

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 9월 29일 (29.09.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/153236 A1

- (51) 국제특허분류:
C08K 5/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002788
 - (22) 국제출원일: 2016년 3월 18일 (18.03.2016)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2015-0039000 2015년 3월 20일 (20.03.2015) KR
10-2015-0041793 2015년 3월 25일 (25.03.2015) KR
10-2016-0032375 2016년 3월 17일 (17.03.2016) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 김현규 (KIM, Hyun Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
이미연 (LEE, Mi Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
문정주 (MOON, Jeong Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
김주호 (KIM, Joo Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
정석호 (JEONG, Seok Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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))



WO 2016/153236 A1

(54) Title: PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 가소제 조성물, 수지 조성물 및 이들의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention may provide a plasticizer and a resin composition comprising same, wherein the plasticizer can improve physical properties, such as plasticizing efficiency, migration, tensile strength, elongation rate, stress migration, and light stability, which are required from a sheet prescription when the plasticizer is used as a plasticizer of a resin composition, by making improvement on bad physical properties which have occurred due to structural limits. More specifically, the present invention provides a plasticizer and a method for preparing same, the plasticizer comprising: a terephthalate-based material which is a mixture of three elements; and an epoxy oil, wherein the weight ratio between the terephthalate-based material and the epoxy oil is between 99:1 and 1:99.

(57) 요약서: 본 발명은 구조적인 한계로 인해 발생되던 불량한 물성들을 개선함으로써 수지 조성물의 가소제로서 사용시 시트 처방에서 요구되는 가소화 효율, 이행성, 인장강도, 신율, 스트레스 이행성 및 내광성 등의 물성을 개선시킬 수 있는 가소제 및 이들을 포함한 수지 조성물을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명은 3종 혼합물인 테레프탈레이트계 물질; 및 에폭시화 오일;을 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질 및 에폭시화 오일의 중량비는 99:1 내지 1:99 인 것인 가소제 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물, 수지 조성물 및 이들의 제조 방법 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 03월 20일자 한국 특허 출원 제10-2015-0039000호, 2015년 03월 25일자 한국 특허 출원 제10-2015-0041793호 및 2016년 03월 17일자 한국 특허출원 제10-2016-0032375에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 가소제 조성물, 수지 조성물 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 통상적으로 가소제는 알코올이 프탈산 및 아디프산과 같은 폴리카복시산과 반응하여 이에 상응하는 에스터를 형성한다. 또한 인체에 유해한 프탈레이트계 가소제의 국내외 규제를 고려하여, 테레프탈레이트계, 아디페이트계, 기타 고분자계 등의 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 가소제 조성물들에 대한 연구가 계속되고 있다.

[8]

[9] 한편, 바닥재, 벽지, 시트 업종의 제품 등을 제작하기 위해서는 변색 및 이행성, 가공성 등을 고려하여 적절한 가소제를 사용하여야 한다. 이러한 다양한 사용 영역에서 업종별 요구되는 특성인 인장강도, 신율, 내광성, 이행성, 켈링성 혹은 가공성 등에 따라 PVC 수지에 가소제, 충전제, 안정제, 점도저하자제, 분산제, 소포제, 발포제 등을 배합하게 된다.

[10] 일례로, PVC에 적용 가능한 가소제 조성물 중, 가격이 상대적으로 저렴한 디옥틸테레프탈레이트를 적용할 경우, 점도가 높고 가소제의 흡수 속도가 상대적으로 느리며, 이행성도 양호하지 않았다.

[11]

[12] 이에 상기 디옥틸테레프탈레이트보다 우수한 제품, 혹은 디옥틸테레프탈레이트를 포함한 신규 조성물의 제품을 개발함으로써, 염화비닐계 수지에 대한 가소제로서 최적 적용할 수 있는 기술에 대한 연구가 계속 필요한 실정이다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 이에 본 발명자들은 가소제에 대한 연구를 계속하던 중 구조적인 한계로 인해

발생되던 불량한 물성들을 개선할 수 있는 가소제 조성물을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[15]

[16] 즉, 본 발명의 목적은 수지 조성물의 가소제로서 사용시 시트 등의 처방에서 요구되는 가소화 효율, 이행성, 겔링성 등의 물성을 개선시킬 수 있는 가소제와 그 제조 방법 및 이들을 포함한 수지 조성물을 제공하려는데 있다.

[17]

과제 해결 수단

[18] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 혼합물인 테레프탈레이트계 물질; 및 에폭시화 오일;을 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질 대 에폭시화 오일의 중량비는 99:1 내지 1:99 인 것인 가소제 조성물이 제공된다.

[19] 상기 테레프탈레이트계 물질 대 에폭시화 오일의 중량비는 95:5 내지 50:50일 수 있다.

[20] 상기 테레프탈레이트계 물질 대 에폭시화 오일의 중량비는 95:5 내지 60:40일 수 있다.

[21] 상기 혼합물인 테레프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트가 혼합된 제1혼합물이거나, 디이소노닐테레프탈레이트, 부틸이소노닐테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트가 혼합된 제2혼합물이거나, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, (2-에틸헥실)이소노닐테레프탈레이트 및 디이소노닐테레프탈레이트가 혼합된 제3혼합물일 수 있다.

[22] 상기 제1혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디부틸테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;일 수 있다.

[23] 상기 제2혼합물은 디이소노닐테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; 부틸이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디부틸테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;일 수 있다.

[24] 상기 제3혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; (2-에틸헥실)이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;일 수 있다.

[25] 상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

- [26] 상기 가소제 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있고, 상기 첨가제는 아세틸시트레이트계 물질, 트리멜리테이트계 물질 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [27] 상기 첨가제는 가소제 조성물 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [28] 상기 아세틸시트레이트계 물질은 탄소수 4 내지 9의 혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트 및 탄소수 4 내지 9의 비혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함할 수 있다.
- [29] 상기 트리멜리테이트계 물질은 트리부틸트리멜리테이트(TBTM), 트리오노닐트리멜리테이트(TINTM) 및 트리(2-에틸헥실)트리멜리테이트(TOTM 또는 TEHTM)으로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함할 수 있다.
- [30]
- [31] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일을 준비하는 단계; 및 상기 테레프탈레이트계 물질 및 에폭시화 오일을 중량비가 99:1 내지 1:99가 되도록 블렌딩하여 가소제 조성물을 얻는 단계;를 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질은 혼합물인 것인 가소제 조성물의 제조방법이 제공된다.
- [32] 상기 테레프탈레이트계 물질은, 2-에틸헥실 알코올, 이소노닐 알코올, 부틸 알코올 및 이소부틸 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 알코올과, 테레프탈산이 반응하는 직접 에스테르화 반응; 또는 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 또는 디이소노닐테레프탈레이트 중에서 선택된 어느 하나의 테레프탈레이트와, 부틸 알코올 또는 이소부틸알코올 중에서 선택된 어느 하나의 알코올이 반응하는 트랜스 에스테르화 반응;을 통하여 제조할 수 있다.
- [33] 상기 블렌딩하여 가소제 조성물을 얻는 단계 이후, 첨가제를 가소제 조성물 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부로 혼합하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [34]
- [35] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수지 100 중량부; 및 제1항의 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.
- [36] 상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있다.
- [37] 상기 수지 조성물은 전선, 바닥재, 자동차 내장재, 필름, 시트, 벽지 및 튜브로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 재료일 수 있다.
- [38]

발명의 효과

[39] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은, 수지 조성물에 사용할 경우, 우수한 가소화 효율 및 인장강도와 신율 뿐만 아니라, 내이행성 및 내취발성 등의 우수한 물성을 제공할 수 있다.

