

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7683897号
(P7683897)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 L 21/00 (2006.01)	C 0 8 L 21/00
C 0 8 K 5/11 (2006.01)	C 0 8 K 5/11
C 0 7 C 69/604 (2006.01)	C 0 7 C 69/604

請求項の数 10 (全19頁)

(21)出願番号	特願2023-560168(P2023-560168)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和4年10月27日(2022.10.27)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2024-513814(P2024-513814 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和6年3月27日(2024.3.27)	(72)発明者	ヒュン・キュ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/016620	(72)発明者	ジュ・ホ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー
(87)国際公開番号	WO2023/075475		最終頁に続く
(87)国際公開日	令和5年5月4日(2023.5.4)		
審査請求日	令和5年9月28日(2023.9.28)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0146517		
(32)優先日	令和3年10月29日(2021.10.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
前置審査			

(54)【発明の名称】 アコニテート系可塑剤組成物およびこれを含む樹脂組成物

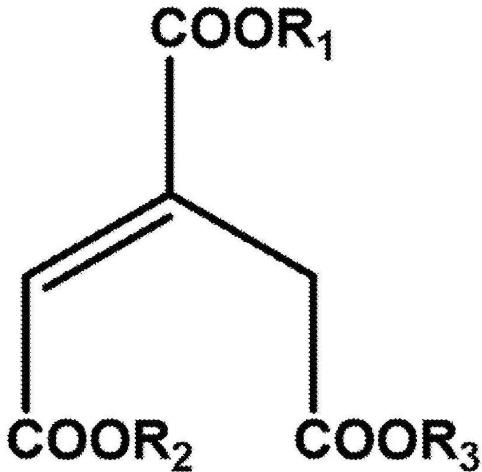
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1のアコニテートが1以上含まれたアコニテート系組成物を含み、前記アコニテートのアルキル基は、ヘキシルアルコールの異性体混合物から由来し、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノールおよび3-メチルペンタノールを含む、アコニテート系可塑剤組成物。

[化学式 1]

【化 1】



10

前記化学式 1 中、

$R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、 n -ヘキシル基、分岐状ヘキシル基またはシクロペンチルメチル基である。

【請求項 2】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、分岐化度が 2.0 以下である、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

20

【請求項 3】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、分岐化度が 1.5 以下である、請求項 2 に記載の可塑剤組成物。

【請求項 4】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物 100 重量部に対して、分岐状アルコールが 40 重量部以上含まれる、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

【請求項 5】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物 100 重量部に対して、分岐状アルコールが 50 ~ 95 重量部含まれる、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

30

【請求項 6】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物 100 重量部に対して、1-ヘキサノールが 40 重量部以下含まれる、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

【請求項 7】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノールおよびシクロペンチルメタノールを含む、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

【請求項 8】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物 100 重量部に対して、シクロペンチルメタノールが 20 重量部以下含まれる、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

40

【請求項 9】

樹脂 100 重量部と、請求項 1 に記載の可塑剤組成物 5 ~ 150 重量部とを含む、樹脂組成物。

【請求項 10】

前記樹脂は、ストレート塩化ビニル重合体、ペースト塩化ビニル重合体、エチレンビニルアセテート共重合体、エチレン重合体、プロピレン重合体、ポリケトン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ乳酸、天然ゴムおよび合成ゴムからなる群から選択される 1 種以上である、請求項 9 に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、同一の炭素数内に様々な構造のアルキル基を有するアコニテートを含む可塑剤組成物およびこれを含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

通常、可塑剤は、アルコールが、フタル酸およびアジピン酸といったポリカルボン酸と反応し、これに相当するエステルを形成する。また、人体に有害なフタレート系可塑剤の韓国内外の規制を考慮して、テレフタレート系、アジペート系、その他の高分子系などのフタレート系可塑剤の代わりに使用可能な可塑剤組成物に関する研究が続いている。

【 0 0 0 3 】

一方、床材、壁紙、軟質および硬質シートなどのプラスチック業種、カレンダーリング業種、押出/射出コンパウンド業種を問わず、このような環境にやさしい製品に対するニーズが増加しており、これに対する完成品別の品質特性、加工性および生産性を強化するために、変色および移行性、機械的物性などを考慮して、適切な可塑剤を使用する必要がある。

【 0 0 0 4 】

このような様々な使用領域において業種別に求められる特性である引張強度、伸び率、耐光性、移行性、ゲル化性あるいは吸収速度などに応じて、PVC樹脂に、可塑剤、充填剤、安定剤、粘度低下剤、分散剤、消泡剤、発泡剤などの副原料などを配合する。

【 0 0 0 5 】

一例として、PVCに適用可能な可塑剤組成物のうち、値段が相対的に安くて最も汎用的に使用されるジ(2-エチルヘキシル)テレフタレート(DEHTP)を適用する場合、硬度あるいはゾル粘度が高く、可塑剤の吸収速度が相対的に遅く、移行性およびストレス移行性も良好ではなかった。

