(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0002205
(43) 공개일자 2020년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10C 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10C 3/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0075452
(22) 출원일자 2018년06월29일
심사청구일자 2018년06월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호(전민동, 엑스포아파트)
안동해
대전광역시 서구 둔산로 15 향촌아파트 119동 1503호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 7 항

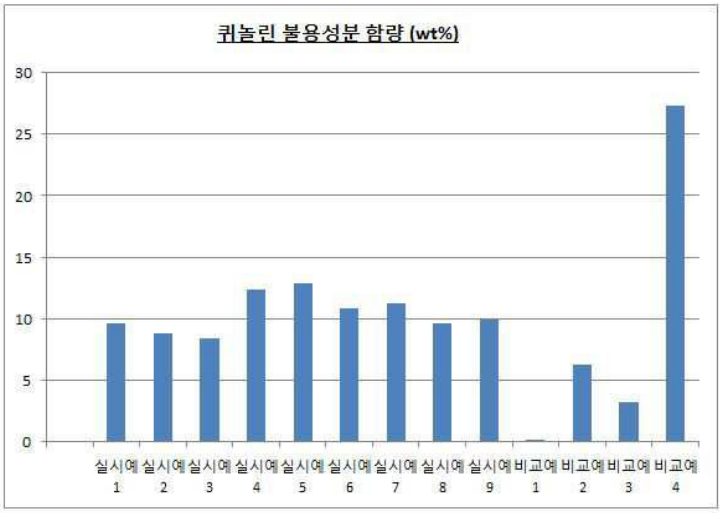
(54) 발명의 명칭 **이상적인 퀴놀린 불용성분 함량을 갖는 석유계 바인더 피치의 제조방법**

(57) 요 약

이상적인 퀴놀린 불용성분 함량을 갖는 석유계 바인더 피치의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 이상적인 퀴놀린 불용성분 함량을 갖는 석유계 바인더 피치의 제조방법은 석유화학 부산물에 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물이 유기용매에 분산되어 있는 분산액을 첨가하고 혼합하는 제1단계; 상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 80 내지 240℃의 온도에서 열처리하여 휘발성 성분들을 제거하는 제2단계; 및 상기 제2단계를 통하여 휘발성 성분들이 제거된 혼합물을 280 내지 450℃의 온도에서 열처리하여 혼합물을 중합시킴으로써 바인더 피치를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김종구

충청남도 금산군 제원면 구억말길 35

김경훈

대전광역시 유성구 궁동로 18번길 13, 401호

김지욱

경상북도 경산시 경안로 99 12, 107동 703호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10048941

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 석유계 피치 및 침상 / 등방 코크스 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

석유화학 부산물에 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물이 유기용매에 분산되어 있는 분산액을 첨가하고 혼합하는 제1단계;

상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 80 내지 240℃의 온도에서 열처리하여 휘발성 성분들을 제거하는 제2단계; 및

상기 제2단계를 통하여 휘발성 성분들이 제거된 혼합물을 280 내지 450℃의 온도에서 열처리하여 중합시킴으로써 바인더 피치를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 석유계 바인더 피치의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서는 상기 석유화학 부산물 100중량부를 기준으로 상기 방향족 화합물 10 내지 50중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는 석유계 바인더 피치의 제조방법.

청구항 3

제1항에 잇어서,

상기 석유화학 부산물은 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 중질유(Heavy oil), 초중질유(Ultra heavy oil), 감압잔사유(VR), 상압잔사유, FCC-DO(fluid catalytic cracking decant oil) EBO(ethylene bottle oil) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 석유계 바인더 피치의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물은 안트라센(Anthracene), 페난트렌(Phenanthrene), 테트라센(Tetracene), 크리센(Chrysene), 피렌(Pyrene), 트라이페닐린(Triphenylene), 펜타센(Pentacene), 벤조피렌(Benzopyrene), 벤조페릴렌(Benzoperylene), 코로넨(Coronene) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 석유계 피치의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 열처리는 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 석유계 피치의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 열처리는 0.5 내지 8시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 석유계 피치의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2단계 및 상기 제3단계를 통하여 이루어지는 열처리는 비활성가스 분위하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 석유계 바인더 피치의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 석유계 바인더 피치의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이상적인 퀴놀린 불용성분 함량을 갖는 석유계 바인더 피치의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 인조흑연 등과 같은 탄소 성형체의 제조에는 바인더 피치가 사용된다.

