

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 5일 (05.01.2017)

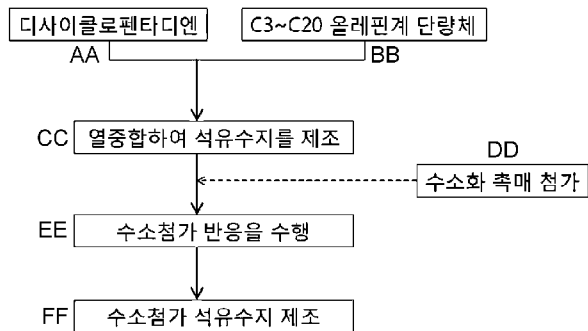


(10) 국제공개번호
WO 2017/003157 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 240/00 (2006.01) C08L 57/02 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01) C09J 157/02 (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006905
 - (22) 국제출원일: 2016년 6월 28일 (28.06.2016)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2015-0093774 2015년 6월 30일 (30.06.2015) KR
10-2015-0191077 2015년 12월 31일 (31.12.2015) KR
10-2016-0080204 2016년 6월 27일 (27.06.2016) KR
 - (71) 출원인: **코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 13837 경기도 과천시 코오롱로 11 (별양동), Gyeonggi-do (KR).
 - (72) 발명자: **이상현 (LEE, Sang Hyun)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **조민식 (CHO, Min Sik)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **박준호 (PARK, Jun Hyo)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **이중석 (LEE, Joong Suk)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR).
 - (74) 대리인: **김성호 (KIM, Sung Ho)** 등; 06233 서울시 강남구 테헤란로 8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비특허법률사무소), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HYDROGENATED PETROLEUM RESIN, AND PRODUCTION METHOD AND USE THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 수소첨가 석유수지, 이의 제조방법 및 용도



- AA ... Dicyclopentadiene
- BB ... C3-C20 olefinic monomer
- CC ... Produce petroleum resin by thermal polymerisation
- DD ... Add hydrogenation catalyst
- EE ... Carry out a hydrogenation reaction
- FF ... Produce hydrogenated petroleum resin

(57) Abstract: The present invention relates to a hydrogenated petroleum resin, and to a production method and use therefor, and more specifically relates to a hydrogenated petroleum resin produced by subjecting dicyclopentadiene and an olefinic monomer to thermal polymerisation and then carrying out a hydrogenation reaction, and relates to a production method and use therefor. The hydrogenated petroleum resin has the advantage of being useful in practical applications, since said petroleum resin is produced via thermal polymerisation using inexpensive starting materials and, in contrast to conventional catalyst polymerisation, a catalyst elimination process can be dispensed with. The hydrogenated petroleum resin produced in this way can put to use, for example, as an adhesive agent used in environmentally friendly sanitary articles, as said petroleum resin is outstandingly compatible, has outstanding viscous power and heat resistance and has no smell.

(57) 요약서: 본 발명은 수소첨가 석유수지, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체를 열중합 후 수소첨가 반응을 통해 제조한 수소첨가 석유수지 및 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 상기 수소첨가 석유수지는 저렴한 원료를 이용하여 열중합을 통해 제조되어 종래 촉매 중합과는 달리 촉매 제거 공정을 배제할 수 있어 실용화에 유리한 이점이 있다. 이렇게 제조된 수소첨가 석유수

지는 상용성이 우수하면서, 접착능 및 내열성이 우수하고 취기가 없어 친환경 위생용품에 사용하는 접착제 등으로 적용될 수 있다.

WO 2017/003157 A1

명세서

발명의 명칭: 수소첨가 석유수지, 이의 제조방법 및 용도 기술분야

- [1] 본 출원은 2015년 6월 30일자 한국 특허 출원 제10-2015-0093774호, 2015년 12월 31일자 한국 특허 출원 제10-2015-0191077호, 및 2016년 6월 27일자 한국 특허 출원 제10-2016-0080204호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 접착제에 적용 가능한 수소첨가 석유수지, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 석유수지(Hydrocarbon Resin)는 대표적인 점착부여제(Tackifier)로서 접착테이프나 페인트, 잉크, 고무, 타이어 등의 제품에 점·접착성을 갖게 하는 물질로 주로 사용된다. 성상은 상온에서 액상 또는 고상의 열가소성 수지로서 투명한 반유동체의 액체에서부터 연노랑 및 투명 무색(Water White)의 고체까지 다양한 형태일 수 있다.
- [5] 석유수지의 생산은 통상 디올레핀인 C_5 나 C_9 유분을 축매(주로 $AlCl_3$, 또는 BF_3)를 이용하여 중합 후 탈축매, 세정, 수지 분리 등의 공정을 거쳐 제조하고, 최근에는 열 중합이나 라디칼 중합 등 다른 중합 방식에 의해 물성의 개량을 시도하고 있다.
- [6] 미국등록특허 제5,410,004호에서는 강산 축매 존재 하에 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD)와 올레핀성 개질제(olefinic modifier)를 열중합하여 제조된 석유수지를 제시하고 있다. 그러나 이러한 석유수지는 분자 구조 내 이중 결합과 미반응 물질을 포함하고 있으며, 이들이 열 또는 산에 취약함에 따라 가공 중 또는 가공 후 석유수지 색상의 투명성이 저하되고, 취기가 심한 문제가 발생한다. 이에 이중 결합을 없애기 위한 반응인 수소첨가 반응을 수행하더라도 상기 강산 축매로 인해 수소첨가 반응 시 각종 부식문제를 발생시킬 수 있어 반응이 어렵다. 더불어 낮은 수율로 인해 생산성이 좋지 못한 문제점을 안고 있다.
- [7] 한편, 석유수지는 중합 후 그대로 사용할 수 있으며, 최근에는 물성 향상을 위해 추가로 수소 첨가 공정을 수행하여 제조한 수소첨가 석유수지 형태로 사용하고 있다.
- [8] 수소첨가 석유수지는 석유화학 공장에서 나프타 등의 고온 열분해유 속에 있는 고급불포화탄화수소를 원료로 하여 제조되는 열가소성 수지로서, 열 및 자외선(UV)에 안전성이 뛰어나며, 접착성을 부여하는 특성을 갖고 있어 의료용품, 목공용품, 위생용품 등에 다양하게 사용되고 있다.

- [9] 수소첨가 석유수지와 같은 경우에는 제조 과정에서 미반응 원료, 용제 및 저분자량의 올리고머를 완벽하게 제거하기가 어렵기 때문에 고온으로 접착제를 분사하는 기저귀 등의 위생제품을 제조하는 과정에서 석유수지 자체의 취기를 유발시키고, 그 취기가 최종 제품의 포장을 뜯었을 때 발생하기도 한다. 또, 수소첨가 석유수지는 고온에서 용융 시 특유의 불쾌한 취기가 발생되어 작업환경에 악영향을 줄뿐만 아니라, 위생제품에 적용할 경우에는 취기 유발인자로 인하여 민감하고 예민한 피부에 사용해야 하는 소비자의 니즈를 만족시키기에는 한계가 있었다.
- [10] 따라서, 소비자의 생활 수준이 높아짐에 따라 위생제품에 사용되는 석유수지의 취기에 대한 요구 수준이 나날이 높아지고 있기 때문에 석유수지의 취기를 개선하기 위한 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.
- [11] 이에 따라, 미국등록특허 제5,652,308호에서는 메탈로센 촉매를 이용하여 C3계 모노머인 프로필렌과 C5계 모노머로부터 제조되는 DCPD를 공중합시켜 C5계 모노머 일부를 C3계 모노머로 일부대체시킨 점착부여수지를 개시한 바 있다. 그러나, 상기 방법으로 석유수지를 제조할 경우, 산소와 수분에 매우 취약한 고가의 메탈로센 촉매를 사용하여야 하므로, 공정 설계가 복잡하고, 제조비용이 많이 소요될 뿐만 아니라, 수율 또한 30% 미만으로 매우 낮아 실제 실용화하기에는 어렵다는 문제점이 있었다.

[12]

[13] [선행기술문헌]

[14] [특허문헌]

[15] 미국등록특허 제5,410,004호 (1995.04.25), Thermal polymerization of dicyclopentadiene

[16] 미국등록특허 제5,652,308호 (1997.07.29), Tackifiers and a process to obtain tackifiers

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 상기 문제를 해결하기 위해, 본 출원인은 다각적으로 연구를 수행한 결과 복잡한 촉매 중합이 아닌 열중합 공정 수행 후 수소첨가 반응을 수행하여 수소첨가 석유수지를 제조하되, 원료로서 디사이클로펜타디엔에 공단량체로 올레핀계 단량체를 함께 사용할 경우 최종 얻어진 수소첨가 석유수지의 접착력과 내열성이 향상되고 취기가 개선되며, 이를 접착제 용도에 적용하는 경우 그 물성 또한 개선됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [19] 따라서, 본 발명의 목적은 단순화된 공정으로 실용화에 용이한 수소첨가 석유수지의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [20] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조되어 물성이 향상되고 취기가

개선된 수소첨가 석유수지를 제공하는 것이다.

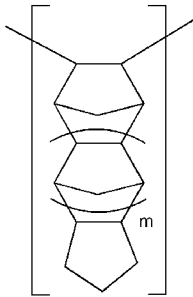
[21] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 수소첨가 석유수지의 접착제로서의 용도를 제공하는 것이다.

[22]

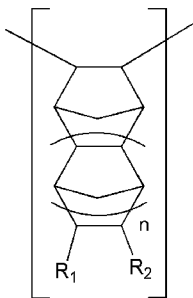
과제 해결 수단

[23] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지를 제공한다:

[24] [화학식1]



[25] [화학식2]



[26] (상기 화학식 1 및 2에서, R₁은 H 또는 메틸기이고, R₂는 C₁~C₁₈의 알킬기이고, 0 ≤ m ≤ 10 및 0 ≤ n ≤ 10 이다)

[27]

[28] 또한, 본 발명은 디사이클로펜다디엔과 C₃~C₂₀ 올레핀계 단량체를 열중합하여 석유수지를 제조하는 단계; 및

[29] 상기 석유수지를 수소화 촉매에 의해 수소첨가 반응을 수행하는 단계를 포함하여 제조하는 수소첨가 석유수지의 제조방법을 제공한다.

[30]

[31] 또한, 본 발명은 상기 수소첨가 석유수지를 접착용 조성물에 사용하는 용도를 제공한다.

[32]

발명의 효과

[33] 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지의 제조방법은 종래 석유수지의 원료로 사용되었던 C₃계 올레핀을 탄소수 6 내지 20의 올레핀으로 대체함으로써 원료의 수급문제를 해결할 수 있게 되었고, 중합 시 촉매 중합이 아닌 열 중합 공정을

사용함으로써 중합 수율을 크게 향상시킬 수 있게 되었다.

[34] 특히, 본 발명의 제조방법으로 제조되는 수소첨가 석유수지는, 종래의 석유수지에서 개선시키지 못하여 특유의 불쾌한 취기가 발생되던 문제를 해결하여, 취기가 거의 발생하지 않도록 개선하게 되었다.

[35] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 수소첨가 석유수지는 취기가 우수하고, 접착 성능이 우수하며, 연화점이 높고, 투명하며, 분자량이 낮고, 색상이 우수하며, 천연고무나 합성고무 등과의 상용성이 우수하여 다양한 분야에 있어서 접착제로 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 위생용품으로의 응용시 경쟁력을 높일 수 있다.

[36]

도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 본 발명에서 제시하는 NMR 스펙트럼 해석을 설명하기 위한 모식도로, (a)는 피크 면적을, (b)는 반치전폭을 보여준다.

[38] 도 2는 본 발명에서 제시하는 수소첨가 석유수지의 제조방법을 보여주는 순서도이다.

[39] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 수소첨가 전 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[40] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 수소첨가 후 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[41] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 5의 수소첨가 전 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[42] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 5의 수소첨가 후 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[43] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 7의 수소첨가 전 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[44] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 8의 수소첨가 전 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[45] 도 9는 본 발명에 따른 실시예 9의 수소첨가 전 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[46] 도 10은 본 발명에 따른 비교예 1의 수소첨가 전 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[47] 도 11은 본 발명에 따른 비교예 1의 수소첨가 후 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

[48]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

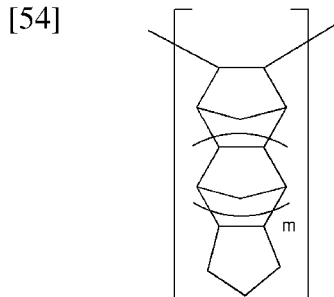
[49] 본 발명에서는 취기가 개선되어 접착제 또는 점착제 등에 적용이 가능한 새로운 구조의 석유수지를 제시한다.

[50]

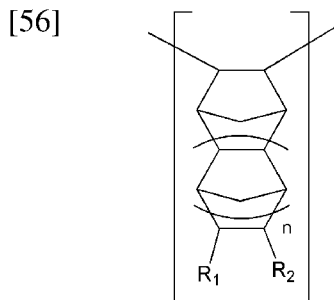
[51] 수소첨가 석유수지

[52] 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지는 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체의 열중합에 의해 제조된 후 수소 첨가 반응을 거쳐 제조된 것으로, 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 반복단위를 포함한다:

[53] [화학식 1]



[55] [화학식 2]



[57] (상기 화학식 1 및 2에서, R₁은 H 또는 메틸기이고, R₂는 C1~C18의 알킬기이고, 0 ≤ m ≤ 10 및 0 ≤ n ≤ 10 이다)

[58] 바람직하기로, 상기 R₁은 H이고, R₂는 C1 내지 C18의 알킬기일 수 있다.

[59] 상기 알킬기는 선형(linear) 또는 분지형(branched)의 알킬기일 수 있으며, 바람직하기로는 선형 알킬기이다. 일례로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 또는 테트라데실기일 수 있으며, 이중에서도 C4 이상의 알킬기인 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 또는 테트라데실기가 바람직하다.

[60]

[61] 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지는 상기 화학식 1 및 2의 반복단위를 포함하되, 분자 구조 내 이중 결합이 없는 포화된 상태이고, 이들 반복 단위가 공중합된 형태를 갖는다.

[62] 이때 공중합체의 형태는 편의상 상기와 같이 표현하였으나 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 랜덤 공중합체(random copolymer), 교대 공중합체(alternative copolymer), 블록 공중합체(block copolymer), 그라프트 공중합체(graft copolymer) 및 스타 공중합체(starblock copolymer) 등 다양한 형태가 가능하다.

[63] 구체적으로, 상기 화학식 1의 반복단위는 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된

반복단위이고, 화학식 2는 디사이클로펜타디엔과 공단량체인 올레핀계 단량체와의 중합 반응에 의해 유래된 반복단위로, 말단에 알킬기로 치환된 구조를 갖는다. 상기 화학식 2의 반복단위를 구성하는 올레핀 유래 알킬기의 사용을 통해 석유수지의 취기를 개선한다. 이때 석유수지는 올레핀으로부터 유래된 알킬기의 함량이 전체 석유수지 내 10~50 몰%, 바람직하기로 10~45 몰%로 함유되어 있을 수 있다. 상기 알킬기의 함량이 상기 범위 미만이면 올레핀계 단량체와의 공중합으로 인한 접착 성능 개선 효과 및 취기 개선 효과발현이 어려울 수 있고, 반대로 상기 범위를 초과하면 접착 성능이 떨어질 수 있다.

[64] 또한, 화학식 1 및 2의 반복단위는 소정 몰비로 존재하는 것이 바람직하며, 구체적으로 화학식 1의 반복단위 40 내지 90 몰% 및 화학식 2의 반복단위 10 내지 60 몰%로 존재한다. 만약 화학식 2의 반복단위가 상대적으로 적게 되면 취기 및 접착 성능 등의 개선 효과를 확보할 수 없고, 이와 반대로 과도하게 사용할 경우 석유수지 자체의 물성이 저하되므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[65]

[66] 상기한 구조를 갖는 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지의 구조 분석은 ¹H-NMR 분석기(nuclear magnetic resonance, 핵자기 공명 분광 분석기)를 통해 이루어질 수 있으며, 이때 얻어지는 피크 분석을 통해 수소첨가 석유수지를 특정할 수 있다.

