

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2020/246765 A1

2020년 12월 10일 (10.12.2020) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: C08F 8/04 (2006.01) C08F 240/00 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  
C08F 2/01 (2006.01) C09J 157/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/007110 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))  
— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))
- (22) 국제출원일: 2020년 6월 2일 (02.06.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2019-0065352 2019년 6월 3일 (03.06.2019) KR  
10-2020-0065848 2020년 6월 1일 (01.06.2020) KR
- (71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 서상호 (SEO, Sangho); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 한기도 (HAN, Keedo); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 성필제 (SEONG, Pilje); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 신동일 (SHIN, Dong Il); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 전봉식 (JEON, Bong Sik); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI



WO 2020/246765 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HYDROGENATED PETROLEUM RESIN

(54) 발명의 명칭: 수침 석유수지의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a hydrogenated petroleum resin and, more specifically, to a method for preparing a hydrogenated petroleum resin, which exhibits excellent color and thermal stability even while having an aromaticity of 10% or higher, by using a selective hydrogenation catalyst having excellent selectivity for an olefinic double bond in a petroleum resin, and using a hydrogenation process in a slurry reactor.

(57) 요약서: 본 발명은 수침 석유수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 석유수지 내 올레핀 이중결합에 대해 우수한 선택성을 갖는 선택적 수소화 촉매를 이용하고, 슬러리 반응기에서의 수소화 반응을 통해, 방향족화도 10% 이상인면서도 우수한 색상 및 열안정성을 나타내는 수침 석유수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

# 명세서

## 발명의 명칭: 수첨 석유수지의 제조 방법

### 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 6월 3일자 한국 특허 출원 제10-2019-0065352호 및 2020년 6월 1일자 한국 특허 출원 제10-2020-0065848호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 수첨 석유수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 선택적 수소화 반응을 통해, 방향족화도 10% 이상이면서도 우수한 색상 및 열안정성을 나타내는 수첨 석유수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[4] 일반적으로 유기 화합물에 대한 수소화 또는 수첨 반응(hydrogenation process)은 특정한 관능기를 환원시키거나, 불포화 화합물을 포화 화합물로 전환하는데 적용되는 반응으로, 케톤(ketone), 알데히드(aldehyde), 이민(imine) 등과 같은 불포화 관능기를 갖는 화합물을 알코올(alcohol), 아민(amine) 등의 화합물로 환원(reduction)하거나, 올레핀(olefin) 화합물의 불포화 결합을 포화시키는 등 다양한 화합물에 대해 적용될 수 있으며, 상업적으로 대단히 중요한 반응 중 하나이다.

[5] 저급 올레핀(즉, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 부타디엔) 및 방향족 화합물(즉, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌)은 석유화학 및 화학산업에서 광범위하게 사용되는 기본적인 중간물질이다. 열 크래킹, 또는 스팀 열분해는 전형적으로 스팀의 존재 하에서, 그리고 산소의 부재 하에서, 이들 물질을 형성시키기 위한 공정의 주요 유형이다. 공급 원료는 나프타, 케로센 및 가스 오일과 같은 석유 가스 및 증류물을 포함할 수 있다. 이때, 나프타 등을 열분해함으로써, 에틸렌, 프로필렌, 부탄 및 부타디엔을 포함한 C4 유분, 분해 가솔린(벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함), 분해 케로신(C9 이상 유분), 분해 중유(에틸렌 잔유(bottom oil)) 및 수소 가스와 같은 물질을 생성할 수 있고, 유분 등으로부터 중합하여 석유수지를 제조할 수 있다.

[6] 그러나, 석유수지는 일부에 방향족 모이어티(moiety)의 이중결합(이하 '방향족 이중결합'이라 함)과 지방족 모이어티의 이중결합(이하 '올레핀 이중결합'이라 함)을 포함하는데, 올레핀 이중결합의 함량이 높을 경우 석유수지의 품질이 떨어질 수 있다. 이때, 올레핀 이중결합에 대해 수소를 첨가하는 수소화 공정을 거치면, 불포화 이중결합이 포화되어 색이 밝아지고 석유수지 특유의 냄새가 줄어드는 등 품질을 개선시킬 수 있다.

[7] 이러한 석유수지의 수소화 반응 시, 방향족 이중결합의 함량을 제어하기

위해서는 수지의 올레핀 결합을 선택적으로 수소화하는 것이 필요하다. 이러한 올레핀 이중결합에 대한 선택적 수소화 반응은 일반적으로 수소 및 수소화 반응을 수행할 반응 대상물을 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등의 귀금속 촉매와 접촉시킴으로써 수행될 수 있는데, 이러한 귀금속 촉매는 가격이 매우 비싸 원가 상승의 주 원인이 된다. 그러나 귀금속 촉매가 아닌 금속, 예를 들어 니켈(Ni) 계열 촉매를 사용하는 경우 방향족 이중결합이 올레핀계 이중결합과 함께 수소화되어 석유수지 내 방향족 이중결합의 함량을 조절하기 어려운 문제가 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [8] 상기의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 방향족화도 10% 이상이면서도 우수한 색상 및 열안정성을 나타내는 수첨 석유수지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [9] 이에 본 발명의 일 구현예에 따르면, 석유수지와 용매를 혼합한 혼합물에 선택적 수소화 촉매 및 수소 기체를 투입하여 수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 선택적 수소화 촉매는 니켈(Ni) 및 황(S)이 담체에 담지된 담지 촉매이며, 상기 니켈을 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 40 내지 80중량%의 함량으로 포함하는, 방향족화도(Aromaticity)가 10% 이상이고 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하인 수첨 석유수지의 제조 방법을 제공한다.
- [10] 또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제조 방법에 의해 제조되며, 방향족화도가 10% 이상이고 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하인 수첨 석유수지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [11] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 방향족 이중결합과 올레핀 이중결합을 모두 갖는 석유수지에서 상기 올레핀 이중결합에 대해 높은 선택도로 수소화 반응을 수행함으로써, 방향족화도 10% 이상이면서도 우수한 색상 및 열안정성을 나타내는 수첨 석유수지를 제조할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [13] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본

명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[14] 또한 본 발명에 있어서, 각 구성 요소가 각 구성 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 구성 요소가 직접 각 구성 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 구성 요소가 각 층 사이, 대상체, 기체 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[15] 이하, 본 발명의 수첨 석유수지의 제조 방법을 보다 자세히 설명하기로 한다.