【 0 0 0 6 】

その改善策として、DEHTPを含む組成物として、ブタノールとのトランスエステル化反応の生成物を可塑剤として適用することが考えられるが、可塑化効率は改善するものの、加熱減量や熱安定性などが劣り、機械的物性が多少低下するなど、物性の改善が求められて、一般的に、他の二次可塑剤との混用によりこれを補完する方式を採用する以外には、現在のところ解決策がない状況である。

【 0 0 0 7 】

しかし、二次可塑剤を適用する場合には、物性の変化に対する予測が難しく、製品単価が上昇する要因として作用する可能性があり、特定の場合以外には物性の改善が明確に示されず、樹脂との相溶性に問題を引き起こすなど、予想できない問題が発生するという欠点がある。

【 0 0 0 8 】

また、前記DEHTP製品の劣悪な移行性と減量特性を改善するために、トリメリテート系の製品としてトリ(2-エチルヘキシル)トリメリテートやトリイソノニルトリメリテートといった物質を適用する場合、移行性や減量特性は改善するものの、可塑化効率が低下し、樹脂に適切な可塑化効果を与えるためには相当量投入しなければならないという問題があり、そのため、比較的単価が高い製品という点で、商用化が不可能な状況である。

【 0 0 0 9 】

したがって、既存の製品としてフタレート系製品の環境的な問題を解決するための製品またはフタレート系製品の環境的な問題を改善するための環境にやさしい製品の劣悪な物性を改善した製品などの開発が求められる状況である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、可塑剤組成物として、アルキル基がヘキシルアルコールの異性体混合物から由来したアコニテートを含むことにより、既存の可塑剤に比べて、機械的物性と耐ストレ

10

20

30

40

50

ス性を同等以上の水準に維持し、且つ可塑化効率および耐移行性を改善することができる可塑剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

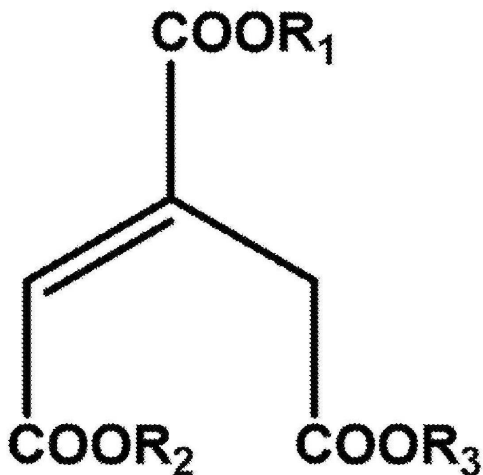
上記課題を解決するために、本発明は、可塑剤組成物および前記可塑剤組成物を含む樹脂組成物を提供する。

【0012】

具体的には、(1)本発明は、下記化学式1のアコニテートが1以上含まれたアコニテート系組成物を含み、前記アコニテートのアルキル基は、ヘキシルアルコールの異性体混合物から由来し、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール、4-メチルペンタノール、1,1-ジメチルブタノール、1,2-ジメチルブタノール、1,3-ジメチルブタノール、2,2-ジメチルブタノール、2,3-ジメチルブタノール、3,3-ジメチルブタノール、1-エチルブタノール、2-エチルブタノール、3-エチルブタノールおよびシクロペンチルメタノールからなる群から選択される2以上を含むアコニテート系可塑剤組成物を提供する。

[化学式1]

【化1】



前記化学式1中、

$R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、 n -ヘキシル基、分岐状ヘキシル基またはシクロペンチルメチル基である。

【0013】

(2)本発明は、前記(1)において、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、分岐化度が2.0以下である可塑剤組成物を提供する。

【0014】

(3)本発明は、前記(1)または(2)において、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、分岐化度が1.5以下である可塑剤組成物を提供する。

【0015】

(4)本発明は、前記(1)~(3)のいずれか一つにおいて、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノールおよび3-メチルペンタノールを含む可塑剤組成物を提供する。

【0016】

(5)本発明は、前記(1)~(4)のいずれか一つにおいて、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物100重量部に対して、分岐状アルコールが40重量部以上含まれる可塑剤組成物を提供する。

【0017】

10

20

30

40

50

(6) 本発明は、前記(1)～(5)のいずれか一つにおいて、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物100重量部に対して、分岐状アルコールが50～95重量部含まれる可塑剤組成物を提供する。

【0018】

(7) 本発明は、前記(1)～(6)のいずれか一つにおいて、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物100重量部に対して、1-ヘキサノールが40重量部以下含まれる可塑剤組成物を提供する。

【0019】

(8) 本発明は、前記(1)～(7)のいずれか一つにおいて、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノールおよびシクロペンチルメタノールを含む可塑剤組成物を提供する。

10

【0020】

(9) 本発明は、前記(1)～(8)のいずれか一つにおいて、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、異性体混合物100重量部に対して、シクロペンチルメタノールが20重量部以下含まれる可塑剤組成物を提供する。

