

明 細 書

発明の名称： 水素添加石油樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、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、スチレンーイソプレネー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樹脂や可塑剤を配合した組成物などが使用されている。粘着付与樹脂としては、水素添加石油樹脂などが使用されている。また、粘着付与樹脂に用いられる水素添加石油樹脂には粘着性能が求められており、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出発原料とするものにおいて、製品である水素添加石油樹脂中の低分子量体の残存量を制御する製造方法が提案されている（例えば、特許文献1）。

そして、このような水素添加石油樹脂の場合、未反応の単量体、溶剤や、低分子量体など、揮発成分が反応混合物中に残留する。これら揮発成分は、製品の品質を悪化する原因となることから、品質に影響しない程度まで除去する必要がある。そこで、一般的に、いわゆる薄膜蒸発器を用いて、反応混合物から揮発成分を除去する方法が採用されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2004／056882号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に記載の水素添加石油樹脂の製造方法などで用いられる薄膜蒸発器は、滞留時間が短く、熱劣化を抑制できるという観点から、水素添加石

油樹脂に用いる揮発成分除去装置としては適しているものである。しかしながら、この薄膜蒸発器は、設備コストが高価な点で問題があるため、薄膜蒸発器に代わる揮発成分除去装置が要求されていた。

[0005] そこで、本発明は、水素添加石油樹脂の製造方法において、粘着付与樹脂の粘着性能を維持しつつ、設備コストを低減できる水素添加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] 前記した課題を解決すべく、本発明は、以下のような水素添加石油樹脂の製造方法を提供するものである。

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法は、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する熱重合工程と、前記熱重合工程で得られた共重合体に、水素化溶媒の存在化で水素を添加して水素化反応する水素化反応工程と、前記水素化反応工程後の反応混合物から、水素添加石油樹脂中に6質量%以上10質量%以下の水素添加低分子量体が残存するように水素添加石油樹脂を分離する揮発成分除去工程と、を備え、前記揮発成分除去工程を、前記反応混合物を加圧する加圧手段と、この加圧手段にて加圧された前記反応混合物を加圧下で加熱する加熱手段と、前記加圧かつ加熱された前記反応混合物が流入される減圧された減圧空間を有した減圧手段と、前記反応混合物を流通可能な流路を有し、前記減圧手段の減圧空間内に流入された前記反応混合物を前記流路に流通させる状態に前記減圧空間内に配設された流通部材と、を備える揮発成分除去装置を用いて実施することを特徴とする方法である。

[0007] 本発明においては、製品である水素添加石油樹脂中の低分子量体の残存量を所定範囲内に制御している。これにより、粘着付与樹脂の粘着性能を維持することができる。

また、揮発成分除去装置としては、薄膜蒸発器の他に、フラッシャー、押出機などがある。フラッシャーの中にも、プレートフィン型のフラッシャー、予熱型のフラッシャー、押出機を組み合わせたフラッシャーなどがある。

そして、予熱型のフラッシャーは、加圧手段、加熱手段および減圧手段を備える装置であり、加圧や加熱のされた反応混合物を減圧空間内に流入させることで、反応混合物中の揮発成分を揮発させている。その結果、薄膜蒸発器などを用いる場合と比較して、反応混合物を高圧で高温にする必要がある。そのため、本発明の水素添加石油樹脂のように、水素添加石油樹脂中の低分子量体の残存量を所定範囲内に制御する場合には、予熱型のフラッシャーを用いることはできないと考えられていた。これに対し、本発明者らは、かかる従来の技術常識を覆し、予熱型のフラッシャーを用い、反応混合物を一時的に高圧で高温にしたとしても、水素添加石油樹脂の性能上の問題はないことを見出した。また、従来の予熱型のフラッシャーは、薄膜蒸発器と比較して揮発成分の除去性が劣るものである。しかし、予熱型のフラッシャーであっても、減圧手段の減圧空間内に特定の流通部材を備える構成とすれば、薄膜蒸発器と同等に反応混合物中の揮発成分を除去できる。この理由について必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推定する。すなわち、本発明においては、減圧手段の減圧空間内に流入された反応混合物が、この減圧空間内に配設された流通部材の流路を流通する。このとき、流路を流通する反応混合物は、流路の壁面に沿って流れるために、薄膜の状態となる。このように薄膜の状態では、反応混合物中の揮発成分が揮発しやすくなる。このようにして、設備コストが安価な予熱型のフラッシャーを用いても、揮発成分を適切に除去できるものと本発明者らは推定する。