[16]

[17] 본 발명의 일 구현예에 따른, 방향족화도(Aromaticity) 10% 이상이고 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하인 수첨 석유수지의 제조 방법은, 석유수지와 용매를 혼합한 혼합물에 선택적 수소화 촉매 및 수소 기체를 투입하여 수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하며, 이때 상기 선택적 수소화 촉매는 니켈(Ni) 및 황(S)이 담체에 담지된 담지 촉매로서, 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 상기 니켈을 40 내지 80중량%로 포함한다.

[18] 방향족 관능기를 포함하는 석유수지를 제조하기 위해서는 선택적 수첨 반응을 통해 최종 제품의 색상과 방향족화도 및 색상 값을 제어하는 기술이 매우 중요하다.

[19] 석유수지에서의 선택적 수첨 반응(selective hydrogenation)이란, 석유수지 내 존재하는 방향족 이중결합과 올레핀 이중결합 중 어느 하나에 대해 선택적으로 수소를 첨가시키는 반응으로, 고품질의 석유수지를 제조하기 위해 방향족 이중결합보다는 올레핀 이중결합에 대해서만 선택적으로 수소화(수첨) 반응을 수행할 필요가 있다.

[20] 올레핀 이중결합에 대한 선택도가 높을수록 석유수지의 방향족 이중결합의 함량, 즉 방향족화도가 높아질 수 있으며, 상기 방향족화도는 NMR로 측정할 수 있다.

[21] 또한, 석유수지의 색깔 특성을 나타내는 APHA 값은, 이에 반드시 비례하는 것은 아니나, 대체로 올레핀 이중결합에 대한 선택도가 높을수록 낮아질 수 있으며, 상기 APHA 값은 ASTM D1209에 따라 측정할 수 있다. 상기 APHA 값이 낮을수록 색깔 및 냄새가 거의 사라진 무색 투명(water white) 수지가 되며, 이때 잔류하는 올레핀 함량(NMR, %area)은 0.1% 미만일 수 있다.

[22] 일반적으로 선택성이 없는 수소화 촉매를 이용한 수첨 반응은, 방향족 이중결합과 올레핀 이중결합 모두를 수첨 시키기 때문에, 최종 제품에서 방향족화도는 높지만 올레핀 이중결합을 포함하고 있어 색상 및 열 안정성이 저하되는 문제가 있다. 반대로 색상 및 열 안정성을 개선시키기 위하여 올레핀 이중결합을 모두 수첨시킬 경우 방향족 이중결합도 함께 수첨되기 때문에, 최종 제품에서의 방향족 함량이 10% 미만으로 낮아진다.

- [23] 한편, 종래에 수소화 반응에 상업적으로 널리 사용되는 반응기 형태는 고정층 반응기(fixed bed reactor)이며, 상기 고정층 반응기는 투자비와 운전비가 낮다는 장점이 있다. 상기 고정층 반응기는 수소화 촉매가 충전된 촉매층.bed)을 포함하는 반응기 내부에 액상의 원료 물질을 수소와 함께 상부에서 하부로 혹은 하부에서 상부로 관통시키며 수소화 반응을 수행하는 방식이다. 상기 고정층 반응기의 촉매층은 통상 수개월 혹은 1년 이상의 장기간 동안 사용할 수 있을 만큼의 충분한 양의 촉매를 충전시켜 사용한다.
- [24] 그런데, 수소화 반응이 진행됨에 따라, 수소화 촉매의 활성이 서서히 감소하게 된다. 이에 따라 반응 초기에는 촉매의 활성이 높아 방향족 이중 결합의 함량이 낮고 색상이 우수한 제품을 얻을 수 있지만, 시간이 경과할수록 촉매 활성이 점차 저하되어 수첨 반응의 전환율이 서서히 하락되면 방향족 이중 결합의 함량이 높아지고 이와 더불어 색상 및 열 안정성도 저하되는 문제가 있었다.
- [25] 한편, 촉매 활성의 감소는 촉매에 대한 다양한 물리적 및 화학적 영향에 의하며, 예를 들어 열적, 기계적 또는 화학적 처리의 결과로서 촉매 활성 부위의 차단 또는 촉매 활성 부위의 손실에 의하여 야기된다. 또한 반응 초반에는 고농도의 반응 원료에 의해 반응이 급격히 빠르게 진행되어 부분적으로 반응열이 누적되어 핫 스팟(hot spot)을 생성할 수 있다. 이러한 핫 스팟에 의해 소결(sintering)이 발생함에 따라 촉매의 활성 저하가 더욱 가속화하게 된다. 이러한 촉매 활성의 저하는 전체적인 반응성 감소를 유발하며 수소화 반응 생성물의 전체 수소화도, 선택도, 및 순도가 떨어지게 되는 원인이 되므로 촉매 활성이 어느 수준 이하로 저하되면 충전된 촉매를 교체하게 된다. 이때 고정층 반응기에서는 반응 중에는 촉매를 교체할 수 없기 때문에 촉매 교체시 반응을 완전히 중단하고 촉매를 교체해야 하므로 산업적 규모에서는 이에 따른 많은 손실이 뒤따른다. 또한, 수소화 반응의 선택도를 조절하기 위해 반응 중간에 촉매의 종류를 변경하는 것도 원천적으로 불가능하다.
- [26] 본 발명은 상기와 같은 복합적인 문제점을 해결하기 위한 것으로, 석유수지의 수소화 반응에 있어 올레핀 이중 결합에 대해 높은 선택도로 수소화 반응을 수행할 수 있는 촉매를 사용하고, 더 나아가 고정층 반응기 대신에 슬러리 반응기를 이용하여 수소화 반응을 수행함으로써, 방향족화도 10% 이상이면서도 우수한 색상 및 열안정성을 나타내는 수첨 석유수지를 제조할 수 있다.
- [27] 구체적으로 발명의 일 구현예에 따른 수첨 석유수지의 제조 방법은, 수소화 반응 대상물인 석유수지를 용매와 혼합하고, 여기에 선택적 수소화 촉매, 및 기체가스를 투입하여 수소화 반응을 수행한다.
- [28] 상기 수소화 반응 대상물은 선택적 수소화가 요청되는 대상물로, 예를 들어 종류, 전처리 및 중합을 통해 C5 또는 C9 석유 분획 및 부산물 및 이들의 조합물로 이루어진 석유수지(혹은 비수첨 석유수지)일 수 있다.
- [29] 또 상기 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 또는 자일렌 등의 탄화수소 용매를 사용할 수