【0021】

(10) 本発明は、樹脂100重量部と、前記(1)～(9)のいずれか一つによる可塑剤組成物5～150重量部とを含む樹脂組成物を提供する。

【0022】

(11) 本発明は、前記(10)において、前記樹脂は、ストレート塩化ビニル重合体、ペースト塩化ビニル重合体、エチレンビニルアセテート共重合体、エチレン重合体、プロピレン重合体、ポリケトン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ乳酸、天然ゴムおよび合成ゴムからなる群から選択される1種以上である樹脂組成物を提供する。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明の一実施形態による可塑剤組成物は、樹脂組成物に使用する場合、既存の可塑剤に比べて、機械的物性と耐ストレス性を同等以上の水準に維持および改善し、且つ減量特性と可塑化効率などの物性を改善することができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本明細書および特許請求の範囲にて使用されている用語や単語は、通常のもしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念に解釈すべきである。

30

【0025】

用語の定義

本明細書で用いられているような「組成物」という用語は、当該組成物の材料から形成された反応生成物および分解生成物だけでなく、当該組成物を含む材料の混合物を含む。

【0026】

本明細書で用いられているような「ストレート塩化ビニル重合体」という用語は、塩化ビニル重合体の種類の一つであり、懸濁重合またはバルク重合などにより重合されたものを意味することができ、数十～数百マイクロメートルサイズを有する多量の気孔が分布された多孔性粒子の形態を有し、凝集性がなく、流動性に優れた重合体を意味する。

40

【0027】

本明細書で用いられているような「ペースト塩化ビニル重合体」という用語は、塩化ビニル重合体の種類の一つであり、微細懸濁重合、微細シード重合、または乳化重合などにより重合されたものを意味することができ、数十～数千ナノメートルサイズを有する微細で緻密な空隙がない粒子として、凝集性を有し、流動性が劣る重合体を意味する。

【0028】

「含む」、「有する」という用語およびこれらの派生語は、これらが具体的に開示され

50

ているかそうでないかに関係なく、任意の追加の成分、ステップあるいは手続きの存在を排除することを意図しない。如何なる不確実性も避けるために、「含む」という用語の使用により請求されたすべての組成物は、逆に記述されない限り、重合体であるかあるいはその他のものであるかに関係なく、任意の追加の添加剤、補助剤、あるいは化合物を含むことができる。これとは対照的に、「で本質的に構成される」という用語は、操作性に必須でないもの以外は、任意のその他の成分、ステップあるいは手続きを任意の連続する説明の範囲から排除する。「で構成される」という用語は、具体的に記述されるか列挙されていない任意の成分、ステップあるいは手続きを排除する。

【0029】

測定方法

本明細書において、組成物内の成分の含量の分析は、ガスクロマトグラフィー測定により行い、Agilent社製のガスクロマトグラフィー機器（製品名：Agilent 7890 GC、カラム：HP-5、キャリアガス：ヘリウム（flow rate 2.4 mL/min）、検出器（detector）：F.I.D、注入量（injection volume）：1 μL、初期値：70 / 4.2 min、終期値：280 / 7.8 min、program rate：15 / min）により分析する。

【0030】

本明細書において、「硬度（hardness）」は、ASTM D2240に準じて、25 でのショア硬度（Shore「A」および/またはShore「D」）を意味し、3T 10sの条件で測定し、可塑化効率を評価する指標になることができ、低いほど可塑化効率に優れることを意味する。

【0031】

本明細書において、「引張強度（tensile strength）」は、ASTM D638方法に準じて、テスト機器であるU.T.M（メーカー名：Instron、モデル名：4466）を用いて、クロスヘッドスピード（cross head speed）を200 mm/min（1T）で引っ張った後、試験片が切断される地点を測定し、下記の数学式1で計算する。

【0032】

[数学式1]

引張強度（kgf/cm²）=ロード（load）値（kgf）/厚さ（cm）×幅（cm）

【0033】

本明細書において、「伸び率（elongation rate）」は、ASTM D638方法に準じて、前記U.T.Mを用いて、クロスヘッドスピード（cross head speed）を200 mm/min（1T）で引っ張った後、試験片が切断される地点を測定し、下記数学式2で計算する。

【0034】

[数学式2]

伸び率（%）=伸長後の長さ/初期の長さ×100

【0035】

本明細書において「移行損失（migration loss）」は、KSM-3156に準じて、厚さ2 mm以上の試験片を得て、試験片の両面にガラスプレート（Glass Plate）を付着した後、1 kgf/cm²の荷重を加える。試験片を熱風循環式オープン（80 ）で72時間放置した後、取り出し、常温で4時間冷却させる。その後、試験片の両面に付着したガラスプレート（Glass Plate）を除去した後、ガラスプレートとSpecimen Plateをオープンに放置する前と後の重量を測定し、移行損失量を下記数学式3によって計算する。

【0036】

[数学式3]

