℃で、反応時間は、通常は１～１７時間、好ましくは２～１５時間である。

以上のような水素化反応で得られる水素化石油樹脂については、日本接着剤工業会規格「ホットメルト接着試験方法」ＪＡＩ－７－１９９９に準拠し、後述の工程１（脱揮工程）における処理温度で測定される粘度は、０．０１～１．０Ｐａ・ｓであることが好ましい。

上記水素化反応で得られる水素化石油樹脂の粘度が、上記範囲内にあれば

、後述する脱揮工程において、揮発性有機化合物成分を効率よく除去することができる。

なお、本発明において、後述の工程 1 終了時（脱揮工程後）に得られた水素化石油樹脂、すなわち揮発性有機化合物成分が除去された水素化石油樹脂についても、便宜上、単に水素化石油樹脂と呼ぶこともある。

[0027] （水素化石油樹脂ペレットの特性）

本発明の水素化石油樹脂ペレットは、以下に定義する揮発成分の放散量が 10 質量 ppm 以下である。

揮発成分の放散量

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー法によって測定されるノルマルドデカンの保持時間未満の保持時間を有する全成分をエチルシクロヘキサンに換算した、前記水素化石油樹脂に対する量

また、以下の特性を有することが好ましい。

[0028] 臭気抑制の観点から、前記揮発成分の放散量は 10 質量 ppm 以下であり、5 質量 ppm 以下であることが好ましい。

また、本発明の水素化石油樹脂ペレットは、以下に定義する主分解成分の放散量が 5 質量 ppm 以下であることが好ましく、3 質量 ppm 以下であることがより好ましい。

主分解成分の放散量

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー法によって測定されるトリシクロデセン類及びスチレンをエチルシクロヘキサンに換算した、前記水素化石油樹脂に対する量

ここで、トリシクロデセン類としては、トリシクロ-3-デセン、トリシクロ-8-デセン等を挙げることができる。

[0029] 臭気抑制の観点から、前記主分解成分の放散量は 5 質量 ppm 以下であることが好ましく、3 質量 ppm 以下であることがより好ましい。

すなわち、前記揮発成分の放散量が 10 質量 ppm 以下であり、前記主分解成分の放散量が 5 質量 ppm 以下であることが好ましく、前記揮発成分の

放散量が10質量ppm以下であり、好ましくは5質量ppm以下であり、前記主分解成分の放散量が3質量ppm以下であることがより好ましい。

揮発成分の放散量及び主分解成分の放散量は、具体的には実施例に記載の方法によって測定することができる。なお、測定時の加熱温度は150℃、加熱時間は20分間の条件で行う。

[0030] 本発明の水素化石油樹脂ペレットの形状や大きさは、用途に応じて調整すればよく、特に制限はないが、形状は、球状、略球状、楕円球状、略楕円球状、半球状、円柱状、略円柱状、直方体、フレーク状等が挙げられ、球状、略球状、楕円球状、略楕円球状、円柱状、略円柱状、半球状が好ましく、球状、略球状、楕円球状、略楕円球状、半球状がより好ましい。外縁が丸みを帯びていることで、流動性に優れ、配合性や輸送性に優れるものとなる。

また、大きさは最大長で、1～100mmが好ましく、3～50mmがより好ましく、5～20mmが更に好ましい。

[0031] 以上のような特性を有する本発明の水素化石油樹脂ペレットは、配合が容易であり、臭気も少ないため、特にホットメルト接着剤の原料として好適に用いることができる。本発明の水素化石油樹脂ペレットを原料として含むホットメルト接着剤は、衛生用品用、各種包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用、道路用バインダーなど様々な分野に用いられ、臭気が少ないため、特に、紙おむつ等の衛生用品に好適に利用することができる。

[0032] [水素化石油樹脂ペレットの製造方法]

本発明の水素化石油樹脂ペレットは、前記に定義する揮発成分の放散量が10質量ppm以下であるものであれば、その製造方法に制限はないが、次の方法で製造することが好ましい。