있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [30] 상기 용매는 상기 석유수지 100중량부에 대하여 40 내지 80중량부로 사용될 수 있다. 용매 사용량이 40중량부 미만이면, 점도가 증가하여 반응성 및 공정 안정성 저하의 우려가 있고, 80중량부를 초과하면 생산성 저하 및 용매 회수 에너지 증가 등의 우려가 있다. 바람직하게는, 상기 용매는 석유수지 100중량부에 대하여 40중량부 이상, 혹은 50중량부 이상, 혹은 60중량부 이상이고, 80중량부 이하, 혹은 75중량부 이하, 혹은 70중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다.
- [31] 상기 석유수지와 용매의 혼합은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 본 발명에서는 슬러리 반응기에서 수행된다.
- [32] 상기 석유수지와 용매의 혼합 후에는 반응기 내로 선택적 수소화 촉매를 투입한다.
- [33] 상기 선택적 수소화 촉매는 활성금속으로서 니켈(Ni) 및 조촉매로서 황(S)을 포함하며, 상기 니켈과 황은 담체에 담지된 담지 촉매이다.
- [34] 본 발명의 명세서에서는, 이와 같이 니켈(Ni)과 함께 황(S)을 포함하는 촉매를, 다른 니켈 촉매, 예를 들어 활성 금속으로 니켈만을 포함하고 조촉매를 포함하지 않거나, 활성 금속으로 니켈을 포함하면서 황이 아닌 다른 조촉매 또는 화합물을 포함하는 촉매와 구분하여 "니켈 계열의 선택적 수소화 촉매"라 명명한다.
- [35] 일반적으로 니켈 촉매는 올레핀 결합에 대한 선택도가 매우 낮아 선택적 수소화 반응에는 사용하기 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 수소화 촉매는 황을 조촉매로서 함께 포함함으로써, 올레핀 이중결합에 대해 높은 선택도를 나타낸다. 구체적으로, 황을 조촉매로서 포함함으로써, 니켈을 사용함에도 석유수지 수소화 반응시 올레핀 불포화 결합에 대한 수소화 반응 속도는 유지하면서 방향족 불포화 결합에 대한 수소화 반응 속도를 크게 감소시켜 올레핀 불포화 결합에 대해서 선택적으로 수소화가 가능하다.
- [36] 또, 상기 담체는 구체적으로 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 및 마그네시아 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이와 같은 담체에 담지될 경우 촉매의 구조 안정성 향상으로 보다 우수한 촉매활성을 나타낼 수 있다.
- [37] 또, 발명의 일 구현예에 따르면, 상기한 구성의 니켈 계열의 선택적 수소화 촉매에 있어서 구성 성분들의 함량 및 물성 제어를 통해 촉매 활성 및 선택성을 더욱 증진시킬 수 있다.
- [38] 구체적으로, 상기 선택적 수소화 촉매는, 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 니켈(Ni)을 40 내지 80중량%로 포함할 수 있다. 상기 니켈 함량이 40중량% 미만인 경우 촉매 활성이 저하되고, 그 결과 수침 석유수지의 APHA를 20 이하로 구현하기 어렵다. 또 니켈 함량이 80중량%를 초과하는 경우, 제조가 용이하지 않을 뿐 더러, 촉매 선택성이 저하되고, 분산성 저하에 따른 촉매 활성 저하의 문제가 있다. 바람직하게는 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 니켈(Ni)을

40중량% 이상, 혹은 50중량% 이상, 혹은 55중량% 이상, 혹은 60중량% 이상이고, 80중량% 이하, 혹은 75중량% 이하, 혹은 70중량% 이하의 함량으로 포함할 수 있다.

