

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/200802 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) *C08F 240/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/013242
- (22) 国際出願日: 2021年3月29日(29.03.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-063497 2020年3月31日(31.03.2020) JP
- (71) 出願人: E N E O S 株式会社 (ENEOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小林 正英 (KOBAYASHI Masahide); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 正夫 (OZAWA Masao); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 久我 寿典 (KUGA Toshinori); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡 I P 特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PETROLEUM RESIN FOR HOT-MELT ADHESIVE, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED PETROLEUM RESIN

(54) 発明の名称: ホットメルト接着剤用の石油樹脂の製造方法及び水素添加石油樹脂の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a petroleum resin using a tube-type reactor, the method producing a petroleum resin that exhibits good properties as an adhesive component for a hot-melt adhesive which has a narrow molecular weight distribution and a high softening point, and which exhibits good adhesive capability and also has little insoluble matter. A method for producing a petroleum resin using a raw material containing at least a cyclopentadiene-based component (A) and a styrene-indene-based aromatic component (B), by thermal polymerization of the raw material, the method being characterized by having a first polymerization reaction step for thermally polymerizing the raw material using a loop reactor, and a second polymerization reaction step for thermally polymerizing the polymerization product obtained in the first polymerization reaction step using a plug flow reactor.

(57) 要約: 管型の反応器を用いて石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法であって、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法を提供する。少なくともシクロペンタジエン系成分(A)とスチレン-インデン系芳香族成分(B)とを含有する原料を用いて、前記原料を熱重合反応させることにより、石油樹脂を製造する方法であって、ループリアクターを用いて、前記原料を熱重合反応させる第1の重合反応工程と、前記第1の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第2の重合反応工程と、を有することを特徴とする石油樹脂の製造方法である。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ホットメルト接着剤用の石油樹脂の製造方法及び水素添加石油樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ホットメルト接着剤の粘着性付与剤として用いる石油樹脂の製造方法、及び該石油樹脂に水素を添加した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ン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、粘着付与剤や可塑剤を配合した組成物などが使用されている。

粘着付与剤としては、水素添加石油樹脂などが使用されている。水素添加石油樹脂は、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含有する原料を熱重合して得られる石油樹脂を水素化することにより得られる。

そこで、従来より、石油樹脂、あるいは水素添加石油樹脂を製造する方法について、種々の製造方法が提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭61－143413号公報

特許文献2：特開昭63－260913号公報

特許文献3：特開平2－289603号公報

特許文献4：特開2015－124246号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 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含有する原料を熱重合して石油樹脂を製造する場合、従来は、上記特許文献1や2で示すように、回分式（バッチ式）あるいは連続式装置を用いて重合反応が行われてきた。

回分式（バッチ式）及び連続式で使用する反応器は、両方式とも攪拌機のついた槽型の反応器を用いる。回分式（バッチ式）による重合反応では、滞留時間が均一なため、分子量分布が比較的狭い（いわゆる分子量分布がシャープな）高軟化点グレードの樹脂が得られるという利点があるが、生産効率が悪いという欠点がある。また、回分式（バッチ式）では、重合反応により樹脂を製造後、次の製造に移る際、洗浄工程などが必要となり手間がかかる。

一方、連続式による重合反応では、回分式（バッチ式）の生産効率が悪い点については解消できるが、分子量の制御が困難であり、シャープな分子量分布を示す、高軟化点の樹脂を製造することは難しい。

また、そもそも上記特許文献で使用する攪拌機のついた槽型の反応器は、以下の課題を有する。重合反応が高温、高圧であることから、径が大である槽型では必要板厚が厚くなり、材質、製作上の制約がある。商業プラントの場合、反応器及びそれを据えつけるための架構、基礎の重量が大となり、据えつけ、メンテナンスなどが大掛かりとなる。

さらにまた、槽型反応器は攪拌装置を有するため、高温・高圧で反応させる際、回転する攪拌軸から、液やガス等の漏れを防止する必要があり、装置の高い製作精度を確保する必要があり、メンテナンスの要求度も高くなる。

そこで、高温・高圧の反応場を考慮すると、石油樹脂の製造にあたり、槽型の反応器ではなく、管型（チューブ型）の反応器を使用することが好ましい。

設備の大型化やより実用的なプラント設計にも対応でき、さらにコストや

メンテナンスの負担軽減という観点から、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造することが望まれている。

しかし、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造しようとした場合、熱重合反応における発熱を、特に反応性の組成物を多く含む原料を用いた際の発熱を除熱しながら一定温度で反応を行うことは困難であった。そのため、実機レベルでは、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ないホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂は得られていない。

[0005] そこで、本発明は、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法であって、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造する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] 本発明者らは、上記課題を解決するため検討を重ねた結果、ループリアクターとプラグフローリアクターの2種類の管型反応器を使用し、まず、ループリアクターを用いて、原料を熱重合反応させ、得られた重合反応物を、さらにプラグフローリアクターを用いて熱重合反応させることにより、本発明の目的とする石油樹脂が製造できることを見出し、本発明を完成させるにいたった。

[0007] すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。

[1] 少なくともシクロペンタジエン系成分(A)とスチレンーインデン系芳香族成分(B)とを含有する原料を用いて、前記原料を熱重合反応させることにより、石油樹脂を製造する方法であって、

ループリアクターを用いて、前記原料を熱重合反応させる第1の重合反応工程と、

前記第1の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第2の重合反応工程と、を有することを特

徴とする石油樹脂の製造方法。

〔２〕前記第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ x ）と、前記第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ y ）とを合計した全体の反応滞留時間（ z ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合（ x/z ）が、 $0.1 \sim 0.9$ である、上記〔１〕に記載の石油樹脂の製造方法。

〔３〕前記第１の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ x ）と、前記第２の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ y ）とを合計した全体の反応滞留時間（ z ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合（ x/z ）が、 $0.2 \sim 0.8$ である、上記〔２〕に記載の石油樹脂の製造方法。

〔４〕前記全体の反応滞留時間（ z ）が、 $30 \sim 180$ 分である、上記〔２〕又は〔３〕に記載の石油樹脂の製造方法。

〔５〕前記シクロペンタジエン系成分（Ａ）は、前記原料に対し $50 \sim 90$ 重量％含有されており、前記スチレンーインデン系芳香族成分（Ｂ）は、前記原料に対し $10 \sim 50$ 重量％含有されている、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法。

〔６〕前記スチレンーインデン系芳香族成分（Ｂ）において、熱重合反応に寄与するスチレン類（Ｃ－１）と熱重合反応に寄与するインデン類（Ｃ－２）との重量比（ $C-1/C-2$ ）が $0.6 \sim 4.0$ である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法。