[0004] 바인더 피치의 퀴놀린 불용성분은 탄소 성형체 제조공정에서 고온 열처리시 잔존하는 탄소함량을 높이고, 휘발분의 기로를 제공하여 크랙 및 부피 팽창을 억제하므로 밀도와 압축강도 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 바인더 피치의 퀴놀린 불용성분의 함량이 너무 낮은 경우에는 열처리 이후 잔존하는 피치의 양이 적어 내부에 공극이 생기는 등의 문제가 있으며, 퀴놀린 불용성분의 함량이 너무 높은 경우에는 바인딩 성능이 저하되는 문제가 있다. 바인더 피치에서 이상적인 퀴놀린 불용성분의 함량은 5 내지 15w%, 보다 이상적으로는 8 내지 13w% 범위인 것으로 알려져 있다.

[0005] 또한, 탄소성형체의 제조는 바인더 피치의 연화점 내지는 이보다 약간 높은 온도에서 진행되는데, 이에 따라 바인더 피치의 연화점이 너무 높을 경우 탄소 성형체의 제조가 높은 온도에서 이루어져 추가적인 공정비용이 발생하게 되므로 바람직하지 않으며, 반대로 바인더 피치의 연화점이 너무 낮은 경우에는 저분자량 성분이 많아지기 때문에 퀴놀린 불용성분의 함량이 낮은 경우와 마찬가지로 열처리 이후 잔존하는 피치의 양이 적어 내부에 공극이 생기는 등의 문제가 있어 바람직하지 않다. 일반적으로 바인더 피치의 연화점은 80 내지 150℃의 범위인 것이 바람직하다고 알려져 있다.

[0006] 석탄계 바인더 피치의 경우 퀴놀린 불용성분의 함량을 제어하는 것이 비교적 수월하지만 이종원소 함량이 많아 후처리 과정이 필요하다는 단점이 있다. 반면 석유계 바인더 피치는 이종원소의 함량이 적어 후처리 공정이 필요하지 않지만 이상적인 범위로 퀴놀린 불용성분의 함량을 제어하기가 용이하지 않으며, 또한 단순 열처리를 통한 중합반응으로 퀴놀린 불용성분의 함량을 증가시키기 위해서는 긴 열처리 시간이 필요하고, 이에 따라 제조된 피치의 연화점 역시 높아지기 때문에 바인더 피치로서 사용하기에는 적합하지 않다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1804298호(2017. 12. 05 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 안출된 것으로서, 비교적 간단한 공정에 의하여 석유화학 부산물로부터 이상적인 퀴놀린 불용성분 함량과 연화점을 갖는 석유계 바인더 피치를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 목적은 상술한 것에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 목적들은 아래의 기재로부터 통상의 기

술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 이상적인 퀴놀린 불용성분 함량을 갖는 석유계 바인더 피치의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 석유계 바인더 피치의 제조방법은, 석유화학 부산물에 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물이 유기용매에 분산되어 있는 분산액을 첨가하고 혼합하는 제1단계; 상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 80 내지 240℃의 온도에서 열처리하여 휘발성 성분들을 제거하는 제2단계; 및 상기 제2단계를 통하여 휘발성 성분들이 제거된 혼합물을 280 내지 450℃의 온도에서 열처리하여 중합시킴으로써 바인더 피치를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

[0013] 상기 제1단계에서는 상기 석유화학 부산물 100중량부를 기준으로 상기 방향족 화합물 10 내지 50중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 석유화학 부산물은 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 중질유(Heavy oil), 초중질유(Ultra heavy oil), 감압잔사유(VR), 상압잔사유, FCC-DO(fluid catalytic cracking decant oil) EBO(ethylene bottle oil) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0015] 상기 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물은 안트라센(Anthracene), 페난트렌(Phenanthrene), 테트라센(Tetracene), 크리센(Chrysene), 피렌(Pyrene), 트라이페닐린(Triphenylene), 펜타센(Pentacene), 벤조피렌(Benzopyrene), 벤조페릴렌(Benzoperylene), 코로넨(Coronene) 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0016] 상기 제2단계의 열처리는 0.5 내지 5시간 동안 이루어지고, 상기 제3단계의 열처리는 0.5 내지 8시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 제2단계 및 상기 제3단계를 통하여 이루어지는 열처리는 비활성가스 분위하에서 이루어지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0019] 상술한 본 발명에 의할 경우, 비교적 간단한 공정에 의하여 석유화학 부산물로부터 이상적인 범위라 알려진 8 내지 13wt%의 퀴놀린 불용성분 함량과 80 내지 150℃의 연화점을 갖는 석유계 바인더 피치를 용이하게 제조할 수 있게 된다.