[67] ¹H-NMR 분석은 화합물 내 수소 원자가 어떤 원자와 결합을 하고 있는지, 나아가 어떤 작용기에 포함되어 있는지, 공간적 배열은 어떤지에 대해 알 수 있는 분석 방법이다. 이러한 방법을 통해 화합물의 동정 및 확인을 위해 사용하는 방법으로, 혼합물의 정량분석 및 분자 구조의 추정뿐만 아니라 결합 상태 변화 측정에 이용할 수 있다.

[68] ¹H-NMR 스펙트럼에서 분자 중에 같은 관계에 있는 프로톤(H⁺)은 1개의 피크로 나타나며, 가까이 다른 핵과 서로 영향이 있으면 분열하여 다중선으로 나타난다. 이때 피크는 단일결합과 이중결합(즉, 불포화 결합)에 존재하는 프로톤에 따라 케미컬 쉬프트의 위치(즉, 주파수의 간격, ppm)가 다르며, 그 강도 또한 다르게 나타난다. 즉, 케미컬 쉬프트 데이터를 통해 분자 내에 어떤 종류의 프로톤이 존재하는지, 세기(Integral)를 통해 각 프로톤이 어떤 비율로 존재하는지, 커플링을 통해 어떤 프로톤들이 서로 이웃하는지의 정보를 추출할 수 있다.

[69] 본 발명에서 제시하는 수소첨가 석유수지는 상기 화학식 1 및 2의 반복구조를 가지며, 이때 화학식 1의 반복단위는 디사이클로펜타디엔 유래의 환 구조로만 이루어지고, 화학식 2는 상기 환 구조와 함께 올레핀 유래의 알킬기에 의한 선형 구조가 동시에 존재한다. 그 결과 화학식 2의 R₂로 특정되는 피크를 확인하여 수소첨가 석유수지를 특정할 수 있다.

[70] 수소첨가 석유수지의 ¹H-NMR 스펙트럼은 화합물처럼 피크로서 나타나지 않고, 다수의 프로톤의 존재로 인해 이들이 서로 영향을 주어도 3 내지 도 11에

나타낸 바와 같이 소정의 면적으로 피크들이 존재한다. 통상 프로톤(수소)이 많을수록 강도가 세지는데, 이는 R_2 가 길어서일 수도 있고, R_2 가 치환된 화학식 2의 반복단위의 함량이 많아서일 수도 있다. 이에 본 발명에서는 상기 두 개의 파라미터를 모두 고려하여 석유수지를 특정한다.

- [71] 본 발명의 수소첨가 석유수지의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 0.0 내지 9.0 ppm까지 측정한다고 하였을 때 화학식 1 및 2의 반복 단위와 관련된 피크는 7.5 ppm까지 크게 다수의 피크들이 존재한다. 그 중 0.8~1.4 ppm의 피크는 R_2 에서 유래된 프로톤 피크이고, 그 외는 디사이클로펜타디엔의 환 구조에서 유래된 프로톤 피크이다.
- [72] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 피크는 프로톤의 개수와 관련되어 있으며, 본 발명의 수소첨가 석유수지에 R_2 가 결합됨을 확인하기 위해선 0.8~1.4 ppm 사이의 피크 분석이 매우 중요하다. 이때 피크 분석은 피크 면적을 파라미터로 하는 경우와 피크의 폭을 파라미터로 하는 경우로 나뉜다. 즉, 피크 면적과 피크의 폭과 관련된 파라미터를 해석함으로써 정량 분석 및 정성 분석이 가능하여 본 발명에서 제시하는 수소첨가 석유수지의 통해 특정할 수 있다.
- [73] 도 1은 본 발명에서 제시하는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 해석을 설명하기 위한 모식도로, (a)는 피크 면적을, (b)는 반치전폭의 정의를 보여준다.
- [74] 도 1(a)의 본 발명에서 제시하는 a~b ppm 피크의 면적은, X축의 케미컬 쉬프트의 a 및 b ppm 지점에서 베이스 라인을 포함하여 수직 방향으로 절단했을 때 해당하는 영역의 면적을 의미한다.
- [75] 또한, 도 1(b)의 본 발명에서 제시하는 a' ppm 피크의 폭은 반치전폭(半値全幅, full width at half maximum, FWHM)은 X축의 케미컬 쉬프트의 a' 지점에서 베이스 라인을 포함하는 피크 높이(H)의 1/2 지점(H/2)에서의 폭을 의미한다.
- [76]
- [77] (i) NMR 피크 면적 파라미터
- [78] 본 발명의 수소첨가 석유수지는 피크 면적의 파라미터로 한정될 수 있으며, 이때 피크 면적은 도 1(a)에 나타낸 바의 정의를 따른다.
- [79] 올레핀과 관련한 R_2 의 알킬기 피크는 0.8~1.4 ppm 범위에서 나타나며, 이 범위에서 피크는 크게 두 갈래로 나뉘어 존재한다. 그 중 0.8~1.0 ppm에서의 피크와 1.0~1.4 ppm에서의 피크는 R_2 가 어느 정도 존재하는지 함량과 관련된 것이며, 0.8~1.0 ppm에서의 피크와 1.0~1.4 ppm에서의 피크의 비율은 R_2 의 탄소수의 길이가 어느 정도인지, 즉, 사용된 올레핀의 종류를 알 수 있는 피크이다.
- [80] 이러한 정보로부터 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지는 $^1\text{H-NMR}$ 측정 후 얻어지는 피크의 면적을 측정하여, 전체 수소첨가 석유수지 내 R_2 의 함량을 추정할 수 있다. 이때 면적은 NMR 분광기로부터 쉽게 도출할 수 있다.
- [81] 바람직하기로, 본 발명의 수소첨가 석유수지는 $^1\text{H-NMR}$ 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서 1.4~7.5 ppm의 피크 면적 대비 0.8~1.0 ppm의 피크 면적이

0.2 이상, 바람직하기로 0.2 내지 0.8, 더욱 바람직하기로 0.5 내지 0.7의 범위를 갖는다. 상기 면적비는 R_2 의 함량과 관련된 것으로, 알킬기의 치환에 의해 얻고자 하는 효과와 관련된다. 즉, 면적비가 상기 범위를 벗어나면 석유수지의 내열성 향상 및 취기 개선 등의 효과를 확보할 수 없다.

[82] 또한, 본 발명의 수소첨가 석유수지는 1H -NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서 1.4~7.5 ppm의 피크 면적 대비 1.0~1.4 ppm의 피크 면적이 0.5 이상, 바람직하기로 0.5 내지 0.8, 더욱 바람직하기로 0.6 내지 0.7의 범위를 갖는다. 상기 면적비는 R_2 의 종류와 관련된 것으로, 알킬기의 치환에 의해 얻고자 하는 효과와 관련된다. 즉, 면적비가 상기 범위를 벗어나면 석유수지의 내열성 향상 및 취기 개선 등의 효과를 확보할 수 없다.

[83] 상기 특정 범위에서 NMR 피크 면적 파라미터를 통해 수소첨가 석유수지 내 알킬기(R_2)가 어느 정도 존재하고, 이때 사용된 올레핀계 단량체의 종류를 예측할 수 있다. 이때 각 피크의 면적비는 어느 하나 이상만 만족할 수도 있으며, 더욱 바람직하기로는 이들 모두를 만족할 수 있다.

[84]

[85] (ii) NMR 피크 폭 파라미터

[86] 본 발명의 수소첨가 석유수지는 피크의 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)의 파라미터로 한정될 수 있으며, 이때 피크 면적은 도 1(b)에 나타낸 바의 정의를 따른다.

[87] 상기 (i)에서 설명한 바와 같이, R_2 와 관련한 피크는 0.8~1.4 ppm에서 나타나며, R_2 의 함량과 관련한 0.8~1.0 ppm에서의 피크, R_2 의 종류와 관련된 1.0~1.4 ppm에서의 피크를 반치전폭 파라미터로 한정한다.

[88] 바람직하기로, R_2 의 치환도와 관련하여 0.85 ppm 에서의 반치전폭을 확인하고, R_2 의 탄소수와 관련하여 1.20 ppm에서의 반치전폭을 확인한 결과 0.85 ppm 피크에서의 반치전폭은 0.1 ppm 이하, 바람직하기로 0.01 내지 0.1 ppm이고, 1.20 ppm 피크의 반치전폭은 0.4 ppm 이하, 바람직하기로 0.01 내지 0.4 ppm인 것이 바람직하다.

[89] 상기 반치전폭 파라미터는 상기 (i)에서 설명한 바와 같이, 올레핀계 단량체의 사용을 통해 접착 성능 향상과 취기개선을 달성할 수 있는 제한적인 범위로, 그 범위를 벗어날 경우 상기 효과를 확보할 수 없다. 바람직하기로, 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지는 0.85 ppm 및 1.20 ppm에서의 반치전폭 중 어느 하나만 만족할 수도 있으며, 더욱 바람직하기로는 이들 모두를 만족할 수 있다.

[90]

[91] 또한, 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지는 중량평균분자량이 500~3,000g/mol이며, 연화점이 90~150°C이고, 색상(APHA color)이 1~100인 것을 특징으로 한다. 중량평균분자량이 500g/mol 미만이면 접착력이 떨어질 수 있고, 3000g/mol를 초과하면 상용성이 부족할 수도 있다. 연화점은 90°C 미만이면 접착력이 떨어질 수 있고, 150°C를 초과하는 경우에는 제조공정 적용이 어렵다는

측면에서 바람직하지 않다.

- [92] 상기 중량평균분자량은 수소첨가 석유수지의 적용 분야와 관련이 있으며, 일례로 하기 용도 부분에서 제시한 접착제 분야에 적용시 그 기능을 충분히 발휘할 수 있는 범위이다. 분자량이 상기 범위 미만이면 접착능의 저하가 발생하고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하며 다른 수지와와의 상용성이 저하될 수 있다.
- [93] 연화점은 열에 의해 변형되어 연화를 일으키는 온도를 의미하며, 접착제 분야에 적용시 연화점이 너무 낮을 경우 석유수지의 보관시 석유수지 자체가 용착되는 문제점이 발생될 수 있고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우에는 접착제의 접착성이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다.
- [94] 또한, 색상과 관련한 APHA color는 맑은 액체 및 고체 성상의 색도를 측정하는데 적용하는 것으로, 통상 1 내지 500의 단계로 세분화하여 색을 표현하는 것인데, 그 수치는 황변 지수(yellowness index)와 상관 관계를 갖는다. 본 발명의 수소첨가 석유수지는 APHA의 수치가 1 내지 100으로, 100을 초과하면 불투명한 특성을 나타내거나 다른 수지와와의 혼합 시 색상이 혼탁하여 제품으로의 가치가 저하된다.
- [95] 또한, 상용성은 수지가 다른 조성과 얼마나 혼화가 잘되는지를 나타내는 것으로, 본 발명의 실험예에서는 폴리올레핀 고무와 왁스를 일정비로 혼합하여 투명해질때까지 가열한 후 냉각시키면서, 수지 조성물이 흐려지는 지점의 온도인 운점(cloud point)으로 상용성을 측정하였다. 즉, 상기 상용성이 상온 내지 150°C라는 의미는 본 발명의 수소첨가 석유수지와 다른 수지가 상온 내지 150°C에서 잘 혼합될 수 있음을 의미한다.
- [96]
- [97] 수소첨가 석유수지 제조방법
- [98] 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지는 디사이클로펜타디엔과 C3~C20인 올레핀의 열중합 반응을 통하여 석유수지를 제조하는 단계; 및
- [99] 상기 석유수지를 수소화 촉매에 의해 수소첨가 반응을 수행하여 수소첨가 석유수지를 제조하는 단계를 거쳐 제조한다(도 2 참조).
- [100]
- [101] 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [102]
- [103] (S1) 열중합 반응 단계
- [104] 먼저, 디사이클로펜타디엔과 공단량체로 C3~C20 올레핀계 단량체를 열중합하여 석유수지를 제조한다.
- [105] 공단량체로 사용하는 올레핀계 단량체는 종래 석유수지의 주원료로 사용되었던 C3계 올레핀을 비롯하여 C20까지의 올레핀 화합물이 사용된다. 바람직하기로, 상기 올레핀계 단량체는 선형 또는 가지형의 알파 올레핀계 단량체일 수 있다.

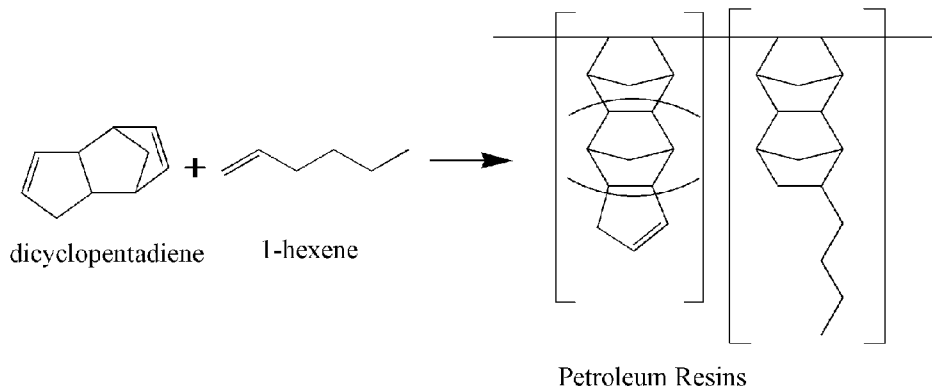
[106] 상기한 알파 올레핀계 단량체는 특히, 선형 알파 올레핀을 사용할 경우 가지형 알파 올레핀보다는 유연성이 높고 유동성 및 구조적인 침투력이 우수하여 접착제나 점착제로 사용시 기재에 대한 높은 젖음성을 확보하여 높은 접착력을 확보할 수 있다. 이때 알파 올레핀계 단량체는 상기 언급한 바의 단량체를 1종으로 사용하거나 2종 이상 혼합 사용할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다.

[107] 사용 가능한 올레핀계 단량체로는 에틸렌(또는 에텐), 프로필렌(또는 프로펜), 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-아이토센 등의 선형 알파-올레핀, 이소부틸렌, 3-메틸-1부텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 디메틸 펜텐, 디에틸 헥센 등의 가지형 알파-올레핀, 이들의 혼합물 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하기로 선형 알파 올레핀을 사용하고, 가장 바람직하기로는 액상 상태로 존재하는 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 도데센 등을 사용한다.

[108] 일례로, 하기 반응식 1에 디사이클로펜타디엔과 C6 올레핀인 1-헥센과의 반응을 나타내었다.

[109] [반응식 1]

[110]



[111] 특히, 본 발명에서는 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체의 중합은 촉매 중합이 아닌 열중합을 통해 수행된다.

[112] 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체에 일정 수준 이상의 열을 가하게 되면 이들 스스로가 라디칼을 형성하여 개시 반응이 일어나고, 지속적인 중합 반응을 통해 석유수지가 제조된다. 이러한 열중합은 개시제를 사용하지 않으므로 상기 개시제 사용에 따른 비용 증가 및 석유수지의 순도 문제를 해소할 수 있다.

[113] 또한, 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체의 열중합시 반응물질의 몰비는 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체는 1:0.2 내지 1:0.5, 바람직하기로 1:0.25 내지 1:0.45의 몰비로 사용한다. 상기 몰비는 최종 얻어지는 수소첨가 석유수지의 물성과 관련된 것으로, 상기 범위 미만이면 올레핀계 단량체를 너무 적게 사용하여 원하는 수준의 물성을 갖는 수소첨가 석유수지의 제조가 어렵고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하더라도 디사이클로펜타디엔의 함량이

상대적으로 줄어들어 최종 제조된 수소첨가 석유수지의 물성이 저하되므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[114] 이때 열중합은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 벌크 중합 및 용액 중합 방법이 사용될 수 있다. 바람직하기로 용액 중합이 사용될 수 있다.

[115] 용액 중합을 위해 용매를 사용하며, 용액 중합으로 본 단계를 수행할 경우에는 디사이클로펜타디엔을 용매에 용해시켜 디사이클로펜타디엔 용액을 제조하고, 얻어진 디사이클로펜타디엔 용액에 올레핀계 단량체를 첨가한 후 열중합을 수행한다.

