

明 細 書

発明の名称：石油樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、石油樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは環境負荷の低減が可能な石油樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石油樹脂は、その重合系において、不純物としてオリゴマー等の高粘度微粒子である低分子量体を重合体中に生成し、当該低分子量体は、特に造粒系において低分子量体ミストとして分離・発生する。

[0003] 例えば水素添加石油樹脂は、重合反応系で重合し、水添反応系で樹脂中の不飽和分を水添除去することで製造する。この際、不飽和分を除去した樹脂は、薄膜蒸発器にて溶媒と低分子量体を分離し、熔融状態で樹脂は最終工程である造粒系に送られ、水素添加石油樹脂ペレットとなる。

[0004] 上記熔融水素添加石油樹脂中には、薄膜蒸発器では分離しきれない微量の低分子量体が含まれ、当該低分子量体を含む熔融水素添加石油樹脂は、造粒時のスチールベルト上への滴下の際に、低分子量体は、樹脂表面より煙状のミストが発生する。このミストは、冷却空気と共にブロワで吸引され、排気ダクトを通して排気口から外部に放出されることとなり、環境負荷となっていた。

発明の概要

[0005] 本発明の目的は、環境負荷の低減が可能な石油樹脂の製造方法を提供することである。

[0006] 本発明によれば、以下の石油樹脂の製造方法が提供される。

1. 低分子量体ミストをフィルターで除去する石油樹脂の製造方法。
2. シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物を重合し、得られる重合体を水素添加して熔融水素添加石油樹脂を調製し、前記熔融水素添加石油樹脂を造粒して水素添加石油樹脂ペレットとする水素添加石油樹脂の製造

方法において、

造粒機にフィルターを備える吸引流路を設け、前記吸引流路を通じて前記溶融水素添加石油樹脂から発生する低分子量体ミストを吸引し、前記フィルターで前記低分子量体ミストを除去する水素添加石油樹脂の製造方法。

3. 前記フィルターがガラス繊維層フィルターである2に記載の水素添加石油樹脂の製造方法。

4. 前記造粒機が、スチールベルト上に前記溶融水素添加石油樹脂を滴下して固化するロールドロップ式造粒装置であって、前記溶融水素添加石油樹脂が固化するまでの範囲のスチールベルト上に前記吸引流路を設置する2又は3に記載の水素添加石油樹脂の製造方法。

[0007] 本発明によれば、環境負荷の低減が可能な石油樹脂の製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]ジシクロペンタジエンとC8アロマを用いた場合の水素添加石油樹脂の製造装置の概略フロー図である。

[図2]本発明の水素添加石油樹脂の製造方法の一実施形態を示す図である。

[図3]フィルタの選定に用いた装置の概要図である。

[図4]フィルターの選定結果を示す図である。

[図5]低分子量体ミストの吸引範囲の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 石油樹脂は、重合系において、重合体中に低分子量体を生成する。当該低分子量体は、煙状のミストとして石油樹脂から分離する場合がある。

本発明の石油樹脂の製造方法では、例えば石油樹脂の重合反応系及び／又は造粒系において、フィルターを備える吸引手段を設け、当該フィルターで低分子量体ミストを除去する。

[0010] 上記石油樹脂としては、石油留分から採取される脂肪族系化合物及び／又は芳香族系化合物を重合してなる重合体が挙げられる。また石油樹脂は、共重合体、及び水素添加させた重合体等も含む。具体例としては、アルコン（

荒川化学工業株式会社製)、ハイレツツ(三井化学株式会社製)、クイントン(日本ゼオン株式会社製)、エスコレツツ(トーネックス株式会社製)等が挙げられる。

これら石油樹脂のうち、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物を重合し、得られる重合体を水素添加して得られる水素添加石油樹脂であると、本発明の製造方法が好適に適用できる。

以下、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を重合して得られる水素添加石油樹脂である場合を説明する。

[0011] 水素添加石油樹脂は、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物を重合し、得られる重合体を水素添加することで製造できる。

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、これらの二量体、これらの共二量体等が挙げられる。

ビニル芳香族系化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

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比は、特に制限はないが、通常、シクロペンタジエン系化合物：ビニル芳香族化合物(質量比) = 70 : 30 ~ 20 : 80 であり、好ましくは 60 : 40 ~ 40 : 60 である。

[0012] シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合は、例えば溶媒中での熱重合である。

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等が挙げられ、例えばベンゼン、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等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、通常 50 ~ 500 質量部、好ましくは 60 ~ 300 質量部である。