[0008] 本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記反応混合物の流量（F）と、前記流路の平均直径（D）と、前記流路の数（N）とが、下記数式（F1）で表される条件を満たすことが好ましい。

$$F / (\pi D \times N) \leq 1500 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}) \quad \cdots (F1)$$

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記揮発成分除去工程後の水素添加石油樹脂の軟化点が、90℃以上160℃以下であることが好ましい。

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記流路の平均直径（

D) が、 0.001 m (1 mm) 以上 0.02 m (20 mm) 以下であることが好ましい。

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記流路の数 (N) が、1 以上 100000 以下であることが好ましい。

[0009] 本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記反応混合物の J I S Z 8803 に記載の方法により測定した揮発成分除去工程での温度における粘度が、 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記加熱手段は、 150°C 以上 350°C 以下に加熱することが好ましい。

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記加圧手段は、 0.1 MPa G 以上に加圧することが好ましい。

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法においては、前記減圧手段は、 6.67 kPa Abs 以下に減圧することが好ましい。

[0010] 本発明によれば、水素添加石油樹脂の製造方法において、粘着付与樹脂の粘着性能を維持しつつ、設備コストを低減できる水素添加石油樹脂の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態における揮発成分除去装置の概略構成を示すブロック図である。

[図2]本実施形態における流通部材を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

[実施形態]

本実施形態の水素添加石油樹脂の製造方法は、以下説明する熱重合工程、水素化反応工程および揮発成分除去工程を備える方法である。そして、本実施形態では、前記揮発成分除去工程を、図1に示す揮発成分除去装置を用いて実施することで、粘着付与樹脂の粘着性能を向上させつつ、設備コストを

低減している。

[0013] 〔揮発成分除去装置〕

まず、本実施形態に用いる揮発成分除去装置 10 について説明する。

本実施形態に用いる揮発成分除去装置は、水素化反応工程後の反応混合物を加圧する加圧手段 11 と、この加圧手段 11 にて加圧された反応混合物を加圧下で加熱する加熱手段 12 と、加圧かつ加熱された反応混合物が流入される減圧された減圧空間を有した減圧手段 13 と、反応混合物を流通可能な流路 14 A を有し、減圧手段 13 の減圧空間内に流入された反応混合物を流路 14 A に流通させる状態に減圧空間内に配設された流通部材 14 と、を備えるものである。

[0014] 水素化反応工程後の反応混合物は、重合溶液流入路 15 から揮発成分除去装置 10 に流入する。

この重合溶液流入路 15 には、図 1 に示すように、水素化反応工程後の反応混合物である重合溶液を減圧手段 13 へ送り出す図示しない送出ポンプと、加熱手段 12 としての熱交換手段と、この加熱手段 12 の下流側となる減圧手段 13 側に加圧手段 11 としての圧力調整バルブが設けられている。

加圧手段 11 としての圧力調整バルブは、重合溶液流入路 15 内を流過する重合溶液が、加熱手段 12 で加熱された際に発泡しない圧力で流通する状態に圧力調整する。すなわち、重合溶液の組成により蒸気圧が異なるので、重合溶液の発泡しない圧力も蒸気圧に応じて設定すればよく、蒸気圧より高い圧力に調整することで発泡を防止できる。

[0015] 加熱手段 12 としての熱交換手段は、例えば、重合反応時に除去した熱を利用して重合溶液を加熱する。すなわち、反応混合物が変質せず、かつ後段での減圧時に揮発成分が十分に発泡できる蒸気圧が得られる高い温度に加熱すればよい。具体的には、残留する揮発分量は、温度と圧力との条件による水素添加石油樹脂と揮発成分との気液平衡値により決まるため、温度が低くなるほど処理する槽内での真空度を高くする必要がある。

[0016] 減圧手段 13 は、減圧空間 13 A を有し、耐減圧構造の脱溶剤槽と、この

減圧空間 13 A を減圧する図示しない減圧装置と、を備えている。この脱溶剤槽には、図 1 に示すように、重合溶液流入路 15 を介して、重合溶液が流入される。また、この減圧装置は、揮発成分ガス回収手段（図示しない）の減圧装置との共用としてプラント設備の簡略化を図ることが好ましい。