すなわち、本発明の水素化石油樹脂ペレットの製造方法は、脱揮装置において水素化石油樹脂を脱揮する工程1、脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する工程2、及びペレタイズ用の成形装置において水素化石油樹脂ペレットを得る工程3を含む方法であって、工程1終了後

から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度が 235℃以下、かつ工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間が 1 時間以下である方法であることが好ましい。

なかでも、前記工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度が 230℃以下、かつ工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間が 40 分間以下である方法であることがより好ましい。

[0033] また、本発明の水素化石油樹脂ペレットの製造方法の他の実施形態として、脱揮装置において水素化石油樹脂を脱揮する工程 1、脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する工程 2、及びペレタイズ用の成形装置において水素化石油樹脂ペレットを得る工程 3 を含む、水素化石油樹脂ペレットの製造方法であって、

得られた水素化石油樹脂ペレットからの揮発成分の放散量が目標値を超えないように指標値を設定し、工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度 (T) および時間 (t) が下記式 (1) を満たすように工程 2 及び工程 3 を行う、水素化石油樹脂ペレットの製造方法であることも好ましい。

$$t \times [\exp(A - E/RT)] \leq \text{指標値} \quad (1)$$

(式中、A は頻度因子、E は活性化エネルギー、R はガス定数である。)

前記式 (1) における頻度因子 A 及び活性化エネルギー E が下記式 (2) 及び (3) で表される方法であることも好ましい。

$$A = C_{21} \times \mu^2 + C_{11} \times \mu + C_{01} \quad (2)$$

$$E = C_{22} \times \mu^2 + C_{12} \times \mu + C_{02} \quad (3)$$

(式中、 $\mu$  は 200℃における水素化石油樹脂の粘度であり、 $C_{21}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{01}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{02}$  はそれぞれ係数である。)

ここで、水素化石油樹脂の粘度とは、工程 1 終了時 (脱揮工程後) における水素化石油樹脂の粘度のことをいう。粘度は、具体的には実施例に記載の方法によって測定することができる。

前記各方法における工程 1 終了時（脱揮工程後）の水素化石油樹脂の揮発成分の放散量は、5 質量 p p m 以下であることが更に好ましく、1 質量 p p m 以下であることがより更に好ましい。

本発明の製造方法における「揮発成分の放散量」は、前記で定義される揮発成分の放散量と同義である。

前記好適な各製造方法について、以下に詳細に説明する。

[0034] <工程 1：脱揮する工程>

工程 1 は、脱揮装置において水素化石油樹脂を脱揮する工程である。

脱揮によって、揮発性有機化合物成分を低減させる方法及び脱揮装置は、特に限定されないが、例えば、（１）薄膜蒸留、（２）窒素ストリッピングなどの蒸留法を単独又は組み合わせて採用することができる。

[0035] （１）薄膜蒸留

薄膜蒸留としては、一般に用いられる装置であれば、特に限定されず、例えば、遠心薄膜蒸留器を用いることができる。

具体的には、前記の水素化反応で得られた水素化石油樹脂、好ましくは未反応分の除去処理、及び揮発分の回収除去処理を行い得られた水素化石油樹脂を、薄膜蒸留器に供給し、必要に応じて酸化防止剤の存在下において、所定の条件で、薄膜蒸留させながら、揮発性有機化合物成分を除去させることができる。

薄膜蒸留における所定の条件として、特に限定されないが、処理温度は、通常 100～300℃で、処理圧力は、通常 0.1～15 k P a で、処理時間は、通常 5～180 分間である。

[0036] （２）窒素ストリッピング

窒素ストリッピングとしては、一般に用いられる装置であれば、特に限定されず、例えば、ロータリーエバポレーター、フラッシュドラムを用いることができる。

具体的には、前記の（１）薄膜蒸留を経て得られた水素化石油樹脂を、スタティックミキサーで窒素混合後、フラッシュドラムで窒素と分離すること

が好ましい。

窒素ストリップングにおける所定の条件として、特に限定されないが、処理温度は、通常150～300℃で、処理圧力は、通常0.5～150kPaで、窒素流量は、水素化石油樹脂100質量部に対して通常100～1,000,000mL/分で、処理時間は、通常10～180分間である。