- [39] 또, 상기 선택적 수소화 촉매는, 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 조촉매로서 황(S)을 0.1 내지 20중량%로 포함할 수 있다. 상기 황의 함량이 0.1중량% 미만인 경우 선택적 촉매 활성이 떨어질 수 있고, 20중량% 초과인 경우 분산성이 떨어져 선택적 촉매 활성이 낮아지는 문제가 생길 수 있다. 바람직하게는 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 황을 0.1중량% 이상, 혹은 0.5중량% 이상, 혹은 1중량% 이상, 혹은 3중량% 이상, 혹은 4중량% 이상이고, 20중량% 이하, 혹은 10중량% 이하, 혹은 7중량% 이하, 혹은 5중량% 이하의 함량으로 포함할 수 있다.
- [40] 또, 상기 니켈계 선택적 수소화 촉매에 있어서, 상기 니켈 1몰에 대한 상기 황의 몰비(S/Ni의 몰비)가 0.03 내지 0.5일 수 있다. 상기한 몰비를 충족하도록 니켈 및 황을 포함함으로써, 올레핀 이중결합에 대해 선택도를 더욱 증진시킬 수 있다. 상기 S/Ni의 몰비가 0.03 미만이면, 선택적 촉매 활성이 저하될 수 있고, 몰비가 0.5를 초과하면, 분산성이 저하되어 선택적 촉매 활성이 낮아지는 문제가 생길 수 있다. 보다 바람직하게는, S/Ni의 몰비가 0.03 이상, 혹은 0.05 이상, 혹은 0.1 이상, 혹은 0.12 이상이고, 0.5 이하, 혹은 0.35 이하, 혹은 0.3 이하, 혹은 0.2 이하, 혹은 0.15 이하일 수 있다.
- [41] 또, 상기 선택적 수소화 촉매는, 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 담체를 10 내지 50중량%로 포함할 수 있다. 담체 함량이 10중량% 미만인 경우, 담체 포함에 따른 개선 효과가 충분하지 않고, 또 50중량%를 초과하는 경우, 활성 금속 및 조촉매 함량의 상대적인 감소로 촉매 활성 저하의 우려가 있다. 바람직하게는 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 담체를 10중량% 이상, 혹은 20중량% 이상, 혹은 30중량% 이상이고, 50중량% 이하, 혹은 45중량% 이하, 혹은 40중량% 이하의 함량으로 포함할 수 있다.
- [42] 또, 상기 니켈계 선택적 수소화 촉매에 있어, 상기 니켈의 평균 결정 크기는 1 내지 10nm일 수 있으며, 바람직하게는 1nm 이상, 혹은 3nm 이상, 혹은 5nm 이상이고, 10nm 이하, 혹은 7 nm 이하일 수 있다. 상기 니켈의 평균 결정 크기가 상기한 범위 내일 때 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [43] 또, 상기 선택적 수소화 촉매는 평균 입자 크기가 1 내지 20  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 1 $\mu\text{m}$  이상, 혹은 3  $\mu\text{m}$  이상, 혹은 5 $\mu\text{m}$  이상이고, 20  $\mu\text{m}$  이하, 혹은 10  $\mu\text{m}$  이하, 혹은 7 $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 상기 촉매의 평균 입자 크기가 상기한 범위 내일 때 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [44] 상기 니켈계 선택적 수소화 촉매는, 니켈 화합물 및 황 원료물질을 용매 중에 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 상기 전구체 용액에 담체를 현탁시켜 니켈 및 황을 담체에 침전시킴으로써 제조할 수 있다.
- [45] 상기 니켈계 선택적 수소화 촉매의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명하면,

먼저 담체 및 니켈 전구체를 증류수에 용해하여 전구체 용액을 제조한다. 이때 상기 니켈 전구체는 니켈, 또는 니켈의 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 등과 같은 금속 염들을 포함할 수 있으며 가장 바람직하게는 염화니켈을 사용할 수 있다.

- [46] 상기 전구체 용액을 침전 용기에 넣고 교반하면서 50 내지 120°C로 승온한다. 다음에 상기 승온된 전구체 용액에 pH 조절제 및 황 원료물질이 포함된 용액을 30분 내지 2시간 동안 주입하여 침전시켜 니켈 및 황이 담지된 담지 촉매를 형성한다. 상기 황 원료물질은 구리의 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 및 수산화물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [47] 상기 담지 촉매는 세척 및 여과한 후 100 내지 200°C에서 5 내지 24시간 건조한다.
- [48] 이후, 상기 건조된 촉매를 수소 분위기에서 200 내지 500°C, 바람직하게는 300 내지 450°C의 온도에서 환원하여 활성화하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 활성화된 담지 촉매는 0.1 내지 20%의 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하여 분말 촉매를 제조할 수 있다.
- [49] 그러나 상기 제조 방법은 일례로 예시한 것일 뿐이며, 이에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.
- [50] 상기 니켈계 선택적 수소화 촉매는 분말, 입자, 과립의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말 형태일 수 있다.
- [51] 상기와 같이 준비된 니켈계 선택적 수소화 촉매는 석유수지에 대해 단독으로 수소화 반응의 촉매로 사용하였을 때 반응 생성물의 방향족화도가 귀금속 촉매와 유사한 정도의 높은 선택도를 보일 수 있다.
- [52] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 수소화 반응시 상기 선택적 수소화 촉매와는 선택성이 다른 수소화 촉매(이하 '제2 수소화 촉매'라 한다)를 더 포함할 수 있다.
- [53] 구체적으로는, 니켈과 조촉매로서 구리(Cu)를 포함하는 선택적 수소화 촉매; 귀금속을 포함하는 선택적 수소화 촉매; 및 니켈 금속의 비선택적 수소화 촉매 중 1종 이상을 더 포함할 수 있으며, 상기 귀금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.
- [54] 또한 상기 제2 수소화 촉매를 혼합하여 사용할 경우, 그 투입량은 생성물의 목표하고자 하는 방향족화도에 따라 달라질 수 있으므로 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 상기 선택적 수소화 촉매 1중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [55] 이렇게 준비된 수소화 촉매를 수소화 반응을 위한 슬러리 반응기에 투입하고, 상기 반응기에 연결된 별도의 배관을 통해 수소화 반응 대상물인 석유수지를 투입하고 혼합한다.
- [56] 상기와 같이 촉매 입자를 반응액에 분산시켜 반응시키는 슬러리 방식의 반응기를 사용함으로써, 반응 도중 주기적으로 일정량의 새 촉매를 주입하고,