[0017] また、減圧手段 13 の脱溶剤槽における重合溶液流入路 15 が接続する上部には、ドーム部 13 B が設けられている。このドーム部 13 B における減圧空間 13 A に臨む底面には、流通部材 14 が設けられている。この流通部材 14 は、図 2 に示すように、円板状で厚さ方向に沿った軸方向を有する複数の流路 14 A が貫通形成されている。

流路 14 A の平均直径（D）は、0.001 m（1 mm）以上 0.02 m（20 mm）以下であることが好ましく、0.003 m（3 mm）以上 0.006 m（6 mm）以下であることがより好ましい。平均直径（D）が前記下限未満では、重合溶液が流通しにくくなり、圧力損失が増大して製造効率の向上が得られにくくなる傾向がある。他方、平均直径（D）が前記上限を超えると、重合溶液の薄膜化が不足し、揮発成分の除去性が劣る傾向がある。

流路 14 A の数（N）は、流量 2000 kg/h、平均直径（D）が 0.003 m（3 mm）の条件においては、140 以上であることが好ましく、300 以上 11000 以下であることがより好ましい。数（N）が前記下限未満では、重合溶液の薄膜化が不足する傾向にある。他方、数（N）が前記上限を超えると、偏流がおこりやすくなる傾向がある。

そして、減圧手段 13 の脱溶剤槽の底部には、揮発成分が高度に除去された重合溶液を次工程（造粒工程など）へ送る移送ポンプ 16 A を備える流出路 16 が接続されている。

[0018] [水素添加石油樹脂の製造方法]

次に、本実施形態の水素添加石油樹脂の製造方法について説明する。本実施形態の水素添加石油樹脂の製造方法は、以下説明する熱重合工程、水素化反応工程および揮発成分除去工程を備える方法である。

[0019] (熱重合工程)

熱重合工程においては、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する。

ここで、シクロペンタジエン系化合物としては、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る。また、ビニル芳香族系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

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混合割合に特に制限はないが、通常は質量比率で、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（好ましくは60：40～40：60）とすることが好ましい。

[0020] 本実施形態において使用可能な重合溶媒としては、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挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、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の溶媒が好適に使用できる。重合溶媒の使用量は、モノマー混合物100質量部に対して、50質量部以上500質量部以下であることが好ましく、60質量部以上300質量部以下であることがより好ましい。

この重合溶媒は重合終了後に回収して繰り返し使用することが経済的に好ましいため、従来行われてきたものであるが、回収された溶媒の中には、通常、分子量200～350程度の低分子量体が含まれる。しかし、これら低分子量体の含有量が多いと粘着付与剤としての物性が十分でなくなる傾向にある。

そこで、本実施形態においては、これら物性低下を防ぐために、重合溶媒として再使用される場合のこれらの低分子量体の濃度は、少なくとも4質量%以下にする。さらには3.5質量%以下であることがより好ましい。すなわち、回収溶媒中の低分子量体の含有量によっては、そのまま、あるいは新溶媒で希釈して4質量%以下の低分子量体含有量とし、重合反応の開始時の

重合溶媒として使用する。

[0021] 本実施形態において、重合反応の開始時には、溶媒を100℃以上に加熱しておくことが好ましく、150℃以上に加熱しておくことがより好ましい。この加熱された溶媒中に前記シクロペンタジエン系化合物と前記ビニル芳香族化合物との混合物を分割添加しながら共重合を行う。

このときに用いるビニル芳香族化合物は、再沈殿法で検出する数万から数十万の分子量の高分子量体が1000質量ppm以下、好ましくは100質量ppmのものであることが望ましい。

この共重合反応は、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混合物を分割添加し終わった後も引き続き反応を行わせることが好ましい。その時の反応条件に特に制限はないが、通常、反応温度は、150℃以上350℃以下、好ましくは220℃以上300℃以下である。また、反応圧力は、0MPa以上2MPa以下、好ましくは0MPa以上1.5MPa以下である。さらに、反応時間は、1時間以上10時間以下、好ましくは1時間以上8時間以下である。