〔７〕前記第１の重合反応工程及び前記第２の重合反応工程における重合反応の際の温度が、 $230 \sim 320^{\circ}\text{C}$ である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法。

〔８〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂を用い、前記石油樹脂に水素添加する工程を有する、水素添加石油樹脂の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、管型の反応器を用いて石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法であって、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造する石油樹脂の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、ループリアクターの構造の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、プラグフローリアクターの構造の一例を示す模式図である。

[図3]図3は、槽型反応器の構造の一例を示す模式図である。

[図4]図4は、本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第1及び第2の重合反応工程を行う設備の一例を示す模式図である。

[図5]図5は、本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第1及び第2の重合反応工程を行う設備の他の例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の石油樹脂の製造方法について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。

[0011] (石油樹脂の製造方法)

本発明の石油樹脂の製造方法は、

原料を、ループリアクターを用いて熱重合反応させる第1の重合反応工程と、

第1の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第2の重合反応工程と、を有する。

本発明の石油樹脂の製造方法における第1及び第2の各重合工程について説明する前に、まず、本発明で使用する原料、及び反応器について、説明する。

[0012] <原料>

本発明の石油樹脂の製造方法で使用する原料は、少なくともシクロペンタジエン系成分(A)とスチレンーインデン系芳香族成分(B)とを含有する

。

スチレンーインデン系芳香族成分（B）とは、スチレン系芳香族成分（B-1）とインデン系芳香族成分（B-2）の両成分を含有することを意味する。

[0013] 本発明で原料として用いられるシクロペンタジエン系成分（A）は、シクロペンタジエン及びその多量体あるいはそれらのアルキル置換体等の脂環式ジエン化合物が含まれる。このシクロペンタジエン系成分（A）は、前記脂環式ジエン化合物の一種もしくは二種以上を含んでいてもよく、また、ナフサ等の水蒸気分解により得られるシクロペンタジエン系成分を含むシクロペンタジエン系留分（CPD留分）であってもよい。このCPD留分は、前記脂環式ジエン化合物と共重合可能なオレフィン性単量体やその多量体を含み得る。このようなオレフィン性単量体としては、例えば、イソプレン、又はピペリレン等の脂肪族ジエンが挙げられる。

本発明で原料として用いられるシクロペンタジエン系成分（A）のうち、反応に寄与するシクロペンタジエン類（A-1）としては、シクロペンタジエン、メチル置換及びエチル置換などの低級アルキル置換シクロペンタジエン、及びこれらの二量体、三量体、さらにこれらのほかに、イソプレン、ピペリレンといったモノマーとシクロペンタジエンとの共二量体や、イソプレン、ピペリレンといったモノマーそのものやそのモノマーの二量体、三量体をいう。

[0014] 同じく原料として用いられるスチレンーインデン系芳香族成分（B）としては、C₉系芳香族炭化水素であり、エチレン性不飽和結合を有する芳香族炭化水素であるスチレン系芳香族成分（B-1）及びインデン系芳香族成分（B-2）が含まれる。スチレン系芳香族成分（B-1）とインデン系芳香族成分（B-2）との混合物を原料とする場合、ナフサ等の水蒸気分解から副生するいわゆるC₉留分を用いることができる。

スチレンーインデン系芳香族成分（B）のうち、熱重合反応に寄与するスチレン類（C-1）としては、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエ

ンなど、芳香環にオレフィンが付いている化合物をいう。また、熱重合反応に寄与するインデン類（C-2）としては、インデン、メチルインデン、ジメチルインデンなどインデン骨格を有する化合物をいう。

[0015] 上記スチレンーインデン系芳香族成分（B）において、熱重合反応に寄与するスチレン類（C-1）と熱重合反応に寄与するインデン類（C-2）との重量比（C-1／C-2）は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.6～4.0であることが好ましい。石油樹脂収量の観点から、0.6以上が好ましく、製品使用時に用いるベースポリマーとの相溶性の観点から4.0以下が好ましい。

[0016] 本発明で用いる原料には、重合反応に供する反応原料の他に、必要に応じて適宜、反応原料を希釈するために、溶媒を加えてもよい。

ここで、溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等、本熱重合反応生成物に含まれる未反応軽質留分等が挙げられる。

また原料と溶媒の混合物に対して、反応に寄与する化合物すなわちシクロペンタジエン類（A-1）、スチレン類（C-1）、インデン類（C-2）の合計量は、30～95重量%であることが好ましく、35～90重量%であることがより好ましく、40～85重量%であることがさらに好ましい。合計量が、上記好ましい範囲の下限値以上であれば、反応に寄与する化合物が少なすぎるために生じる石油樹脂生成量が少なくなつて経済的に望ましくないという問題を有効に防止することができる。また、合計量が、上記好ましい範囲の上限値以下であれば、反応に寄与する化合物が多すぎるために生じる粘度が高くなりすぎて装置内での流動性が十分でなくなるという問題を有効に防止することができる。

また、上記シクロペンタジエン類（A-1）の量と、上記スチレン類（C-1）とインデン類（C-2）とを合わせた量との重量比、つまり、A-1の量／（C-1の量＋C-2の量）は、0.1～2.0であることが好ましい。

[0017] 上記シクロペンタジエン系成分（A）は、原料に対し50～90重量%含有されていることが好ましい。

また、上記スチレンーインデン系芳香族成分（B）は、原料に対し10～50重量%含有されていることが好ましい。

なお、スチレンーインデン系芳香族成分（B）の含有量とは、スチレン系芳香族成分（B-1）とインデン系芳香族成分（B-2）の両成分の含有量を合わせたものをいう。

シクロペンタジエン系成分（A）は、原料に対し50～80重量%含有されており、スチレンーインデン系芳香族成分（B）は、原料に対し20～50重量%含有されていることがより好ましく、シクロペンタジエン系成分（A）は、原料に対し50～70重量%含有されており、スチレンーインデン系芳香族成分（B）は、原料に対し30～50重量%含有されていることがさらに好ましい。

[0018] <反応器>

本発明では、ループリアクターとプラグフローリアクターの管型反応器を使用する。

管型反応器は、管の中に流体を流しながら反応させる形式の反応器である。重合反応物の混合を促進するために、これらの反応器内にはスタティックミキサーを配設してもよい。

ループリアクターの構造の一例を示す模式図を図1に示す。ループリアクター11において、原料は導入管12より管型反応器本体13に導入され、反応に供される。重合反応物は、管型反応器本体13から、拔出管16より排出される。