[0013] 重合反応の開始時において、溶媒は 100℃、好ましくは 150℃以上に

加熱しておくことが望ましい。加熱された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混合物を分割添加しながら共重合を行うとよい。

分割添加時間は、通常0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。等分に添加することが望ましい。

[0014] 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望ましい。その時の反応条件に特に制限はないが、通常は反応温度150～350℃、好ましくは220～300℃、反応圧力は、0～2 MPa、好ましくは0～1.5 MPa、反応時間は、1～10時間、好ましくは1～8時間である。

[0015] 得られた反応生成液を、例えば、温度100～300℃、圧力100～1 mmHgで1～3時間処理し、脱溶媒して揮発分（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。

[0016] 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、例えば軟化点が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の共重合体である。

[0017] 上記の共重合体を水素添加反応することにより水素添加石油樹脂が製造される。

水素添加反応は、共重合体をシクロヘキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒に溶解して、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。

反応温度は、通常120～300℃であり、好ましくは150～250℃である。反応圧力は、例えば1～6 MPaである。また、反応時間は、通常1～7時間であり、好ましくは2～5時間である。

[0018] 水素化反応混合液を、例えば温度100～300℃、圧力100～1 mmHgで10分～3時間処理して揮発分（溶媒のほかに低分子量体も揮発し得る）を除去すれば、水素添加石油樹脂を得ることができる。

水素化反応して得られる水素添加石油樹脂は溶融状態にあり、溶融水素添加石油樹脂を造粒することで最終生成品であるペレットとする。

[0019] 本発明の水素添加石油樹脂の製造方法では、溶融水素添加石油樹脂を造粒する造粒機にフィルターを備える吸引流路を設け、吸引流路を通じて溶融水素添加石油樹脂から発生する低分子量体ミストを吸引し、フィルターで低分子量体ミストを除去する。

[0020] 図1に、ジシクロペンタジエンとスチレンモノマーであるC8アロマを用いた場合の水素添加石油樹脂の製造装置の概略フローを例示する。

図1に示すように、プラットファイナー装置からジシクロペンタジエン（DCPD）が、タンクからC8アロマ（C8A）が重合反応系に供給され、ここで熱重合が行われる。熱重合によって得られる石油樹脂は、水添反応系で水素と反応し、水添石油樹脂となる。水添石油樹脂は溶融状態にあり、溶融水添石油樹脂は、薄膜蒸発器で溶媒と低分子量体を分離し、造粒系に供給され、ペレットとなる。

[0021] 溶融水添石油樹脂中には、薄膜蒸発器では分離しきれない微量の低分子量体が含まれる。この溶融水添石油樹脂は、造粒時のスチールベルト上への滴下の際に、その表面から低分子量体がミストとして発生する。低分子量体ミストの発生は、溶融水添石油樹脂が固化する軟化点以下の温度になるまで続く。

本発明では、低分子量体ミストを除去するフィルターを備える吸引流路を造粒系に設け、環境負荷物質である低分子量体ミストを除去・回収することで環境負荷の低減を可能としている。また、回収した低分子量体ミストは燃料油原料として再利用することができ、本発明の水添石油樹脂の製造方法は、廃棄物の資源化も図ることができる。

尚、低分子量体ミストを除去するフィルターを備える吸引流路は、造粒系に限定されず、重合反応系に設けてもよい。

[0022] 図2は、造粒機がロールドロップ式造粒装置である場合の本発明の水添石油樹脂の製造方法の一実施形態を示す図である。

熔融水添石油樹脂 10 は、造粒機の多孔筒からスチールベルト 20 に滴下され、吸引ブロワ 30 から供給される冷却空気によって、スチールベルト 20 上の #1 ゾーン、#2 ゾーン及び #3 ゾーンで冷却固化される。当該冷却空気は吸引ブロワ 40 で吸引され、排気ダクトを通して排気口から大気に放出される。

図 2 において、熔融水添石油樹脂がスチールベルトに滴下されるときに発生する低分子量体ミストは、スチールベルト 20 上に設けられた吸引流路 60 及び 62 を通じて、低分子量体ミスト吸引ブロワ 50 により吸引し、フィルタ 70 に誘導され、除去・回収される。