[0037] なお、得られる水素化石油樹脂ペレットの臭気を低減する観点から、本工程1終了時（脱揮工程後）の水素化石油樹脂の揮発成分の放散量は、5質量ppm以下であることが好ましく、1質量ppm以下であることがより好ましい。

以上のように、脱揮工程では、水素化石油樹脂に含まれる揮発性有機化合物成分を低減させる方法について述べたが、石油樹脂についても水素化石油樹脂と同様の方法を適用し、揮発性有機化合物成分を低減させることができる。

[0038] ここで、薄膜蒸留及び窒素ストリップングにおける脱揮工程では、水素化反応で得られる水素化石油樹脂中に、分子量200～350程度の低分子量水素化石油樹脂が6～10質量%含まれるように行うことが好ましい。

水素化石油樹脂中に含まれる、分子量200～350程度の低分子量水素化石油樹脂の含有量は、生成される水素化石油樹脂が有する粘着付与性能を低下させない観点から、水素化石油樹脂中、6～10質量%とすることが好ましく、7～8質量%がより好ましい。

このようにして得られる本工程1終了時（脱揮工程後）の水素化石油樹脂の物性としては、粘度が50～150mPa・s、軟化点が90～160℃、ビニル芳香族化合物単位含有量が0～35質量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が500～1100であることが好ましい。

粘度、軟化点、ビニル芳香族化合物単位含有量、臭素価、及び数平均分子量は、具体的には実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0039] なお、酸化防止剤を添加するタイミングは、特に限定されないが、工程1を行う前の段階で、酸化防止剤を添加することが好ましい。

ここで、酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤やホスファイト系酸化防止剤などが挙げられる。

酸化防止剤を用いる場合、その使用量は、水素化石油樹脂 100 質量部に対して、0.1～2.0 質量部であることが好ましく、0.3～1.0 質量部がより好ましい。

[0040] <工程 2：水素化石油樹脂を移動する工程>

工程 2 は、脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する工程である。

脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する方法には制限はないが、たとえば、脱揮装置とペレタイズ用の成形装置をパイプで結合し、その中を通じて溶融した水素化石油樹脂を移送する方法、脱揮装置から排出した水素化石油樹脂を容器に格納し、再度融解してペレタイズ用の成形装置に導入する方法が挙げられるが、移動する際の温度と時間を低減し、臭気の少ない水素化石油樹脂ペレットを得る観点から、脱揮装置とペレタイズ用の成形装置をパイプで結合し、その中を通じて溶融した水素化石油樹脂を移送する方法が好ましい。

[0041] 本発明の水素化石油樹脂ペレットの製造方法においては、本工程にかかる温度と時間を特定の範囲に調整することが好ましい。

工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度は、235℃以下が好ましく、230℃以下がより好ましく、225℃以下が更に好ましい。また、水素化石油樹脂をペレタイズ用の成形装置に適切に導入し、ペレットを効率的に得る観点から、150℃以上が好ましい。

なお、「工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度」とは、主に本工程における温度を指すが、脱揮装置における脱揮操作を終了し、水素化石油樹脂を排出可能となった時点から、ペレタイズ用の成形装置からペレットを排出するまでの最高温度のことをいう。なお、前記最高温度には一時的（たとえば、数分間程度）あるいは局所的（たとえば、加熱装置の近傍）に高温となったものは除かれる。

[0042] 工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間は、1 時間以下が好ましく、40 分間以下がより好ましい。また、実用上、10 分間以上が好ましい。

なお、「工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間」とは、主に本工程にかかる時間を指すが、脱揮装置における脱揮操作を終了し、水素化石油樹脂を排出可能となった時点から、ペレタイズ用の成形装置からペレットを排出するまで、水素化石油樹脂が熔融状態であり、流動性がある状態の時間のことをいう。すなわち、本工程において加熱と冷却を繰り返す場合、冷却によって流動性を失った時間は除かれる。