つまり、ループリアクター11は、管型反応器本体13に原料及び必要に応じて溶媒を連続的に導入し、管型反応器本体13内を循環させながら原料を重合反応させるとともに、重合反応物を管型反応器本体13から連続的に抜き出すことにより、連続的に重合反応させる反応器である。

また、ループリアクター11は、ポンプ14、冷却器15を備える。

次に、プラグフローリアクターの構造の一例を示す模式図を図 2 に示す。プラグフローリアクター 2 1 において、原料は導入管 2 2 より管型反応器本体 2 3 に導入され、反応に供される。重合反応物は、管型反応器本体 2 3 から、抜出管 2 6 より排出される。

つまり、プラグフローリアクター 2 1 は、管型反応器本体 2 3 を備え、その一端から原料（本発明においては、ループリアクターから取り出した重合反応物である）及び必要に応じて溶媒を連続的に導入し、他端に向けて流通させながら該重合反応物をさらに重合反応させて、重合反応物を他端から連続的に抜き出す反応器である。

プラグフローリアクター 2 1 は、ポンプ 2 4、冷却器 2 5 を備える。また、管型反応器本体 2 3 はジャケット 2 7 で覆われており、このジャケット 2 7 内の冷媒によって冷却されている。冷媒は、ポンプ 2 4 によって循環され、冷却器 2 5 によって冷却されている。

図 2 では、管状の管型反応器本体 2 3 として直管状のものを例示したが、コイル状になっていてもよい。

[0019] 図 1 及び図 2 で示すように、管の中を流体を流しながら反応させる形式の管型反応器は、従来の攪拌槽の中で反応を起こさせる形式の槽型反応器とは構造が異なっている。

従来の槽型反応器の構造の一例を示す模式図を図 3 に示す。槽型反応器 3 1 において、原料は導入管 3 2 より槽型反応器本体 3 3 に導入され、反応に供される。重合反応物は、槽型反応器本体 3 3 から、抜出管 3 6 より排出される。槽型反応器 3 1 は、ポンプ 3 4、冷却器 3 5、ジャケット 3 7、攪拌機 3 8 を有する。

[0020] <滞留時間>

ループリアクター及びプラグフローリアクターにおいて、滞留時間（HRT）とは、反応器に入ってきた流体（例えば、液体）が、反応器内に平均的に留まる時間を表す。例えば、滞留時間（HRT）が大きい（長い）ほど、液体に含まれている物質は長い時間反応を受けることを意味する。

滞留時間（HRT）（hr）は、下記式（1）で求めることができる。

[数1]

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

上記式（1）中、Vは反応器容積（m³）を、Qは流量（m³/hr）を示す。

[0021] <重合工程>

本発明の石油樹脂の製造方法は、上述したように、ループリアクターを用いて熱重合反応させる第1の重合反応工程と、第1の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第2の重合反応工程と、を有する。

本発明は、ループリアクターとプラグフローリアクターの2種類の管型反応器を用いて原料を重合反応させ、その際、プラグフローリアクターより先にループリアクターを用いて重合反応させることに特徴がある。これにより、下記実施例の結果からも明らかなように、分子量分布が狭く高軟化点であり、良好な接着性能を示し、かつ不溶物も少ない、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す石油樹脂を製造することができる。

ループリアクターだけで重合反応をさせると分子量分布が広い石油樹脂が得られ、粘着剤成分として良好な接着性能は示さない。一方、プラグフローリアクターだけで重合反応をさせると、発熱制御が困難となり、重合が進みすぎる結果、不溶物が大量に発生するため、質の良い石油樹脂は得られない。

本発明者らは、ループリアクター、プラグフローリアクターの順番で、重合反応をさせることにより、不溶物の生成を抑制しつつ、分子量分布が狭く、良好な接着性能を示す石油樹脂が製造できることを見出した。発熱反応の温度コントロールが容易なループリアクターにおいて、原料の重合反応を一部進めることによって後段のプラグフローリアクターでの急激な発熱反応を

防ぐことができる。また、重合反応においては、反応の後半で分子量が著しく増加するため、滞留時間分布が狭いプラグフローリアクターによって均一な重合が行われるため、分子量分布が狭い石油樹脂を製造できる。

ループリアクターとプラグフローリアクターとを併用すれば本発明の目的が達成できるわけではなく、プラグフローリアクター、ループリアクターの順番で、重合反応させると、下記参考例の結果からも明らかなように、不溶物は大量に発生し、分子量分布も広くなるため、質の良い石油樹脂は製造することはできない。

また、本発明の石油樹脂の製造方法により、不溶物の発生が抑えられるため、不溶物が反応器の管内に付着・堆積するファウリング（fouling）現象を抑えることができる。ファウリングにより管内の目詰まりや温度ムラが生じると、石油樹脂の安定供給が困難となり、頻繁な運転の停止や、反応器の分解清掃を余儀なくされ生産効率を低下させる。そのため、本発明により、石油樹脂を高い生産効率で安定して、メンテナンスの負担もなく製造することができる。

[0022] 本発明の石油樹脂の製造方法において、第1の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ x ）と、第2の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ y ）とを合計した全体の反応滞留時間（ z ）に対する、ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合は、0.1～0.9であることが好ましい。ループリアクターとプラグフローリアクターとを用いることのそれぞれの効果を十分発揮するためには、それぞれの反応器をある程度の時間用いる必要があるからである。

全体の反応滞留時間（ z ）に対する、ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合（ x/z ）は、0.2～0.8であることがより好ましく、0.3～0.8であることがさらに好ましい。

[0023] 第1及び第2の重合反応工程における、滞留時間の合計時間、及び重合反応時の温度は、原料の構成成分やその割合に応じて、適宜調整することができるが、滞留時間の合計時間としては、例えば、30～180分間であるこ

とが好ましく、45～160分間であることがより好ましい。滞留時間が短い場合は重合が十分に進まず十分な接着性能を示さない。また滞留時間が長い場合は重合が進みすぎる結果、過度な重合が進むため不溶分が増大してしまい継続した装置運転が困難となる。

また、重合反応時の温度としては、例えば、230～320℃であることが好ましく、240～300℃であることがより好ましい。

[0024] 本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第1及び第2の重合反応工程を行う設備の一例を示す模式図を図4に示す。

また、本発明では、ループリアクターやプラグフローリアクターの反応器の数は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、プラグフローリアクターでの重合の前にループリアクターでの重合を行いさえすれば、ループリアクターは、複数用いて重合を行うようにしてもよい。

ループリアクターを複数用いた場合の、本発明の石油樹脂の製造方法により石油樹脂を製造するための第1及び第2の重合反応工程を行う設備の他の例を示す模式図を図5に示す。