[40]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[41] 실시예

[42] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[43]

[44] 제조예 1: DOTP/ BOTP/ DBTP 혼합물(제1혼합물)의 제조 (GL500)

[45] 교반기, 응축기 및 데칸터가 설치된 반응기에 제조예 1에서 얻은 디옥틸테레프탈레이트 2000g 및 n-부탄올 340g (DOTP 100 중량부를 기준으로 17 중량부)를 투입한 다음, 질소 분위기 하 160의 반응온도에서 2 시간 동안 트랜스-에스테르화 반응시켜, 디부틸테레프탈레이트(DBTP), 부틸이소노닐테레프탈레이트(BINTP) 및 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP)를 각각 4.0 중량%, 35.0 중량% 및 61.0 중량% 범위로 포함하는 에스테르계 가소제 조성물을 얻었다.

[46] 상기 반응 생성물을 혼합 증류하여 부탄올 및 2-에틸헥실알코올을 제거하고 최종적으로 제1혼합물을 제조하였다.

[47]

[48] 제조예 2: DINTP/ OINTP/ DOTP 혼합물(제3혼합물)의 제조 (GL100)

[49] 냉각기, 콘덴서, 디칸터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3 리터 반응기에 정제 테레프탈산(purified terephthalic acid; TPA) 498.0 g, 2-에틸헥실 알코올(2-EH) 975 g (TPA:2-EH의 몰비 (1.0):(2.5)), 및 이소노닐 알코올(INA) 216.5 g (TPA:INA의 몰비 (1.0):(0.5))을 첨가하고, 촉매로써 티타늄계 촉매 (TIPT, tetra isopropyl titanate)를 1.54 g(TPA 100 중량부에 대해 0.31 중량부)을 투입하고, 약 170°C까지 서서히 승온시켰다. 약 170°C 근처에서 생성수 발생이 시작되었으며, 반응 온도 약 220°C, 상압 조건에서 질소 가스를 계속 투입하면서 약 4.5 시간 동안 에스테르 반응을 수행하고 산가가 0.01에 도달하면 반응을 종결한다.

[50] 반응 완료 후, 미반응 원료를 제거하기 위해서 감압하에서 증류추출을 0.5 내지 4 시간 동안 실시한다. 일정 함량 수준 이하로 미반응 원료를 제거하기 위해 스팀을 사용하여 감압하에서 0.5 내지 3 시간 동안 스팀추출을 시행하고, 반응액

온도를 약 90°C로 냉각하여, 알카리 용액을 이용하여 중화 처리를 실시한다. 추가로, 수세를 실시할 수도 있으며, 이후 반응액을 탈수하여 수분을 제거한다. 수분이 제거된 반응액에 여재를 투입하여 일정시간 교반한 다음, 여과하여 최종적으로 제3혼합물을 얻었다.

[51]

[52] 제조예 3: TOTM의 제조

[53] 반응 원료로서 트리멜리트산 384.2 g과 옥탄올 1171 g을 사용하여, 최종적으로 트리옥틸 트리멜리테이트(trioctyl trimellitate) 1071 g(수율: 98%)을 얻었다.

[54]

[55] 제조예 4: TINTM의 제조

[56] 반응 원료로서 트리멜리트산 384.2 g과 이소노닐 알코올 1230 g을 사용하여, 최종적으로 트리이소노닐 트리멜리테이트(triisononyl trimellitate) 1154 g(수율: 98%)을 얻었다.

[57]

[58] 제조예 5: TBTM의 제조

[59] 반응 원료로서 트리멜리트산 576.3 g과 부탄올 1000 g을 사용하여, 최종적으로 트리부틸 트리멜리테이트(tributyl trimellitate) 1124 g(수율: 99%)을 얻었다.

[60]

[61] 제조예 6: ATOC의 제조

[62] 반응 원료로서 시트르산 384g과 2-에틸헥실 알코올 1014 g을 사용하여, 트리옥틸시트레이트(Tri octyl(2-ethylhexyl) citrate) 1029g(수율: 98%)을 얻었다. 위에서 얻어진 트리옥틸시트레이트에 무수아세트산 214g을 사용하여 최종적으로 아세틸 트리옥틸시트레이트 1119g (수율: 98%)을 얻었다.

[63]

[64] 제조예 7: ATBC의 제조

[65] 반응 원료로서 시트르산 384g과 부탄올 1000g을 사용하여, 트리부틸시트레이트(Tributyl citrate) 706g(수율: 98%)을 얻었다. 위에서 얻어진 트리부틸시트레이트에 무수아세트산 214g을 사용하여 최종적으로 아세틸 트리부틸시트레이트 789g (수율: 98%)을 얻었다.

[66]

[67] 상기 제조예 1 내지 9에서 제조한 물질들과 에폭시화 오일을 이용하여 실시예 1 내지 4의 가소제 조성물을 제조하였고, 이에 대하여 하기 표 1 내지 6에 정리하여 나타내었으며, 이 가소제 조성물의 물성 평가는 하기의 시험 항목에 따라 수행하였다.

[68] [표1]

	테레프탈레이트계 물질	에폭시화 오일	혼합 중량비
실시예 1-1	제조예 1DOTP/ BOTP/ DBTP	ESO	7:3
실시예 1-2			5:5
실시예 1-3		ELO	7:3

[69]

[70] [표2]

	테레프탈레이트계 물질	에폭시화 오일	혼합 중량비
실시예 2-1	제조예 2DINTP/ OINTP/ DOTP	ESO	7:3
실시예 2-2			5:5
실시예 2-3		ELO	7:3

[71]

[72] [표3]

	테레프탈레이트계 물질	에폭시화 오일	첨가제	혼합 중량비
실시예 3-1	제조예 1DOTP/ BOTP/ DBTP	ESO	TOTM	4:3:3(약 43부)
실시예 3-2			TOTM	5:1:4(약 67부)
실시예 3-3			TBTM	8:1:1(약 11부)
실시예 3-4			ATOC	6:2:2(약 25부)
실시예 3-5			ATOC	4:1:5(약 100부)
실시예 3-6			ATBC	5:2:3(약 43부)
비교예 3-1			TOTM	3:1:6(약 150부)

[73]

[74] <시험 항목>

[75] 하기의 시험 항목들에 대한 측정 조건은 측정 방법을 설명하기 위하여 예시적으로 기재된 것일 수 있으며, 다른 조건이 적용된 실험예에 대한 구체적인 측정 및 평가 조건은 각각의 실험예에서 참조될 수 있다.

[76]

[77] 경도(hardness) 측정

[78] ASTM D2240을 이용하여, 25°C에서의 쇼어(shore)경도, 3T 10s를 측정하였다.

[79]

[80] 인장 강도(tensile strength) 측정

[81] ASTM D638 방법에 의하여, 테스트 기기인 U.T.M (제조사; Instron, 모델명; 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min (1T)으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정하였다. 인장강도는 다음과 같이 계산하였다:

[82] 인장 강도(kgf/mm²) = 로드 (load)값(kgf) / 두께(mm) x 폭(mm)

[83]

[84] 신율(elongation rate) 측정

[85] ASTM D638 방법에 의하여, 상기 U.T.M을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min(1T)으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정 후, 신율을 다음과 같이 계산하였다:

[86] 신율 (%) = [신장 후 길이 / 초기 길이] x 100으로 계산하였다.