[0043] <工程 3：ペレットを得る工程>

工程 3 は、ペレタイズ用の成形装置においてペレットを得る工程である。

ペレタイズ用の成形装置及びペレットを得る方法について制限はないが、図 1 に示されるペレタイズ用の成形装置を用いることが好ましい。以下に好適な成形装置について、図 1 を用いて説明する。

[0044] 図 1 において、成形装置 50A は、成形機本体 52 と、冷却コンベヤ 53 と、を備えている。

[0045] 成形機本体 52 は、冷却コンベヤ 53 における搬送方向の上流端側に対向して配置されている。成形機本体 52 は、円筒状で図示しない加熱部を有する胴体部 52A に、該胴体部 52A の外周面から軸方向に沿って熔融樹脂を吐出するダイ 52B を有している。

また、成形機本体 52 は、胴体部 52A の外周面に回転可能に嵌まり合う円筒状の回転体 52C を有している。回転体 52C は、パンチングメタル様に複数の吐出孔 52D を有し、胴体部 52A の外周面を回転することで吐出孔 52D がダイ 52B に位置すると熔融樹脂 5A を冷却コンベヤ 53 上に所定量で吐出させる。

なお、前工程で説明した工程 1 終了後から工程 3 におけるペレットを得るまでの温度及び時間にかかる終点は、本成形装置を用いた場合、樹脂が吐出孔 52D から吐出する点である。

[0046] 冷却コンベヤ53は、一对のプーリー53Aと、これらプーリー53Aに回行可能に掛け渡された金属製の無端ベルトである金属ベルト53Bを備えている。

また、冷却コンベヤ53には、金属ベルト53Bの裏面から冷却水53Cを噴出して金属ベルト53Bを冷却する冷却部53Dを設けていてもよい。なお、金属ベルト53Bの冷却方法としては、冷却水53Cを噴出する方法に限らず、冷風を吹き付ける方法、ベルトの一部を熱交換機と接する方法などが適用できる。

[0047] また、樹脂を固化させるために、樹脂に直接冷風を吹き付けることも好ましい。更に、金属ベルト53Bの下端部には金属ベルト上で固化された水素化石油樹脂ペレットを掻き取るスクレーパーが配設されることが好ましい。このようにして得られたペレットの形状は、球状、略球状、楕円球状、略楕円球状、半球状のいずれかとなる。

[0048] 本発明の製造方法によって得られた水素化石油樹脂ペレットは、前記（水素化石油樹脂ペレットの特性）の項に示した特性を有することが好ましい。特に前記揮発成分の放散量は10質量ppm以下であることが好ましく、5質量ppm以下であることが好ましい。また、前記主分解成分の放散量は5質量ppm以下であることが好ましく、3質量ppm以下であることがより好ましい。

[0049] <指標値を用いる製造方法>

本発明の水素化石油樹脂ペレットの製造方法は、前記の工程1終了後から工程3における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの工程において、前記のように適切な温度及び時間を設定することが好ましいが、次のように指標値を設定して製造してもよい。

指標値を用いることによって、工程1終了後から工程3における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度と時間を適切に調整することができる。具体的には、工程1終了後から工程3における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度が高い場合、時間を短く設定すればよく、工程1終了後から工程

3における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの時間が長い場合、温度を低く設定すればよい。

すなわち、別の実施形態として、本発明の水素化石油樹脂ペレットの製造方法は、脱揮装置において水素化石油樹脂を脱揮する工程1、脱揮装置からペレタイズ用の成形装置に水素化石油樹脂を移動する工程2、及びペレタイズ用の成形装置において水素化石油樹脂ペレットを得る工程3を含む方法であって、得られた水素化石油樹脂ペレットからの揮発成分の放散量が目標値を超えないように指標値を設定し、工程1終了後から工程3におけるペレットを得るまでの温度（T）および時間（t）が下記式（1）を満たすように工程2及び工程3を行う方法であることも好ましい。