동시에 일정량의 촉매를 배출할 수 있어, 반응기내 촉매 함량의 조절이 용이하다. 그 결과, 촉매의 활성과 선택성을 항상 일정하게 유지 시킬 수 있다. 또, 선택성이 높은 수소화 촉매 양을 조절하여 방향족 이중 결합에 대한 수첨 반응은 최소화하고, 올레핀 이중결합에 대한 수첨은 최대화할 수 있어 제조되는 수첨 석유수지의 색상 및 열 안정성을 용이하게 개선시킬 수 있다. 상기 반응기로는 구체적으로 혼합 방식에 따라 교반기가 장착된 오토클레이브형 반응기 혹은 반응 유체를 순환시키며 혼합하는 루프 방식의 반응기가 사용될 수 있다.

- [57] 또, 상기 수소화 촉매의 슬러리 반응기로의 투입은 일회적, 주기적, 비주기적, 또는 연속적 등 어느 방식이나 제한되지 않고 채택할 수 있다.
- [58] 또, 상기 수소화 촉매는 상기 수소화 반응 대상물인 석유수지 100 중량부에 대하여 0.2 내지 10 중량부로 투입할 수 있다. 상기 수소화 촉매의 투입량이 너무 적으면 촉매 활성이 제대로 발현되지 않을 수 있고, 투입량이 너무 많으면 투입량 대비 생산성이 떨어질 수 있어 이러한 관점에서 상기 중량부 범위로 투입하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직하게는 상기 수소화 촉매는 석유수지 100 중량부에 대하여 0.2 중량부 이상, 혹은 1 중량부 이상, 혹은 3 중량부 이상, 혹은 5중량부 이상이고, 10중량부 이하, 혹은 8 중량부 이하의 함량으로 투입할 수 있다.
- [59] 또, 상기 혼합시 용매가 더 투입될 수 있으며, 이때 상기 용매로는 상술한 바와 같은 탄화수소계 용매를 사용할 수 있다.
- [60] 이어서, 상기 반응기 내로 수소 기체를 투입하며 수소화 반응을 수행한다.
- [61] 상기 수소화 반응시 온도는 150 내지 250 °C일 수 있으며, 바람직하게는 150°C 이상, 혹은 200°C 이상이고, 250°C 이하일 수 있다. 또, 압력은 20 내지 100 bar일 수 있으며, 바람직하게는 20 bar 이상, 혹은 50 bar 이상이고, 100 bar 이하일 수 있다. 수소화 반응시의 온도가 150 °C 미만이거나, 압력이 20 bar 미만일 경우 충분한 반응이 일어나지 않을 우려가 있고, 또 반응온도가 250 °C를 초과하거나, 압력이 100 bar를 초과할 경우 과반응 및 부반응물 생성의 우려가 있다.
- [62] 또, 상기 수소화 반응 동안에 반응 압력이 일정하게 유지되도록 수소 기체를 연속하여 투입할 수 있다.
- [63] 또 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법은 상기 수소 기체의 투입 전 수소화 촉매와 석유수지의 혼합물을 포함하는 슬러리 반응기 내를 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체, 또는 수소와 같은 환원성 기체로 퍼지(purge)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 질소와 같은 불활성 기체로 퍼지 후, 수소로 퍼지하는 공정이 수행될 수 있다. 이때, 퍼지 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 1회 또는 2회 이상 반복 수행될 수 있다.
- [64] 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법은, 상기한 슬러리 반응기에서 수소화 반응이 진행되기 때문에, 수소화 반응의 진행에 따라 촉매 활성이 떨어지거나 생성물의 방향족화를 조절하기 위해 촉매를 교체, 추가할 필요가 있을 때에도

반응을 중단할 필요 없이 투입되는 촉매를 변경할 수 있으므로 연속적인 반응이 가능하며 촉매 활성을 일정하게 유지할 수 있어 수소화 반응의 효율이 획기적으로 향상될 수 있다.