[87]

[88] 인장 및 신장 잔율 측정

[89] 인장 및 신장 잔율의 측정은 일정한 온도 및 시간 동안 열을 가한 후, 시편에 잔존하는 인장 및 신율 특성을 측정하는 것이며, 측정 방법은 위 인장강도 및 신율 측정의 방법과 동일하다.

[90]

[91] 이행 손실(migration loss) 측정

[92] KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시편을 얻었고, 시편 양면에 PS Plate를 붙인 후 1 kgf/cm² 의 하중을 가하였다. 시편을 열풍 순환식 오븐(80°C)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 4 시간 동안 냉각시켰다. 그런 후 시험편의 양면에 부착된 PS를 제거한 후 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 아래와 같은 식에 의하여 계산하였다.

[93] 이행손실량 (%) = [(상온에서의 시편의 초기 중량 - 오븐 방치 후 시편의 중량) / 상온에서의 시편의 초기 중량] x 100

[94]

[95] 가열 감량(volatile loss) 측정

[96] 제작된 시편을 80°C에서 72 시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정하였다.

[97] 가열 감량 (%) = [(초기 시편 무게 - 작업 후 시편 무게) / 초기 시편 무게] x 100으로 계산하였다.

[98]

[99] 흡수 속도 측정

[100] 흡수속도는 77, 60rpm의 조건 하에서, Planetary mixer(Brabender, P600)를 사용하여 수지와 에스테르 화합물이 서로 혼합되어 믹서의 토크가 안정화되는 상태가 되는데 까지 소요된 시간을 측정하여 평가하였다.

[101]

[102] 스트레스 테스트

[103] 스트레스 테스트는 상기 시편을 구부린 상태로 상온에서 일정 시간 동안 방치한 후, 이행 정도(배어나오는 정도)를 관찰하여, 그 정도를 수치로 표현하였으며, 수치는 0에 가까울수록 우수한 특성임을 나타낸다.

[104]

[105] 내광성 측정

[106] ASTM 4329-13의 방법에 의하여, 상기 시편을 QUV에 거치시키고 200 시간 동안 UV를 조사한 이후, Reflectometer를 이용하여 색상의 변화를 계산하였다.

[107]

[108] 내열성 측정

[109] 가열감량 측정 방법에 의한 초기시편과 가열감량 테스트 후의 시편의 변색 정도를 측정하였다. 측정값은 Colormeter를 이용한 L,a,b 값에 대한 E 값의 변화된 수치에 의해 결정되었다.

[110]

[111] 내한성 측정

[112] 제작된 시편 5개를 특정 온도에서 3 분간 방치한 후 타격하여 5개 중에서 3개가 파손될 때의 온도를 측정하였다.

[113]

[114] 실험예 1: 제1혼합물 계열의 혼합 가소제 조성물

[115] 상기 표 1에 기재된 실시예 1-1 내지 1-3의 혼합비율로 DOTP와 ESO 또는ELO를 혼합하여 혼합 가소제 조성물을 얻었고, 이를 실험용 시편으로 사용하였다.

[116]

상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC 100 중량부에 혼합 가소제 조성물 50 중량부, 안정제(BZ153T) 3 중량부를 3L 슈퍼 믹서(super mixer)에서 98°C 및 700 rpm 하에서 믹싱 후, 롤 밀로 160°C에서 4 분간 작업하여 5 mm 시트를 만들고, 180°C에서 저압에서 2.5 분, 고압에서 2분 동안 프레스 작업 후, 1~3 mm 시트를 만들어 시편을 제작하였다. 각 시편을 사용하여 전술한 시험 항목대로 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 4에 정리하였다.

[117] [표4]

	가소제	경도(S hore "A")	인장강도 (kg/cm ²)	신율(%)	이행손 실(%)	가열감 량(%)	흡수속 도	스트레 스테스 트
실시예 1-1	ESO(3)	81.6	212.0	361.7	4.32	2.08	4:15	1.5
실시예 1-2	ESO(5)	81.6	209.5	368.0	3.27	1.67	4:20	1.0
실시예 1-3	ELO(3)	81.2	210.7	356.5	3.80	2.08	4:10	1.0
비교예 1	DOTP	83.7	210.0	354.5	6.38	1.82	6:48	3.0

[118] *경도: 3T, 10s

[119] *인장강도 및 신율: 1T, 200 mm/min

[120] *이행 손실: 80°C, 1T, 1 kgf/cm², 72 hr

[121] *가열 감량: 80°C, 72 hr

[122] *흡수 속도: 88°C

[123] *스트레스 테스트: 23°C, 168 hr

[124]

[125] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 에폭시화 오일을 테레프탈레이트계 물질인 제1혼합물과 혼합하여 가소제 조성물을 제조한 실시예 1-1 내지 1-3의 경우에는 비교예 1인 기존의 DOTP 가소제와 인장강도, 가열 감량, 이행 손실 및 신율 등의 물성이 동등 수준 이상인 것으로 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

[126] 이처럼, 에폭시화 오일을 혼합하여 테레프탈레이트계 물질을 가소제 조성물로 제공할 경우에는 기본적인 가소제 물성을 동등 이상의 수준으로 가지면서도 이행 손실이나 스트레스에 대한 내성을 향상시킬 수 있으며, 경도와 신율 특성이 보다 개선되고, 흡수 속도가 빨라졌음을 통하여, 가공성도 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[127]

[128] 실험예 2: 제2혼합물 계열의 혼합 가소제 조성물

[129] 상기 표 2에 기재된 실시예 2-1 내지 2-3의 혼합비율로 제2혼합물과 ESO또는 ELO를 혼합하여 혼합 가소제 조성물을 얻었고, 이를 실험용 시편으로 사용하였으며, 시편 제작은 상기 실험예 1과 동일하고, 물성 평가는 상기 실험예 1에서와 동일하게 수행하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[130] [표5]

	가소제	경도(S hore "A")	인장강도 (kg/cm ²)	신율(%)	이행손 실(%)	가열감 량(%)	흡수속 도	스트레 스테스 트
실시예 4-1	ESO(3)	82.5	216.8	373.6	5.07	0.69	4:52	1.5
실시예 4-2	ESO(5)	81.8	211.1	374.9	3.69	0.59	4:45	1.0
실시예 4-3	ELO(3)	81.4	213.5	378.5	3.88	0.47	4:38	1.0
비교예 1	DOTP	83.7	210.0	354.5	6.38	1.82	6:48	3.0

[131]

[132] 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 에폭시화 오일을 테레프탈레이트계 물질인 제1혼합물과 혼합하여 가소제 조성물을 제조한 실시예 2-1 내지 2-3의 경우에는 비교예 1인 기존의 DOTP 가소제와 인장강도, 가열 감량, 이행 손실 및 신율 등의 물성이 동등 수준 이상인 것으로 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

[133] 이처럼, 에폭시화 오일을 혼합하여 테레프탈레이트계 물질을 가소제 조성물로 제공할 경우에는 기본적인 가소제 물성을 동등 이상의 수준으로 가지면서도 이행 손실이나 스트레스에 대한 내성을 향상시킬 수 있으며, 특히 가열 감량이 개선되어 고온 환경에서도 특성이 여전히 유지된다는 점을 확인하였으며, 또한 경도와 신율 특성이 보다 개선되고, 흡수 속도가 빨라졌음을 통하여, 가공성도 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[134]

[135] 실험예 3: 제1혼합물 및 ESO와 첨가제의 혼합 가소제 조성물

[136] 상기 표 3에 기재된 실시예 3-1 내지 3-6의 혼합비율 및 첨가제로 하여 각각 혼합하여 혼합 가소제 조성물을 얻었고, 이를 실험용 시편으로 사용하였다.