[116] 이때 용매는 상기 제시한 디사이클로펜타디엔을 충분히 용해시킬 수 있는 것이면 어느 것이든 가능하며 본 발명에서 한정하지 않는다. 일례로, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 헥산, 자일렌, 트리클로로 벤젠, 알킬벤젠, 아세토니트릴, 디메틸포름아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드, 감마-부티로락톤, 푸르프랄, 아세톤 및 이들의 혼합 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[117] 용매의 함량은 디사이클로펜타디엔을 충분히 용해시킬 수 있는 수준이면 가능하고, 일례로 디사이클로펜타디엔 1몰에 대해 2 내지 10몰의 범위로 사용한다.

[118] 열중합은 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체의 개시 및 중합 반응이 충분히 일어날 수 있는 온도에서 수행하며, 상기 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체의 종류에 따라 그 온도가 변경 가능하다.

[119] 바람직하기로는 200 내지 320°C에서 수행하고, 더욱 바람직하기로 250 내지 300°C에서 수행하되, 그 반응시간은 0.5 내지 4시간, 바람직하기로 1 내지 2시간 동안 수행한다. 만약, 200°C 또는 0.5 시간 미만으로 열중합을 수행할 경우에는 수율이 낮을 수 있고, 320°C 또는 4시간을 초과하여 열중합을 수행할 경우에는 겔이 형성될 수 있다.

[120] 상기 온도는 개시 및 중합 반응과 직접적으로 관련이 있으며, 상기 범위 미만의 온도에서는 개시가 일어나지 않고, 이와 반대로 상기 범위 초과 온도에서는 원료인 디사이클로펜타디엔 또는 올레핀계 단량체의 분해나 겔의 형성이 발생하고, 중합 속도 제어가 용이하지 않다.

[121] 또한, 반응 시간은 수율과 관련되어 있으며, 상기 시간 미만이면 수율이 낮을 우려가 있고, 이와 반대로 장시간 반응을 수행하더라도 수율의 큰 증가가 없어 비경제적이므로, 상기 범위에서 적절히 사용한다.

[122] 특히, 본 발명은 디사이클로펜타디엔과 올레핀계 단량체를 열중합함으로써, 종래의 석유수지에서 주원료로 사용되었던 C5계 올레핀의 원료 수급이 힘든 문제를 해결할 수도 있고, 종래의 석유수지에서 해결하지 못했던 취기의 문제를 해결할 수 있다. 또한, 이렇게 열중합으로 석유수지를 제조할 경우, 종래의 석유수지 제조방법인 양이온 촉매법에서 필수 공정이었던 촉매제거 공정을 필요로 하지 않을 수 있고, 특히 수율을 90% 이상으로 크게 향상시킬 수 있어

바람직하다.

[123]

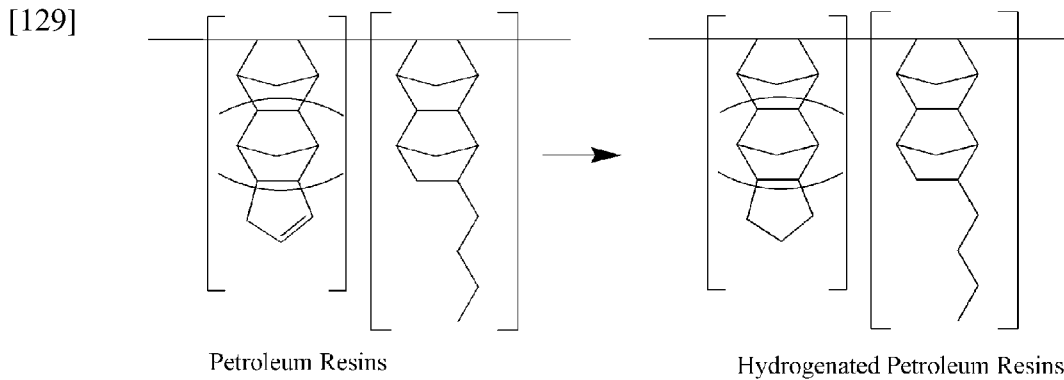
[124] (S2) 수소첨가 반응 단계

[125] 다음으로, 상기에서 제조된 석유수지에 수소화 촉매를 첨가하고 수소첨가 반응을 수행하여 수소첨가 석유수지를 제조한다.

[126] 수소첨가 반응은 불포화 상태인 이중 결합에 수소가 첨가되어 단일 결합을 형성하는 반응이며, 석유수지에 수소첨가 반응을 통해 이중 결합이 모두 사라진 수소 첨가 석유수지를 제조한다.

[127] 일례로, 하기 반응식 2에 디사이클로펜타디엔과 C6 올레핀인 1-헥센으로 제조된 수소첨가 석유수지의 제조 단계를 나타내었다.

[128] [반응식 2]



[130] 수소첨가 반응은 수소화 촉매의 첨가에 의해 진행되며 고도의 발열 과정을 수반하기 때문에 온도 제어 요건이 까다로우며 높은 압력을 유지해야 한다. 바람직하기로, 상기 수소첨가 반응은 50 내지 150bar의 압력 하에 150 내지 300°C에서 수행한다. 만약 그 온도 및 압력이 상기 범위 미만이면 충분히 수소첨가 반응이 수행되지 못하고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 가혹한 반응조건에 의해 분자구조가 파괴될 수 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[131] 이때 사용하는 수소화 촉매는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 수소화 촉매면 어느 것이든 사용 가능하다. 예를 들면, 상기 수소화 촉매로는 Ni, Fe, Cu, Co, Mo, Pd, Rh, Pt, Nb, Au, Rd, Raney Ni 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 바람직하기로 Pd를 사용한다.

[132] 상기 수소화 촉매는 디사이클로펜타디엔 1몰에 대하여 0.001 내지 0.5, 바람직하기로 0.05 내지 0.2 몰비로 사용한다. 만약 디사이클로펜타디엔 1몰에 대하여 0.001몰 미만으로 사용할 경우, 반응성이 부족할 수 있고, 0.5몰을 초과하는 경우에는 다량의 촉매 사용으로 경제적이지 못한 단점이 있다.

[133]

[134] 본 발명에 따른 수소첨가 석유수지의 제조방법은 열중합을 통해 고수율의 수소첨가 석유수지로 제조가 가능하며, 공정을 단순화하고 비용을 저감시킬 수

있고 실용화 공정에 용이하게 적용할 수 있다.

- [135] 구체적으로, 종래 촉매 중합에 사용하는 고가의 촉매를 사용할 필요가 없고 반응 완료 후 촉매 제거 공정이 원천적으로 배제되어 공정 자체가 보다 단순화되고 장치 비용 및 공정 비용이 저감되는 효과가 있어 생산 공정을 개선할 수 있다.
- [136]
- [137] 이상 설명한 본 발명에 따른 제조방법은 90% 이상의 높은 수율로 취기가 상당히 개선된 석유수지를 제조할 수 있는 것이다.
- [138]
- [139] 용도
- [140] 본 발명에서 제조된 석유수지는 핫멜트 접착제, 감압형 접착제, 잉크, 페인트, 로드마킹용 페인트 등에 점·접착 성능을 부여할 수 있으며, 또한, 천연고무, 합성고무 등과 같은 다양한 수지에 배합되어 접착제로 유용하게 사용될 수 있다.
- [141] 아울러, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 석유수지; 스티렌-아이소프렌 블록코폴리머, 스티렌-아이소프렌-스티렌 블록코폴리머, 스티렌-부타디엔 블록코폴리머, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록코폴리머와 같은 스티렌계 블록코폴리머(styrenic block copolymers), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌비닐아세테이트 및 프로필렌-에틸렌코폴리머와 같은 에틸렌계 폴리올레핀블록코폴리머(ethylene based poly olefin block copolymer)로부터 1종 이상 선택되는 폴리머; 및 파라핀 왁스, 마이크로스탈린 왁스 같은 합성왁스나 동물성 천연왁스, 식물성 천연왁스, 방향족계 오일, 나프텐계 오일 및 파라핀계 오일로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 유분을 함유하는 접착제 조성물을 제공한다.
- [142] 상기 접착제 조성물로 제조된 접착제의 연화점은 50 내지 150°C이고, 용융점도는 160°C에서 300 cps 내지 10,000 cps 이며, 180°C에서 200 cps 내지 8,000 cps 인 것을 특징으로 한다.
- [143] 상기 접착제의 연화점은 50°C 미만이면 접착력이 떨어질 수 있고, 150°C를 초과하는 경우에는 제조공정 적용이 어렵다는 측면에서 바람직하지 않다.
- [144] 또한, 용융점도는 160°C에서 10,000 cps를 초과하면 가공성이 떨어지고, 300 cps 미만이면 접착력이 떨어질 수도 있으며, 180°C에서 8,000 cps를 초과하면 가공성이 떨어지고, 200 cps 미만이면 접착력이 떨어질 수도 있다.
- [145] 상기 접착제 조성물로 제조된 접착제는 핫멜트형 접착제(HMA, Hot melt adhesive) 또는 감압형 접착제(HMPA, Hot melt sensitive adhesive)로 사용될 수 있다.
- [146] 핫멜트형 접착제의 경우 상용성(Compatibility)가 100°C 이하, 경도(Hardness) 30 이상 90°C 이하, Open time 5초 이상 30초 미만, Set time 0.1초 이상 5초 미만으로 접착체로서 우수한 물성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.
- [147] 감압형 접착제의 경우 Ball Tack 방법에서 초기 40 cm 이하, 노화 후 40cm

이하이며, 박리 강도(Peel strength) 방법에서 초기 500 gf/in 이상, 노화 후 500 gf/in 이상이고, Holding power 방법에서 초기 30 min 이상, 노화 후 30 min 이상이었으며, SAFT 방법에서 초기 40°C 이상, 노화 후 40°C 이상을 보여, 감압형 접착제로서 우수한 물성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

[148]

[149] 전술한 바의 본 발명에 따른 접착제는 수소첨가 석유수지가 수소첨가 반응에 의해 이중 결합이 없고, 열중합에 의해 제조되어 미반응 원료, 용제 및 저분자량의 올리고머가 발생하지 않아 이들로 인해 발생하는 불쾌한 냄새(취기)가 개선된다. 이러한 접착제는 접착제의 사용이 요구되는 모든 분야, 그 중에서도 기저귀, 생리대, 성인용 기저귀 등 인체에 접촉하는 위생용품용 핫멜트 감압 접착제 또는 접착제에 바람직하게 사용이 가능하다.

[150]

발명의 실시를 위한 형태

[151] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[152] [실시예]

[153] 실시예 1

[154] 1L 오토클레이브에 디사이클로펜타디엔(DCPD) 1.5 mol을 용매인 톨루엔 4 mol에 용해시킨 혼합물을 만들고, 여기에 1-헥센 0.5 mol을 첨가하고, 반응기 체결 후, 반응 온도를 270°C로 유지하며 2시간 동안 열중합 반응시킨 후 반응을 종결하였다. 반응 완료 후, 생성된 석유수지를 240°C에서 5분 동안 증류하여 미반응 유분을 회수하고 남은 석유수지 55g을 수득하였다. 상기 수득된 석유수지 55g에 수소첨가용매로 톨루엔을 1.5배로 투입하여 완전히 용해시키고, 1L 오토클레이브 투입하였다.

[155] 여기에 팔라듐 촉매 0.2 mol을 투입하고, 반응기 체결한 후에 수소압력 80 bar 및 온도 230°C에서 90분 동안 수소첨가 반응을 수행하였다. 반응이 종료된 후, 반응 생성액을 10 torr의 진공상태에서 260°C로 10분간 증류시켜 수소첨가 석유수지 50g을 제조하였다. 상세한 각 성분은 표 1에 기재된 함량으로 제조하였다.

[156] 위에 제조된 수소첨가 전의 석유수지와 수소첨가 후의 석유수지가 중합되었는지 여부는 핵자기공명 분광기기(Bruker社의 500 NMR, 14.1 telsa)을 이용하여 측정함으로써 확인하였고, 그 결과는 도 3 및 도 4와 같다. 즉, 수소첨가 전의 석유수지의 구조를 확인한 ¹H-NMR 스펙트럼 결과는 도 3과 같이 ¹H-NMR 측정시 0.85~0.95 ppm 사이의 1-헥센으로부터 유래한 메틸기(-CH₃)를 표시하는 피크(Peak)가 증가함을 확인할 수 있고, 동시에 1.20~1.30 ppm 사이의 1-헥센의 <-CH₂-> 사슬을 표시하는 피크가 증가하는 것으로 보아 DCPD와 1-헥센이

공중합 되었음을 알 수 있다.

[157] 또, 수소첨가 후의 석유수지의 구조를 확인한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 도 4와 같이, $^1\text{H-NMR}$ 측정시 0.85~0.95 ppm 사이의 1-헥센의 메틸기($-\text{CH}_3$)를 표시하는 피크(Peak)가 증기하고, 동시에 1.20~1.30 ppm 사이의 1-헥센의 $\langle-\text{CH}_2-\rangle$ 사슬을 표시하는 피크가 증가하므로 DCPD와 1-헥센이 공중합된 수지임을 알 수 있고, 동시에 4.9~6.5 ppm 사이의 이중결합 피크가 완전히 제거되었음을 확인함으로써 수소첨가가 완벽히 이루어짐을 알 수 있다.

[158] 이때, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정 방법은 0.85~0.95 ppm사이의 피크는 올레핀의 메틸기이고, 1.20~1.30 ppm 사이의 피크는 올레핀의 $\langle-\text{CH}_2-\rangle$ 사슬의 피크이며 4.9~6.5 ppm 사이의 피크는 디사이클로펜타디엔의 이중결합의 피크로서, 도 3 및 도 4의 결과에서 보는 것과 같이, 각 피크의 값을 비교함으로써 DCPD와 올레핀(Olefin)이 공중합되었음과 수소첨가 반응이 진행되었는지 여부를 확인할 수 있다.

[159]

[160] 실시예 2~14

[161] 실시예 2 내지 실시예 14의 석유수지는 하기 표 1에 기재된 조건에 따라, 상기 실시예 1의 방법에 의해서 제조하였다.

[162] 이때 실시예 5에서 제조된 수소첨가 전의 석유수지와 수소첨가 후의 석유수지의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 각각 도 5(수소첨가 전) 및 도 6(수소첨가 후)에 나타내었고, 실시예 7에서 제조된 수소첨가 전의 석유수지의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 도 7에 나타내었으며, 실시예 8의 수소첨가 전의 석유수지의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 도 8에 나타내었고, 실시예 9의 수소첨가 전 석유수지의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 도 9에 나타내었다.

[163]

[164] 비교예 1

[165] 1L 오토클레이브에 디사이클로펜타디엔(DCPD) 2.0 mol을 용매인 톨루엔 4 mol에 용해시키고, 반응기 체결 후, 반응 온도를 270°C로 유지하며 2시간 후 반응을 종결하였다. 반응 완료 후, 생성된 석유수지를 240°C에서 5분 동안 증류하여 미반응 유분을 회수하고 남은 석유수지를 57g을 수득하였다.

[166] 상기 수득된 석유수지 57g에 수소첨가 용매로 톨루엔을 1.5배로 투입하여 완전히 용해시키고, 1L 오토클레이브 투입하였다. 여기에 팔라듐 촉매 0.2 mol을 투입하고, 반응기 체결한 후에 수소압력 80bar 및 온도 230°C에서 90분 동안 수소첨가를 수행하였다. 반응이 종료된 후, 반응 생성액을 10torr의 진공상태에서 260°C로 10분간 증류시켜 수소첨가 석유수지 53g을 제조하였다. 상세한 각 성분은 표 1에 기재된 함량으로 제조하였다.

[167] 위에 제조된 수소첨가 전의 석유수지와 수소첨가 후의 석유수지가 중합되었는지 여부는 핵자기공명 분광기기(Bruke社의 500 NMR, 14.1 telsa)을 이용하여 측정함으로써 확인하였고, 그 결과는 도 10 및 도 11에 나타내었다.

[168]

[169] 비교예 2, 3

[170] 비교예 2, 3의 석유수지는 하기 표 1에 기재된 조건에 따라, 상기 비교예 1의 방법에 의해서 제조하였다.