尚、図 2 において、吸引流路は 2 本設けられているが、本発明の水素添加石油樹脂の製造方法では、吸引流路の本数は特に制限されない。

[0023] 低分子量体は、重合反応系で生じるオリゴマー等の高粘度微粒子で、平均分子量は例えば 100～300 である。

低分子量体ミストの造粒系で発生する量は、例えば熔融水添石油樹脂 1 t 当たり 1 日 8～13 L 程度である。また、排気ダクトから排出される低分子量体ミストは製品樹脂のグレードによって異なるが、例えば濃度は 60～300 mg/m³、ミスト粒子径は 0.5～8 μm、凝集液の動粘度は 56～209 mm²/s、密度は 0.984～0.991 g/cm³ である。

[0024] 吸引流路による低分子量体ミストの吸引範囲（吸引流路の設置範囲）は、好ましくは熔融水添石油樹脂が固化するまでの範囲とする。固化する範囲を事前に評価しておくことで、経済的な吸引能力のブロワ、及び経済的ろ過面積のフィルタの設置ができる。具体的には水素添加樹脂の軟化点以下となる温度（固化温度）を測定することで、吸引範囲を評価することができる。

尚、熔融水添石油樹脂の固化は、樹脂のグレードに係らず、滴下位置からほぼ同距離であることを後述する実施例で確認している。

[0025] 用いるフィルタは、慣性衝突型フィルタ、遮断型フィルタ、静電吸着フィルタ、ブラウン拡散フィルタ等が挙げられ、差圧、捕集率、寿命及びコストを考慮して決定する。

上記フィルタのうち、慣性衝突型フィルタ、遮断型フィルタ及び静電吸着フィルタは、ミスト径 $10\mu\text{m}$ 以下のミストでは、質量による捕集力が低下し、特にミスト径 $0.3\mu\text{m}$ 以下のミストは、質量による捕集が無視され、ほとんど捕集できない。一方、ブラウン拡散フィルタは、ミスト径 $0.3\mu\text{m}$ 以下のミストを捕集でき、特にミスト径 $0.1\sim 0.01\mu\text{m}$ のミストを効率よく捕集できる。

[0026] 低分子量体ミストは、ミスト径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な高粘度微粒子からなり、慣性衝突型フィルタでは捕集は困難である。

本発明では、フィルタとしてガラス繊維フィルタを用いると、慣性衝突効果に加えて、質量が無視される粒子を捕集する効果（ブラウン拡散による捕集効果）が得られるので好ましい。

[0027] フィルタの圧力損失は、例えば 2 kPa 以下に設定し、フィルタの濾過面積を決定する。

高粘度の低分子量体ミストの捕集においては、圧力損失を下げることで、濾過面積を上げる必要があり、圧力損失は好ましくは $0.5\sim 2.5\text{ kPa}$ である。

実施例

[0028] 評価例

[フィルタの選定]

図3に示す装置を用いてフィルタの選定を行った。具体的には図3の装置のパイプフィルタのフィルタにガラス繊維層フィルタ（泉環境エンジニアリング社製パイプフィルタ）2段を組み入れて、低分子量体ミストの除去を実施した。

低分子量体吸引ブロワの吸引風量は、フィルタの圧力損失 2 kPa になるように設定した。低分子量体吸引ブロワの吸引風量は、テストフィルターの圧力損失をもって設定し $2.7\text{ m}^3/\text{min}$ とした。また、吸引流路は#3ゾーンと造粒機のベントフードの2箇所とし、風量及び風速をバタフライ弁で調整した。

[0029] フィルタの捕集効果を確認するため、低分子量体ミスト吸引ブロワの入口直線部とフィルタ排気ラインに濃度測定が可能な取出し口を設置した。測定は円筒ろ紙法（J I S Z 8808）にて行った。

捕集効果データは、フィルタの入口及び出口のミスト濃度を、吸引ガスクロ法により濃度を測定することで行った。また、圧力損失の動向を確認することで寿命の判定を行った。評価結果を図4に示す。

フィルタの選定は、吸引温度が低い冬季に実施した。テストは1.5ヶ月間実施し、ほぼ95%以上の低分子量体ミストの捕集率が確認できた。また、圧力損失（差圧）の上昇は、フィルタの寿命が終わったことを意味する。評価例では、差圧の上昇はグレードの切替えによる低分子量体の濃度変化によるもので許容範囲内であり、ガラス繊維層フィルタの採用を決定した。