[137] 상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC 100 중량부에 혼합 가소제 조성물 50 중량부, 필러(OMYA1T) 40 중량부, 안정제(RUP-144) 5 중량부 및 활제(St-A) 0.3 중량부를 3L 슈퍼 믹서(super mixer)에서 98°C 및 700 rpm 하에서 믹싱 후, 롤 밀로 160°C에서 4 분간 작업하여 컴파운드를 만들고, 180°C에서 저압에서 2.5 분, 고압에서 2분 동안 프레스 작업하여 시편을 제작하였다. 각 시편을 사용하여 전술한 시험 항목대로 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 6에 정리하였다.

[138] [표6]

	가소제(wt %)	경도(S hore "A")	인장강도(kg/cm ²)	인장잔율(%)	신율(%)	신장잔율(%)	이행손실(%)	가열감량(%)	스트레스 테스트
실시예 3-1	TOT M	90.1	183.5	98.6	321.5	95.8	1.03	2.85	0
실시예 3-2	TOT M	89.6	185.7	99.2	312.4	93.2	1.26	3.21	0
실시예 3-3	TBT M	85.6	179.6	96.8	307.8	99.7	1.85	5.21	0.5
실시예 3-4	ATO C	87.5	188.2	99.3	310.2	93.5	1.18	3.05	0.5
실시예 3-5	ATO C	90.2	192.1	98.9	304.9	92.8	0.89	2.62	0
실시예 3-6	ATB C	88.2	187.4	97.2	318.7	98.8	1.18	4.13	0
비교예 2	DIDP	89.7	174.3	97.0	305.6	92.6	1.45	4.88	0
비교예 3-1	TOT M	92.8	192.6	86.4	288.5	89.1	0.85	2.38	0

[139] *경도: 3T, 10s

[140] *인장강도 및 신율: 1T, 200 mm/min

[141] *인장잔율 및 신장잔율: 121°C, 168 hr

[142] *이행 손실: 80°C, 1T, 1 kgf/cm², 72 hr

[143] *가열 감량: 113°C, 168 hr

[144] *스트레스 테스트: 23°C, 168 hr

[145]

[146] 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 에폭시화 오일을 테레프탈레이트계 물질인 DOTP와 혼합하고, 추가로 첨가제로서 트리멜리테이트계 물질 중 TOTM 및 TBTM과 아세틸 트리알킬 시트레이트 등을 첨가하여 가소제 조성물을 제조한 실시예 3-1 내지 3-6의 경우에는 비교예 2인 기존의 DIDP 가소제와 인장강도, 가열 감량, 이행 손실 및 신율 등의 물성이 동등 수준 이상인 것으로 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 가열감량의 경우, 분자량이 상대적으로 적은 ATBC 및 TBTM의 경우에는 비교예 2와 유사수준의 값을 보이고 있다. 이는 제품 조성비율의 효과적인 조정을 통해서 전체적인 물성 수준을 DIDP 이상으로 맞출

수 있음을 보이며, 이를 통해 제품 물성뿐 아니라, 경제성 측면에서도 보다 우수한 제품의 확보를 가능하게 한다.

[147] 기존의 DIDP 가소제는 우수한 물성을 갖고 있으나, 환경 문제로 인하여 사용상의 규제가 있던 물질이었고, 트리멜리테이트계 물질을 추가로 첨가함으로써 컴파운드 등의 업종에서 이를 대체할 수 있는 가소제 조성물을 제공할 수 있음을 확인하였다.

[148]

[149] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

[150]

발명의 실시를 위한 형태

[151] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[152]

[153] 우선, 본 발명에서는 구조적인 한계로 인해 발생되던 불량한 물성들을 개선할 수 있는 가소제 조성물을 제공하는데 기술적 특징을 갖는다.

[154]

[155] 본 발명의 일 실시예에 따르면 테레프탈레이트계 물질이 포함된 가소제 조성물을 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 테레프탈레이트계 물질은 조성물 총 중량 기준으로 1 내지 99 중량%, 20 내지 99 중량%, 40 내지 99 중량%, 50 내지 95 중량% 또는 60 내지 90 중량% 등의 범위에서 선택된 함량이 적용될 수 있다.

[156] 상기 테레프탈레이트계 물질은 일례로, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 3 내지 11, 탄소수 4 내지 10, 탄소수 8 내지 10, 탄소수 8 내지 9, 혹은 탄소수 8인 알킬기 중에서 독립적으로 선택된 말단기를 갖는 것일 수 있다.

[157] 상기 테레프탈레이트계 물질은 3 종의 테레프탈레이트계 물질이 혼합된 것일 수 있고, 예를 들면, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트계 혼합된 제1혼합물, 디이소노닐테레프탈레이트, 부틸이소노닐테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트가 혼합된 제2혼합물, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, (2-에틸헥실)이소노닐테레프탈레이트 및 디이소노닐테레프탈레이트가 혼합된 제3혼합물일 수 있다.

[158] 구체적으로, 상기 제1 내지 제3혼합물의 경우, 특정 조성 비율을 가질 수 있으며, 제1혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디부틸테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;일 수 있고, 상기 제2혼합물은 디이소노닐테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; 부틸이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및

디부틸테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;일 수 있으며, 상기 제3혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; (2-에틸헥실)이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;일 수 있다.

[159] 상기 조성 비율은 에스테르화 반응으로 생성되는 혼합 조성 비율일 수 있고, 특정 화합물을 부가적으로 더 혼합하여 의도된 조성 비율일 수 있으며, 원하는 물성에 맞도록 혼합 조성 비율을 적절히 조절할 수 있다.

[160]

[161] 또한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제 조성물은 에폭시화 오일을 더 포함할 수 있고, 상기 에폭시화 오일은 예컨대, 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil), 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid) 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있다.

[162] 여기서, 상기 가소제 조성물 내에 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일은 중량비로 99:1 내지 1:99로 포함되는 것일 수 있고, 99:1 내지 20:80, 99:1 내지 40:60, 99:1 내지 50:50, 또는 99:1 내지 60:40일 수 있으며, 바람직하게는 95:5 내지 50:50, 또는 90:10 내지 60:40의 비율로 포함되는 것일 수 있다.

[163] 에폭시화 오일의 첨가량이 증가하는 경우에는 스트레스에 대한 내이행성 특성이 우수해 질 수 있으며, 인장 강도나 신율 등의 물성이 다소 저하될 수 있으나, 요구되는 물성 범위 내에 포함될 수 있다. 따라서, 에폭시화 오일의 함량 조절에 따라 요구 물성을 자유롭게 제어하여 염화비닐계 수지 조성물의 용도에 따라 적절하게 적용할 수 있다.