[0025] 配合された原料は、溶媒の存在下もしくは不存在下において、230～320℃の温度範囲で、30～180分間、重合成分を液相に保持し得る以上の圧力下で熱共重合される。

[0026] 上述した本発明の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂は、その後、未反応および低重合成分、あるいは必要に応じて溶媒を除去する工程を行ってもよい。例えば、未反応および低重合成分等の除去工程は、減圧蒸留又は水蒸気蒸留により行うことができる。

また、得られた石油樹脂に対し、さらに、水素添加する工程を行ってもよい。特に水素添加工程を施すことにより、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として有効に使用することができる。

以下、石油樹脂に水素添加して水素添加石油樹脂を製造する方法について説明する。

[0027] (水素添加石油樹脂の製造方法)

本発明の水素添加石油樹脂の製造方法は、上述した本発明の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂を、水素添加することによる。

水素添加する方法に特に制限はなく、一般に知られている公知の方法を用いることができる。例えば、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウムなどの金属を含む触媒を用いて、希釈剤の存在下で、100～400℃の温度で水素添加することができる。

本発明に係る水素添加石油樹脂は、分子量分布の狭い、高軟化点の質の良い石油樹脂を用いて、その石油樹脂を水素化して製造されたものであるため、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として用いた場合、下記実施例の結果からも明らかなように、優れた接着性能を示す。

実施例

[0028] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0029] (実施例1)

シクロペンタジエン系成分(A)と、スチレンーインデン系芳香族成分(B)と、溶媒としてトルエンとを含有する原料を用意した。原料の組成を下記表1に示す。

用意した原料の溶液を、図1で示すループリアクター(内容積100cc、内径10mm)に反応器入口温度275℃で、下記表2に示すループ滞留時間(x(分))となるように流通させた。

ループリアクターを経由して得られた生成溶液を、さらに図2で示すプラグフローリアクターに反応器入口温度275℃、0.2cc/minの流量で流通させた。

ここでプラグフローリアクターには、内径7mmで、プラグフロー滞留時間(y(分))が下記表2に示す値となるような長さを有するものを用いた。

プラグフローリアクターによる反応終了後、溶媒、及び未反応および低重合成分を蒸留により除去し、石油樹脂(I)を得た。

[0030] <分子量分布の算出>

石油樹脂（Ⅰ）の重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を測定し、分子量分布（ M_w/M_n ：重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ））を算出した。重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）は、以下の条件にてGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。

測定機器：HLC-8320GPC（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム：TSKgel（東ソー社製）

標準物質：ポリスチレン（東ソー製）

検出器：示差屈折計（東ソー製）

[0031] <軟化点の測定>

石油樹脂（Ⅰ）の軟化点を、メトラー・トレド社製滴点・軟化点測定システムDP70を用い、ASTM D6090に準拠して測定した。

[0032] <不溶物の生成>

熱重合後の石油樹脂をシクロヘキサンで溶解して50重量%溶液としたのち、呼径80メッシュのステンレスメッシュでろ過して残った物質の重量（ $mg/Feed-kg$ ）を測定した。

[0033] 石油樹脂（Ⅰ）の性状の評価結果を下記表2に示す。

[0034] 続いて、この石油樹脂（Ⅰ）を80グラム、希釈剤としてシクロヘキサンを80グラム、及び触媒としてニッケル系触媒（N-113、日揮触媒化成株式会社製）2.0グラムを0.2リットルのオートクレーブに仕込み、水素圧150kg/cm²G、300℃で1時間水素添加反応を行った。

反応終了後、希釈剤を蒸留によって除去して水素添加石油樹脂（Ⅱ）を得た。

水素添加石油樹脂（Ⅱ）について、接着性能を以下に記載の方法により評価した。

[0035] <接着性能>

接着力の評価は、J I S Z 0237 : 2009 準拠の方法にて行った。まず、水素添加石油樹脂（I I）とS B S樹脂（旭化成社製アサプレントー438）およびゴム加工油（日本サン石油社製S u n p u r e L W-500）をそれぞれ25 / 60 / 15の質量比となるように混合して接着成分を得た。得られた接着成分をトルエンに溶解させ、P E Tフィルム製の試験片上に塗工した。ここで、トルエンを揮発させた後の接着成分の厚みが50 マイクロメートルとなるようにした。この試験片を用い、毎分30 c mの引張速度で180°引きはがし試験を実施し接着力を測定した。

得られた接着力（N / m m）の値に応じ、以下のA～Dを水素添加石油樹脂（I I）の接着性能とした。

A : 10 N / 10 m m以上

B : 8 N / 10 m m以上10 N / 10 m m未満

C : 7 N / 10 m m以上8 N / 10 m m未満

D : 7 N / 10 m m未満

[0036] 水素添加石油樹脂（I I）の性状の評価結果を下記表2に示す。

[0037] <総合評価>

不溶物が280 m g / F e e d - k gを超えて生成されると、実機レベルでの運転は難しい。不溶物の生成は、280 m g以下に抑えることが好ましく、230 m g以下に抑えることがより好ましく、150 m g以下に抑えることがさらに好ましい。

また、接着性能が上記評価基準においてDであると、粘着剤成分として実用上使用することは難しい。接着性能は、上記評価基準においてCであることが好ましく、Bであることがより好ましく、Aであることがさらに好ましい。

そこで、下記基準により実施例1の石油樹脂を総合評価した。

A : 不溶物の生成が150 m g以下であり、かつ接着性能がAである。

B : 不溶物の生成が150 m gより大きく230 m g以下であり、かつ接着性能がAであるか、又は、接着性能がBであり、かつ不溶物の生成が15

0 m g 以下である。

C : 不溶物の生成が 1 5 0 m g より大きく 2 3 0 m g 以下であり、かつ接着性能が B である。

D : 不溶物の生成が 2 3 0 m g より大きく 2 8 0 m g 以下であり、かつ接着性能が A もしくは B であるか、又は、接着性能が C であり、かつ不溶物の生成が 2 3 0 m g 以下である。

E : 不溶物の生成が 2 3 0 m g より大きく 2 8 0 m g 以下であり、かつ接着性能が C である。

F : 不溶物の生成が 2 8 0 m g より大きい、又は接着性能が D である。

[0038] (実施例 2 ～ 8)

実施例 1 において、ループ滞留時間 (x (分)) とプラグフロー滞留時間 (y (分)) とを表 2 で示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、実施例 2 ～ 8 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 m m で、プラグフロー滞留時間 (y (分)) が表 2 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 1 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 2 に示す。