[0022] 次いで、得られた反応生成液を、例えば、温度100℃以上300℃以下、圧力1mmHg以上100mmHg以下で、1時間以上3時間以下の脱溶媒処理をして揮発分（溶媒のほかに低分子量体も揮発し得る）を除去すれば、共重合体を得ることができる。ここで溶媒中の低分子量体含有量が4質量%以下であれば、そのまま熱重合工程へのリサイクルが可能となる。

以上のような熱重合工程によって製造された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30～90g/100g、数平均分子量が400～1100の共重合体となる。

[0023] （水素化反応工程）

水素化反応工程においては、前記熱重合工程で得られた共重合体に、水素化溶媒の存在化で水素を添加して水素化反応する。

この水素化反応は、共重合体をシクロヘキサン、テトラヒドロフランなど

の溶媒に溶解して、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウム系触媒の存在下で行うことができる。

このときの反応温度は、通常、 120°C 以上 300°C 以下、好ましくは 150°C 以上 250°C 以下である。また、反応圧力は、通常、 1 MPa G 以上 6 MPa G 以下である。さらに、反応時間は、1時間以上7時間以下、好ましくは2時間以上5時間以下である。

この水素化反応工程後の反応混合物については、JIS Z8803に記載の方法により測定した揮発成分除去工程での温度における粘度が、 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。粘度が前記範囲内であれば、後段の揮発成分除去工程において、揮発成分をより効率よく除去できる。

[0024] (揮発成分除去工程)

揮発成分除去工程においては、前記水素化反応工程後の反応混合物から、水素添加石油樹脂中に6質量%以上10質量%以下の水素添加低分子量体が残存するように水素添加石油樹脂を分離する。

ここで低分子量体を除去し過ぎると、この水素添加石油樹脂を含有するホットメルト接着剤組成物の接着性能、例えば恒温クリープなどに悪影響を及ぼす。本発明においては、上記観点から、水素添加石油樹脂中の低分子量体の含有量が6質量%以上10質量%以下であることが必要であり、7質量%以上8質量%以下であることがより好ましい。

[0025] この揮発成分除去工程は、前述した揮発成分除去装置10を用いて実施する。

具体的には、まず、加圧手段11により水素化反応工程後の反応混合物を加圧する。この加圧手段11は、ゲージ圧で、 0.1 MPa G 以上に加圧することが好ましく、 0.3 MPa G 以上に加圧することがより好ましく、 0.64 MPa G 以上 1.0 MPa G 以下に加圧することが特に好ましい。加圧手段11での圧力が、前記下限未満では、減圧前に発泡してしまい、加熱手段12の伝熱性能が悪くなる傾向がある。

そして、この加圧手段 1 1 にて加圧された反応混合物を加圧下で加熱手段 1 2 により加熱する。加熱手段 1 2 は、1 0 0℃以上 3 5 0℃以下に加熱することが好ましく、1 5 0℃以上 3 5 0℃以下に加熱することがより好ましく、2 0 0℃以上 3 0 0℃以下に加熱することが特に好ましい。加熱手段 1 2 での加熱温度が、前記下限未満では、後段での減圧時に揮発成分が発泡しにくくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、反応混合物が変質しやすくなる傾向にある。

[0026] さらに、加圧かつ加熱された反応混合物を、減圧手段 1 3 により減圧された減圧空間内に流入させる。減圧手段 1 3 は、絶対圧力で、6 . 6 7 k P a A b s 以下 (5 0 t o r r 以下) に減圧することが好ましく、4 . 6 7 k P a A b s 以下 (3 5 t o r r 以下) に減圧することがより好ましい。かかる減圧空間での圧力が前記範囲内であれば、水素添加石油樹脂を変質させずに、低分子量体を除去できる。すなわち、揮発成分の臭気による製品の品質悪化を防止すべく残留する揮発成分量を 1 5 0 0 質量 p p m 以下 (より好ましくは 1 2 0 0 質量 p p m 以下) とすることが好ましい。このことにより、水素添加石油樹脂と揮発成分との気液平衡値に基づき、水素添加石油樹脂が変質しない温度条件である 2 5 0℃に設定した場合、前記範囲内に設定することが好ましい。