[164] 또한, 에폭시화 오일의 경우, 가능하다면 가소제 조성물 총량 대비 약 10 중량% 이상 포함되는 것이 바람직할 수 있고, 20 중량% 이상 포함되는 것이 더 바람직할 수 있다.

[165] 에폭시화 오일의 경우, 가소제 제조시에 일반적으로 안정화제로 포함되는 경우가 있으나, 이는 제2의 가소제로 사용되는 상기 에폭시화 오일과는 구별될 수 있다. 테레프탈레이트계 물질을 제1의 가소제로 사용하는 경우에는 기존의 가소제로 사용되는 디이소데실프탈레이트 등의 프탈레이트계 물질들에 비하여 친환경적이지만, 경제성 측면이나 기존의 물성 측면에서 상용화 수준에 도달하기 어려울 수 있고, 이를 에폭시화 오일을 안정화제 수준에서 첨가하는 것으로는 기존의 가소제가 나타내는 물성에 근접하기 어려울 수 있다.

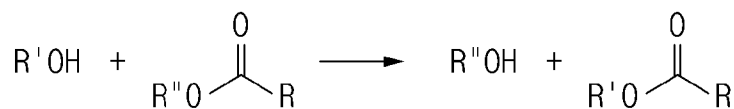
[166] 그런데, 에폭시화 오일이 20 중량% 이상으로 적용되게 되면, 내이행성이나 흡수 특성이 우수해질 수 있고, 특히 흡수 속도가 우수할 수 있으며, 인장 강도나 신율 등의 물성이 기존의 프탈레이트계 가소제와 동등 수준 이상을 나타낼 수 있다.

- [167] 상기 가소제 조성물은 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일을 포함하며, 또한 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가제는 가소제 조성물 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부가 포함될 수 있고 바람직하게는 1 내지 80 중량부가 포함될 수 있다.
- [168] 상기 첨가제는 테레프탈레이트계 화합물과 단독으로도 혼합되어 수지 조성물의 스트레치 특성 등의 물성을 향상시킬 수 있으나, 이와 같이 소량만을 혼합 가소제 조성물에 포함시켜도 우수한 물성을 갖는 컴파운드 등을 제조할 수 있다. 만일 상기 첨가제가 더 과량 포함되는 경우에는 용도에 적합한 가소제 조성물의 물성을 제어하는 데에 있어서, 통제 범위를 벗어날 수 있고, 원하지 않는 물성이 과도하게 좋아지거나, 원하는 물성이 저하될 수 있는 등의 문제를 발생시킬 수 있다.
- [169] 구체적으로, 상기 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일의 혼합 가소제 조성물의 경우, 에폭시화 오일이 과량 포함되고 그에 따라 상대적으로 테레프탈레이트계 물질의 함량이 적어지는 경우에는 다양한 물성들 중에서 가공성과 관련된 가소화 효율 등의 물성이 상대적으로 우수하지 못할 수 있고, 이러한 특성은 상기 첨가제를 더 포함함으로써 보완이 가능하다.
- [170] 상기 첨가제로서 아세틸시트레이트계 물질, 트리멜리테이트계 물질 또는 이들의 혼합물을 사용하는 경우에는 상기 물질들이 갖는 큰 입체장애로 인하여, 가소제 조성물 내에서 빈 공간을 많이 형성할 수 있어서, 가공성이 향상될 수 있는 것과 같은 효과를 추가적으로 얻을 수 있고, 바람직하게는 상기 첨가제 중에서도 보다 분자량이 작은 물질을 첨가하는 것이 가공성 향상에 더 도움될 수 있다.
- [171]
- [172] 상기 아세틸시트레이트계 물질은 탄소수 4 내지 9의 혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트계 물질 및 탄소수 4 내지 9의 비혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트계 물질로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [173] 상기 탄소수 4 내지 9의 혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트계 물질은, 예를 들면, 1,2-디부틸 3-(2-에틸헥실) 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트, 1,3-디부틸 2-(2-에틸헥실) 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트, 1-부틸 2,3-비스(2-에틸헥실) 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트, 또는 2-부틸 1,3-비스(2-에틸헥실) 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트와 같은 탄소수 4와 8인 알킬기의 조합 치환기를 갖는 시트레이트; 1,2-디펜틸 3-헵틸 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트, 1,3-디펜틸 2-헵틸 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트, 1-펜틸 2,3-디헵틸 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트, 또는 2-부틸 1,3-디헵틸 2-아세틸프로판-1,2,3-트리카르복실레이트와 같은 탄소수 5와 7인 알킬기의 조합 치환기를 갖는 아세틸시트레이트 등이 있을 수 있고, 이 외에도 탄소수 4

내지 9 사이에서 선택되고, 탄소수가 서로 다른 두 알킬기의 조합 치환기를 갖는 아세틸시트레이트 등이 적용될 수 있으며, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

- [174] 상기 탄소수 4 내지 9의 비혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트계 물질은, 상기 탄소수 4 내지 9의 알킬기가 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 예를 들면, 트리부틸 아세틸시트레이트(ATBC), 트리펜틸 아세틸시트레이트(ATPC), 트리헥실 아세틸시트레이트(ATHC), 트리헵틸 아세틸시트레이트(ATHC), 트리옥틸 아세틸시트레이트(ATOC), 트리노닐 아세틸시트레이트(ATNC) 등이 적용될 수 있으며, 상기 부틸기 내지 노닐기는 각각의 구조 이성질체, 예컨대 부틸기의 경우 이소부틸기, 옥틸기의 경우 2-에틸헥실기 등도 모두 포함할 수 있다.
- [175] 이에 한정되는 것은 아니지만, 혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트에 비하여, 탄소수 4 내지 9의 비혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트가 바람직할 수 있고, 트리(2-에틸헥실) 아세틸시트레이트가 조금 더 낮은 점도로 사용될 수도 있다.
- [176] 다만, 상기 첨가제로서 아세틸시트레이트계 물질을 사용하는 경우에는 분자량에 따라서 가소제가 사용될 수 있는 용도가 상이할 수 있는데, 분자량이 큰 물질의 경우에는 이행 손실이나 가열 감량 등의 가소제가 배어 나오는 특성이 있어서 그 물성을 보완할 수 있기 때문에, 컴파운드 등의 업종에 사용하는 것이 바람직할 수 있고, 분자량이 작은 물질의 경우에는 우수한 가공성을 필요로 하는 용도에 적용되는 것이 바람직할 수 있다.
- [177] 상기 트리멜리테이트계 물질은 상기 아세틸시트레이트계 물질과 마찬가지로, 탄소수 4 내지 9의 비혼성 알킬 치환 트리멜리테이트계 물질을 포함할 수 있고, 탄소수 4 내지 9의 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 예를 들면 트리부틸트리멜리테이트(TBTM), 트리아이소부틸트리멜리테이트(TiBTM), 또는 트리에틸헥실트리멜리테이트(TEHTM), 트리아이소노닐트리멜리테이트(TINTM) 등이 있을 수 있다.
- [178]
- [179] 본 발명에서 상기 가소제 조성물을 제조하는 방식은, 블렌딩 방식을 적용할 수 있는 것으로, 상기 블렌딩 제조 방식은 일례로 다음과 같다.
- [180] 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일을 준비하고, 상기 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일을 중량비로서, 1:99 내지 99:1의 비율로 블렌딩하여 상기 가소제 조성물을 제조할 수 있으며, 상기 테레프탈레이트계 물질은 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [181] 상기 테레프탈레이트계 물질은 3 종의 테레프탈레이트 화합물의 혼합물인 경우로, 전술한 직접 에스테르화 반응을 통해서 테레프탈레이트 화합물이 제조된 후 혼합되는 것일 수 있는데, 2-에틸헥실 알코올, 이소노닐 알코올, 부틸 알코올 및 이소부틸 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 알코올과, 테레프탈산이 반응하는 직접 에스테르화 반응;을 통하여 테레프탈레이트 화합물을 제조할 수 있다.