[0020] 본 발명의 효과는 상술한 것에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 석유계 바인더 피치의 퀴놀린 불용성분 함량을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0024] 본 발명은 이상적인 퀴놀린 불용성분 함량을 갖는 석유계 바인더 피치의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 석유계 바인더 피치의 제조방법은, 석유화학 부산물에 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물이 유기용매에 분산되어 있는 분산액을 첨가하고 혼합하는 제1단계; 상기 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 80 내지 240℃의 온도에서 열처리하여 휘발성 성분들을 제거하는 제2단계; 및 상기 제2단계를 통하여 휘발성 성분들이 제거된 혼합물을 280 내지 450℃의 온도에서 열처리하여 중합시킴으로써 바인더 피치를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

[0025] 상기 유기용매는 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물을 용해 또는 고르게 분산시킬 수 있는 것이라

면 어느 것을 사용하여도 무방하며 특별한 제한을 두지 않는다.

[0026] 상기 석유화학 부산물은 일례로 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 중질유(Heavy oil), 초중질유(Ultra heavy oil), 감압잔사유(VR), 상압잔사유, FCC-DO(fluid catalytic cracking decant oil) EBO(ethylene bottle oil) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0027] 본 발명은 퀴놀린 불용성분의 함량을 이상적으로 조절하기 위하여 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물을 혼합한다. 이때 방향족 고리가 3개 미만인 방향족 화합물을 사용할 경우에는 방향족 화합물이 쉽게 기화되어 퀴놀린 불용성분의 함량이 낮아지거나 석유계 피치의 물성 및 수율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않고, 방향족 고리가 9개를 초과하는 방향족 화합물을 사용할 경우에는 용매내에 균일한 분산이 어려워 제조되는 석유계 피치의 물성이 고르지 못할 우려와 더불어 열처리시 과도한 중합이 되어 퀴놀린 불용성분의 함량을 과하게 증가시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0028] 상기 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물의 종류는 특별한 제한을 두지 않으며, 방향족 고리의 갯수가 3 내지 9개 범위인 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 일례로 안트라센(Anthracene), 페난트렌(Phenanthrene), 테트라센(Tetracene), 크리센(Chrysene), 피렌(Pyrene), 트라이페닐린(Triphenylene), 펜타센(Pentacene), 벤조피렌(Benzopyrene), 벤조페릴렌(Benzoperylene), 코로넨(Coronene) 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0029] 상기 제1단계에서의 혼합비는 상기 석유화학 부산물 100중량부를 기준으로 상기 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물 10 내지 50중량부인 것이 바람직하다. 방향족 혼합물의 혼합비가 상기 하한치 미만일 경우에는 퀴놀린 불용성분의 함량이 낮아지거나 석유계 피치의 물성 및 수율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않고, 방향족 혼합물의 혼합비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 용매내에 균일한 분산이 어려워 제조되는 석유계 피치의 물성이 고르지 못할 우려와 더불어 열처리시 과도한 중합이 되어 퀴놀린 불용성분의 함량을 과하게 증가시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0030] 상기 제2단계의 열처리는 제1단계에서 얻어진 혼합물에서 휘발성 성분을 제거하기 위하여 이루어진다. 상기 제2단계의 열처리는 80 내지 240℃의 온도범위에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 열처리 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 휘발성 성분들의 제거가 충분히 이루어지지 않아, 후속하는 제3단계의 열처리를 통한 중합과정에서 제거되지 않은 휘발성 성분들이 중합을 방해할 우려가 있어 바람직하지 않고, 열처리 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 후속하는 제3단계의 열처리를 통한 중합과정에 참여할 성분들까지 과량으로 휘발되어 최종적으로 제조되는 피치의 물성 및 수율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0031] 상기 제3단계의 열처리는 제2단계를 통하여 휘발성 성분들이 제거된 혼합물을 중합하여 피치를 제조하기 위하여 이루어진다. 상기 제3단계의 열처리는 280 내지 450℃의 온도범위에서 0.5 내지 8시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 열처리 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 중합이 충분히 이루어지지 않아 목적하는 퀴놀린 불용성분의 함량에 미치지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 열처리 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 코크스화가 진행되어 목적하는 퀴놀린 불용성분의 함량을 넘어서게 될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0032] 또한, 상기 제2단계 및 상기 제3단계를 통하여 이루어지는 열처리는 비활성가스 분위하에서 이루어지는 것이 바람직한데, 이는 원치 않는 부반응을 최소화하기 위함이다.