移行損失量（%）= {（初期の試験片の重量）-（オープン放置後の試験片の重量）/

10

20

30

40

50

(初期の試験片の重量) } × 100

【0037】

本明細書において、「加熱減量 (volatile loss)」は、試験片を80で72時間作業した後、試験片の重量を測定する。

【0038】

[数学式4]

加熱減量 (%) = { (初期の試験片の重量) - (作業後の試験片の重量) / (初期の試験片の重量) } × 100

【0039】

前記様々な測定条件の場合、温度、回転速度、時間などの詳細条件は、場合によって多少相違し得、相違する場合には、その測定方法および条件を別に明示する。

10

【0040】

以下、本発明に関する理解を容易にするために、本発明をより詳細に説明する。

【0041】

本発明の一実施形態によると、下記の化学式1のアコニテートが1以上含まれたアコニテート系組成物を含み、前記アコニテートのアルキル基は、ヘキシルアルコールの異性体混合物から由来し、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール、4-メチルペンタノール、1,1-ジメチルブタノール、1,2-ジメチルブタノール、1,3-ジメチルブタノール、2,2-ジメチルブタノール、2,3-ジメチルブタノール、3,3-ジメチルブタノール、1-エチルブタノール、2-エチルブタノール、3-エチルブタノールおよびシクロペンチルメタノールからなる群から選択される2以上を含むアコニテート系可塑剤組成物が提供される。

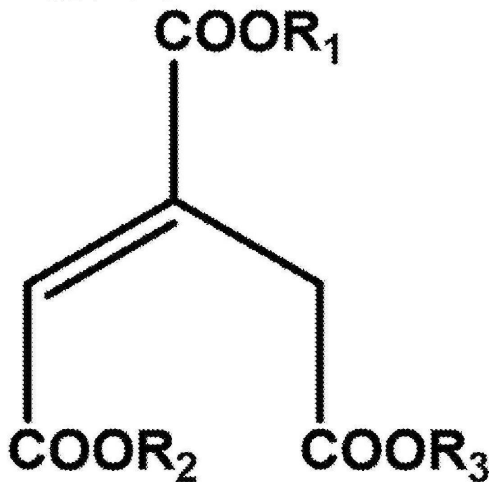
20

【0042】

[化学式1]

【化2】

[化学式1]



30

40

【0043】

前記化学式1中、

R₁ ~ R₃は、それぞれ独立して、n-ヘキシル基、分岐状ヘキシル基またはシクロペンチルメチル基である。

【0044】

前記可塑剤組成物は、アコニット酸またはその誘導体とヘキシルアルコール混合物との直接エステル化反応、もしくはトリアルキルアコニテートとヘキシルアルコール混合物とのトランスエステル化反応により生成される生成物であることができ、この時に適用されるヘキシルアルコールの混合物は、互いに異なる構造を有するヘキシルアルコールの混合

50

物、すなわち、構造異性体の混合物であることができる。さらに具体的には、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1 - ヘキサノール、1 - メチルペンタノール、2 - メチルペンタノール、3 - メチルペンタノール、4 - メチルペンタノール、1, 1 - ジメチルブタノール、1, 2 - ジメチルブタノール、1, 3 - ジメチルブタノール、2, 2 - ジメチルブタノール、2, 3 - ジメチルブタノール、3, 3 - ジメチルブタノール、1 - エチルブタノール、2 - エチルブタノール、3 - エチルブタノールおよびシクロペンチルメタノールからなる群から選択される2以上を含むことができる。

【0045】

このようなヘキシルアルコール異性体内に含まれたアルコールに応じて、前記化学式1の $R_1 \sim R_3$ のアルキル基が定められることができ、最終組成物には、前記3個のアルキル基にヘキシルアルコールの異性体アルキル基がそれぞれ3個、2個または1個が結合した様々な組成物が含まれることができ、最終組成物内の成分の比率は、反応するヘキシルアルコール混合物内の各構造異性体成分の比率に応じて定められることができる。

10

【0046】

このように、アコニテート系可塑剤を適用するにあたり、炭素数が6であるアルコールを使用する場合には、炭素数が6に達しないものに比べて、引張強度、伸び率および加熱減量が大きく改善することができ、炭素数が6を超える場合に比べて、可塑化効率に優れることができ、耐移行性、引張強度および伸び率にも優れることができる。

【0047】

本発明の一実施形態による可塑剤組成物のヘキシルアルコール異性体混合物は、分岐化度が、2.0以下であり、好ましくは1.5以下であることができる。具体的には、前記分岐化度は、1.5以下であることができ、1.3以下であることができ、さらに好ましくは1.1以下、特に好ましくは1.0以下であることができる。また、0.1以上であることができ、0.2以上であることができ、0.3以上であることができ、最も好ましくは0.7以上であることができる。このヘキシルアルコールの異性体混合物の分岐化度は、ヘキシルアルコールから生成されたアコニテート系可塑剤組成物においても同様に維持されることができる。分岐化度が高すぎると、物性間のバランスが崩れて、製品が、いずれか一つ以上の評価基準に達しない問題が発生し得るが、好ましい範囲として1.5以下である場合には、機械的物性だけでなく、移行損失と加熱減量の改善がより最適化することができ、物性間のバランスに優れることができる。