[0030] 円筒ろ紙法では、配管内の4箇所からろ紙に吸引し、重量を測定した。これは、配管内は、場所により流速が違うので、誤差をなくするためである。また、上記吸引ガスクロ法では、トルエン溶液中にミストを吸引し、ガスクロマトグラフで成分を確認し重量を計算した。

[0031] 図4において、横軸の経過日数は1メモリが8時間を意味し、48メモリ目の「P-140←→S-100N 2/12」は、2月12日にサンプルをP-140からS-100N（いずれも水素添加石油樹脂、出光興産株式会社製）に切り替えたことを意味する。P-90及びS-110もいずれも水素添加石油樹脂（出光興産株式会社製）である。また、経過日数メモリ21までは、規定風量（圧力損失が約2KPaとなる風量で約2.7m³/min）ではなく、最大風量（約14m³/min）とし、F480入口弁を半分に絞って、フィルターに行くミスト量を増加させて実施した。

図4において、例えば「サンプル（入／出）270/10mg/m³」は、入口濃度が270mg/m³であり、出口濃度が10mg/m³を意味する。

[0032] [低分子量体ミストの吸引範囲の設定]

溶融樹脂が固化することで、低分子量体ミストの発生は止まる。そこで、樹脂表面温度を測定し、固化する温度と冷却距離を確認した。具体的には、

図2に示す装置において、軟化点温度が140℃であるP-140（水素添加石油樹脂、出光興産株式会社製）、軟化点温度が125℃であるP-125（水素添加石油樹脂、出光興産株式会社製）、及び軟化点温度が100℃であるS-100（水素添加石油樹脂、出光興産株式会社製）の各グレードの樹脂を用いて、造粒系の張込み量が最大時（設備の最大チャージ量時）に、表面温度計にて樹脂表面温度を測定し、樹脂滴下点から軟化点以下になるまでの距離を測定した。結果を図5に示す。

尚、同一種の樹脂であれば、溶融樹脂の固化は、樹脂のグレードは関係ないことを確認した。

[0033] 実施例1

図2に示す装置において、必要冷却空気量より低分子量体ミスト吸引ブロワの吸引ガス量を102 m³/minとし、圧力損失1.96 kPa以下となるようにフィルタのろ過面積を決定し、ガラス繊維層5段を1ユニットとするフィルタを20本挿入して運転を開始した。

円筒ろ紙法にて、パイプフィルタの入口及び出口濃度を測定した結果、低分子量体ミストの捕集率は99.6%であった。また、圧力損失は1.2 kPaであった。結果を表1に示す。

[0034] 実施例2

図3に示す装置において、吸引流路を#3冷却ゾーンの1本とし、ステンレス製の慣性衝突型フィルタ3段のみを用いて、低分子量体ミストの捕集率の評価した。結果を表1に示す。

[0035] 実施例3

さらに造粒機のベントフード部からもガスを吸引して吸引流路を2本とし、且つ三次元構造を持つポリプロピレン樹脂性の慣性衝突型フィルタ3段をさらに用いた他は実施例2と同様にして、低分子量体ミストの捕集率を評価した。結果を表1に示す。

[0036]

[表1]

	実施例1 (ガラス繊維層5段)	実施例2 (ステンレス層3段)	実施例3 (ステンレス層3段+プロピレン樹脂層3段)
捕集率 [%]	99.6	56	73
圧力損失 [kPa]	1.2	0.98	0.95

産業上の利用可能性

[0037] 本発明の水素添加石油樹脂の製造方法により、環境負荷のない水素添加石油樹脂の製造が実施できる。

[0038] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 低分子量体ミストをフィルターで除去する石油樹脂の製造方法。
- [請求項2] シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物を重合し、得られる重合体を水素添加して熔融水素添加石油樹脂を調製し、前記熔融水素添加石油樹脂を造粒して水素添加石油樹脂ペレットとする水素添加石油樹脂の製造方法において、
造粒機にフィルターを備える吸引流路を設け、前記吸引流路を通じて前記熔融水素添加石油樹脂から発生する低分子量体ミストを吸引し、前記フィルターで前記低分子量体ミストを除去する水素添加石油樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記フィルターがガラス繊維層フィルターである請求項2に記載の水素添加石油樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記造粒機が、スチールベルト上に前記熔融水素添加石油樹脂を滴下して固化するロールドロップ式造粒装置であって、
前記熔融水素添加石油樹脂が固化するまでの範囲のスチールベルト上に前記吸引流路を設置する請求項2又は3に記載の水素添加石油樹脂の製造方法。