- [65] 상기와 같은 본 발명의 제조 방법에 따르면, 방향족화도 10% 이상이면서도 우수한 색상 및 열안정성을 나타내는 수침 석유수지를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 제조 방법에 따라 제조된 수침 석유수지는 NMR 분석에 의해 측정된 방향족화도(Aromaticity)가 10% 이상, 또는 12% 이상일 수 있으며, 30% 미만, 또는 25% 이하, 또는 20% 이하 또는 15% 이하, 또는 14% 이하가 될 수 있다.
- [66] 또, 상기 수침 석유수지는 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하, 또는 17 이하, 또는 15 이하가 될 수 있다. 또한, 상기 APHA값은 낮을수록 바람직하므로 그 하한값은 특별한 한정이 없으나 예를 들어 5 이상, 또는 10 이상일 수 있다.
- [67] 또한 상기 수침 석유수지는 180°C에서 72시간 동안 Aging 후 가드너 비색계로 측정된 색상 단계가 13 이상이고, 15 이하, 또는 14 이하일 수 있다.
- [68] 한편 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 수침 석유수지는 상기와 같은 높은 방향족화도 및 우수한 색상 및 열안정성으로 인해 점착제 및/또는 점착제의 용도로 사용할 수 있다.
- [69] 이에 따라 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기한 제조방법에 의해 제조되어 방향족화도가 10% 이상이고 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하인 수침 석유수지, 보다 구체적으로는 방향족화도가 10% 이상이고, 30% 미만, 또는 25% 이하, 또는 20% 이하 또는 15% 이하, 또는 14% 이하이고, ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하, 또는 17 이하, 또는 15 이하이고, 5 이상, 또는 10 이상이며, 180°C에서 72시간 동안 Aging 후 가드너 비색계로 측정된 색상 단계가 13 이상이고 15 이하, 또는 14 이하인, 수침 석유수지가 제공된다.
- [70] 더 나아가, 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기한 수침 석유수지를 포함하는 점착제, 또는 점착제가 제공된다.
- [71]
- [72] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이는 발명의 구체적 이해를 돕기 위한 것으로 본 발명의 범위가 실시예나 비교예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [73] <수소화 촉매 준비예>
- [74] 준비예 1: 수소화 촉매(A)
- [75] 200 m<sup>2</sup>/g의 표면적과 28 nm의 기공크기를 갖는 다공성 실리카 분말 1 g과 염화니켈 (243 g/l 니켈)을 증류수에 용해한 용액 50 ml를 침전용기에 넣고 교반하며 80°C로 승온하였다. 80°C 도달 후 탄산나트륨 (175 g/l) 및 황화나트륨(15 g/l)이 포함된 용액 40 ml를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내

모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.7 이었으며, 이를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120°C에서 12시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400°C의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1% 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 니켈 계열의 선택적 수소화 촉매를 제조하였다.

[76] 촉매의 총 중량을 기준으로, 부동화된 촉매에 있어 니켈의 함량은, 62.5 중량%, 황의 함량은 4.5 중량%, 그리고 실리카 담체의 함량은 33 중량%이었으며, 황/니켈 몰비가 0.13이고, 상기 니켈의 평균 결정 크기는 5.1 nm, 촉매의 평균 입자 크기는 5  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다.

[77]

[78] **준비예 2: 수소화 촉매(B)**

[79] 5% Pd/Carbon powder 촉매(5R452, Johnson Matthey 사제)를 준비하였다.

[80]

[81] **준비예 3: 수소화 촉매(C)**

[82] Ni powder 촉매를 준비하였다.

[83]

[84] **<수소화 반응 실시예>**

[85] 상기 준비예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 이용하여 하기와 같이 수소화 반응을 실시하였다.

[86]

[87] **실시예 1**

[88] 1L의 1,600RPM의 고속 교반 Batch 타입의 반응기에, 원료로서 비수침 석유수지(DCPD 중합 석유수지)와 용매 Exxsol™ D40(EXXONMOBIL CHEMICAL사제)를 60:40의 중량비로 투입한 후, 상기 준비예 1에서 준비한 촉매(A)를 반응기에 넣고, 반응기를 체결한 후 5 kg/cm<sup>2</sup>의 N<sub>2</sub>로 3회 purge하고, H<sub>2</sub>로 3회 purge하고, 반응기 압력을 10bar로 하였다. 이때 상기 촉매(A)는 비수침 석유수지 100중량부에 대하여 8중량부의 양으로 투입하였다.

[89] 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 반응기 내 온도를 250°C까지 승온 시킨 후, 반응 압력 90bar으로 가압하여 수소화 반응을 수행하였다. 또, 수소화 반응 동안 반응 압력을 90bar로 유지하기 위해, 수소를 계속적으로 공급하였다.

[90]

[91] **실시예 2**

[92] 실시예 1에서, 준비예 1의 수소화 촉매(A)와 준비예 3의 수소화 촉매(C)를 10:90의 중량비로 혼합하여 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다.

[93]

[94] **비교예 1**

[95] 촉매로서 0.5% Pd Pellet 타입의 촉매를 사용하고, 또 슬러리 반응기 대신에

고정층 반응기를 이용하여 반응기내 반응온도 250 °C, 압력 90 bar, 그리고 반응기내 체류시간을 2 시간으로 하여 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다.

[96]

[97] **비교예 2**

[98] 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 촉매로서 준비예 1에서의 촉매(A) 대신에 상기 준비예 2에서 준비한 촉매(B)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다.

[99]

[100] **비교예 3**

[101] 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 촉매로서 준비예 1에서의 촉매(A) 대신에 상기 준비예 3에서 준비한 촉매(C)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다.

[102]

[103] &lt;실험예&gt;

[104] 상기 실시예 및 비교예의 수소화 반응에 대하여 올레핀 결합에 대한 선택도 테스트를 하기 방법에 따라 수행하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[105] (1) 방향족화도(Aromaticity, %) 측정

[106] 상기 실시예 및 비교예의 수소화 반응의 반응물을 용매  $\text{CDCl}_3$ 에 2.5중량%의 농도로 용해시킨 후,  $^1\text{H-NMR}$  분석(600MHz)을 수행하고, 하기 수학적 식 1에서와 같이, 중합체 전체 수소(proton) 개수에 대한 방향족(Aromatic) 영역에서의 proton 개수의 비율로부터 방향족화도(Aromaticity, %)를 구하였다.