20

30

【0048】

ここで、分岐化度とは、組成物内に含まれた物質に結合したアルキル基が何個の分岐炭素を有するかを意味することができ、当該物質の重量比に応じてその程度が決定されることができる。例えば、アルコール混合物に、n - ヘキシルアルコールが60重量%、メチルペンタノールが30重量%、そしてエチルブタノールが10重量%含まれていると仮定すると、前記各アルコールの分岐炭素数は、それぞれ、0、1および2であり、分岐化度は、 $[(60 \times 0) + (30 \times 1) + (10 \times 2)] / 100$ で計算されて0.5であることができる。一方、本発明の分岐化度を定義するにあたり、シクロペンチルメタノールの場合、分岐炭素数は、0とみなす。本発明において、1 - ヘキサノールの分岐炭素数は0であり、1 - メチルペンタノール、2 - メチルペンタノール、3 - メチルペンタノール、4 - メチルペンタノールの分岐炭素数は1であり、1, 1 - ジメチルブタノール、1, 2 - ジメチルブタノール、1, 3 - ジメチルブタノール、2, 2 - ジメチルブタノール、2, 3 - ジメチルブタノール、3, 3 - ジメチルブタノール、1 - エチルブタノール、2 - エチルブタノールの分岐炭素数は2である。

40

【0049】

前記ヘキシルアルコール異性体混合物は、1 - ヘキサノールおよび2 - メチルペンタノールを含むことができる。このように、異性体混合物内に1 - ヘキサノールと2 - メチルペンタノールがともに含まれると、物性間のバランスを維持することができ、加熱減量の面で優れた効果を得ることができる。好ましくは、3 - メチルペンタノールをさらに含むことができ、この場合、物性間のバランスが非常に優れる利点がある。

50

【 0 0 5 0 】

前記 2 - メチルペンタノールを含む分岐状ヘキシルアルコールは、異性体混合物 1 0 0 重量部に対して、4 0 重量部以上含まれることができ、5 0 重量部以上、6 0 重量部以上含まれることができ、好ましくは 6 5 重量部以上、7 0 重量部以上含まれることができる。最大量としては、全て分岐状であることができ、9 9 重量部以下、9 8 重量部が含まれることができ、好ましくは 9 5 重量部以下、または 9 0 重量部以下含まれることができる。この範囲で、分岐状ヘキシルアルコールが含まれる場合には、機械的物性の改善を期待することができる。

【 0 0 5 1 】

また、前記 1 - ヘキサノールの直鎖状アルコールは、異性体混合物 1 0 0 重量部に対して、5 0 重量部以下含まれることができ、4 0 重量部以下であることができ、好ましくは 3 0 重量部以下であることができる。前記 1 - ヘキサノールは、成分内に存在しないこともできるが、少なくとも 2 重量部以上含まれることができ、この場合、物性間のバランスを維持し、且つ機械的物性が改善する利点を有することができる。直鎖状アルコールは、理論上、優れた効果を奏するものと知られているが、本発明では、このような理論上の結果と相違する結果を得ており、分岐状のアルコールが含まれた異性体混合物が適用される場合がより物性のバランスに優れることを確認した。

10

【 0 0 5 2 】

また、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、1 - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、3 - メチルペンタノールおよびシクロペンチルメタノールを含むことができる。好ましくは、シクロペンチルメタノールをさらに含むことで、可塑化効率や引張強度を小幅に改善することができる。

20

【 0 0 5 3 】

この場合、前記シクロペンチルメタノールは、異性体混合物 1 0 0 重量部に対して、2 0 重量部以下であることができ、好ましくは 1 5 重量部以下であることができ、存在しないか、これによる効果を得るための最小量は 2 重量部であることができる。

【 0 0 5 4 】

具体的には、最終組成物内に分岐状アルキル基が、全体のアルキル基のうちどの程度の比率で存在するか、さらには、分岐状アルキル基のうち特定の分岐アルキル基が如何なる比率で存在するかなどの特徴によって、可塑化効率と移行性 / 減量特性の物性にバランスを取り、引張強度と伸び率のような機械的物性および耐ストレス性も同等以上の水準を維持することができる。これは、上述のヘキシルアルコールの異性体の成分およびその成分比から達成することができる。

30

【 0 0 5 5 】

これにより、既存のフタレート系製品の環境的な問題を除去し、且つ減量特性をより改善した製品の実現が可能であり、既存のテレフタレート系製品の移行性および減量特性を著しく改善することができる。既存の商用製品に比べて加熱減量が改善した製品の実現が可能である。

【 0 0 5 6 】

本発明の一実施形態による可塑剤組成物を製造する方法は、当業界において周知の方法であり、上述の可塑剤組成物を製造することができる場合であれば、特に制限なく適用可能である。