- [182] 상기 직접 에스테르화 반응은, 알코올에 테레프탈산을 투입한 다음 촉매를 첨가하고 질소분위기 하에서 반응시키는 단계; 미반응 알코올을 제거하고, 미반응 산을 중화시키는 단계; 및 감압증류에 의해 탈수 및 여과하는 단계;로 준비될 수 있다.
- [183] 또한 상기 블렌딩 제조 방식에 사용되는 상기 알코올은, 테레프탈산 100 몰% 기준으로 150 내지 500 몰%, 200 내지 400 몰%, 200 내지 350 몰%, 250 내지 400 몰%, 혹은 270 내지 330 몰% 범위 내로 사용될 수 있다.
- [184] 나아가 상기 블렌딩 제조 방식에 사용되는 상기 알코올은, 테레프탈산 100 몰% 기준으로 150 내지 500 몰%, 200 내지 400 몰%, 200 내지 350 몰%, 250 내지 400 몰%, 혹은 270 내지 330 몰% 범위 내로 사용될 수 있다.
- [185] 한편, 상기 블렌딩 제조 방식에서 사용하는 촉매는 일례로, 황산, 염산, 인산, 질산, 파라톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산, 알킬 황산 등의 산 촉매, 유산 알루미늄, 불화리튬, 염화칼륨, 염화세슘, 염화칼슘, 염화철, 인산알루미늄 등의 금속염, 헤테로폴리산 등의 금속 산화물, 천연/합성 제올라이트, 양이온 및 음이온 교환수지, 테트라알킬 티타네이트(tetra alkyl titanate) 및 그 폴리머 등의 유기금속 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 촉매는 테트라알킬 티타네이트를 사용할 수 있다.
- [186] 촉매의 사용량은 종류에 따라 상이할 수 있으며, 일례로 균일 촉매의 경우에는 반응물 총 100 중량%에 대하여 0.01 내지 5 중량%, 0.01 내지 3 중량%, 1 내지 5 중량% 혹은 2 내지 4 중량% 범위 내, 그리고 불균일 촉매의 경우에는 반응물 총량의 5 내지 200 중량%, 5 내지 100 중량%, 20 내지 200 중량%, 혹은 20 내지 150 중량% 범위 내일 수 있다.
- [187] 이때 상기 반응 온도는 180 내지 280°C, 200 내지 250°C, 혹은 210 내지 230°C 범위 내일 수 있다.
- [188]
- [189] 상기 테레프탈레이트계 물질은 3 종의 테레프탈레이트 화합물의 혼합물인 경우로, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 또는 디이소노닐테레프탈레이트 중에서 선택된 어느 하나의 테레프탈레이트 화합물과, 부틸 알코올 또는 이소부틸 알코올 중에서 선택된 어느 하나의 알코올이 반응하는 트랜스 에스테르화 반응;을 통하여 테레프탈레이트 화합물을 제조할 수 있다.
- [190] 본 발명에서 사용되는 "트랜스-에스테르화 반응"은 하기 반응식 1과 같이 알코올과 에스테르가 반응하여 이하 반응식 1에서 나타나듯이 에스테르의 R"가 알코올의 R'와 서로 상호교환되는 반응을 의미한다:
- [191] [반응식 1]
- [192]



- [193] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 트랜스-에스테르화 반응이 이루어지면 알코올의 알콕사이드가 에스테르계 화합물에 존재하는 두 개의 에스테르(RCOOR")기의 탄소를 공격할 경우; 에스테르계 화합물에 존재하는 한 개의 에스테르(RCOOR")기의 탄소를 공격할 경우; 반응이 이루어지지 않은 미반응인 경우;와 같이, 세 가지의 경우에 수에 의해서 3 종의 에스테르 조성물이 생성될 수 있다.
- [194] 또한, 상기 트랜스-에스테르화 반응은 산-알코올간 에스테르화 반응과 비교하여 폐수 문제가 야기되지 않는 장점이 있으며, 무촉매하에서 진행될 수 있으므로, 산촉매 사용시의 문제점을 해결할 수 있다.
- [195] 예를 들어, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트와 부틸 알코올은 상기 트랜스-에스테르화 반응에 의해, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트의 혼합물이 생성될 수 있고, 상기 3 종의 테레프탈레이트는 혼합물 총 중량에 대해 각각 3.0 중량% 내지 70 중량%, 0.5 중량% 내지 50 중량%, 및 0.5 중량% 내지 85 중량%의 양으로 형성될 수 있으며, 구체적으로 10 중량% 내지 50 중량%, 0.5 중량% 내지 50 중량%, 및 35 중량% 내지 80 중량%의 양으로 형성될 수 있다. 상기 범위 내에서는 공정 효율이 높고 가공성 및 흡수속도가 우수한 테레프탈레이트계 물질(혼합물)을 수득하는 효과가 있다.
- [196] 또한, 상기 트랜스-에스테르화 반응에 의해 제조된 혼합물은 알코올의 첨가량에 따라 상기 혼합물의 조성 비율을 제어할 수 있다.
- [197] 상기 알코올의 첨가량은 테레프탈레이트 화합물 100 중량부에 대해 0.1 내지 89.9 중량부, 구체적으로는 3 내지 50 중량부, 더욱 구체적으로는 5 내지 40 중량부일 수 있다.
- [198] 상기 테레프탈레이트는 화합물은 알코올의 첨가량이 많을수록, 트랜스-에스테르화 반응에 참여하는 테레프탈레이트 화합물의 몰분율(mole fraction)이 커질 것이므로, 상기 혼합물에 있어서 생성물인 두 개의 테레프탈레이트 화합물의 함량이 증가할 수 있고, 이에 상응하여 미반응으로 존재하는 테레프탈레이트 화합물의 함량은 감소하는 경향을 보일 수 있다.
- [199] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 반응물인 테레프탈레이트 화합물과 알코올의 몰비는 일례로 1:0.005 내지 5.0, 1:0.05 내지 2.5, 혹은 1:0.1 내지 1.0이고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높으며 가공성 개선 효과가 뛰어난 에스테르계 가소제 조성물을 수득하는 효과가 있다.
- [200] 다만, 상기 3 종의 테레프탈레이트계 물질의 혼합물의 조성 비율이 상기 범위에 제한되는 것은 아니며, 3 종의 테레프탈레이트 중 어느 하나를 추가 투입하여 그 조성비를 변경할 수 있으며, 가능한 혼합 조성 비율은 전술한 바와 같다.
- [201] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 트랜스-에스테르화 반응은 120 내지 190°C, 바람직하게는 135 내지 180°C, 더욱 바람직하게는 141 내지 179°C의 반응 온도 하에서 10분 내지 10시간, 바람직하게는 30분 내지 8시간, 더욱

바람직하게는 1 내지 6 시간에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서 원하는 조성비의 테레프탈레이트계 물질인 혼합물을 효과적으로 얻을 수 있다. 이때, 상기 반응 시간은 반응물을 승온 후 반응 온도에 도달한 시점부터 계산될 수 있다.