[0039] (比較例 1 ～ 2)

実施例 1 において、ループ滞留時間 (x (分)) とプラグフロー滞留時間 (y (分)) とを表 2 で示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、比較例 1 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 m m で、プラグフロー滞留時間 (y (分)) が表 2 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 1 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 2 に示す。

[0040] (参考例 1 ～ 2)

実施例 1 において、ループ滞留時間（ x （分））とプラグフロー滞留時間（ y （分））とを表 2 で示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、参考例 1 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 mm で、プラグフロー滞留時間（ y （分））が表 2 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 1 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 2 に示す。

[0041]（実施例 9）

実施例 1 において、原料の組成を表 1 で示すように変更し、ループ滞留時間（ x （分））とプラグフロー滞留時間（ y （分））とを表 3 で示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、実施例 9 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 mm で、プラグフロー滞留時間（ y （分））が表 3 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 1 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 3 に示す。

[0042]（比較例 3、4）

実施例 9 において、ループ滞留時間（ x （分））とプラグフロー滞留時間（ y （分））とを表 3 で示すように変更した以外は、実施例 9 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、比較例 3 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 mm で、プラグフロー滞留時間（ y （分））が表 3 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 9 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 3 に示す。

[0043]（実施例 10）

実施例 1 において、原料の組成を表 1 で示すように変更し、ループ滞留時間（ x （分））とプラグフロー滞留時間（ y （分））とを表 4 で示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、実施例 10 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 mm で、プラグフロー滞留時間（ y （分））が表 4 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 1 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 4 に示す。

[0044]（比較例 5、6）

実施例 10 において、ループ滞留時間（ x （分））とプラグフロー滞留時間（ y （分））とを表 4 で示すように変更した以外は、実施例 10 と同様にして石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造した。

尚、実施例 1 で説明したように、比較例 5 においても、プラグフローリアクターには、内径 7 mm で、プラグフロー滞留時間（ y （分））が表 4 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

実施例 10 と同様にして、石油樹脂、及び水素添加石油樹脂の性状について評価した。結果を表 4 に示す。

[0045]（参考例 3）

実施例 1 と同様の原料を用意した。

用意した原料の溶液を、図 2 で示すプラグフローリアクターに反応器入口温度 275℃、0.2 cc/min の流量で流通させた。

ここでプラグフローリアクターには、内径 7 mm で、プラグフロー滞留時間（ y （分））が下記表 5 に示す値となるような長さを有するものを用いた。

プラグフローリアクターを經由して得られた生成溶液を、さらに図 1 で示すループリアクター（内容積 100 cc、内径 10 mm）に反応器入口温度 275℃で、下記表 5 に示すループ滞留時間（ x （分））となるように流通

させた。

ループリアクターによる反応終了後、溶媒、及び未反応および低重合成分を蒸留により除去し、石油樹脂（ⅠⅠⅠ）を得た。

次いで実施例 1 で石油樹脂（Ⅰ）を水素添加したのと同じ方法で石油樹脂（ⅠⅠⅠ）を水素添加し、水素添加石油樹脂（ⅠⅤ）を得た。石油樹脂（ⅠⅠⅠ）、及び水素添加石油樹脂（ⅠⅤ）の性状について評価した。結果を表 5 に示す。

[0046] [表1]

原料組成(重量%)	実施例 1 ～ 8 比較例 1 ～ 2 参考例 1 ～ 2	実施例 9 比較例 3 ～ 4	実施例10 比較例 5 ～ 6
シクロペンタジエン系 成分 (A)	50	53.5	86.7
スチレンーインデン系 芳香族成分(B)	50	46.5	13.3
スチレン/インデン類	1.8	3.6	3.6

[0047]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	参考例1	参考例2	比較例2
滞留時間												
ループ滞留時間(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
プラグフロー 滞留時間(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
Total滞留時間(z)(min)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	59.3	55.5	115
ループ/Total滞留時間(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
プラグフロー 温度	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	—	—
石油樹脂の 性状	285	283	282	282	281	280	280	280	289	285	—	—
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
軟化点(℃)	86	87	90	90	90	87	86	84	85	72	71	82
不溶物(mg/Feed-kg)	232	181	145	134	131	121	116	115	309	151	90	110
水素添加 石油樹脂の 性状	A	A	A	A	A	A	B	C	A	D	D	D
総合評価	D	B	A	A	A	A	B	D	F	F	F	F

[0048]

[表3]

		実施例9	比較例3	比較例4
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	55.5	0.0	115.0
	プラグフロー 滞留時間(y)(min)	59.3	115.0	0.0
	Total滞留時間(z)(min)	115	115	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.48	0.00	1.00
石油樹脂の 性状	Mn(275℃)	535	518	430
	Mw/Mn	3.2	3.3	4.5
	軟化点(℃)	94	90	82
	不溶物(mg/Feed-kg)	145	446	124
水素添加 石油樹脂の 性状	接着性能	A	A	D

[0049]

[表4]

		実施例10	比較例5	比較例6
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	55.5	0.0	115.0
	プラグフロー 滞留時間(y)(min)	59.3	115.0	0.0
	Total滞留時間(z)(min)	115	115	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.48	0.00	1.00
石油樹脂の 性状	Mn(275℃)	539	530	448
	Mw/Mn	3.2	3.3	4.8
	軟化点(℃)	96	94	86
	不溶物(mg/Feed-kg)	168	466	145
水素添加 石油樹脂の 性状	接着性能	A	A	D

[0050]

[表5]

		参考例3
滞留時間	ループ滞留時間(x)(min)	55.5
	プラグフロー 滞留時間(y)(min)	59.3
	Total滞留時間(z)(min)	115
	ループ/Total滞留時間(x/z)	0.48
石油樹脂の 性状	Mn(275℃)	447
	Mw/Mn	3.0
	軟化点(℃)	85
	不溶物(mg/Feed-kg)	367
水素添加 石油樹脂の 性状	接着性能	D

上記実施例から明らかなように、本発明により得られた石油樹脂は、分子量分布が狭く高軟化点であり、かつ不溶物も少ない、良好な質を示す石油樹脂となる。また、そのような石油樹脂を水素添加して得られた水素添加石油樹脂は、良好な接着性能を示し、ホットメルト粘着剤の粘着剤成分として良好な質を示す水素添加石油樹脂となることがわかった。

特に、全体の反応滞留時間（ z ）に対する、ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合（ x/z ）が、 $0.2 \sim 0.8$ の範囲内の条件で製造すると、不溶物が少なく、接着性能が高く、総合評価の高い石油樹脂が得られることがわかった（表2の実施例3～6の結果参照）。さらに、前記（ x/z ）が、 $0.3 \sim 0.8$ の範囲内の条件で製造すると、より不溶物が少ない、良好な質の石油樹脂が得られることがわかった（表2の実施例4～6の結果参照）。