40

【 0 0 5 7 】

例えば、アコニット酸、その無水物または誘導体とヘキシルアルコールの異性体混合物を直接エステル化反応させて前記組成物を製造することができ、トリアルキルアコニテートとヘキシルアルコールの異性体混合物をトランスエステル化反応させて組成物を製造することもできる。

【 0 0 5 8 】

本発明の一実施形態による可塑剤組成物は、前記エステル化反応を適切に行って製造された物質であり、上述の条件に合致するものとして、各系別のアコニテート間の重量比な

50

どが好ましく合わせられる場合であれば、製造方法は特に制限されない。

【0059】

一例として、前記直接エステル化反応は、アコニット酸またはその誘導体とヘキシルアルコールの異性体混合物を投入した後、触媒を添加し、窒素雰囲気下で反応させるステップと、未反応の原料を除去するステップと、未反応の原料および触媒を中和（または非活性化）するステップと、不純物を除去（例えば、減圧蒸留など）濾過するステップとにより行われることができる。

【0060】

前記ヘキシルアルコールの異性体混合物の成分および成分の重量比は、上述のとおりである。前記ヘキシルアルコールの異性体混合物は、酸100モル%に対して、200～900モル%、200～700モル%、200～600モル%、250～600モル%、あるいは270～600モル%の範囲内で使用されることができ、このアルコールの含量を制御することで、最終組成物内の成分比を制御することができる。

10

【0061】

前記触媒は、一例として、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、アルキル硫酸などの酸触媒、乳酸アルミニウム、フッ化リチウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化カルシウム、塩化鉄、リン酸アルミニウムなどの金属塩、ヘテロポリ酸などの金属酸化物、天然/合成ゼオライト、カチオンおよびアニオン交換樹脂、テトラアルキルチタネート(tetraalkyl titanate)およびそのポリマーなどの有機金属から選択される1種以上であることができる。具体的な例として、前記触媒は、テトラアルキルチタネートを使用することができる。好ましくは、活性温度が低い酸触媒として、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などが適切である。

20

【0062】

触媒の使用量は、種類に応じて相違することができ、一例として、均一触媒の場合には、反応物の総100重量%に対して、0.01～5重量%、0.01～3重量%、1～5重量%あるいは2～4重量%の範囲内、また、不均一触媒の場合には、反応物の全量の5～200重量%、5～100重量%、20～200重量%、あるいは20～150重量%の範囲内であることができる。

【0063】

この際、前記反応温度は、100～280、100～250、あるいは120～230の範囲内であることができる。

30

【0064】

他の一例として、前記トランスエステル化反応は、トリアルキルアコニテートと、前記ヘキシルアルコールの異性体混合物が反応することであり得る。不純物を最少化する観点で、前記トリアルキルアコニテートのアルキル基は、ヘキシル基であることが好ましく、この場合、前記トリアルキルアコニテートのヘキシル基が直鎖状である場合、ヘキシルアルコールの異性体混合物は、分岐状アルコールを含むか、トリアルキルアコニテートのヘキシル基が分岐状である場合、ヘキシルアルコールの異性体混合物は、直鎖状アルコールを含むようにして、最終的に得られるアコニテートのアルキル基が直鎖状および分岐状をいずれも含むようにすることができる。

40

【0065】

本発明で使用される「トランスエステル化反応」は、下記反応式1のように、アルコールとエステルが反応して、以下の反応式1に示されているように、エステルのR'がアルコールのR'と互いに相互交換される反応を意味する。

【0066】

[反応式1]

【化3】



【0067】

一般的に、前記トランスエステル化反応が行われると、アルキル基が2種である場合には、アルコールのアルコキッドがエステル化合物に存在する3個のエステル（RCOOR'）基の炭素を攻撃する場合；エステル化合物に存在する2個のエステル（RCOOR''）基の炭素を攻撃する場合；エステル化合物に存在する1個のエステル（RCOOR'）基の炭素を攻撃する場合；反応が行われていない未反応の場合；のように、4つの場合の数に応じて4タイプのエステル組成物が生成されることができる。

10

【0068】

ただし、本発明による可塑剤組成物に含まれるアコニテートの場合、エステル基の結合位置に応じて2個のエステル基が交換される場合および1個のエステル基が交換される場合に対しては、それぞれ3種ずつ形成されることができ、それによって、最終組成物内には、最大8種の化合物が混合されていることができる。しかし、本発明によるヘキシルアルコールの異性体混合物の場合、存在するアルキル基が2種以上であるため、その種類はより様々であることができる。

20

【0069】

また、前記トランスエステル化反応は、酸-アルコール間のエステル化反応に比べて、廃水の問題が引き起こされないという利点がある。

【0070】

前記トランスエステル化反応によって製造された混合物は、アルコールの添加量に応じて前記混合物の組成比を制御することができる。前記アルコールの添加量は、トリアルキルアコニテート化合物100重量部に対して、0.1~200重量部、具体的には1~150重量部、さらに具体的には5~100重量部であることができる。参考までに、最終組成物内の成分比を決定するものは、前記直接エステル化反応でのように、アルコールの添加量であることができる。