[171]

[172] 비교예 4, 5: 촉매 중합

[173] 1L 오토클레이브에 디사이클로펜타디엔(DCPD)을 용매인 톨루엔 500ml에 용해시키고, 중합조절제인 트리사이클로데센(tricyclodecene; TCDE)을 투입하였다. 여기에 개시제를 첨가시키고, 반응기 체결 후, 올레핀을 투입하고, 상기 혼합물에 촉매를 넣고 반응을 수행하였다. 상기 반응 온도는 40°C으로 유지하며 2시간 후 반응을 종결하였다. 반응 완료 후, 생성된 석유수지를 300g의 물에 섞어 촉매를 분리시킨 다음, 240°C에서 5분 동안 증류하여 미반응 유분을 회수하고 남은 석유수지를 수득하였다.

[174] 상기 수득된 석유수지 300g에 수소첨가용매로 톨루엔을 1.5배로 투입하여 완전히 용해시키고, 1L 오토클레이브 투입하였다. 여기에 팔라듐 촉매 60g를 투입하고, 체결한 후에 수소압력 80bar 및 온도 230°C에서 90분 동안 수소첨가를 수행하였다. 반응이 종료된 후, 반응생성액을 5torr의 진공상태에서 250°C로 5분간 증류시켜 수소첨가 석유수지를 제조하였다. 상세한 각 성분은 표 1에 기재된 함량으로 제조하였다.

[175] [표1]

구분	원료(mol)									촉매(mol)	개시제(mol)	수소첨가촉매(mol)	중합조건		수소첨가조건				
	DCPD	올레핀											AICl ₃	t-BuCl	Pd	온도(°C)	시간(hr)	온도(°C)	시간(hr)
		프로필렌	부텐	피페릴렌	1-헥센	1-옥텐	1-데센	1-도데센	2-옥텐										
실지예 1	1.5				0.5							0.2	270	2	230	1.5			
실지예 2	1.5				0.5							0.2	280	2	230	1.5			
실지예 3	1.7				0.3							0.2	280	2	230	1.5			
실지예 4	1.5					0.5						0.2	270	2	230	1.5			
실지예 5	1.5					0.5						0.2	280	2	230	1.5			
실지예 6	1.7					0.3						0.2	280	2	230	1.5			
실지예 7	1.5						0.5					0.2	280	2	230	1.5			
실지예 8	1.5							0.5				0.2	280	2	230	1.5			
실지예 9	1.4								0.6			0.2	280	2	230	1.5			
실지예 10	1.0	1.0										0.2	280	2	230	1.5			
실지예 11	1.0		1.0									0.2	280	2	230	1.5			
실지예 12	1.5			0.5								0.2	270	2	230	1.5			
실지예 13	1.5			0.5								0.2	280	2	230	1.5			
실지예 14	1.5			0.5								0.2	290	2	230	1.5			
비교예 1	2.0											0.2	270	2	230	1.5			
비교예 2	2.0											0.2	280	2	230	1.5			
비교예 3	2.0											0.2	290	2	230	1.5			
비교예 4	0.8				1.6					0.038	0.075	0.2	40	2	230	1.5			
비교예 5	0.8					1.6				0.038	0.075	0.2	40	2	230	1.5			

[176] [실험예]

[177] <실험예 1: 수지 특성평가 방법>

[178] 1) 수율

[179] 수율은 하기 식에 의해서 구한 것이다.

[180] 수율(%) = 수득된 수지(g) / 투입된 모노머 합(g) * 100

[181]

[182] (2) 연화점

[183] 연화점은 Ring and ball softening method(ASTM E 28)을 이용하여 측정하였다. 환 모양의 틀에 수지를 녹여 투입하고, 글리세린이 담긴 비커에 거치한 다음, 수지가 담긴 환에 불을 올려놓고 온도를 분당 2.5°C씩 승온시켜 수지가 녹아 불이 떨어질 때의 온도(연화점)를 측정하여 표 3에 기재하였다.

[184]

[185] (3) 분자량

[186] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(PL GPC-220)에 의해 폴리스티렌 환산 중량평균분자량, 및 수평균분자량을 측정하였다. 측정하는 수소첨가 석유수지는 0.34 중량%의 농도가 되도록 1,2,4-trichlorobenzene에 용해시켜 GPC에 288 μ l를 주입하였다. GPC의 이동상은 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하고, 1mL/분의 유속으로 유입하였으며, 분석은 130°C에서 수행하였다. 컬럼은 Guard column 2개와 PL 5 μ l mixed-D 1개를 직렬로 연결하였다. 검출기로는 시차 주사 열량측정기를 이용하여 10°C/min로 250°C까지 승온하여 측정하였고, N₂ 분위기하에서 분석을 진행하여 2nd scan까지 분석하여 표 3에 기재하였다.

[187] 하기 표 3에 기재된 Mw는 중량평균분자량을 의미하며, MWD는 Mw/Mn을 의미한다.

[188]

[189] (4) 수소첨가 석유수지 내의 올레핀의 함량 분석

[190] 핵자기공명 분광법(Bruker社 500NMR, 14.1 telsa)을 통한 ¹H-NMR 스펙트럼 결과로부터 수소첨가 석유수지 내의 올레핀의 함량(mol%)을 분석할 수 있다.

[191]

[192] (5) 색상(APHA)

[193] 색상 측정은 ASTM D1544로 측정하였다. 구체적으로, 수소첨가 석유수지 10.0g을 톨루엔 10.0g에 녹인 후, 단면이 직사각형 석영 Cell(가로 5cm, 세로 4cm 및 경로 길이 50mm)에 투입하였다. 이 셀을 PFX195 COLORMETER 장착한 후 가동하여 APHA color를 측정하였다.

[194]

[195] (6) 비중

[196] 비중은 ASTM D71로 측정하였다. 구체적으로, 수소첨가 석유수지 5g을 200°C hotplate에 녹인 후 구모양의 환에 붓고, 환에서 구 형태로 굳은 수소첨가 석유수지만을 떼어내어 비중계(QUALITEST: Densimeter SD-200L)에 넣고 비중을 측정하였다.

[197]

[198] (7) 취기 강도

[199] 석유수지를 남녀 5명을 대상으로 하여 취기 강도에 대한 평가를 실시하였다. 석유수지 10g을 100ml 비커에 담아 180°C에서 30분간 오븐에 넣는다. 뜨거운 상태에서 비커를 꺼내 석유수지에서 발생하는 취기를 평가한다. 취기 강도 평가 방법은 직접 냄새를 맡아 하기 표 2의 분류표 상의 수치로 분류한 후 0점부터

5점까지의 점수를 주도록 하여 평균점수를 측정하였다.

[200] [표2]

정도	약취감도	설명
0	무취	상대적인 무취로 아무냄새도 감지하지 못하는 상태
1	감지 취기	냄새를 알 수 없으나 냄새를 느낄 수 있는 정도의 상태
2	보통 취기	무슨 냄새인지 알 수 있는 정도의 상태
3	강한 취기	쉽게 감지할 수 있는 정도의 강한 냄새 (병원에서 특유의 크로졸 냄새를 맡는 정도의 상태)
4	극심한 취기	아주 강한 냄새 (재래식 화장실에서 나는 심한 정도의 상태)
5	잡기 어려운 취기	견디기 어려운 강렬한 냄새로서 호흡이 정지될 것 같이 느껴지는 정도의 상태

[201]

[202] <수지의 특성평가 결과>

[203] 상기 방법으로 측정된 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[204] [표3]

구분	수율 (%)	연화점 (°C)	분자량		수소첨가 석유수지 내 올레핀 함량 (mol%)	색상 APHA	비중	취기 강도
			Mw	MWD				
실시예 1	91	85	850	1.8	21	20	1.05	1.0
실시예 2	100	100	1000	2	23	20	1.05	1.0
실시예 3	100	110	1150	2.1	13	30	1.05	0.9
실시예 4	90	88	870	1.7	20	20	1.05	0.9
실시예 5	99	102	1100	2	21	20	1.05	0.8
실시예 6	100	115	1210	2	12	30	1.05	0.7
실시예 7	100	105	1300	2	19	30	1.05	0.5
실시예 8	100	109	1320	2	17	35	1.05	0.5
실시예 9	90	100	1150	1.8	15	30	1.05	0.6
실시예 10	60	75	800	2.2	35	20	1.1	2.5
실시예 11	75	83	820	2.1	41	20	1.08	2.0
실시예 12	80	80	705	1.9	19	20	1.08	2.0
실시예 13	85	86	810	2.1	21	20	1.08	2.0
실시예 14	95	101	1050	2.2	22	20	1.1	2.2
비교예 1	90	100	550	1.7	0	15	1.1	3.5
비교예 2	99	120	670	1.9	0	20	1.1	3.5
비교예 3	100	160	700	2.2	0	25	1.1	3.9
비교예 4	50	95	1390	2.4	35	30	1.05	1.2
비교예 5	52	97	1750	2.7	33	30	1.05	1.0

[205] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 9는 90% 이상의 수율로 제조되었음을 확인할 수 있다. 또한, 모든 실시예의 조성이 비교예의 조성물과 대비할 때 취기가 상당히 개선되었다는 것을 확인할 수 있다. 그 중에서도 실시예 1 내지 12에서와 같이 C4 이상의 알킬기가 치환된 경우에서 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있다.

[206] 또한, 비교예 4 및 5의 경우 양이온 촉매를 통해 중합한 것으로, 수율이 현저히 떨어지고, 분자량 및 분자량 분포도가 상당히 높다는 것을 알 수 있다.

[207] 따라서, 본 발명에 따른 석유수지의 제조방법은 종래 석유수지의 제조방법인 양이온 촉매의 존재 하에 약 40°C의 저온 중합를 통해 중합한 후 수소 첨가

반응하는 것과 다르게 촉매 없이 약 200~300°C의 고온 열중합을 통해 중합하여 수소 첨가 반응함으로써, 별도의 촉매 제거 공정이 필요 없고, 이를 통해 수율을 높여 생산성이 현저히 상승시킴과 동시에 취기 수준도 거의 동등하거나 더욱 우수한 수준을 달성했다는 것을 알 수 있다.

[208] 그리고 실시예 1, 실시예 5 및 비교예 1의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과로부터 각 피크의 면적비를 구한 결과는 표 4와 같다.

[209] A1: ¹H-NMR 스펙트럼에서 0.8~1.0 ppm의 피크 면적

[210] A2: ¹H-NMR 스펙트럼에서 1.0~1.4 ppm의 피크 면적

[211] A3: ¹H-NMR 스펙트럼에서 1.4~7.5 ppm의 피크 면적

[212] [표4]

	수소첨가 석유수지 원료	면적비 파라미터		반치전폭 파라미터		도면
		A1/A3	A2/A3	0.85 ppm	1.20 ppm	
비교예 1	DCPD	0.24	0.43	>1.8	>0.1	도 11
실시예 1	Hex/DCPD	0.27	0.65	0.08	0.2	도 4
실시예 5	Oct/DCPD	0.26	0.74	0.0523	0.1188	도 6

[213]

[214] <실험예 2: 접착제의 제조 및 물성 측정>

[215] 본 발명에서 제조된 수소첨가 석유수지의 접착제로서의 성능을 확인하기 위해서 하기와 같이 수행하였다.

[216]

[217] <접착제의 성능 평가 방법>

[218] 상용성, 점도 및 연화점은 수지 특성 평가 방법에서 사용한 방법을 이용하였다.

[219] (1) 강성(Hardness, A)

[220] 124ASTM 규격의 Shore A 경도계를 활용하여 측정했다. 측정할 샘플을 평평한 지면에 깔고 경도계의 뾰족한 부분으로 샘플을 찌러 측정되는 값을 기록하였다.

[221]

[222] (2) Open time

[223] 규격JIT社 hot melt tester로 Open time을 측정하였다. 가로 5 cm x 세로 5 cm의 골판지에 일정량의 접착제를 도포 후, 가로 5 cm x 세로 10 cm 골판지를 부착 후 0에서부터 5초씩 늘려가며 골판지가 탈착될 때의 힘을 기록했다. 그래프를 그렸을 때 급격하게 내려가기 시작하는 시간을 기록하였다.

[224]

[225] (3) Set time

[226] 규격JIT社 hot melt tester로 Set time을 측정했다. 가로 5 cm x 세로 5 cm의 골판지에 일정량의 접착제를 도포 후, 가로 5 cm x 세로 10 cm 골판지를 부착 후 0에서부터 0.5초씩 늘려가며 골판지가 탈착될 때의 힘을 기록하였다. 그래프를 그렸을 때 Y축 힘의 값이 일정해지기 시작하는 시간을 기록하였다.

[227]

[228] (4) Peel strength

[229] UTM기기를 활용하여 측정하였다. 먼저 PET 필름에 샘플(접착제)를 25 마이크로미터 두께로 도포해서 테이프를 제조했다. 이를 SUS-304 강판에 부착하였다. PET 필름이 부착된 부분을 UTM 그립에 장착한 후 30mm/min 의 속도로 측정했다. 이때 UTM 장비에 입력되는 수치가 접착력(kgf/in)을 의미하는 것이다.

[230]

[231] (5) 접착력 평가 : Ball Tack

[232] 접착력을 ASTM D3121 방법으로 평가하였다.

[233] 접착제가 20~30 마이크로미터로 발려진 시험편 테이프를 가로 10cm, 세로 50cm로 잘라주었다. 한 쪽 끝에 Ball tack tester(JIS Z0237)를 놓고 그 각도를 표준경사각 30도로 하여 설치하고 그 위에 Steel ball No.9를 굴러 굴러간 거리를 측정하였다. 볼이 적게 굴러 갈수록 Tack의 성능은 우수한 것이다.

[234]

[235] (6) 접착력 평가 : Holding power

[236] 접착력을 ASTM D3330 방법으로 평가하였다.

[237] 접착제가 20~30 마이크로미터로 발려진 시험편 테이프를 가로 2인치, 세로 6인치 만큼 잘라 주었다. 시험편을 이형지에 붙이고, 가로 1인치, 세로 2인치로 만든 후, 세척한 SUS 304 강판에 붙였다(이때 붙지 않는 시험편이 약 2cm 이상이 되도록 붙이고, 측정에 필요한 부분을 Cheminstruments社 Roll down기기를 활용하여 Roll을 1회 왕복하여 압착시켰다). SUS 304 강판에 붙지 않은 시험편이 약 2cm가 되도록 가위로 잘랐다. SUS 304 강판에 붙지 않은 시험편을 Cohesion 측정용 고리에 끼우고 통과하는 시험편과 접착시켰다. 고정용 스카치 테이프로 시험편이 접착된 SUS 304 강판의 가로 끝부분을 기준으로 평행하게 앞 뒤 각각 2개씩 붙이고, 스템플러로 Cohesion 측정용 고리와 SUS304 강판 사이에 평행하게 2개를 찍어 고정시켜주었다. SUS 304 강판에 시험편이 가로 1인치, 세로 1인치 붙어 있도록 나머지 붙어 있는 시험편을 잘랐다.

[238] Shear test oven안의 SUS 강판 거치대에 걸어두었다. 시험편에 붙여진 holding power 측정용 고리에 1kg 추를 걸어두었다. 타이머에 추가 떨어진 시간을 기록했다.

[239]

[240] (7) 접착력 평가 : SAFT

[241] 접착력을 ASTM D3654 방법으로 평가하였다.

[242] 접착제가 20~30 마이크로미터로 발려진 시험편 테이프를 2인치*6인치 만큼 잘랐다. 시험편을 이형지에 붙이고, 가로 1인치, 세로 2인치로 만든 후, 세척한 SUS 304 강판에 붙였다(이때 붙지 않는 시험편이 약 2cm 이상이 되도록 붙이고, 측정에 필요한 부분을 Cheminstruments社 Roll down기기를 활용하여 Roll을 1회 왕복하여 압착시켰다). SUS 304 강판에 붙지 않은 시험편이 약 2cm가 되도록 가위로 잘라주었다. SUS 304 강판에 붙지 않은 시험편을 Cohesion 측정용 고리에

끼우고 통과하는 시험편과 접착시켰다. 고정용 스카치 테이프로 시험편이 접착된 SUS 304 강판의 가로 끝부분을 기준으로 평행하게 앞뒤 각각 2개씩 붙이고, 스템플러로 Cohesion 측정용 고리와 SUS304 강판 사이에 평행하게 2개를 찍어 고정시켜 주었다. SUS 304 강판에 시험편이 가로 1인치, 세로 1인치 붙어 있도록 나머지 붙어 있는 시험편을 잘랐다.