[0034] 이하, 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0036] 실시예 : 석유계 바인더 피치의 제조

[0037] 석유화학 부산물로 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 3 내지 9개의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물로 안트라센(Anthracene) 및 피렌(Pyrene), 유기용매로 톨루엔을 사용하였다.

[0038] 반응기에 열분해 연료유 500g을 넣고, 톨루엔 100g에 안트라센 50g 및 피렌50g을 분산시킨 분산액을 첨가한 후, 20분간 200RPM의 속도로 교반하였다.

[0039] 다음으로, 상기 혼합액을 질소가스 분위기에서 180℃로 2시간 동안 1차 열처리하여 휘발성 성분들을

제거하였다.

[0040] 최종적으로, 질소가스 분위기에서 360℃의 온도로 4시간 동안 2차 열처리하여 석유계 바인더 피치를 제조하였으며, 이를 실시예 1로 명명하였다.

[0041] 또한, 하기의 표 1에 기재된 바와 같이 상기 실시예 1과 열처리 시간 및 온도를 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 바인더 피치를 제조하였으며, 이를 실시예 2 내지 9로 하였다.

[0043] 비교예

[0044] 안트라센 및 피렌을 분산시킨 분산액을 첨가하지 않고, 열분해 연료유만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 바인더 피치를 제조하였으며, 이를 비교예 1로 하였다.

[0045] 또한, 1차 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 바인더 피치를 제조하였으며, 이를 비교예 2로 하였다.

[0046] 또한, 하기의 표 1에 기재된 바와 같이 상기 실시예 1과 열처리 시간 및 온도를 달리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 바인더 피치를 제조하였으며, 이를 비교예 3 내지 비교예 4로 하였다.

[0048] < 표 1 > 실시예 및 비교예에 의한 바인더 피치 제조 조건

[0049]

구 분	분산액 첨가 여부	1차 열처리		2차 열처리	
		온도(℃)	시간(hr)	온도(℃)	시간(hr)
실시예 1	○	180	2	360	4
실시예 2	○	140	2	360	4
실시예 3	○	100	2	360	4
실시예 4	○	180	2	380	4
실시예 5	○	180	2	400	4
실시예 6	○	140	2	380	4
실시예 7	○	140	2	400	4
실시예 8	○	100	2	380	4
실시예 9	○	100	2	400	4
비교예 1	×	180	2	360	4
비교예 2	○	-	-	360	4
비교예 3	○	180	2	250	4
비교예 4	○	180	2	500	4

[0051] 퀴놀린 불용성분 함량 및 연화점

[0052] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 석유계 바인더 피치의 퀴놀린 불용성분 함량을 측정하여 이를 하기의 표 2 및 도 1에 나타내었다. 퀴놀린 불용성분의 함량은 ASTM D 4746-14의 방법을 이용하여 측정하였다.

[0053] 또한, 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 석유계 바인더 피치의 연화점을 측정하여 이를 하기의 표 2에 함께 나타내었다. 연화점은 ASTM D 3104의 방법을 이용하여 측정하였다.

[0055] < 표 2 > 퀴놀린 불용성분 함량 및 연화점 측정 결과

[0056]

구 분	퀴놀린 불용성분 함량(wt%)	연화점 (℃)
실시예 1	9.6	111
실시예 2	8.8	102
실시예 3	8.4	91
실시예 4	12.4	129
실시예 5	12.9	149
실시예 6	10.8	122
실시예 7	11.3	143
실시예 8	9.6	118
실시예 9	9.9	143
비교예 1	0.2	108
비교예 2	7.3	86
비교예 3	3.2	52
비교예 4	27.3	261

[0058] 상기 결과로부터 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 석유계 바인더 피치의 연화점은 91 내지 149℃ 범위에 있고, 퀴놀린 불용성분의 함량은 8.4 내지 12.9wt%의 범위에 있음을 확인할 수 있었다.

[0059] 이는 바인더 피치의 이상적인 퀴놀린 불용성분 함량이라 알려진 8 내지 13w%의 범위를 만족하고 있으며, 또한 바람직한 연화점이라 알려진 80 내지 150℃의 범위도 만족하는 것을 확인할 수 있었다.