30

【0071】

本発明の一実施形態によると、前記トランスエステル化反応は、120~190、好ましくは135~180、さらに好ましくは141~179の反応温度下で、10分~10時間、好ましくは30分~8時間、さらに好ましくは1~6時間行われることが好ましい。前記温度および時間の範囲内では、最終可塑剤組成物の成分比を効率的に制御することができる。この際、前記反応時間は、反応物を昇温した後、反応温度に達した時点から計算されることができる。

【0072】

前記トランスエステル化反応は、酸触媒または金属触媒下で実施されることができ、この場合、反応時間が短縮する効果がある。

40

【0073】

前記酸触媒は、一例として、硫酸、メタンスルホン酸またはp-トルエンスルホン酸などであることができ、前記金属触媒は、一例として、有機金属触媒、金属酸化物触媒、金属塩触媒または金属自体であることができる。

【0074】

前記金属成分は、一例として、スズ、チタンおよびジルコニウムからなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらの2種以上の混合物であることができる。

【0075】

50

また、前記トランスエステル化反応の後、未反応のアルコールと反応副生成物などを蒸留させて除去するステップをさらに含むことができる。前記蒸留は、一例として、前記アルコールと反応副生成物の沸点の差を用いて別に分離する2ステップ蒸留であることができる。さらに他の一例として、前記蒸留は、混合蒸留であることができる。この場合、エステル系可塑剤組成物を所望の組成比で比較的安定的に確保することができる効果がある。前記混合蒸留は、未反応のアルコールと反応副生成物を同時に蒸留することを意味する。

【0076】

本発明の他の一実施形態によると、上述の可塑剤組成物および樹脂を含む樹脂組成物が提供される。

【0077】

前記樹脂は、当分野において周知の樹脂を使用することができる。例えば、ストレート塩化ビニル重合体、ペースト塩化ビニル重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン重合体、プロピレン重合体、ポリケトン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ乳酸、天然ゴム、合成ゴムおよび熱可塑性エラストマーからなる群から選択される1種以上の混合物などを使用することができるが、これに制限されるものではない。

【0078】

前記可塑剤組成物は、前記樹脂100重量部に対して、5~150重量部、好ましくは5~130重量部、または10~120重量部含まれることができる。

【0079】

一般的に、可塑剤組成物が使用される樹脂は、熔融加工またはプラスチック加工により樹脂製品として製造されることができ、熔融加工樹脂とプラスチック加工樹脂は、各重合方法に応じて異なるように生産されるものであることができる。

【0080】

例えば、塩化ビニル重合体は、熔融加工に使用される場合、懸濁重合などで製造され平均粒径が大きい固体状の樹脂粒子が使用され、このような塩化ビニル重合体は、ストレート塩化ビニル重合体と称し、プラスチック加工に使用される場合、乳化重合などで製造され微細な樹脂粒子としてゾル状態の樹脂が使用され、このような塩化ビニル重合体は、ペースト塩化ビニル樹脂と称する。

【0081】

この際、前記ストレート塩化ビニル重合体の場合、可塑剤は、重合体100重量部に対して5~80重量部の範囲内で含まれることが好ましく、ペースト塩化ビニル重合体の場合、重合体100重量部に対して40~120重量部の範囲内で含まれることが好ましい。

【0082】

前記樹脂組成物は、充填剤をさらに含むことができる。前記充填剤は、前記樹脂100重量部に対して、0~300重量部、好ましくは50~200重量部、さらに好ましくは100~200重量部であることができる。

【0083】

前記充填剤は、当分野において周知の充填剤を使用することができ、特に制限されない。例えば、シリカ、マグネシウムカーボネート、カルシウムカーボネート、硬質炭、タルク、水酸化マグネシウム、チタンジオキシド、マグネシウムオキシド、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マグネシウムシリケートおよび硫酸バリウムから選択される1種以上の混合物であることができる。

【0084】

また、前記樹脂組成物は、必要に応じて、安定化剤などのその他の添加剤をさらに含むことができる。前記安定化剤などのその他の添加剤は、一例として、それぞれ、前記樹脂100重量部に対して、0~20重量部、好ましくは1~15重量部であることができる。

【0085】

前記安定化剤は、例えば、カルシウム-亜鉛の複合ステアリン酸塩などのカルシウム-亜鉛系(Ca-Zn系)安定化剤またはバリウム-亜鉛(Ba-Zn系)安定化剤を使用することができるが、これに特に制限されるものではない。

10

20

30

40

50

【0086】

前記樹脂組成物は、上述のように、溶融加工およびプラスチック加工のいずれにも適用可能であり、例えば、溶融加工は、カレンダーリング加工、押出加工、または射出加工が適用されることができ、プラスチック加工は、コーティング加工などが適用されることができ。

【0087】

実施例

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例をあげて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は、様々な他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が以下で詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界において平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