本発明により得られた石油樹脂は、不溶物が少なく、ファウリングが少ないことから、本発明の石油樹脂の製造方法は、連続的な運転も可能であり経済性にも優れた製法であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0051] 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石油樹脂、及び水素添加石油樹脂を製造できる。

符号の説明

- [0052]
- | | |
|-----|-------------|
| 1 1 | ループリアクター |
| 1 2 | 導入管 |
| 1 3 | 管型反応器本体 |
| 1 4 | ポンプ |
| 1 5 | 冷却器 |
| 1 6 | 拔出管 |
| 2 1 | プラグフローリアクター |
| 2 2 | 導入管 |
| 2 3 | 管型反応器本体 |
| 2 4 | ポンプ |
| 2 5 | 冷却器 |
| 2 6 | 拔出管 |
| 2 7 | ジャケット |
| 3 1 | 槽型反応器 |

- 3 2 導入管
- 3 3 槽型反応器本体
- 3 4 ポンプ
- 3 5 冷却器
- 3 6 拔出管
- 3 7 ジャケット
- 3 8 攪拌機

請求の範囲

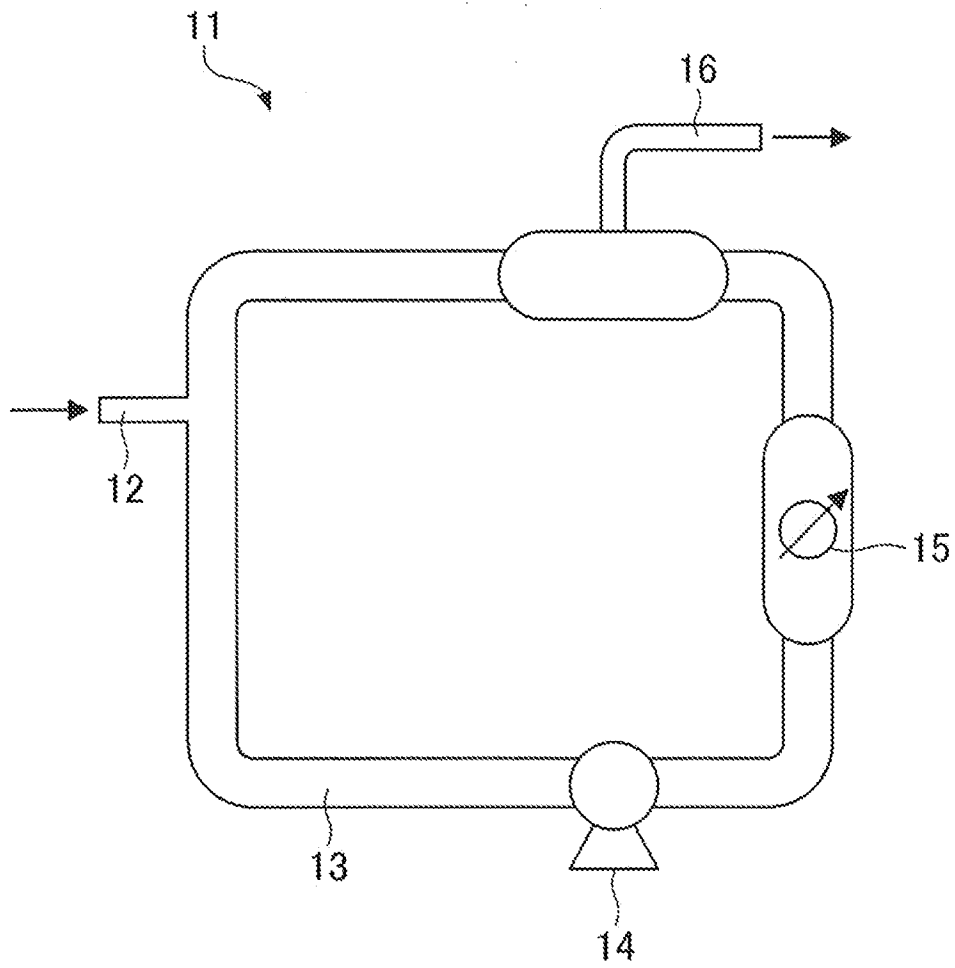
- [請求項1] 少なくともシクロペンタジエン系成分（A）とスチレンーインデン系芳香族成分（B）とを含有する原料を用いて、前記原料を熱重合反応させることにより、石油樹脂を製造する方法であって、
- ループリアクターを用いて、前記原料を熱重合反応させる第1の重合反応工程と、
- 前記第1の重合反応工程により得られた重合反応物を、プラグフローリアクターを用いて熱重合反応させる第2の重合反応工程と、を有することを特徴とする石油樹脂の製造方法。
- [請求項2] 前記第1の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ x ）と、前記第2の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ y ）とを合計した全体の反応滞留時間（ z ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合（ x/z ）が、 $0.1 \sim 0.9$ である、請求項1に記載の石油樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記第1の重合反応工程におけるループリアクターの反応滞留時間（ x ）と、前記第2の重合反応工程におけるプラグフローリアクターの反応滞留時間（ y ）とを合計した全体の反応滞留時間（ z ）に対する、前記ループリアクターの反応滞留時間（ x ）の割合（ x/z ）が、 $0.2 \sim 0.8$ である、請求項2に記載の石油樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記全体の反応滞留時間（ z ）が、 $30 \sim 180$ 分である、請求項2又は3に記載の石油樹脂の製造方法。
- [請求項5] 前記シクロペンタジエン系成分（A）は、前記原料に対し $50 \sim 90$ 重量％含有されており、前記スチレンーインデン系芳香族成分（B）は、前記原料に対し $10 \sim 50$ 重量％含有されている、請求項1～4のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法。
- [請求項6] 前記スチレンーインデン系芳香族成分（B）において、熱重合反応に寄与するスチレン類（C-1）と熱重合反応に寄与するインデン類（C-2）との重量比（ $C-1/C-2$ ）が $0.6 \sim 4.0$ である、