$$t \times [\exp(A - E/RT)] \leq \text{指標値} \quad (1)$$

（式中、Aは頻度因子、Eは活性化エネルギー、Rはガス定数である。）

[0050] 以下、係数A及びEの求め方を説明する。

水素化石油樹脂を複数の温度T、時間tの組み合わせで熱処理をした後に、都度ヘッドスペースガスクロにて分析し、揮発成分放散量をヘッドスペースガスクロで得られる仕込み質量当たりの面積値Sとして測定する。この様に得られた複数の実験結果を基に、以下の関係（近似式）が同一のA及びEで成立する様に最適化を行う。

$$\text{単位仕込み質量当たりの面積} = t \times [\exp(A - E/RT)]$$

次に、目標とするエチルシクロヘキサン換算濃度に対応する仕込み質量当たりの面積値を指標として定める。なお、上記の通り、本発明において、目標とするエチルシクロヘキサン換算濃度、即ち、水素化石油樹脂ペレットからの揮発成分の放散量の目標値は、10質量ppm以下であることが好ましく、5質量ppm以下であることがより好ましい。

この様にして定めた指標を基準に、それ以下となるように管理時間、温度を定める事により、脱揮工程（工程1）からペレットを得る工程（工程3）迄に温度が変化した場合でも以下の様に管理することで、熱分解を抑制して所定の揮発成分量に抑制することができる。

[0051] 以下に前記算出方法の一例を示す。

時間を  $t$  (分)、温度を  $T$  (K)、相関式で得られる単位仕込み質量当たりの面積値を  $S$  ( $A r e a / g$ ) とし、複数の実験結果に対応する各値を示すと次のようになる。

|           |       |       |
|-----------|-------|-------|
| $t_1$     | $T_1$ | $S_1$ |
| $t_2$     | $T_2$ | $S_2$ |
| . . . . . |       |       |
| $t_n$     | $T_n$ | $S_n$ |

ここで、平均の単位仕込み質量当たりの面積値： $S_{a v e}$  は以下の様に表現される。

$$S_{a v e} = \{t_1 \times S_1 + t_2 \times S_2 + \cdots t_n \times S_n\} / (t_1 + t_2 + \cdots + t_n)$$

この値が、指標よりも小さければ、揮発成分の放散量を抑制できる。例えば、脱揮工程からペレット成型工程迄に一部温度が前記好適な温度範囲の上限である  $235^{\circ}\text{C}$  を超えた場合であっても、時間を短くすることで、工程全体として平均の単位仕込み重量当たりの面積値が指標よりも小さくなる場合には、適切な揮発成分の放散量に管理できる。この様に、管理方法は複雑であるが、温度、時間管理を柔軟に対応できる利点がある。

[0052] 次に、粘度が異なる複数の水素化石油樹脂に適用する場合には、 $200^{\circ}\text{C}$  における水素化石油樹脂の粘度 ( $\text{m P a} \cdot \text{s}$ ) を用いて、頻度因子、活性化エネルギーを以下の様に関数化できる。

$$\text{粘度の二次関数: } C_2 \times \mu^2 + C_1 \times \mu + C_0$$

$$\text{粘度: } \mu, \text{ 係数: } C_2, C_1, C_0$$

但し、上記係数は水素化石油樹脂の物性により異なる。

すなわち、 $200^{\circ}\text{C}$  における水素化石油樹脂の粘度を用いて、頻度因子  $A$  及び活性化エネルギー  $E$  は下記式 (2) 及び (3) と表すことができる。

$$A = C_{21} \times \mu^2 + C_{11} \times \mu + C_{01} \quad (2)$$

$$E = C_{22} \times \mu^2 + C_{12} \times \mu + C_{02} \quad (3)$$

(式中、 $\mu$ は200℃における水素化石油樹脂の粘度であり、 $C_{21}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{01}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{02}$ はそれぞれ係数である。)

[0053] 本方法において、前記工程1、工程2、及び工程3はそれぞれ前記<工程1：脱揮する工程>、<工程2：水素化石油樹脂を移動する工程>、及び<工程3：ペレットを得る工程>の項に示した方法によることが好ましい。