[0027] そして、減圧手段 1 3 の減圧空間内に流入された反応混合物を、減圧空間内に配設された流通部材 1 4 の複数の流路 1 4 A に流通させる。この反応混合物の流量 (F) と、流路 1 4 A の平均直径 (D) と、流路 1 4 A の数 (N) とが、下記数式 (F 1) で表される条件を満たすことが好ましい。かかる条件を満たす場合には、揮発成分をより効率よく除去できる。

$$F / (\pi D \times N) \leq 1 5 0 0 \text{ k g } / (\text{h} \cdot \text{m}) \quad \cdots (F 1)$$

以上のようにして、水素添加石油樹脂を製造することができる。本実施形態で得られる水素添加石油樹脂においては、軟化点が 9 0℃以上 1 6 0℃以下であり、ビニル芳香族化合物単位含有量が 0 質量%以上 3 5 質量%以下であり、臭素価が 0 g / 1 0 0 g 以上 3 0 g / 1 0 0 g 以下であり、数平均分

子量が500以上1100以下であることが好ましい。すなわち、本実施形態の水素添加は芳香環をも水添する部分水添もしくは完全水添であることが好ましい。

[0028] [実施形態の変形例]

なお、以上説明した態様は、本発明の一態様を示したものであって、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的および効果を達成できる範囲内での変形や改良が、本発明の内容に含まれるものであることはいうまでもない。また、本発明を実施する際における具体的な構造および形状などは、本発明の目的および効果を達成できる範囲内において、他の構造や形状などとしても適用できる。

例えば、流通部材14としては、例えば軽石などのように、流路が直線状ではなく屈曲したり枝分かれ状であったりする多孔質部材、或いはメッシュ状部材などでもよい。また、流量が少ない条件においては、流通部材14は多孔質部材ではなく、単孔質部材でもよい。

実施例

[0029] 次に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0030] [実施例1]

(熱重合工程)

窒素で置換した攪拌機付きの重合反応器に重合反応液から回収したキシレンを採取し、260℃まで加熱し、攪拌しながら(ジ)シクロペンタジエン(シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンの混合物)とスチレンとの混合物(質量比1:1)を添加した。その後、引き続き180分間共重合反応を行った。

反応終了後、圧力30mmHgまで減圧し、未反応モノマーとキシレンを除去して(ジ)シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。

(水素化反応工程)

水素化反応器にエチルシクロヘキサン(溶媒)、熱重合工程で得られた共

重合体を連続的に通液し（質量比 3 : 1）、水素圧力 5.0 MPa G、温度 150℃から 250℃で水素添加反応を行った。

得られた水素添加反応物を連続的に、温度・圧力の異なる第一セパレーター、および第二セパレーターに通液し、未反応水素、エチルシクロヘキサンの一部を除去して（ジ）シクロペンタジエンとスチレンとの共重合体水素添加物を得た。得られた共重合体水素添加物には、酸化防止剤を添加した。得られた共重合体水素添加物について、JIS Z 8803に記載の方法により粘度を測定した。揮発成分除去工程での温度 230℃における粘度は、0.07 Pa・sであった。

（揮発成分除去工程）

図 1 に示す揮発成分除去装置 10 を用いて、下記の条件にて、水素化反応工程で得られた共重合体水素添加物に揮発成分除去工程を実施して、水素添加石油樹脂を得た。

加圧手段のゲージ圧：0.35 MPa G

加熱手段の加熱温度：245℃

減圧空間内の圧力：4.13 kPa Abs

流量（F）：16.5 kg/h

流通部材の流路の平均直径（D）：0.006 m（6 mm）

流通部材の流路の数（N）：1

$F / (\pi D \times N)$ の値：875 kg / (h・m)

（ホットメルト接着剤の製造）

得られた水素添加石油樹脂と、SEBS 共重合体（シェルジャパン社製、商品名：クレイトン G1652）と、オイル（出光興産社製、商品名：PS-32）と、酸化防止剤（BASF ジャパン社製、商品名：イルガノックス 1010）とを、混練機ラボプラストミルを用いて 140℃にて 40 分間混練して、ホットメルト接着剤を製造した。

[0031] [比較例 1]