- [202] 상기 트랜스-에스테르화 반응은 산 촉매 또는 금속 촉매 하에서 실시될 수 있고, 이 경우 반응시간이 단축되는 효과가 있다.
- [203] 상기 산 촉매는 일례로 황산, 메탄설폰산 또는 p-톨루엔설폰산 등일 수 있고, 상기 금속 촉매는 일례로 유기금속 촉매, 금속 산화물 촉매, 금속염 촉매 또는 금속 자체일 수 있다.
- [204] 상기 금속 성분은 일례로 주석, 티탄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [205] 또한, 상기 트랜스-에스테르화 반응 후 미반응 알코올과 반응 부산물, 예를 들면 화학식 3으로 표시되는 에스테르계 화합물을 증류시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [206] 상기 증류는 일례로 상기 알코올과 반응 부산물의 끓는점 차이를 이용하여 따로 분리하는 2단계 증류일 수 있다.
- [207] 또 다른 일례로, 상기 증류는 혼합증류일 수 있다. 이 경우 에스테르계 가소제 조성물을 원하는 조성비로 비교적 안정적으로 확보할 수 있는 효과가 있다. 상기 혼합증류는 부탄올과 반응 부산물을 동시에 증류하는 것을 의미한다.
- [208]
- [209] 상기 직접 에스테르화 반응과 트랜스 에스테르화 반응은 전술한 혼성 또는 비혼성 아세틸시트레이트계 물질 또는 트리멜리테이트계 물질을 제조하는 데에도 사용될 수 있다. 이 경우, 테레프탈레이트계 물질과 마찬가지로 아세틸시트레이트계 물질 역시 소정 비율의 혼합 조성물로 제조될 수 있고, 반응 원료로서의 알코올의 함량 조절에 따라 생성되는 혼합물의 조성비를 제어할 수도 있다.
- [210] 이 외에도 아세틸시트레이트계 물질 또는 트리멜리테이트계 물질을 직접 에스테르화 반응 또는 트랜스 에스테르화 반응을 통해서 제조하는 경우에는 상기 테레프탈레이트계 물질을 제조하는 데에 적용된 내용과 동일하게 그 내용들이 적용될 수 있다.
- [211]
- [212] 이와 같이 제조된 가소제 조성물은 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄, 및 열가소성 엘라스토머 중에서 선택된 수지 100 중량부에 대하여, 5 내지 150 중량부, 40 내지 100 중량부, 혹은 40 내지 50 중량부 범위 내로 포함하여 컴파운드 처방, 시트 처방 및 플라스틱졸 처방에 모두 효과적인 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [213] 일례로, 상기 가소제 조성물은 전선, 바닥재, 자동차 내장재, 필름, 시트, 벽지 혹은 튜브 제조에 적용할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 3 종 혼합물인 테레프탈레이트계 물질; 및 에폭시화 오일;을 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질 및 에폭시화 오일의 중량비는 99:1 내지 1:99 인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 테레프탈레이트계 물질 및 에폭시화 오일의 중량비는 95:5 내지 50:50인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 테레프탈레이트계 물질 및 에폭시화 오일의 중량비는 90:10 내지 50:50인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 3 종 혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트가 혼합된 제1혼합물이거나, 디이소노닐테레프탈레이트, 부틸이소노닐테레프탈레이트 및 디부틸테레프탈레이트가 혼합된 제2혼합물이거나, 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트, (2-에틸헥실)이소노닐테레프탈레이트 및 디이소노닐테레프탈레이트가 혼합된 제3혼합물인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 제1혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; 부틸(2-에틸헥실)테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디부틸테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;를 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 제2혼합물은 디이소노닐테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; 부틸이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디부틸테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;를 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 제3혼합물은 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 3.0 내지 99.0 몰%; (2-에틸헥실)이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰% 및 디이소노닐테레프탈레이트 0.5 내지 96.5 몰%;를 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 것인 가소제 조성물.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
첨가제를 더 포함하고,
상기 첨가제는 아세틸시트레이트계 물질, 트리멜리테이트계 물질 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 첨가제는 가소제 조성물 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부로 포함되는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 아세틸시트레이트계 화합물은 탄소수 4 내지 9의 혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트계 물질 및 탄소수 4 내지 9의 비혼성 알킬 치환 아세틸시트레이트계 물질로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 트리멜리테이트계 물질은 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트, 트리부틸 트리멜리테이트 및 트리아소노닐 트리멜리테이트로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 13] 3 종 혼합물인 테레프탈레이트계 물질과 에폭시화 오일을 준비하는 단계;
및
상기 테레프탈레이트계 물질 및 에폭시화 오일을 중량비가 99:1 내지 1:99가 되도록 블렌딩하여 가소제 조성물을 얻는 단계;를 포함하고,
상기 테레프탈레이트계 물질은 3 종의 혼합물인 것인 가소제 조성물의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 테레프탈레이트계 물질은, 2-에틸헥실 알코올, 이소노닐 알코올, 부틸 알코올 및 이소부틸 알코올로 이루어진 군에서 선택된 2 이상의 알코올과, 테레프탈산이 반응하는 직접 에스테르화 반응; 또는 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 또는 디이소노닐테레프탈레이트 중에서 선택된 어느 하나의 테레프탈레이트와, 부틸 알코올 또는 이소부틸 알코올 중에서 선택된 어느 하나의 알코올이 반응하는 트랜스 에스테르화 반응;을 통하여 테레프탈레이트 화합물을 제조하는 것인 가소제 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,

상기 블렌딩하여 가소제 조성물을 얻는 단계 이후, 첨가제를 가소제 조성물 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부로 혼합하는 단계;를 더 포함하는 것인 가소제 조성물의 제조방법.

- [청구항 16] 제15항에 있어서,
 상기 첨가제는 아세틸시트레이트계 물질, 트리멜리테이트계 물질 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 가소제 조성물의 제조방법.
- [청구항 17] 수지 100 중량부; 및 제1항의 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
 상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물.
- [청구항 19] 제17항에 있어서,
 상기 수지 조성물은 전선, 바닥재, 자동차 내장재, 필름, 시트, 벽지 및 튜브로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 제품의 재료인 것인 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08J 5/18(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)

C08K 5/00; C08K 5/10; C08L 63/00; A61J 1/10; C08L 27/06; C08K 5/12; A61L 29/12; C07D 303/27; C08L 101/00; C08J 5/18

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: plasticizer, terephthalate, epoxidized oil, acetyl citrate, trimellitate, polyvinyl chloride, transitive, tensile strength

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0132683 A (LG CHEM. LTD.) 18 November 2014 See paragraphs [0086]-[0090], [0110]-[0112], [0150]; claims 1-17; and tables 1, 2.	1-19
Y	KR 10-2014-0005908 A (EVONIK OXENO GMBH.) 15 January 2014 See paragraphs [0034], [0036], [0143], [0144], [0164], [0166]-[0169], [0196], [0198], [0228]; claims 1-15; and table 7.	1-19
A	KR 10-2014-0052838 A (AEKYUNGPETROCHEMICALCO., LTD.) 07 May 2014 See paragraphs [0041], [0076]-[0078], [0082]-[0084]; and claims 1-14.	1-19
A	JP 2014-224275 A (EASTMAN CHEMICAL CO.) 04 December 2014 See paragraphs [0007]-[0011], [0022]; and claims 1-12.	1-19
A	US 2014-0205778 A1 (SAKAI, K.) 24 July 2014 See paragraphs [0034], [0035]; claims 1-6; and tables 1, 2.	1-19