[0054] 以上のようにして得られた水素化石油樹脂ペレットは、前記（水素化石油樹脂ペレットの特性）の項に示した特性を有することが好ましい。特に前記揮発成分の放散量は10質量ppm以下であることが好ましく、5質量ppm以下であることが好ましい。また、前記主分解成分の放散量は5質量ppm以下であることが好ましく、3質量ppm以下であることがより好ましい。

## 実施例

[0055] 以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0056] [測定・評価]

<揮発成分の放散量及び主分解成分の放散量>

実施例の工程1及び工程2並びに比較例の工程2で得られた水素化石油樹脂0.200gを、ヘッドスペース瓶（20mL）に採取し、密閉して測定用サンプルを調製した。

この測定用サンプルを対象として、ガスクロマトグラフ（Agilent Technologies社製「Agilent 7607A-7890B」）にて、下記の測定条件で揮発成分の放散量及び主分解成分の放散量の測定を行った。

なお、揮発成分の放散量の値は、標準品であるノルマルドデカンの保持時間未満の保持時間を有する全成分のピーク面積の合計を、エチルシクロヘキサンの標準品であるとしたときの質量に換算し、水素化石油樹脂に対する量として示した。

また、主分解成分の放散量の値は、トリシクロ-3-デセン、トリシクロ

ー８ーデセン及びスチレンに由来するピークの面積の合計を、エチルシクロヘキサンの標準品であるとしたときの質量に換算し、水素化石油樹脂に対する量として示した。

<測定条件>

ヘッドスペース

- ・モード：ループ
- ・加熱温度及び加熱時間：150℃、20分間

ガスクロマトグラム

- ・カラム：BPX5（30m×0.32mm、膜厚1.0μm）
- ・オープン温度：10℃／分の速度で50℃（2min）から300℃（15min）まで昇温
- ・インジェクション温度：300℃
- ・ディテクション温度：300℃
- ・検出器：FID
- ・キャリアガス：He
- ・流量：コンスタントフロー，1.5mL／min
- ・注入量：1.0mL
- ・スプリット：1／2

[0057] [水素化石油樹脂の製造]

製造例1

（共重合反応工程）

重合用溶媒であるキシレン90質量部を、窒素で置換した攪拌機付きの重合反応槽に供給し、260℃の温度になるまで加熱した。

この重合反応槽に、シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンとの混合物と、スチレンとのモノマー混合物（混合割合＝1：1（質量比））100質量部を3時間で均等に分割添加し、重合反応系が260℃の温度に保持されるように攪拌しながら共重合反応を行った。その後、引き続き260℃の温度を保持しながら共重合反応を115分間行った。共重合反応生成物であ

るシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物との共重合体である石油樹脂を得た。

[0058] (水素化反応工程)

上記の共重合反応工程で得られた石油樹脂と水素化溶媒であるエチルシクロヘキサンとの溶解混合物(混合割合=1:3(質量比))を水素化反応槽に供給し、更に、水素の供給圧力を5.0MPaGとして水素を水素化反応器に供給し、150~250℃の反応温度で水素化反応を12時間行い、水素化石油樹脂を得た。

[0059] [水素化石油樹脂ペレットの製造]

実施例1

<工程1:脱揮工程>

上記の水素化反応工程で得られた水素化石油樹脂にフェノール系酸化防止剤(BASF社製、商品名:「Irganox 1010」)7000質量ppmを添加したものを、遠心薄膜蒸留器(株式会社日立プラントテクノロジー社製「横形コントロ」)に供給し、下記処理条件で、薄膜蒸留させながら、揮発性有機化合物成分を除去し、薄膜蒸留を経た段階の水素化石油樹脂を得た。

- ・処理温度:210℃
- ・処理圧力:4kPa
- ・処理時間:6分間

[0060] 上記の薄膜蒸留を経た水素化石油樹脂500gを、ロータリーエバポレーターに供給し、下記処理条件で、窒素を導入させながら、揮発性有機化合物成分を除去し、水素化石油樹脂を得た。