[243] Shear test oven안의 SUS 강판 거치대에 걸어두었다. 시험편에 붙여진 holding power 측정용 고리에 1kg 추를 걸어두었다. 그리고, 오븐 온도를 0.4도/분으로 승온시켜 추가 떨어질 때의 온도를 기록하였다.

[244]

[245] (8) 내열성 평가

[246] 시험관에 샘플 10g 계량 후 180°C 오븐에서 Aging 진행하였다. 24시간 후 가드너 비색계(Gardner color scale)로 평가하였다. Gardner color는 총 18단계의 색상이 있으며 육안으로 가장 가까운 색상의 단계 색상을 기록하였다.

[247]

[248] (9) 점도(Viscosity)

[249] Brookfield社 점도계를 사용하였다. HT-2DB chamber를 활용하고 Spindle No.27에 10.5의 시료를 투입했다. 측정 희망하는 온도로 승온 후 30분간 안정화 시간을 가졌다. 교반 축 RPM을 0.5부터 시작하여 Torque가 50% 값을 가질 때의 점도 값을 기록하였다.

[250]

[251] (10) 연화점(Softening point)

[252] 연화점은 Ring and ball softening method(ASTM E 28)을 이용하여 측정하였다. 환 모양의 틀에 수지를 녹여 투입하고, 글리세린이 담긴 비커에 거치한 다음, 수지가 담긴 환에 불을 올려놓고 온도를 분당 2.5°C씩 승온시켜 수지가 녹아 불이 떨어질 때의 온도(연화점)를 측정하여 표 3에 기재하였다.

[253]

[254] **실�험예 3: me-PP based 핫멜트 감압 접착제(me-PP basedHMPSA, 접착제 A)의 제조 및 물성 측정**

[255] 폴리머로 Dow chemical社 Infuse 9807(metallocene catalyzed ethylene based poly olefin block copolymer) 20wt%, 오일로 KL-240(미창석유화학社) 20wt%와 실시예와 비교예에서 활용된 석유수지 60wt%를 포함하는 혼합물 100 중량부에 대하여, 항산화제(송원산업社 Songnox 1010) 0.75 중량부를 섞어 me-PE 감압형 접착제(HMPSA, hot melt pressure sensitive adhesive)인 실시예 2, 6, 8, 실시예 13 및 비교예 1의 접착제 A(HMPSA)를 제조하였다.

[256] 제조조건은 100ml 비커에 상기 4종(석유수지, 폴리머, 오일, 항산화제)의 원료를 넣고 180°C에서 4시간 교반하여 제조하였고, 상세한 중량부 및 특성평가 결과는 표 5에 나타내었다. 이때 하기 표에서 *Aged는 각 시료를 70°C에서 3일 동안 방치 한 후, 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[257] [표5]

		실시예 2 의 접착제 A	실시예 6의 접착제 A	실시예 8 의 접착 제 A	실시예 9 의 접착 제 A	실시예 13의 접 착제 A	비교예 1의 접 착제 A	
me-PP based HMPSA 조성 률 (중량%)	수소첨가 석 유수지 (wt%)	실시예 2	60					
		실시예 6		60				
		실시예 8			60			
		실시예 9				60		
		실시예 13					60	
	비교예 1						60	
Polymer (wt%)	Infuse 9807	20	20	20	20	20	20	
Oil (wt%)	KL-240	20	20	20	20	20	20	
Antioxidant	Songnox 1010	0.75 중량부						
HMPSA Properties	Softening Point (°C)	103.5	104	104	101	101	103.5	
	Viscosity (cps)	160 °C	5153	5241	5198	5185	3854	4951
		180 °C	2878	2954	2869	2854	2538	2806
	Ball Tack (Ball No.9)	Initial	9	20	30	15	25	24
		*Aged	14	26	40	19	35	34
	Peel strength (gf/in, at SUS)	Initial	1952	2107	2366	1852	1260	1285
		*Aged	1598	1918	1538	1452	1205	1220
	Holding power (min, 30 °C)	Initial	682	754	3675	582	135	170
		*Aged	542	685	2610	482	105	152
	SAFT (°C, at SUS, Ramp 0.4°C /min)	Initial	49	51	56	49	45	47
		*Aged	49	49	55	48	44	46
Gadner color	180°C * 24 hours	5	5	4	5	7	8	
취기 강도		1.1	1.0	1.0	1.0	2.3	2.4	

[258]

[259] 실험예 4: me-PE based 핫멜트 감압 점착제(me-PE based HMPSA, 점착제 B)의 제조 및 물성 측정

[260] 폴리머로 Exxonmobil chemical社 Vistamaxx 6202(metallocene catalyzed poly propylene) 20wt% 및 Evonik社 Vestoplast 703(Amorphous propylene-ethylene copolymer) 20wt%, 오일로 KL-240 미창석유화학社) 22.5wt%와 실시예와 비교예에서 활용된 석유수지 50wt%를 포함하는 혼합물 100 중량부에 대하여, 항산화제(송원산업社 社 Songnox 1010) 0.75 중량부를 섞어 HMPSA 점착제(me-PP based HMPSA) 인 실시예 2, 6, 8, 9, 13 및 비교예 1의 점착제 B(HMPSA)를 제조하였다.

[261] 제조조건은 100ml 비커에 상기 4종(석유수지, 폴리머, 오일, 항산화제)의 원료를 넣고 180°C에서 4시간 교반하여 제조하였고, 상세한 중량부 및 특성평가 결과는 표 6에 나타내었다.

[262] [표6]

			실시예2의 접착제 B	실시예6 의 접착제 B	실시예8 의 접착제 B	실시예 9 의 접착제 B	실시예 13 의 접착제 B	비교예 1 의 접착제 B
me-PE based HMPSA 조 성물 (중량%)	수소첨가 석유수지 (wt%)	실시예2	50					
		실시예6		50				
		실시예8			50			
		실시예 9				50		
		실시예 13					50	
	비교예 1						50	
	Polymer (wt%)	Vistamaxx 6202	20	20	20	20	20	20
	Vestoplast 703	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
Oil (wt%)	KL-240	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	
Antioxida nt	Songnox 1010	0.75 중량부						
HMPSA Properti es	Softening Point (°C)		89	92	91	90	85	88
	Viscosity (cps)	160 °C	8950	9152	9080	8502	7521	8065
		180 °C	4780	5186	5100	4950	3852	4580
	Ball Tack Ball No.9)	Initial	11.0	17.0	20	12	11	11.0
		*Aged	10	14	25	11	11	12
	Peel strength(gf/in.at SUS)	Initial	900	1238	1352	850	752	800
		*Aged	750	1070	1242	750	582	651
	Holding power(mi n, 30 °C)	Initial	85	141	165	80	68	74
		*Aged	66	121	138	60	65	57
	SAFT (°C, at SUS, Ramp 0.4 °C/min)	Initial	42	43	50	41	40	42
		*Aged	44	48	49	40	40	45
	Gadner color	180°C * 24 hours	6	6	6	7	9	9
	취기 강도		1.4	1.4	1.3	1.4	2.2	1.8

[263] 위 표에서 *Aged는 각 시료를 70°C에서 3일 동안 방치한 후, 측정된 결과를 나타낸 것이다.

[264]

[265] 실험예 5 : SIS 핫멜트 감압 접착제(SIS based HMPSA, 접착제 C)의 제조 및 물성 측정

[266] 폴리머로 Kraton polymer社 SIS D-1161(Styrene-Isoprene-Styrene Block Colpolymer) 25wt%, 오일로 KL-240(미창석유화학社) 18wt%와 실시예와 비교예에서 활용된 석유수지 57wt%를 포함하는 혼합물 100 중량부에 대하여, 항산화제 송원산업社 Songnox 1010) 0.75 중량부를 섞어 HMPSA 접착제(SIS based HMPSA)인 실시예 2, 6, 8, 9, 13 및 비교예 1의 접착제 C(HMPSA)를 제조하였다.

[267] 제조조건은 100ml 비커에 상기 4종(석유수지, 폴리머, 오일, 항산화제)의 원료를 넣고 180°C에서 4시간 교반하여 제조하였고, 상세한 중량부 및 특성평가

결과는 표 7에 나타내었다.

[268] [표7]

			실시예 2의 접착제 C	실시예 6 의 접착 제 C	실시예 8 의 접착 제 C	실시예 9 의 접착 제 C	실시예 13의 접 착제 C	비교예 1 의 접착 제 C
SIS based HMPSA 조 성물 (중 량%)	수소첨가 석유수지 (wt%)	실시예 2	57					
		실시예 6		57				
		실시예 8			57			
		실시예 9				57		
		실시예 13					57	
비교예 1							57	
Polymer (wt%)	SIS D-1161	25	25	25	25	25	25	25
Oil (wt%)	KL-240	18	18	18	18	18	18	18
Antioxidan t	Songnox 1010	0.75 중량부						
HMPSA Propertie s	Softening Point (°C)		103.5	104	104	102	101	103.5
	Viscosity (cps)	160 °C	5153	5241	5198	4952	3854	4951
		180 °C	2878	2954	2869	2752	2538	2806
	Ball Tack (Ball No. 9)	Initial	5.1	8.4	10.5	8	6.5	6.4
		*Aged	8.1	12.6	17	13	8.1	8.3
	Peel strength (gf/in, at SUS)	Initial	1338	1718	1958	1352	1310	1332
		*Aged	1355	1353	1524	1405	1398	1438
	Holding power (min, 30 °C)	Initial	1020	1920	2554	592	293	383
		*Aged	2054	3396	3514	1155	538	674
	SAFT (°C, at SUS, Ramp 0.4 °C/min)	Initial	53	56	68	50	49	51
		*Aged	62	64	65	51	52	56
Gadner color	180°C * 24 hours	6	6	5	6	9	10	
취기강도		1.5	1.1	1.1	1.6	3.5	3	

[269]

[270] 실험예 6 : me-PE based 핫멜트 접착제(me-PE based HMA, 접착제 D)의 제조 및 물성 측정

[271] 폴리머로 Dow chemical社 Affinity 1950GA (metallocene catalyzed poly ethylene) 40wt%, 왁스로 Sasol C-80(Sasol社) 20wt%와 실시예와 비교예에서 활용된 석유수지 40wt%를 섞어 HMA 접착제(me-PE based HMA)인 실시예 2, 6, 7, 8, 13, 비교예 1, 2 및 4의 접착제 D(HMA)를 제조하였다.

[272] 제조조건은 100ml 비커에 상기 4종의 원료를 넣고 180°C에서 1시간 교반하여 제조하였고, 상세한 중량부 및 특성 평가 결과는 표 8에 나타내었다.

[273] [표8]

			실시예 2의 접착제 D	실시예 6의 접착제 D	실시예 7의 접착제 D	실시예 8의 접착제 D	실시예 13의 접착제 D	비교예 1의 접착제 D	비교예 2의 접착제 D	비교예 4의 접착제 D
me-PE based HMA 조성물 (중량%)	수소첨가 석유수지	실시예 2	40							
		실시예 6		40						
		실시예 7			40					
		실시예 8				40				
		실시예 13					40			
		비교예 1						40		
	비교예 2							40		
	비교예 4								40	
	Polymer	Affinity 1950 GA	40	40	40	40	40	40	40	40
	Wax	Sasol C-80	20	20	20	20	20	20	20	20
HMA	Softening Point (°C)		87.7	89	89	88.9	85	89.2	91	89
Properties	Viscosity (cps)	160 °C	1641	1750	1685	1670	1258	1718	1952	1718
		180 °C	996	1120	1054	1026	850	1046	1125	1046
Adhesion properties	Hardness (HAD)		38	38	38	39	35	32	35	32
		Open time (sec)	18	18	18	19	13	14	15	16
		Set time (sec)	0.7	0.6	0.5	0.5	1.5	0.9	1.2	1.2
Thermal properties	Gadner color	180°C * 24 hours	7	7	7	7	10	10	9	10
취기강도			1.3	1.1	1.1	1.0	3.5	3	3.3	2.1

[274]

[275] 실험예 7 : EVA 핫멜트 접착제(EVA based HMA, 접착제 E)의 제조 및 물성 측정

[276] 폴리머로 Arkema社 EVA 28/400 (Ethylene Vinyl Acetate, VA contents 28%, MI 400) 40wt%, 왁스로 Sasol C-80(Sasol社) 20wt%와 실시예와 비교예에서 활용된 석유수지 40wt%를 섞어 HMA 접착제(EVA based HMA)인 실시예 2, 6, 7, 8, 13, 비교예 1, 2 및 4의 접착제 E(HMA)를 제조하였다.

[277] 제조조건은 100ml 비커에 상기 4종의 원료를 넣고 180°C에서 1시간 교반하여 제조하였고, 상세한 중량부 및 특성 평가 결과는 표 9에 나타내었다.

[278] [표9]

			실시예2 의 접착 제 E	실시예6 의 접착 제 E	실시예7 의 접착 제 E	실시예8 의 접착 제 E	실시예1 3의 접 착제 E	비교예1 의 접착 제 E	비교예2 의 접착 제 E	비교예4 의 접착 제 E
EVA based HMA 조 성물 (중량%)	수소첨 가 석유 수지	실시예 2	40							
		실시예 6		40						
		실시예 7			40					
		실시예 8				40				
		실시예 13					40			
		비교예 1						40		
		비교예 2							40	
	비교예 4								40	
Polymer	EVA (28/400)	40	40	40	40	40	40	40	40	
Wax	Sasol C-80	20	20	20	20	20	20	20	20	
HMA Propert ies	Softening Point (°C)		89.5	91.4	89	88.9	87	89.2	92	89
	Viscosity (cps)	160 °C	1250	1719	1685	1685	1190	1195	1684	1210
		180 °C	688	1040	958	987	587	589	1021	595
Adhesion properties	Hardness (HAD)		72	74	73	73	72	72	75	75
	Open time (sec)		16	15	15	17	14	14	14	13
	Set time (sec)		0.5	0.6	0.8	0.9	1	0.9	0.9	1.2
Thermal propert ies	Gadner color	180°C * 24 hours	8	7	7	7	9	11	9	9
취기강도			3.8	3.5	3.5	3.5	4.9	4.8	4.5	4.2

[279]

[280] 실험예 8: APAO 핫멜트 접착제(EVA based HMA, 접착제 F)의 제조 및 물성 측정

[281] 폴리머로 Evonik社 Vestoplast 703 (Amorphous propylene-ethylene copolymer) 40wt%, 왁스로 Sasol C-80(Sasol社) 20wt%와 실시예와 비교예에서 활용된 석유수지 40wt%를 섞어 HMA 접착제(APAO based HMA)인 실시예 2, 6, 7, 8, 13 및 비교예 1, 2 및 4의 접착제 F(HMA)를 제조하였다.

[282] 제조조건은 100ml 비커에 상기 4종의 원료를 넣고 180°C에서 1시간 교반하여 제조하였고, 상세한 중량부 및 특성 평가 결과는 표 10에 나타내었다.