[107] [수학적 식 1]

[108]

$$\text{Aromaticity}(\%) = \frac{\text{Ar}_A}{\text{Ar}_A + \text{O}_A + \text{Al}_A} \times 100$$

[109] 상기 수학적 식 1에서  $\text{Ar}_A$ 는 방향족(Aromatic) 영역, 구체적으로는 6.0 내지 9.0ppm 영역에서 나타나는, 방향족 탄화수소에 결합되어 있는 수소 피크의 면적 비로부터 구한 proton 개수이고,  $\text{O}_A$ 는 올레핀(Olefin) 영역, 구체적으로는 4.0 내지 6.0 ppm 영역에서 나타나는 수소 피크의 면적 비로부터 구한 proton 개수이며,  $\text{Al}_A$ 는 지방족(Aliphatic) 영역, 구체적으로는 0.1 내지 4.0ppm 영역에서 나타나는, 지방족 탄화수소에 결합되어 있는 수소 피크의 면적 비로부터 구한 proton 개수이다.

[110]

[111] (2) APHA값 측정

[112] 상기 실시예 및 비교예의 수소화 반응의 반응물에 대하여 ASTM D1209에 따라 APHA값을 측정하였다.

[113] APHA 값은 석유수지 내 올레핀 함량에 비례하여 올레핀 결합이 많을수록 커지며, 수소화 반응 전 석유수지의 APHA 값은 1,500이었다.

[114]

[115] (3) 열안정성 평가(Ga# at 180°C, 72시간)

[116] ASTM D1544에 따라 평가하였다.

[117] 구체적으로, 시험관에 샘플 10g 계량 후 180°C 오븐에서 72시간 동안 Aging을 진행하고, 이후 가드너 비색계(Gardner color scale)로 평가하였다. Gardner color는 총 18단계의 색상이 있으며, Gardner Color에서 Aging된 수지의 색상과 가장 유사한 색상을 육안으로 찾아, 해당 색상의 단계를 기록하였다.

[118] [표1]

	수소화 촉매 종류	방향족화도(%)	APHA 값	Ga#(at 180°C, 72시간)
실시예 1	A	14	15	14
실시예 2	A+C	10	10	13
비교예 1	B(고정층 반응기)	9.5	25	17
비교예 2	B	15	25	16
비교예 3	C	1	10	12

[119]

[120] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명에 따른 제조 방법으로 제조시, APHA 값은 20 이하로 낮으면서도 방향족화도를 10% 이상으로 높일 수 있음을 확인하였다. 또, 본 발명에 따른 제조 방법으로 제조된 실시예의 수첨 석유수지는 10% 이상으로 방향족화도가 높으면서도 개선된 색상 및 열 안정성을 나타내었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 석유수지와 용매를 혼합한 혼합물에, 선택적 수소화 촉매 및 수소 기체를 투입하여 수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하며, 상기 선택적 수소화 촉매는 니켈 및 황이 담체에 담지된 담지 촉매이며, 상기 니켈을 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 40 내지 80 중량%의 함량으로 포함하는, 방향족화도가 10% 이상이고 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하인 수침 석유수지의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 니켈 1몰에 대한 황의 몰비가 0.03 내지 0.5인, 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 담체는 실리카, 알루미늄, 마그네시아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 담체의 함량이 상기 선택적 수소화 촉매 총 중량에 대하여 10 내지 50 중량%인, 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 선택적 수소화 촉매는 상기 석유수지 100중량부에 대하여 0.2 내지 10중량부의 양으로 사용되는, 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 수소화 반응시, 니켈과 구리를 포함하는 선택적 수소화 촉매; 귀금속을 포함하는 선택적 수소화 촉매; 및 니켈 금속의 비선택적 수소화 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 수소화 촉매가 더 첨가되는, 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 수소화 촉매는 상기 선택적 수소화 촉매 1 중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부로 포함되는, 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 탄화수소계 용매인, 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 용매는 상기 석유수지 100중량부에 대하여 40 내지 80중량부로 사용되는, 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 수소화 반응이 슬러리 반응기에서 수행되는, 제조 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,

- 상기 슬러리 반응기는 교반기가 장착된 오토클레이브형 반응기 혹은 반응 유체를 순환시키며 혼합하는 루프 방식의 반응기인, 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 수소화 반응은 150 내지 250°C의 온도, 및 20 내지 100 bar의 압력에서 수행되는, 제조 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,  
상기 수소화 반응은 반응 동안 반응 압력이 유지되도록 수소 기체를 연속하여 투입하며 수행되는, 제조 방법.
- [청구항 14] 제1항에 따른 제조방법으로 제조되며, 방향족화도가 10% 이상이고 ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 20 이하인 수첨 석유수지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,  
방향족화도가 10 내지 15%이고, ASTM D1209에 따라 측정된 APHA값이 10 내지 20이며, 180°C에서 72시간 동안 Aging 후 가드너 비색계로 측정된 색상 단계가 13 내지 15인, 수첨 석유수지.
- [청구항 16] 제14항 또는 제15항에 따른 수첨 석유수지를 포함하는 접착제.
- [청구항 17] 제14항 또는 제15항에 따른 수첨 석유수지를 포함하는 접착제.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007110