- ・処理温度:200℃
- ・窒素流量:1500mL/分
- ・処理圧力:100kPa・s
- ・処理時間:105分間

[0061] 得られた水素化石油樹脂の特性は以下の通りであった。なお、測定方法は

各項目に併記した。

軟化点：103.5℃（JIS K2207：2006を準用）

ビニル芳香族化合物単位含有量：20.3質量%（赤外分光光度計（吸光度700cm<sup>-1</sup>）による定量）

臭素価：5.8g/100g（JIS K2605：1996を準用）

数平均分子量（M<sub>n</sub>）：514（GPC測定法；カラム TSKゲルG200HXL & G4000HXL、流量 1mL/min、溶離液 THF、温度 40℃）

粘度：110mPa・s（200℃）（日本接着剤工業会規格「ホットメルト接着試験方法」JAI-7-1999を準用）

[0062] 前記工程1で得られた水素化石油樹脂をサンプルとして用いて、複数の温度（K）と時間（分）で熱処理して、ヘッドスペースガスクロを用いて、揮発成分の仕込み重量当たりの面積値（Area/g）を求め、この結果から頻度因子と活性化エネルギーを最適化法で求めた。

この時の頻度因子と活性化エネルギーは、各々A=46.0、E=43.8kcal/molであった。また、臭気が気にならない基準として、揮発成分の放散量でECH（エチルシクロヘキサン）5質量ppmを定め、これに相当する指標を算出したところ、150となった。

以下、当該数値を、実施例で得られる水素化石油樹脂ペレットに関する、前記式（1）における指標値として、以下の実験を行った。尚、この時のガス定数は0.001986（kcal/K/mol）を用いた。

本サンプルを上述の試験方法で測定したところ、揮発成分放散量1質量ppm、主分解成分放散量0質量ppmであった。

[0063] <工程2：水素化石油樹脂を移動する工程、及び工程3：ペレット化工程のモデル試験>

工程1終了後から工程3におけるペレットを得るまでの条件を決定するモデル試験として、次の操作を行った。

前記工程1で得られた水素化石油樹脂を、窒素雰囲気下でバイアル瓶に0

． 1 9 2 5 g 採取し、密閉して 2 0 0 °C のオイルバスに浸した。この状態で 4 0 分間加熱することで、脱揮工程後、ペレタイズ処理をするまでの間の熱履歴を模し、熱分解成分を発生させた。

ペレタイズ処理し冷却して得られた水素化石油樹脂ペレットの揮発成分の放散量は、1．5 質量 p p m であり、主分解成分の放散量は、1．2 質量 p p m であった。実施例 1 で得られた水素化石油樹脂ペレットは、臭気が気にならないレベルであることが確認された。

なお、本条件によれば、前記式 (1) における左項 ( $t \times [e \times p (A - E / R T)]$ ) の値が 2 2 となり、工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度および時間が前記式 (1) を満たすものとなる。

[0064] 比較例 1

<工程 2 : 水素化石油樹脂を移動する工程、及び工程 3 : ペレット化工程のモデル試験>

実施例 1 の工程 1 で得られた水素化石油樹脂を、窒素雰囲気下でバイアル瓶に 0．1 9 2 4 g 採取し、密閉して 2 4 0 °C のオイルバスに浸した。この状態で 4 0 分間加熱することで、脱揮工程後、ペレタイズ処理をするまでの間の熱履歴を模し、熱分解成分を発生させた。

冷却して得られた水素化石油樹脂ペレットの揮発成分の放散量は、2 4．0 質量 p p m であり、主分解成分の放散量は、1 1．2 質量 p p m であった。

なお、本条件によれば、前記式 (1) における左項 ( $t \times [e \times p (A - E / R T)]$ ) の値が 8 2 1 となり、工程 1 終了後から工程 3 における水素化石油樹脂ペレットを得るまでの温度および時間が前記式 (1) を満たさないものとなる。

[0065] 実施例の結果より、本発明の水素化石油樹脂ペレットは、従来よりも揮発成分の放散量が少なく、臭気が気にならないレベルであることがわかる。また、本発明の製造方法によれば、臭気の少ない水素化石油樹脂ペレットが得

られることがわかる。