[283] [표10]

			실시예 2의 접 착제 F	실시예 6의 접 착제 F	실시예 7의 접 착제 F	실시예 8의 접 착제 F	실시예 13의 접착제 F	비교예 1의 접 착제 F	비교예 2의 접 착제 F	비교예 4의 접 착제 F
APAO based HMA 조성 물 (중량%)	수소첨가 석유 수지	실시예 2	40							
		실시예 6		40						
		실시예 7			40					
		실시예 8				40				
		실시예 13					40			
		비교예 1						40		
	비교예 2								40	
	비교예 4								40	
	Polymer	Vestoplast7 03	40	40	40	40	40	40	40	40
	Wax	Sasol C-80	20	20	20	20	20	20	20	20
HMA Properti es	Softening Point (°C)		99	100	99	100	99	99	101	99
	Melt Viscosit y (cps)	160 °C	525	521	525	579	495	512	605	511
		180 °C	310	352	325	364	284	305	351	302
Adhesion properties	Hardness (HAD)		38	41	40	39	35	32	34	32
	Open time (sec)		16	18	17	18	12	12	12	13
	Set time (sec)		0.8	0.8	0.8	0.9	1	0.9	0.9	1.2
Thermal properti es	Gadner color	180°C * 24 hours	7	7	7	7	8	11	9	11
취기강도			2.5	2.8	2.7	2.9	4.0	4.1	4.0	3.5

[284] 상기 접착제 A 내지 F를 통해서, 본 발명의 접착제는 접착력이 증가하고, 취기가 향상되며, 내열성이 향상된다는 것을 확인할 수 있다.

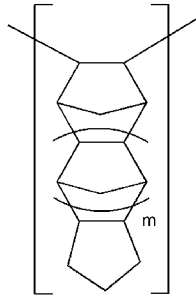
[285]

[286] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아니다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위의 청구항과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

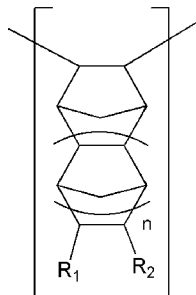
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지:

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서, R₁은 H 또는 메틸기이고, R₂는 C1~C18의 알킬기이고, 0 ≤ m ≤ 10 및 0 ≤ n ≤ 10 이다.)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 R₁은 H이고, R₂는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 또는 테트라데실기인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 R₁은 H이고, R₂는 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 또는 테트라데실기인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 화학식 1의 반복단위 60 내지 90 몰% 및 화학식 2의 반복단위 10 내지 40몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.

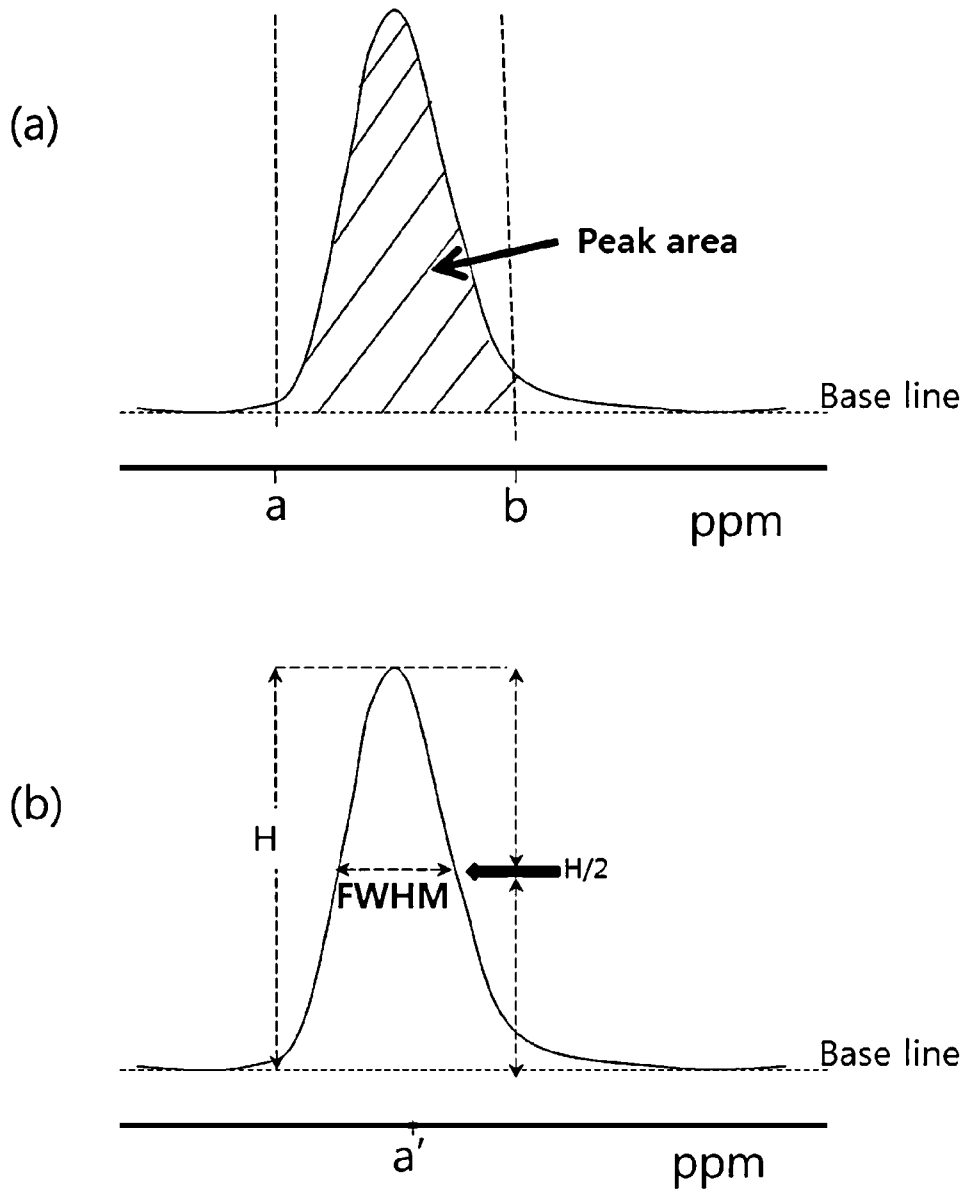
[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 ¹H-NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서 1.4~7.5 ppm의 피크 면적 대비 0.8~1.0 ppm의 피크 면적이 0.2 이상인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 ¹H-NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서

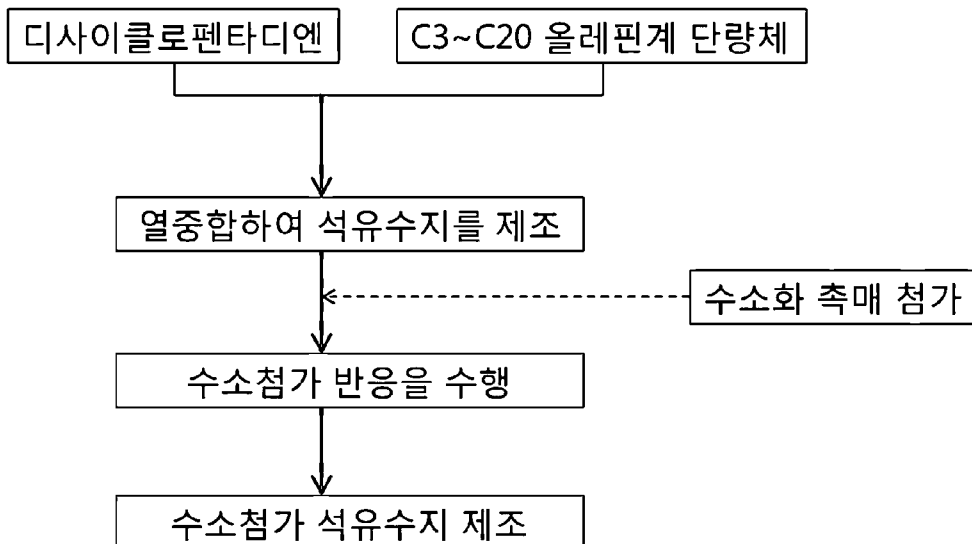
- 1.4~7.5 ppm의 피크 면적 대비 1.0~1.4 ppm의 피크 면적이 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 ¹H-NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서 1.4~7.5 ppm의 피크 면적 대비 0.8~1.0 ppm의 피크 면적이 0.2 내지 0.8이고, 1.4~7.5 ppm의 피크 면적 대비 1.0~1.4 ppm의 피크 면적이 0.5 내지 0.8인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 ¹H-NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서,
0.85 ppm 피크에서의 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)이 0.1 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 ¹H-NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서,
1.20 ppm 피크의 반치전폭은 0.4 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 ¹H-NMR 측정 후 얻어지는 NMR 스펙트럼에서,
0.85 ppm 피크에서의 반치전폭이 0.01 내지 0.1 ppm이고, 1.20 ppm 피크의 반치전폭은 0.01 내지 0.4 ppm인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 수소첨가 석유수지는 중량평균분자량이 500~3,000g/mol이며, 연화점이 90~150°C이고, 색상(APHA color)이 1~100인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지.
- [청구항 12] 디사이클로펜다디엔과 C3~C20 올레핀계 단량체를 열중합하여 석유수지를 제조하는 단계; 및
상기 석유수지를 수소화 촉매에 의해 수소첨가 반응을 수행하는 단계를 포함하여 제조하는 수소첨가 석유수지의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 올레핀계 단량체는 선형 또는 가지형의 알파 올레핀계 단량체인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 선형 알파 올레핀계 단량체는 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지의 제조방법.

- [청구항 15] 제13항에 있어서,
 상기 가지형 알파 올레핀계 단량체는 이소부틸렌, 3-메틸-1부텐,
 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐,
 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 3,3-디메틸-1-펜텐,
 3,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디메틸-1-펜텐 및 이들의 조합으로 이루어진
 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지의 제조방법.
- [청구항 16] 제12항에 있어서,
 상기 열중합 반응은 200~320°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는
 수소첨가 석유수지의 제조방법.
- [청구항 17] 제12항에 있어서,
 상기 수소화 촉매는 니켈, 팔라듐, 코발트, 백금 및 로듐 촉매로 구성된
 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지의
 제조방법
- [청구항 18] 제12항에 있어서,
 상기 수소첨가 반응은 50 내지 150 bar의 압력 하에 150 내지 300°C의
 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 수소첨가 석유수지의 제조방법.
- [청구항 19] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 수소첨가 석유수지를 포함하는
 접착용 조성물.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
 상기 접착용 조성물은 베이스 폴리머, 왁스, 오일 중 어느 하나 이상을
 포함하는 것을 특징으로 하는 접착용 조성물.
- [청구항 21] 제19항에 있어서,
 상기 접착용 조성물은 연화점이 50~150°C이고, 용융점성도가 160°C에서
 300~10,000cps이며, 180°C에서 200~8,000cps인 것을 특징으로 하는
 접착용 조성물.

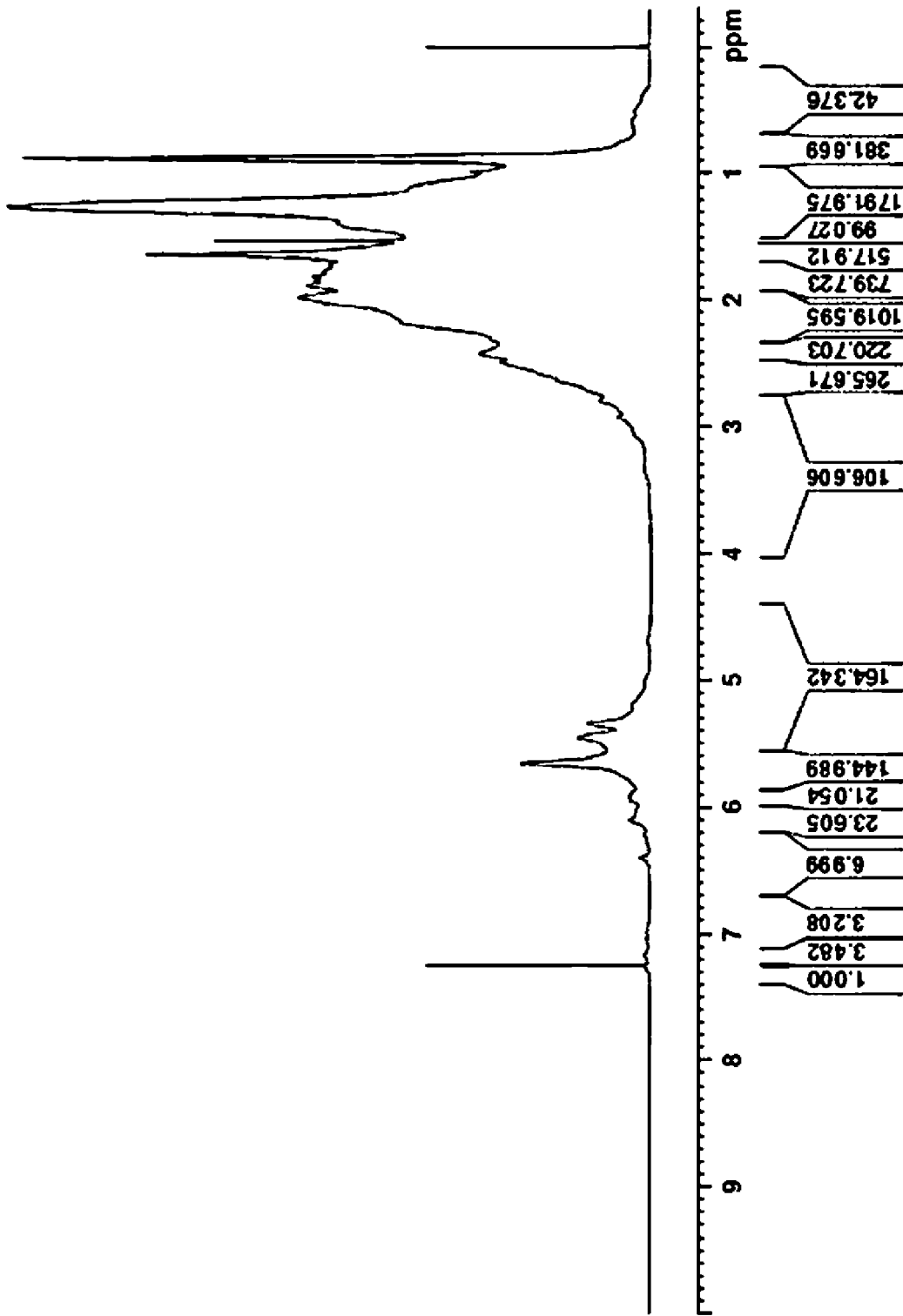
[도1]



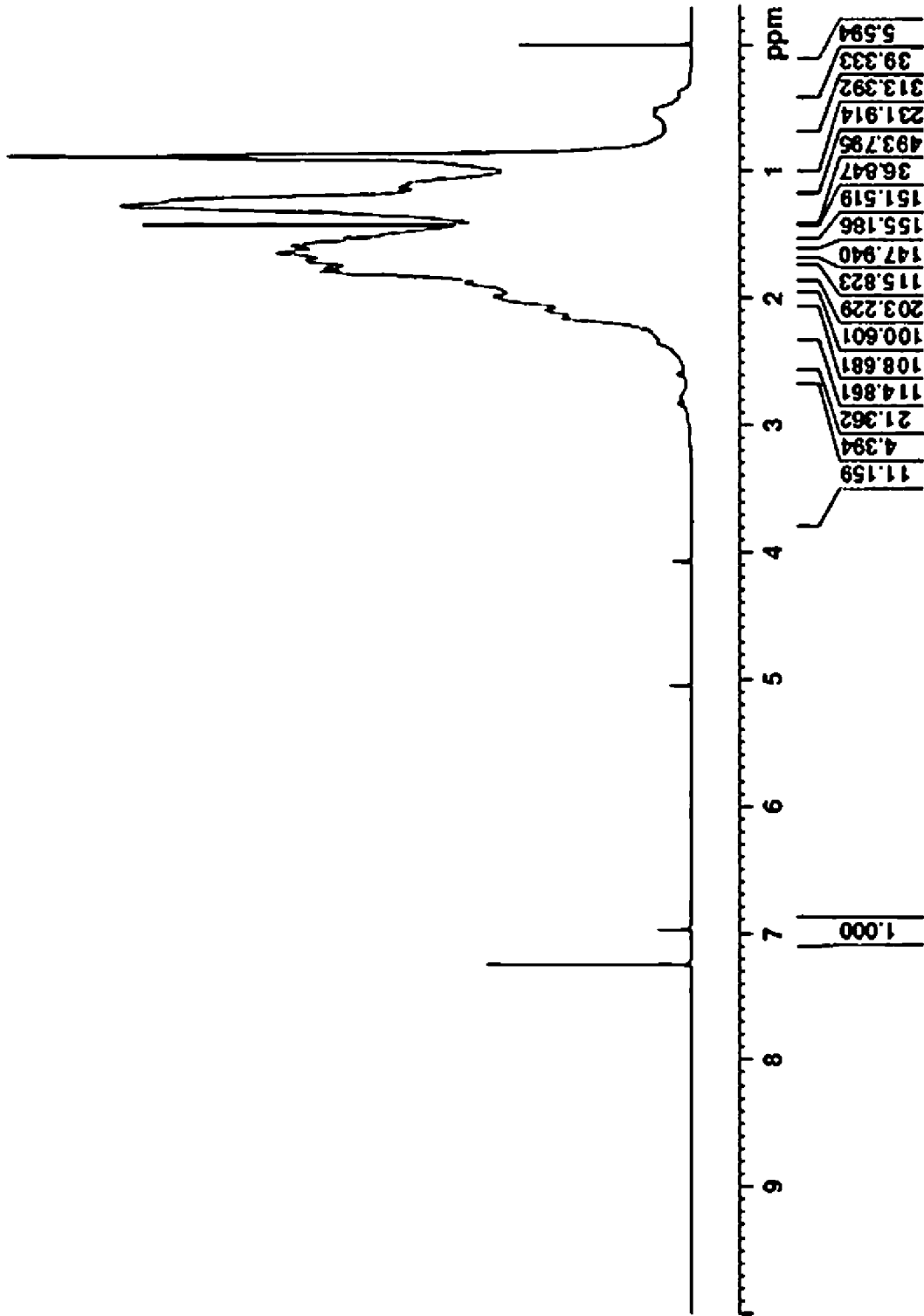
[도2]