揮発成分除去工程において、揮発成分除去装置に代えて薄膜蒸発器（株式

会社日立プラントテクノロジー社製、「横型コントロ」）を用いた以外は、実施例 1 を同様にして、水素添加石油樹脂を得た。

また、比較例 1 で得られた水素添加石油樹脂を用いた以外は、実施例 1 を同様にして、ホットメルト接着剤を得た。

[0032] [評価]

各例における特性（水素添加石油樹脂における残留揮発成分量および軟化点、並びに、ホットメルト接着剤における粘着力、ループタックおよび保持力）を、以下のような方法で評価した。得られた結果を表 1 に示す。

(i) 残留揮発成分量

残留揮発成分量は、ガスクロマトグラムによる分析をすることにより測定した。

(ii) 軟化点

軟化点は、J I S K 2 2 0 7 に準じて測定した。

(iii) 粘着力

粘着力は、J I S Z 0 2 3 7 に準じて測定した（測定温度：23℃）。

(iv) ループタック

ループタックは、F I N A T テスト規格に準じて測定した（測定温度：23℃）。

(v) 保持力

保持力は、J I S Z 0 2 3 7 に準じて測定した（測定温度：50℃）。
具体的には、60 分間経過後のずれ幅を測定した。

[0033] [表1]

		実施例 1	比較例 1
水素添加 石油樹脂	残留揮発成分量(質量 ppm)	880	890
	軟化点(℃)	125.5	124.0
ホットメルト 接着剤	粘着力(N/cm)	9.03	8.77
	ループタック(N/cm)	3.86	4.16
	保持力(mm)	303	310

[0034] 表 1 に示す結果からも明らかなように、実施例 1 で得られた水素添加石油

樹脂は、設備コストの高い薄膜蒸発器を用いている比較例 1 で得られた水素添加石油樹脂と同等のものであることが確認された。従って、本発明の水素添加石油樹脂の製造方法によれば、粘着付与樹脂の粘着性能を向上させつつ、設備コストを低減できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0035] 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水素添加石油樹脂を製造できる。

符号の説明

- [0036] 1 0 …揮発成分除去装置
 1 1 …加圧手段
 1 2 …加熱手段
 1 3 …減圧手段
 1 3 A …減圧空間
 1 4 …流通部材
 1 4 A …流路

請求の範囲

- [請求項1] 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する熱重合工程と、
- 前記熱重合工程で得られた共重合体に、水素化溶媒の存在化で水素を添加して水素化反応する水素化反応工程と、
- 前記水素化反応工程後の反応混合物から、水素添加石油樹脂中に6質量%以上10質量%以下の水素添加低分子量体が残存するように水素添加石油樹脂を分離する揮発成分除去工程と、を備え、
- 前記揮発成分除去工程を、前記反応混合物を加圧する加圧手段と、この加圧手段にて加圧された前記反応混合物を加圧下で加熱する加熱手段と、前記加圧かつ加熱された前記反応混合物が流入される減圧された減圧空間を有した減圧手段と、前記反応混合物を流通可能な流路を有し、前記減圧手段の減圧空間内に流入された前記反応混合物を前記流路に流通させる状態に前記減圧空間内に配設された流通部材と、を備える揮発成分除去装置を用いて実施することを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、
- 前記反応混合物の流量（F）と、前記流路の平均直径（D）と、前記流路の数（N）とが、下記数式（F1）で表される条件を満たす
- $$F / (\pi D \times N) \leq 1500 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}) \quad \cdots (F1)$$
- ことを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記前記揮発成分除去工程後の水素添加石油樹脂の軟化点が、90℃以上160℃以下であることを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。
- [請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記流路の平均直径（D）が、0.001m

(1 mm) 以上 0.02 m (20 mm) 以下であることを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。

[請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記流路の数(N)が、1以上10000以下であることを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。

[請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記反応混合物のJIS Z8803に記載の方法により測定した揮発成分除去工程での温度における粘度が、0.01 Pa・s以上1.0 Pa・s以下であることを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。

[請求項7] 請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記加熱手段は、100℃以上350℃以下に加熱することを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。

[請求項8] 請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記加圧手段は、0.1 MPa G以上に加圧することを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。

[請求項9] 請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の水素添加石油樹脂の製造方法において、前記減圧手段は、6.67 kPa Abs以下に減圧することを特徴とする水素添加石油樹脂の製造方法。