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法。

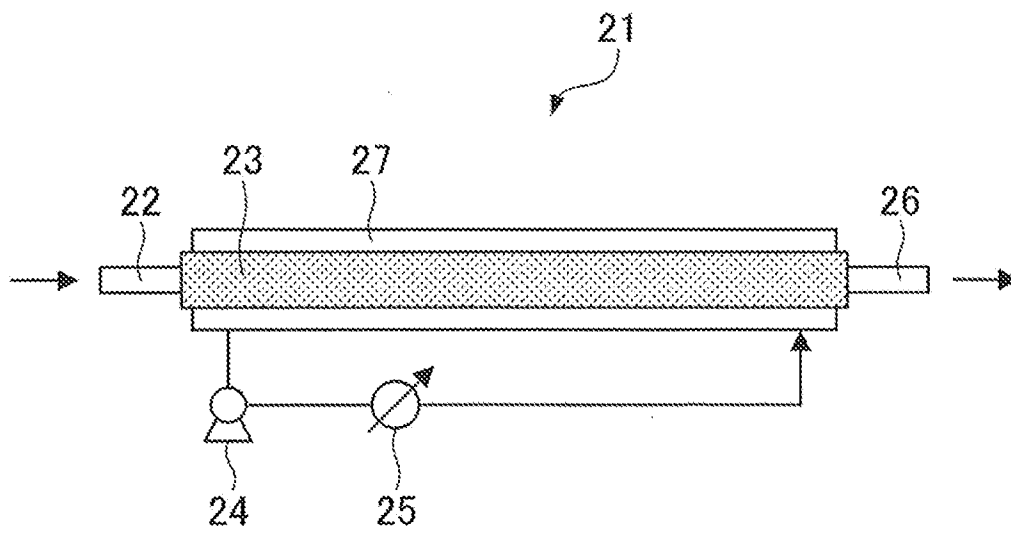
[請求項7] 前記第 1 の重合反応工程及び前記第 2 の重合反応工程における重合反応の際の温度が、230～320℃である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の石油樹脂の製造方法により得られた石油樹脂を用い、前記石油樹脂に水素添加する工程を有する、水素添加石油樹脂の製造方法。

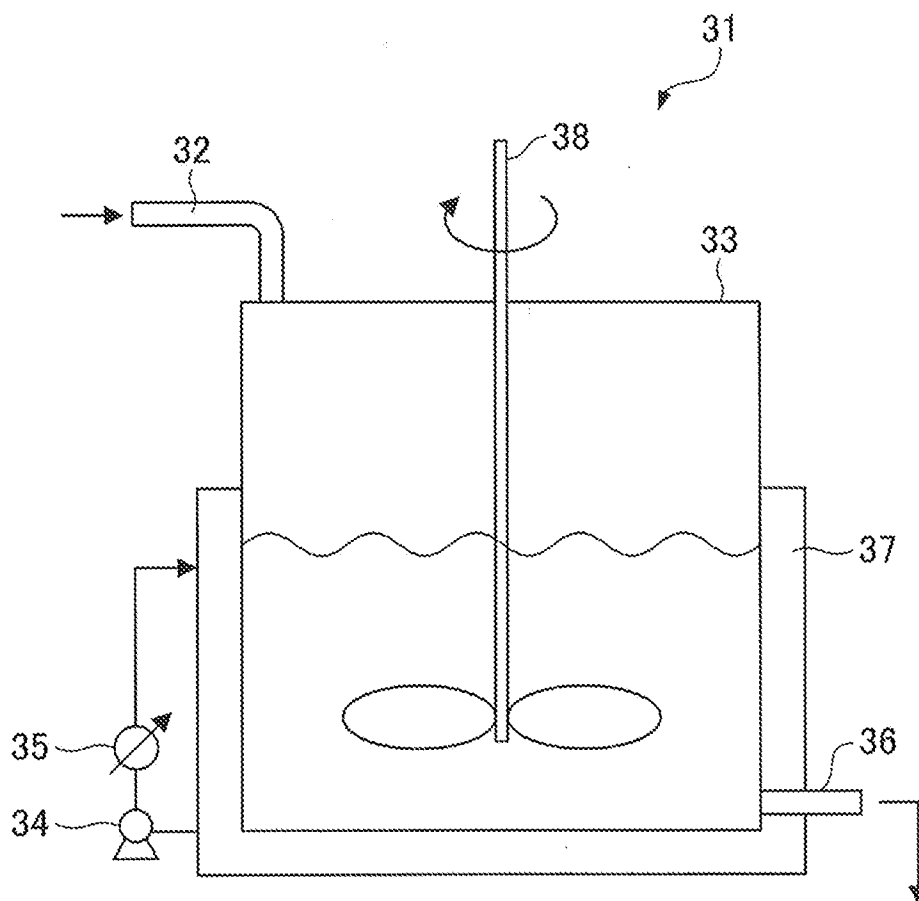
[図1]



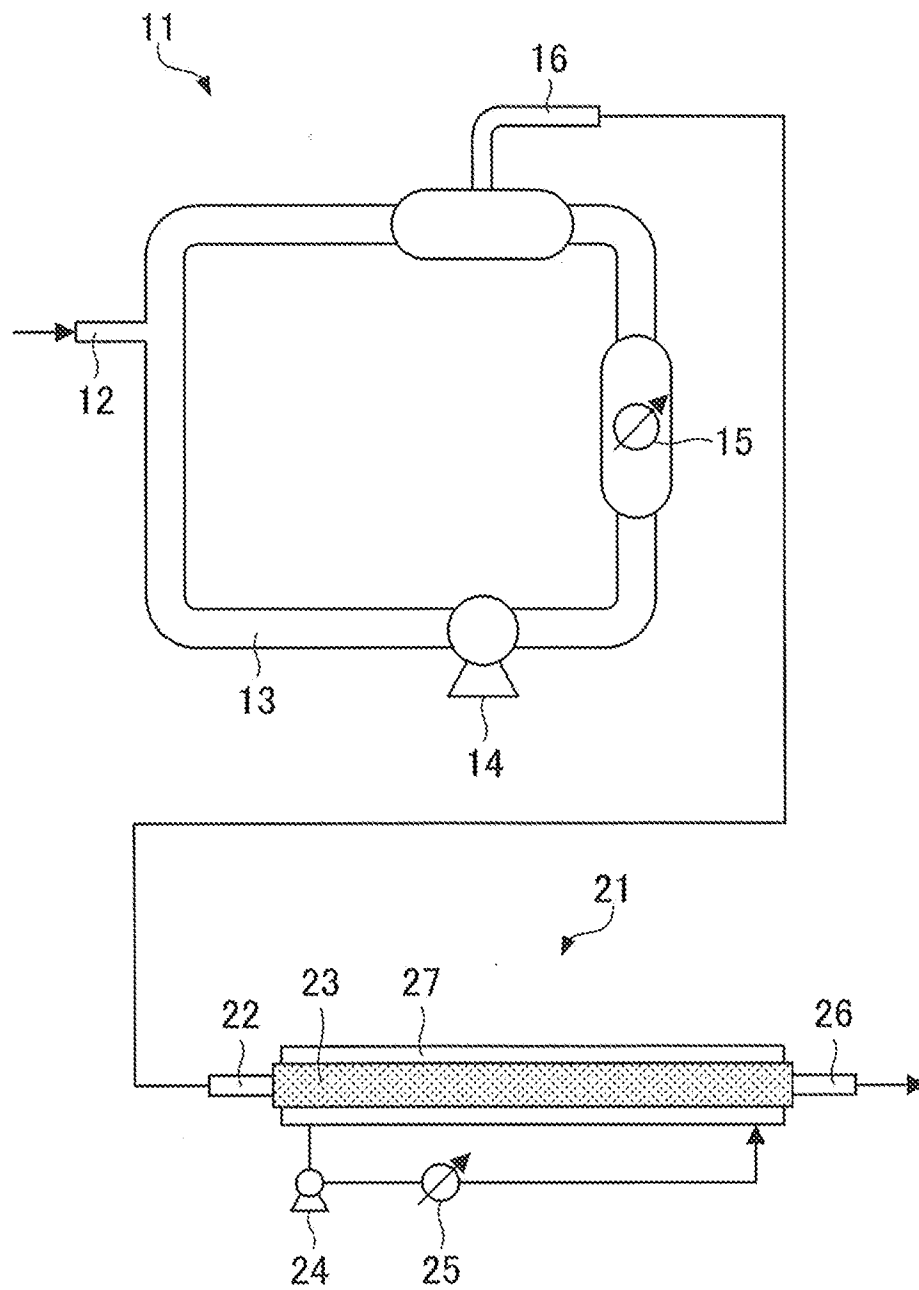
[図2]