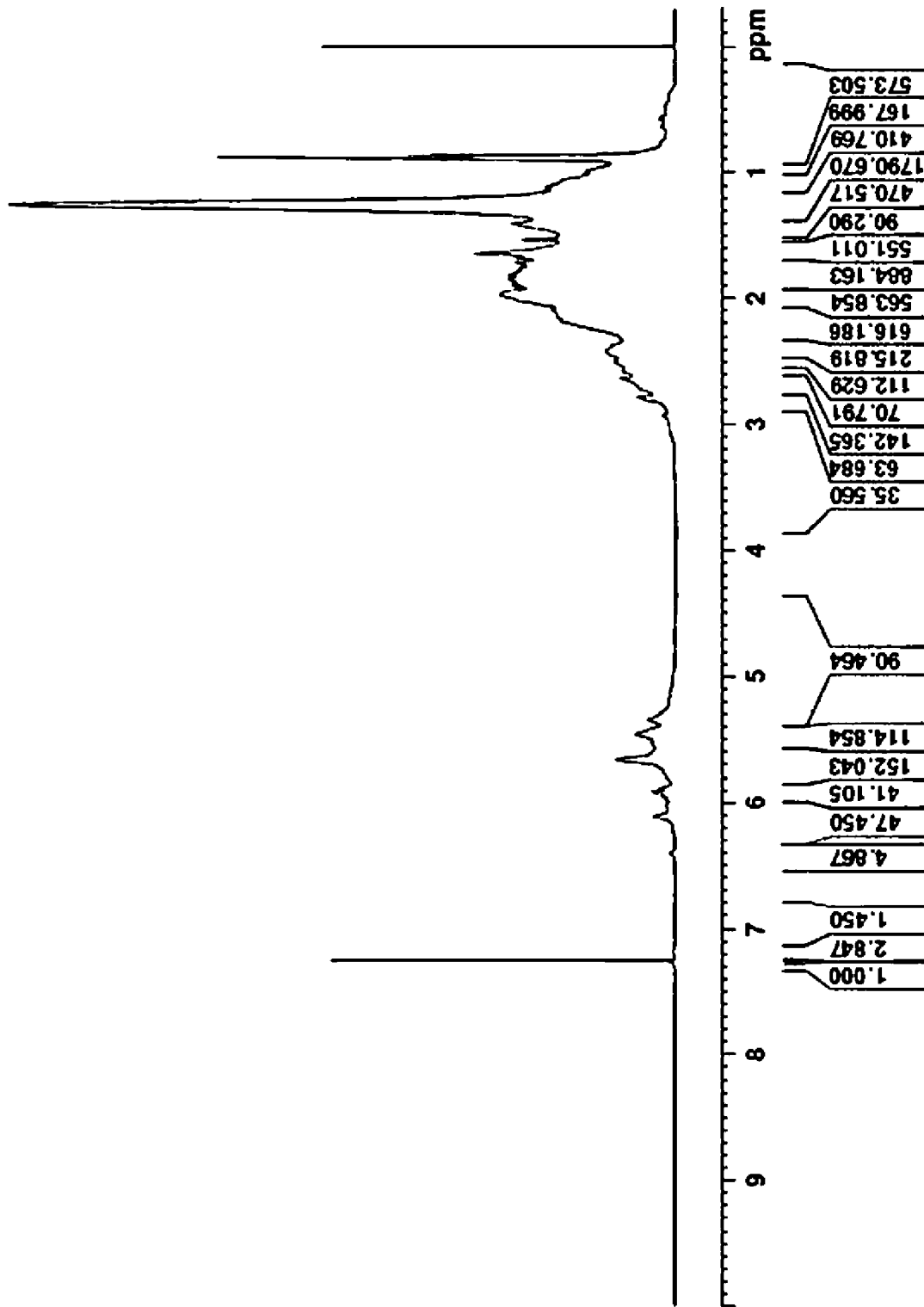
[도3]



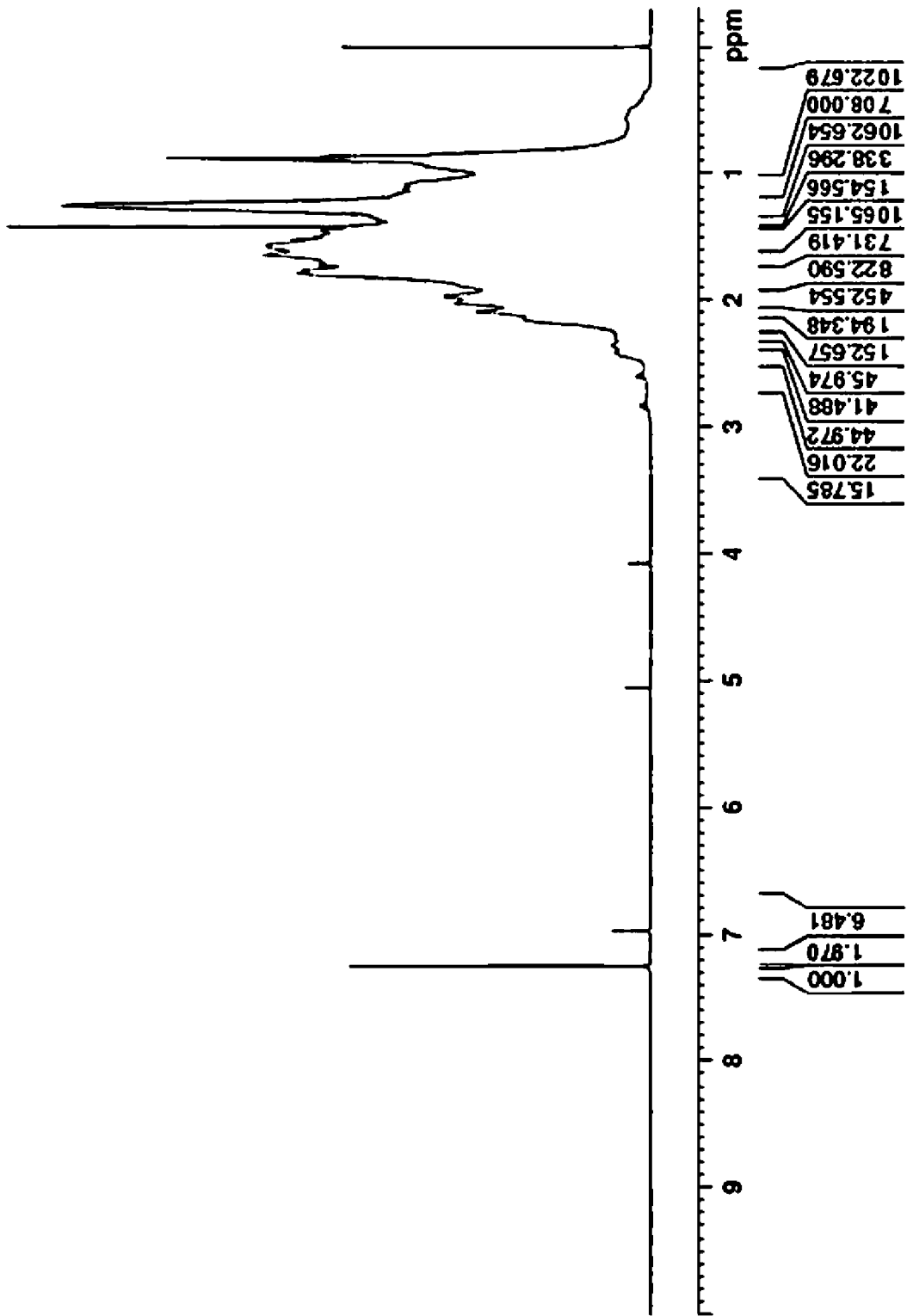
[도4]



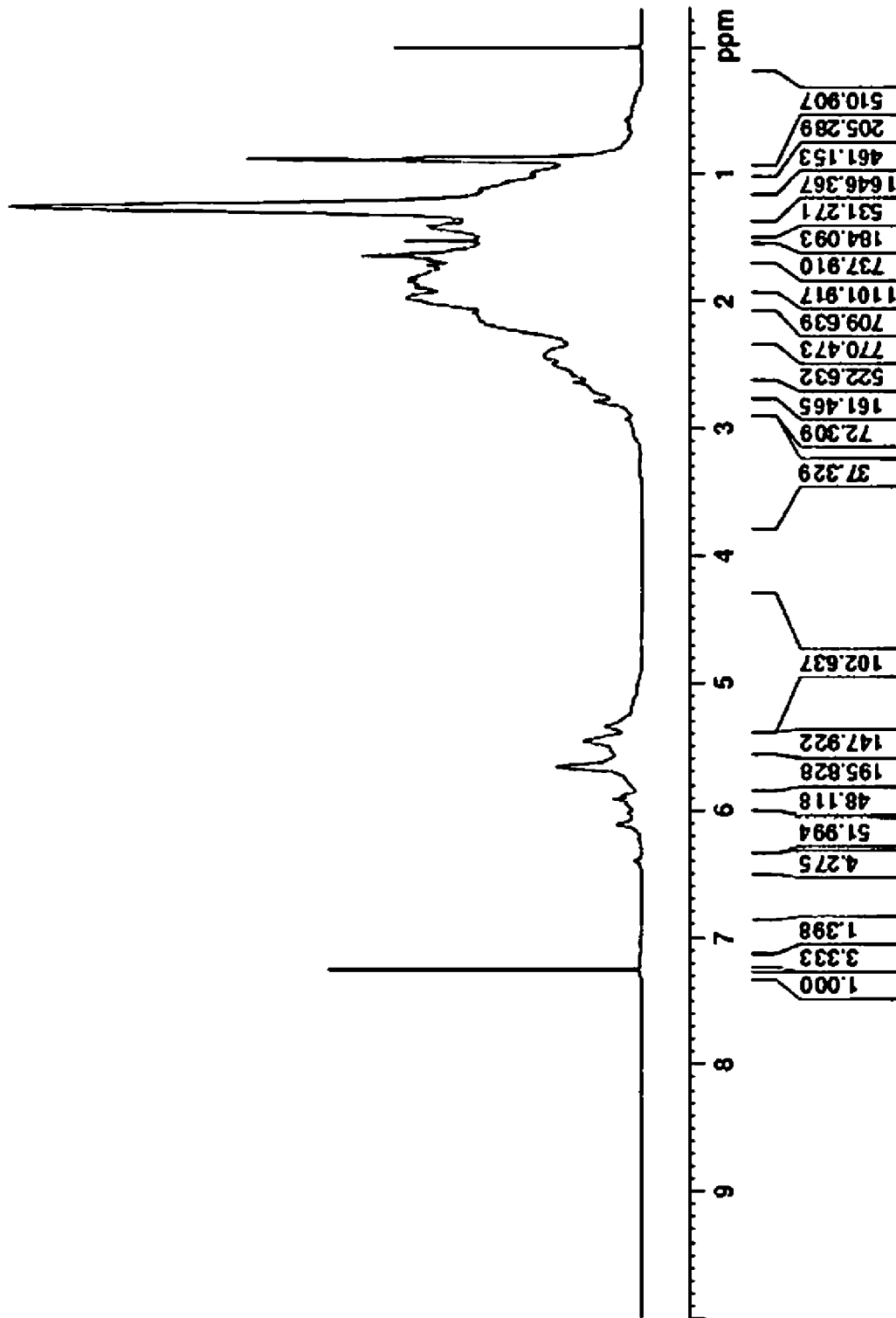
[도5]



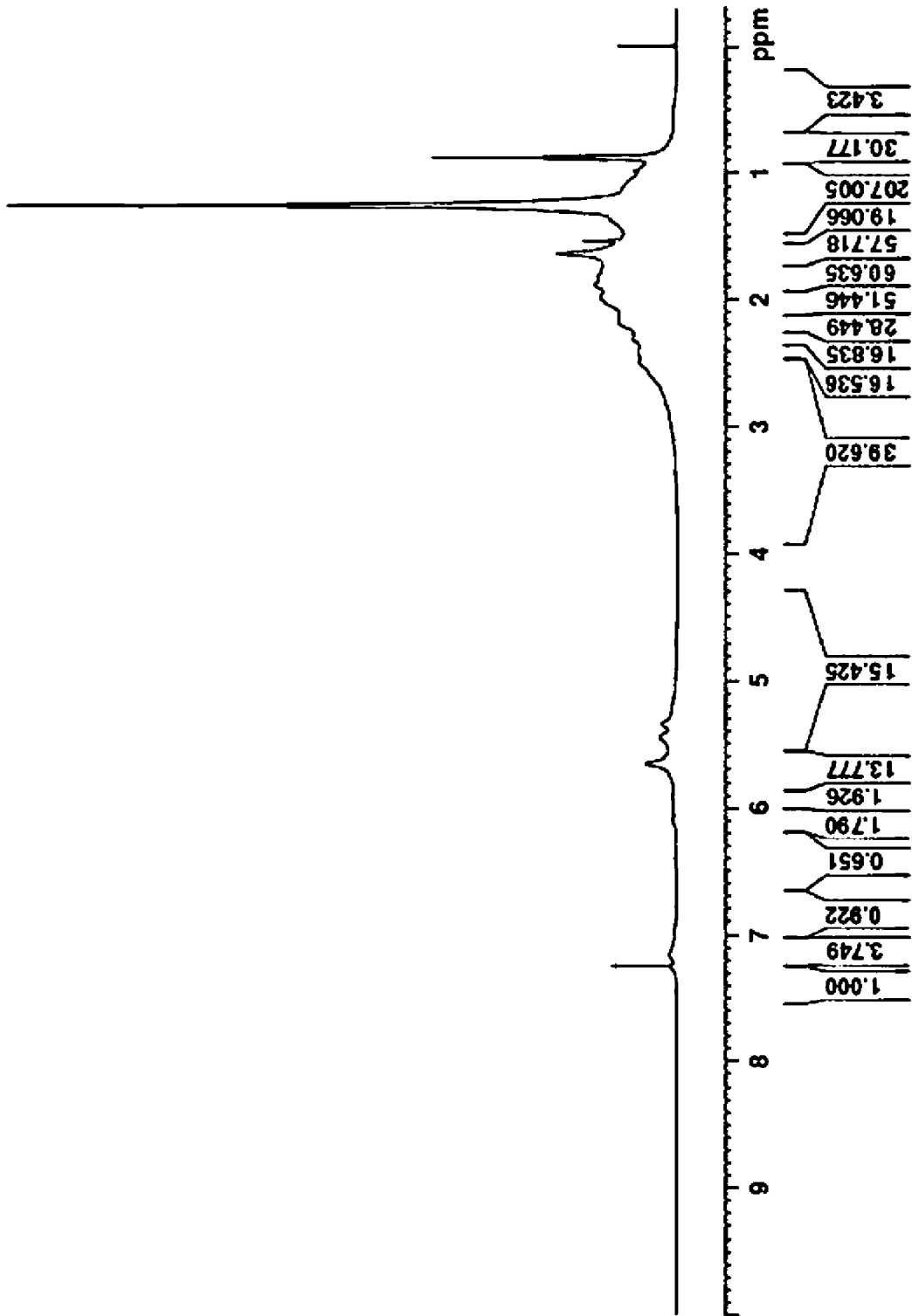
[도6]