[0060] 본 발명의 범위를 벗어나서 제조된 비교예에 의한 석유계 피치는 퀴놀린 불용성분의 함량과 연화점의 어느 하나 또는 둘 모두에서 이상적인 범위에서 벗어남을 알 수 있었다.

[0061] 즉, 비교예 1의 경우에는 두 단계의 열처리 효과에 따라 연화점은 적정수준인 108℃를 나타내지만, 퀴놀린 불용성분의 함량이 0.2w% 밖에 되지 않아 바인더 피치로 부적합하다.

[0062] 또한, 1차 열처리를 진행하지 않은 비교예 2의 경우에는 원료에 포함되어 있는 휘발성 성분들이 제거되지 않고 그대로 중합과정에 포함되기 때문에 충분히 중합이 이루어지지 않아 낮은 연화점(76℃)과 낮은 퀴놀린 불용성분의 함량(6.3wt%)을 가짐을 알 수 있다.

[0063] 2차 열처리를 낮은 온도(250℃)에서 수행한 비교예 3의 경우에는 중합반응이 충분히 일어나지 못하여 연화점이 52℃로 매우 낮고, 퀴놀린 불용성분의 함량 역시 3.2wt%로 매우 낮게 나타나 바인더 피치로서 부적합함을 알 수 있다.

[0064] 반대로 2차 열처리를 높은 온도(500℃)에서 수행한 비교예 4의 경우에는 중합반응이 과하게 일어나 매우 높은 연화점(261℃) 및 매우 높은 퀴놀린 불용성분의 함량(27.3wt%)을 가져 바인더 피치로서 부적합함을 알 수 있다.

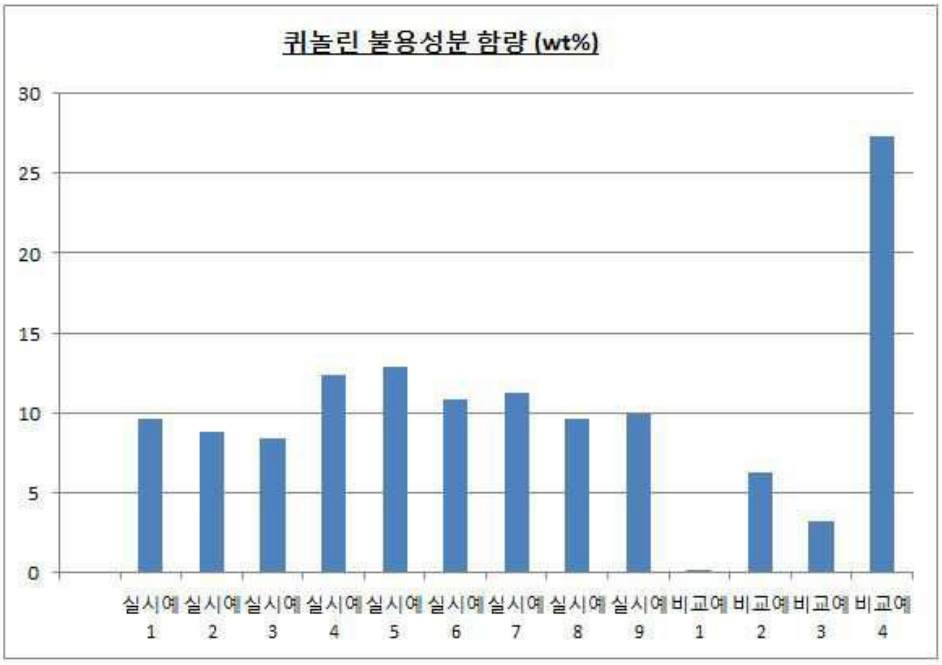
[0065] 따라서 본 발명에 의할 경우, 간단한 공정에 의하면서도 이상적인 범위라 알려진 8 내지 13wt%의 퀴놀린 불용성분 함량과 80 내지 150℃의 연화점을 갖는 석유계 바인더 피치를 제조할 수 있게 됨을 확인할 수 있었다.

[0067] 지금까지 본 발명을 첨부한 도면과 바람직한 실시예 및 시험예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있

다.

도면

도면1


퀴놀린 불용성분 함량 (wt%)
30
25
20
15
10
5
0
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6
실시예 7
실시예 8
실시예 9
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4