 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

22 JUNE 2016 (22.06.2016)

Date of mailing of the international search report

23 JUNE 2016 (23.06.2016)

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/KR2016/002788

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2014-0132683 A	18/11/2014	CN 104284917 A	14/01/2015		
		CN 104284933 A	14/01/2015		
		CN 104395386 A	04/03/2015		
		EP 2821431 A1	07/01/2015		
		EP 2837646 A1	18/02/2015		
		EP 2851392 A1	25/03/2015		
		EP 2851393 A1	25/03/2015		
		JP 2015-520185 A	16/07/2015		
		KR 10-1447376 B1	18/12/2014		
		KR 10-1462797 B1	21/11/2014		
		KR 10-1495426 B1	23/02/2015		
		KR 10-2014-0132681 A	18/11/2014		
		KR 10-2014-0132682 A	18/11/2014		
		KR 10-2014-0132697 A	18/11/2014		
		TW 201443013 A	16/11/2014		
		TW 201446852 A	16/12/2014		
		TW 201512166 A	01/04/2015		
		US 2014-0336294 A1	13/11/2014		
		US 2014-0336319 A1	13/11/2014		
		US 2014-0336320 A1	13/11/2014		
		US 2015-0025186 A1	22/01/2015		
		US 9062179 B2	23/06/2015		
		US 9127141 B2	08/09/2015		
		US 9200138 B2	01/12/2015		
		WO 2014-181920 A1	13/11/2014		
		WO 2014-181922 A1	13/11/2014		
		WO 2014-182083 A1	13/11/2014		
		WO 2014-200138 A1	18/12/2014		
		KR 10-2014-0005908 A	15/01/2014	CA 2817282 A1	31/05/2012
				CN 103313847 A	18/09/2013
EP 2643156 A1	02/10/2013				
JP 2013-543917 A	09/12/2013				
US 2013-0317152 A1	28/11/2013				
WO 2012-069278 A1	31/05/2012				
KR 10-2014-0052838 A	07/05/2014	KR 10-1570386 B1	19/11/2015		
JP 2014-224275 A	04/12/2014	CA 2617786 A1	22/02/2007		
		CA 2617786 C	12/07/2011		
		CN 101238175 A	06/08/2008		
		EP 1913069 A1	23/04/2008		
		JP 2009-504851 A	05/02/2009		
		JP 2013-076096 A	25/04/2013		
		JP 5442992 B2	19/03/2014		
		JP 5775102 B2	09/09/2015		
		NO 20081219 A	07/03/2008		
		US 2007-0037926 A1	15/02/2007		
		US 2013-137789 A1	30/05/2013		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/002788

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 8372912 B2	12/02/2013
		WO 2007-021987 A1	22/02/2007
US 2014-0205778 A1	24/07/2014	CN 103930483 A	16/07/2014
		JP 2013-064113 A	11/04/2013
		WO 2013-031683 A1	07/03/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i
B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08K 5/00; C08K 5/10; C08L 63/00; A61J 1/10; C08L 27/06; C08K 5/12; A61L 29/12; C07D 303/27; C08L 101/00; C08J 5/18
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: 가소제, 테레프탈레이트, 에폭시화 오일, 아세틸시트레이트, 트리멜리테이트, 폴리염화비닐, 이황성, 인장강도

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0132683 A (주식회사 엘지화학) 2014.11.18 단락 [0086]-[0090], [0110]-[0112], [0150]; 청구항 1-17; 및 표 1, 2 참조.	1-19
Y	KR 10-2014-0005908 A (에보닉 옥세노 게엠베하) 2014.01.15 단락 [0034], [0036], [0143], [0144], [0164], [0166]-[0169], [0196], [0198], [0228]; 청구항 1-15; 및 표 7 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0052838 A (애경유화주식회사) 2014.05.07 단락 [0041], [0076]-[0078], [0082]-[0084]; 및 청구항 1-14 참조.	1-19
A	JP 2014-224275 A (EASTMAN CHEMICAL CO) 2014.12.04 단락 [0007]-[0011], [0022]; 및 청구항 1-12 참조.	1-19
A	US 2014-0205778 A1 (SAKAI, K.) 2014.07.24 단락 [0034], [0035]; 청구항 1-6; 및 표 1, 2 참조.	1-19

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

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

국제조사의 실제 완료일 2016년 06월 22일 (22.06.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 06월 23일 (23.06.2016)
--	---

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		
KR 10-2014-0132683 A	2014/11/18	CN 104284917 A	2015/01/14		
		CN 104284933 A	2015/01/14		
		CN 104395386 A	2015/03/04		
		EP 2821431 A1	2015/01/07		
		EP 2837646 A1	2015/02/18		
		EP 2851392 A1	2015/03/25		
		EP 2851393 A1	2015/03/25		
		JP 2015-520185 A	2015/07/16		
		KR 10-1447376 B1	2014/12/18		
		KR 10-1462797 B1	2014/11/21		
		KR 10-1495426 B1	2015/02/23		
		KR 10-2014-0132681 A	2014/11/18		
		KR 10-2014-0132682 A	2014/11/18		
		KR 10-2014-0132697 A	2014/11/18		
		TW 201443013 A	2014/11/16		
		TW 201446852 A	2014/12/16		
		TW 201512166 A	2015/04/01		
		US 2014-0336294 A1	2014/11/13		
		US 2014-0336319 A1	2014/11/13		
		US 2014-0336320 A1	2014/11/13		
		US 2015-0025186 A1	2015/01/22		
		US 9062179 B2	2015/06/23		
		US 9127141 B2	2015/09/08		
		US 9200138 B2	2015/12/01		
		WO 2014-181920 A1	2014/11/13		
		WO 2014-181922 A1	2014/11/13		
		WO 2014-182083 A1	2014/11/13		
		WO 2014-200138 A1	2014/12/18		
		KR 10-2014-0005908 A	2014/01/15	CA 2817282 A1	2012/05/31
				CN 103313847 A	2013/09/18
EP 2643156 A1	2013/10/02				
JP 2013-543917 A	2013/12/09				
US 2013-0317152 A1	2013/11/28				
WO 2012-069278 A1	2012/05/31				
KR 10-2014-0052838 A	2014/05/07	KR 10-1570386 B1	2015/11/19		
JP 2014-224275 A	2014/12/04	CA 2617786 A1	2007/02/22		
		CA 2617786 C	2011/07/12		
		CN 101238175 A	2008/08/06		
		EP 1913069 A1	2008/04/23		
		JP 2009-504851 A	2009/02/05		
		JP 2013-076096 A	2013/04/25		
		JP 5442992 B2	2014/03/19		
		JP 5775102 B2	2015/09/09		
		NO 20081219 A	2008/03/07		
		US 2007-0037926 A1	2007/02/15		
		US 2013-137789 A1	2013/05/30		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0205778 A1	2014/07/24	US 8372912 B2 WO 2007-021987 A1	2013/02/12 2007/02/22
		CN 103930483 A JP 2013-064113 A WO 2013-031683 A1	2014/07/16 2013/04/11 2013/03/07