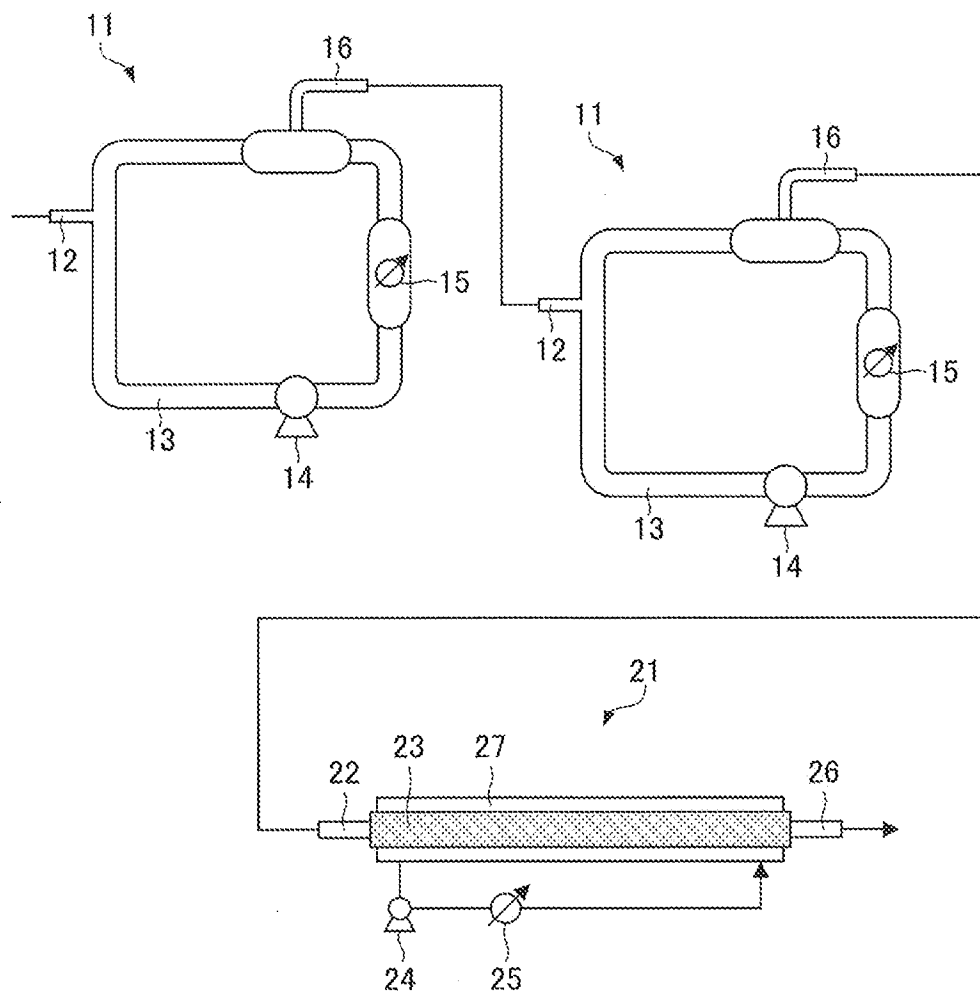
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/013242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F8/04 (2006.01) i, C08F240/00 (2006.01) i
FI: C08F240/00, C08F8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F8/04, C08F240/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/062892 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 15 August 2002 (2002-08-15)	1-8
A	WO 2009/107765 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 September 2009 (2009-09-03)	1-8
A	JP 05-194629 A (TOONETSUKUSU KK) 03 August 1993 (1993-08-03)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

28 May 2021

Date of mailing of the international search report

15 June 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/013242

WO 2002/062892 A1 15 August 2002 (Family: none)

WO 2009/107765 A1 03 September 2009 US 2010/0324231 A1
EP 2248834 A1
CN 101889028 A
TW 200940568 A
AT 555136 T

JP 05-194629 A 03 August 1993 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/04(2006.01)i; C08F 240/00(2006.01)i FI: C08F240/00; C08F8/04														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/04; C08F240/00														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	WO 2002/062892 A1（出光興産株式会社）15.08.2002（2002 - 08 - 15）	1-8												
A	WO 2009/107765 A1（東レ株式会社）03.09.2009（2009 - 09 - 03）	1-8												
A	JP 05-194629 A（トーネックス株式会社）03.08.1993（1993 - 08 - 03）	1-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 28.05.2021	国際調査報告の発送日 15.06.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中落 臣諭 4J 1202 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/013242

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2002/062892	A1	15.08.2002	(ファミリーなし)			
WO	2009/107765	A1	03.09.2009	US	2010/0324231	A1	
				EP	2248834	A1	
				CN	101889028	A	
				TW	200940568	A	
				AT	555136	T	
JP	05-194629	A	03.08.1993	(ファミリーなし)			