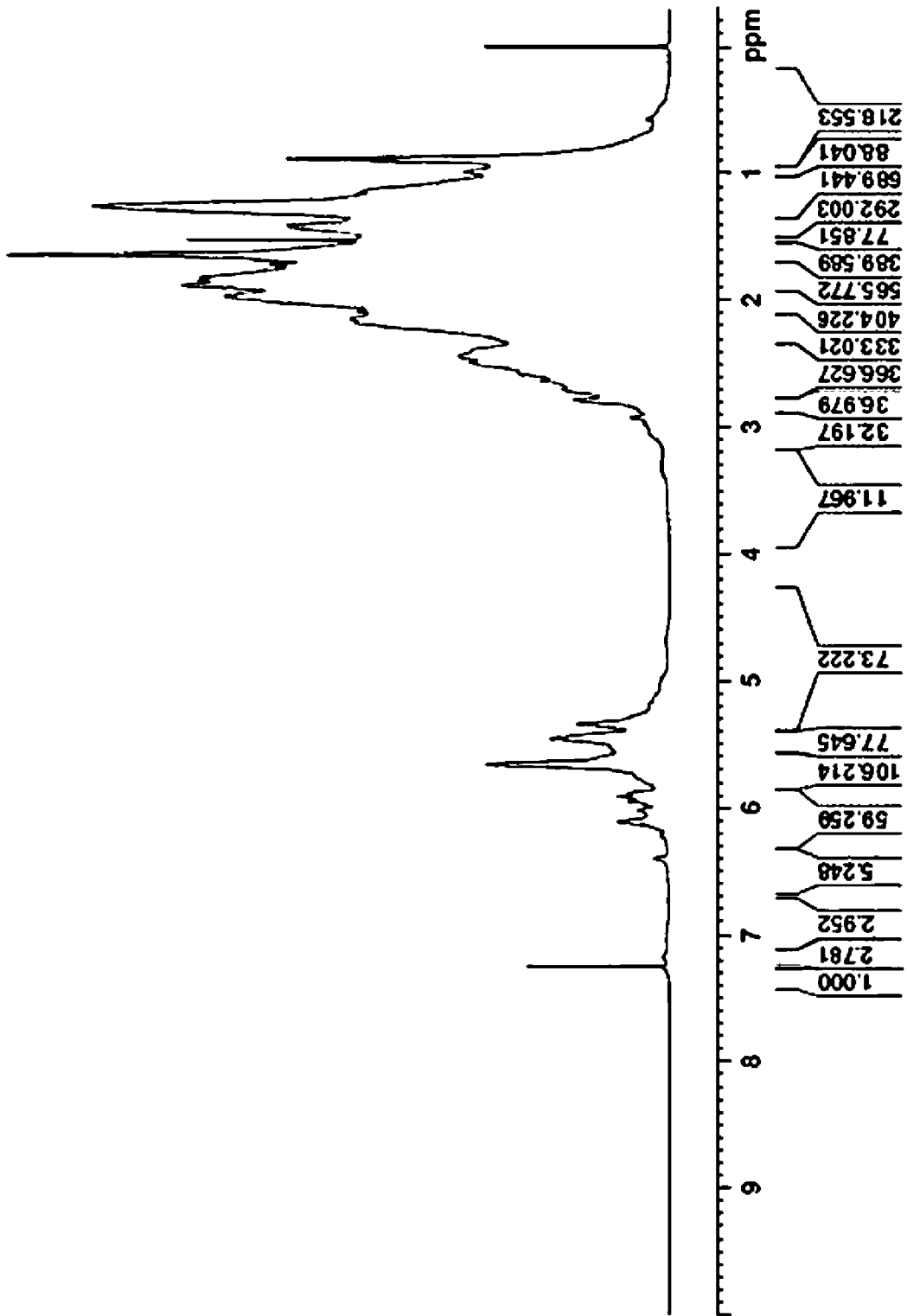
[도7]



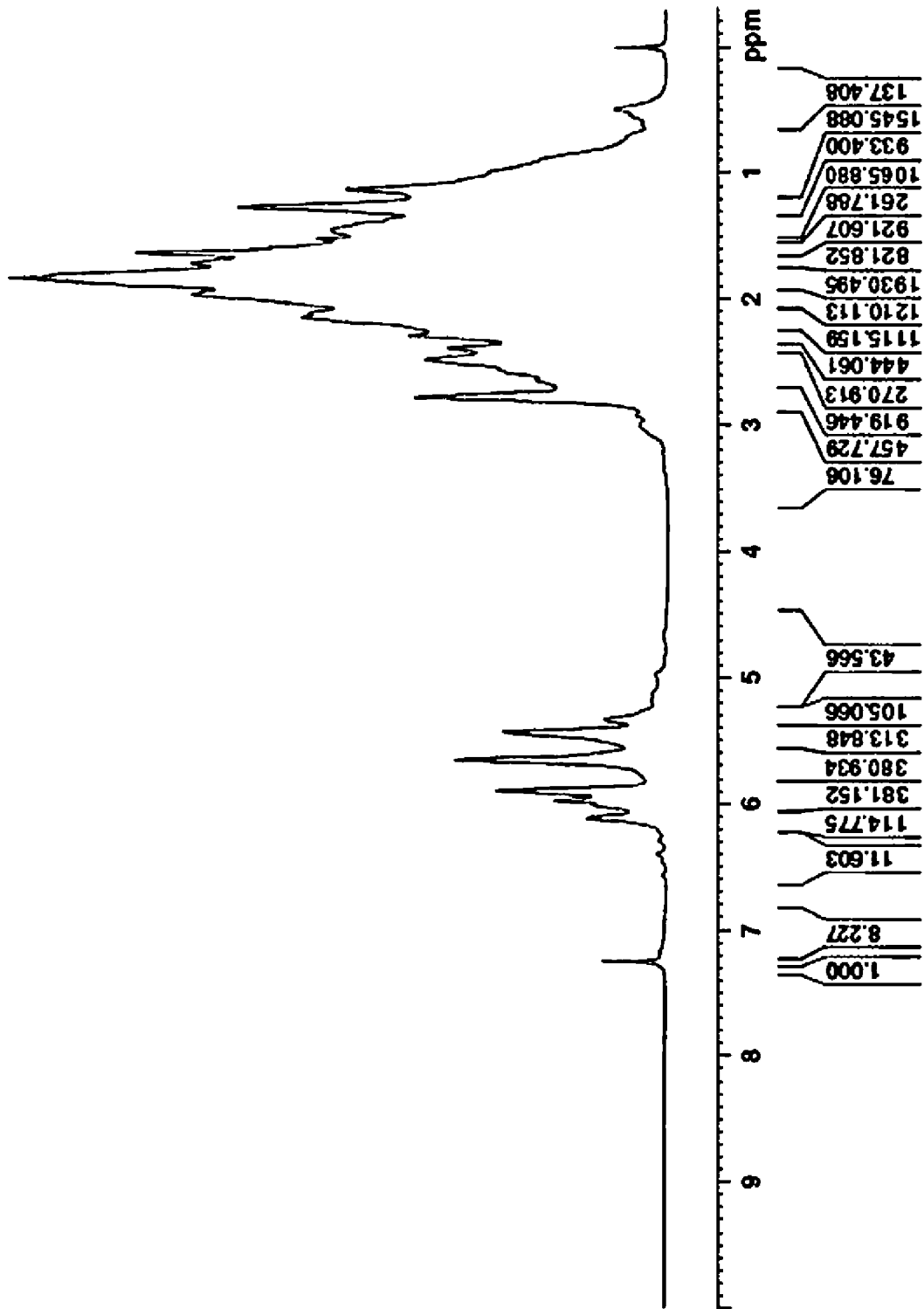
[도8]



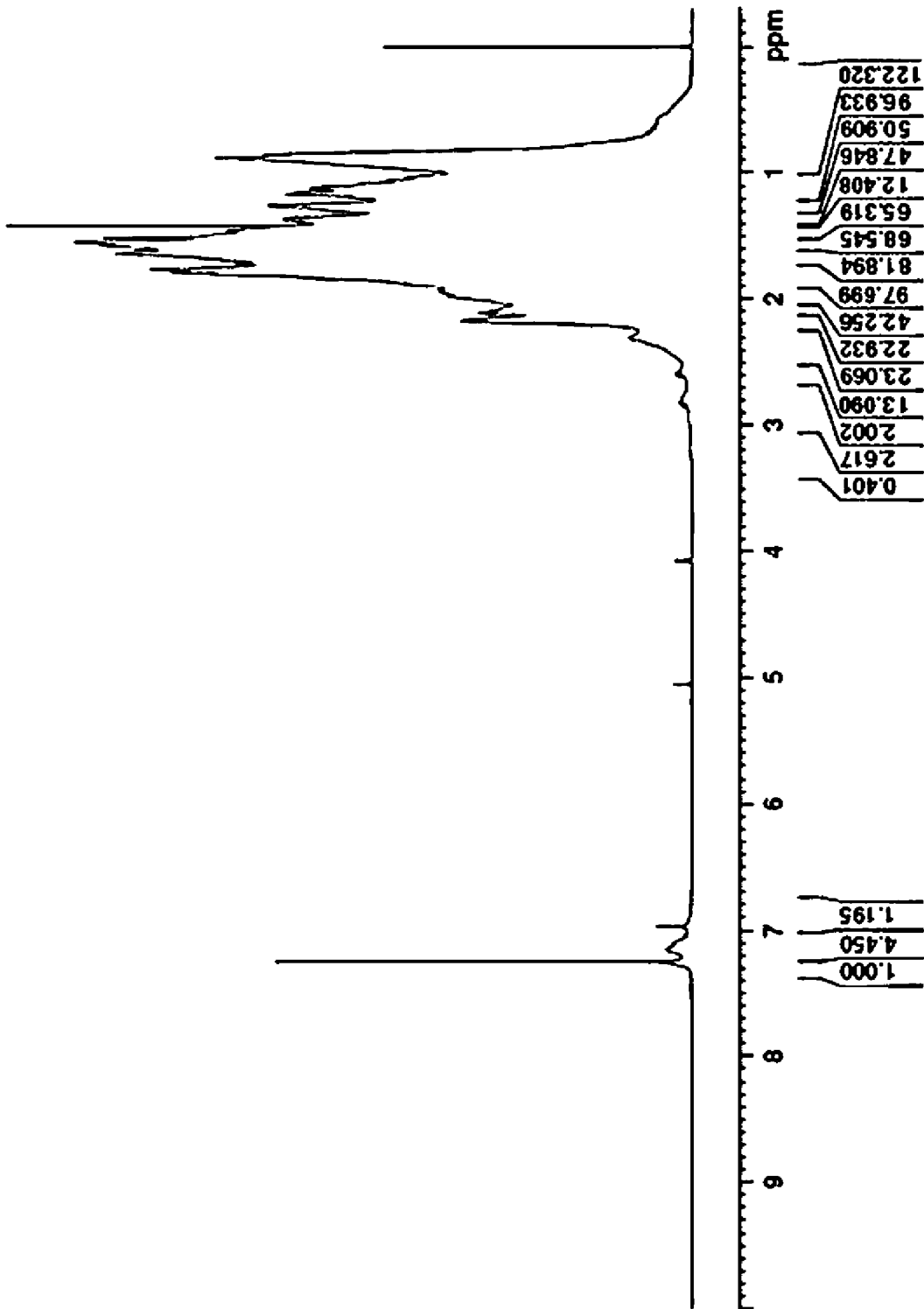
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 240/00(2006.01)i, C08F 210/14(2006.01)i, C08F 8/04(2006.01)i, C08L 57/02(2006.01)i, C09J 157/02(2006.01)i

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)

C08F 240/00; C08L 45/00; C08F 8/04; C08F 32/08; C08L 57/02; C08F 2/00; C10M 111/04; C08F 232/00; C10N 20/00; C08L 21/00; C08F 210/14; 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: hydrogenated hydrocarbon resin, dicyclopentadiene, olefin, thermal polymerization, hydrogenation reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-001292 A (MARUZEN PETROCHEM. CO., LTD. et al.) 08 January 1993 See paragraphs [0012]-[0031]; and claim 1.	1-21
A	KR 10-1988-0000504 A (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 26 March 1988 See the entire document.	1-21
A	JP 2009-256504 A (JSR CORP.) 05 November 2009 See the entire document.	1-21
A	KR 10-2014-0020991 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19 February 2014 See the entire document.	1-21
A	KR 10-2014-0004276 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 13 January 2014 See the entire document.	1-21

 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

"I" 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

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Date of mailing of the international search report

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 05-001292 A	08/01/1993	JP 2929331 B2	03/08/1999
KR 10-1988-0000504 A	26/03/1988	EP 0249904 A2	23/12/1987
		EP 0249904 B1	02/09/1992
		JP 2517233 B2	24/07/1996
		JP 62-295933 A	23/12/1987
		US 4968764 A	06/11/1990
JP 2009-256504 A	05/11/2009	JP 5077042 B2	21/11/2012
KR 10-2014-0020991 A	19/02/2014	CN 103502353 A	08/01/2014
		CN 103502353 B	15/06/2016
		EP 2716706 A1	09/04/2014
		JP 2012-251051 A	20/12/2012
		JP 5787624 B2	30/09/2015
		US 2014-0058033 A1	27/02/2014
		US 9034976 B2	19/05/2015
WO 2012-165522 A1	06/12/2012		
KR 10-2014-0004276 A	13/01/2014	KR 10-1595604 B1	18/02/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 240/00(2006.01)i, C08F 210/14(2006.01)i, C08F 8/04(2006.01)i, C08L 57/02(2006.01)i, C09J 157/02(2006.01)j		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 240/00; C08L 45/00; C08F 8/04; C08F 32/08; C08L 57/02; C08F 2/00; C10M 111/04; C08F 232/00; C10N 20/00; C08L 21/00; C08F 210/14; 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: 수소첨가 석유수지, 디사이클로펜다디엔, 올레핀, 열중합, 수소첨가 반응		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 05-001292 A (MARUZEN PETROCHEM CO., LTD. 등) 1993.01.08 단락 [0012]-[0031]; 및 청구항 1 참조.	1-21
A	KR 10-1988-0000504 A (마루젠 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤) 1988.03.26 전체 문헌 참조.	1-21
A	JP 2009-256504 A (JSR CORP.) 2009.11.05 전체 문헌 참조.	1-21
A	KR 10-2014-0020991 A (이데미쓰 고산 가부시끼가이샤) 2014.02.19 전체 문헌 참조.	1-21
A	KR 10-2014-0004276 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2014.01.13 전체 문헌 참조.	1-21
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 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 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 10월 20일 (20.10.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 10월 20일 (20.10.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 05-001292 A	1993/01/08	JP 2929331 B2	1999/08/03
KR 10-1988-0000504 A	1988/03/26	EP 0249904 A2	1987/12/23
		EP 0249904 B1	1992/09/02
		JP 2517233 B2	1996/07/24
		JP 62-295933 A	1987/12/23
		US 4968764 A	1990/11/06
JP 2009-256504 A	2009/11/05	JP 5077042 B2	2012/11/21
KR 10-2014-0020991 A	2014/02/19	CN 103502353 A	2014/01/08
		CN 103502353 B	2016/06/15
		EP 2716706 A1	2014/04/09
		JP 2012-251051 A	2012/12/20
		JP 5787624 B2	2015/09/30
		US 2014-0058033 A1	2014/02/27
		US 9034976 B2	2015/05/19
WO 2012-165522 A1	2012/12/06		
KR 10-2014-0004276 A	2014/01/13	KR 10-1595604 B1	2016/02/18