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08F 8/04(2006.01)i; C08F 2/01(2006.01)i; C08F 240/00(2006.01)i; C09J 157/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 8/04; B01J 21/02; B01J 21/04; B01J 23/44; B01J 23/755; B01J 27/043; B01J 29/12; C08F 210/14; C08F 240/00; C08F 2/01; C09J 157/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 석유수지(petroleum resin), 선택적 수소화 촉매(selective hydrogenation catalyst), 니켈(nickel), 황(sulfur)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0003425 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 09 January 2017. See paragraphs [0026] and [0147]; example 1; claim 17; and table 3.	1-17
Y	KR 10-2009-0064455 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 18 June 2009. See paragraph [0040]; and claims 1, 11, and 15.	1-17
A	KR 10-2005-0010940 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 28 January 2005. See entire document.	1-17
A	US 4695560 A (GATTUSO, Mark J. et al.) 22 September 1987. See entire document.	1-17
A	TARASOV, A. L. et al. Selective hydrogenation of 1,3-pentadiene over mono- and bimetallic sulfided Ni(Cu)-S/SiO <sub>2</sub> catalysts. Russian Chemical Bulletin. International Edition. December 2016, vol. 65, no. 12, pp. 1-4. See entire document.	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>28 September 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 October 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea 35208</b>		Authorized officer
Facsimile No. +82-42-481-8578		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/007110**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0003425	A	09 January 2017	CN	107709387	A	16 February 2018
				CN	107922552	A	17 April 2018
				EP	3318586	A4	06 March 2019
				EP	3318587	A4	06 March 2019
				EP	3318586	A1	09 May 2018
				EP	3318587	A1	09 May 2018
				JP	6586473	B2	02 October 2019
				JP	2018-526482	A	13 September 2018
				JP	2018-526483	A	13 September 2018
				KR	10-2017-0003367	A	09 January 2017
				KR	10-1805892	B1	07 December 2017
				US	10647896	B2	12 May 2020
				US	2018-0186903	A1	05 July 2018
				US	2018-0187054	A1	05 July 2018
				WO	2017-003057	A1	05 January 2017
				WO	2017-003157	A1	05 January 2017
KR	10-2009-0064455	A	18 June 2009	CN	101191078	B	13 July 2011
				CN	101147871	A	26 March 2008
				CN	101172237	A	07 May 2008
				CN	101172239	A	07 May 2008
				CN	101191078	A	04 June 2008
				JP	5261801	B2	14 August 2013
				JP	2010-504188	A	12 February 2010
				KR	10-1404770	B1	12 June 2014
				US	8236726	B2	07 August 2012
				US	2009-0318739	A1	24 December 2009
				WO	2008-040175	A1	10 April 2008
KR	10-2005-0010940	A	28 January 2005	CN	1662301	A	31 August 2005
				EP	1552881	A4	30 December 2009
				EP	1552881	A1	13 July 2005
				EP	1552881	B1	12 March 2014
				JP	4481554	B2	16 June 2010
				JP	2004-016946	A	22 January 2004
				US	2005-0228143	A1	13 October 2005
				WO	03-106019	A1	24 December 2003
US	4695560	A	22 September 1987	US	4734540	A	29 March 1988

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08F 8/04(2006.01)i, C08F 2/01(2006.01)i, C08F 240/00(2006.01)i, C09J 157/02(2006.01)j

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08F 8/04; B01J 21/02; B01J 21/04; B01J 23/44; B01J 23/755; B01J 27/043; B01J 29/12; C08F 210/14; C08F 240/00; C08F 2/01; C09J 157/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 석유수지(petroleum resin), 선택적 수소화 촉매(selective hydrogenation catalyst), 니켈(nickel), 황(sulfur)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0003425 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2017.01.09 단락 [0026], [0147]; 실시예 1; 청구항 17; 표 3 참조.	1-17
Y	KR 10-2009-0064455 A (차이나 페트로리움 엔드 케미컬 코퍼레이션 등) 2009.06.18 단락 [0040]; 청구항 1, 11, 15 참조.	1-17
A	KR 10-2005-0010940 A (이데미쓰 고산 가부시카가이샤 등) 2005.01.28 전체 문헌 참조.	1-17
A	US 4695560 A (GATTUSO, MARK J. 등) 1987.09.22 전체 문헌 참조.	1-17
A	TARASOV, A.L. 등, 'Selective hydrogenation of 1,3-pentadiene over mono- and bimetallic sulfided Ni(Cu)-S/SiO2 catalysts', Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2016.12, 65권, 12호, 페이지 1-4 전체 문헌 참조.	1-17

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌  
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 " & " 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2020년 09월 28일 (28.09.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 10월 06일 (06.10.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-2017-0003425 A	2017/01/09	CN 107709387 A	2018/02/16		
		CN 107922552 A	2018/04/17		
		EP 3318586 A1	2018/05/09		
		EP 3318586 A4	2019/03/06		
		EP 3318587 A1	2018/05/09		
		EP 3318587 A4	2019/03/06		
		JP 2018-526482 A	2018/09/13		
		JP 2018-526483 A	2018/09/13		
		JP 6586473 B2	2019/10/02		
		KR 10-1805892 B1	2017/12/07		
		KR 10-2017-0003367 A	2017/01/09		
		US 10647896 B2	2020/05/12		
		US 2018-0186903 A1	2018/07/05		
		US 2018-0187054 A1	2018/07/05		
		WO 2017-003057 A1	2017/01/05		
		WO 2017-003157 A1	2017/01/05		
		KR 10-2009-0064455 A	2009/06/18	CN 101147871 A	2008/03/26
				CN 101172237 A	2008/05/07
				CN 101172239 A	2008/05/07
CN 101191078 A	2008/06/04				
CN 101191078 B	2011/07/13				
JP 2010-504188 A	2010/02/12				
JP 5261801 B2	2013/08/14				
KR 10-1404770 B1	2014/06/12				
US 2009-0318739 A1	2009/12/24				
US 8236726 B2	2012/08/07				
WO 2008-040175 A1	2008/04/10				
KR 10-2005-0010940 A	2005/01/28	CN 1662301 A	2005/08/31		
		EP 1552881 A1	2005/07/13		
		EP 1552881 A4	2009/12/30		
		EP 1552881 B1	2014/03/12		
		JP 2004-016946 A	2004/01/22		
		JP 4481554 B2	2010/06/16		
		US 2005-0228143 A1	2005/10/13		
		WO 03-106019 A1	2003/12/24		
US 4695560 A	1987/09/22	US 4734540 A	1988/03/29		