10

【0088】

実施例 1

攪拌機、凝縮器およびデカンターが設置された反応器に、アコニット酸 452.7 g、ヘキシルアルコールの異性体混合物 1035.1 g、およびテトラブチルチタネート (TnBT) 1.5 g を投入した後、窒素雰囲気下でエステル化反応させて反応を終了し、触媒および製品をアルカリ水溶液で中和し、未反応のアルコールおよび水分を精製して、最終的に可塑剤組成物を得た。

【0089】

ここで使用したヘキシルアルコールの異性体混合物のアルコール組成は、1 - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、3 - メチルペンタノールおよびシクロペンチルメタノールを 10 : 40 : 45 : 5 の重量比で混合したものである。

20

【0090】

実施例 2

前記実施例 1 と同様に実施するが、ヘキシルアルコールの異性体混合物として、1 - ヘキサノール、2 - メチルペンタノールおよび 3 - メチルペンタノールが 20 : 35 : 45 の重量比で混合したものを使用して可塑剤組成物を得た。

【0091】

実施例 3

前記実施例 1 と同様に実施するが、ヘキシルアルコールの異性体混合物として 1 - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、3 - メチルペンタノールおよびシクロペンチルメタノールが 10 : 45 : 30 : 15 の重量比で混合したものを使用して可塑剤組成物を得た。

30

【0092】

比較例 1

ジオクチルフタレート (DOP、LG 化学製) を可塑剤として使用した。

【0093】

比較例 2

ジイソニルフタレート (DINP、LG 化学製) を可塑剤として使用した。

【0094】

比較例 3

ジ(2 - エチルヘキシル)テレフタレート (GL300、LG 化学製) を可塑剤として使用した。

40

【0095】

比較例 4

前記実施例 1 でアコニット酸の代わりにクエン酸 493 g を使用した以外は、同様に実施して可塑剤組成物を得た。

【0096】

比較例 5

前記比較例 4 でさらにエステル化反応の後、酢酸無水物を投入してアセチル化した以外は、同様に実施して可塑剤組成物を得た。

50

【 0 0 9 7 】

比較例 6

前記実施例 1 でヘキシルアルコールの異性体混合物の代わりに 2 - メチルペンタノール単一化合物を 1 0 3 5 . 1 g 使用した以外は、同様に実施して可塑剤組成物を得た。

【 0 0 9 8 】

比較例 7

前記実施例 1 でヘキシルアルコールの異性体混合物の代わりに n - ペンタノール単一化合物を 6 8 0 g 使用した以外は、同様に実施して可塑剤組成物を得た。

【 0 0 9 9 】

比較例 8

前記実施例 1 でヘキシルアルコールの異性体混合物の代わりに n - ヘプタノール単一化合物を 8 9 0 g 使用した以外は、同様に実施して可塑剤組成物を得た。

【 0 1 0 0 】

前記実施例および比較例で使用されている酸とアルコールの種類をまとめて、下記表 1 に示した。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

	酸	アルコール(重量部)			
		1-H	2-MP	3-MP	CYP-M
実施例1	AA	10	40	45	5
実施例2	AA	20	35	45	0
実施例3	AA	10	45	30	15
比較例1	DOP				
比較例2	DINP				
比較例3	DEHTP				
比較例4	CA	10	40	45	5
比較例5	ACA	10	40	45	5
比較例6	AA	0	100	0	0
比較例7	AA	n-ペンタノール使用			
比較例8	AA	n-ヘプタノール使用			

AA : アコニット酸

CA : クエン酸

ACA : アセチルクエン酸

1 - H : 1 - ヘキサノール

2 - MP : 2 - メチルペンタノール

3 - MP : 3 - メチルペンタノール

CYP - M : シクロペンチルメタノール

【 0 1 0 2 】

実験例 1 : シート性能の評価

実施例および比較例の可塑剤を使用して、ASTM D 6 3 8 に準じて、以下のような処方および作製条件で試験片を作製した。

【 0 1 0 3 】

(1) 処方：ストレート塩化ビニル重合体 (LS100) 100重量部、可塑第50重量部および安定剤 (BZ-153T) 3重量部

【0104】

(2) 配合：98 で700rpmでミキシング

【0105】

(3) 試験片の作製：ロールミル (Roll mill) で160 で4分間、プレス (press) で180 で2.5分間 (低圧) および2分間 (高圧) 作業して、1T、2Tおよび3Tシートを作製

【0106】

(4) 評価項目

1) 硬度 (hardness) : ASTM D2240に準じて、25 でのショア硬度 (Shore「A」および「D」) を3T試験片で10秒間測定した。数値が小さいほど可塑化効率に優れるものと評価される。

【0107】

2) 引張強度 (tensile strength) および引張残率 (tensile strength retention) : ASTM D638の方法に準じて、テスト機器であるU.T.M (製造社 ; Instron、モデル ; 4466) を用いて、200mm/minのクロスヘッドスピード (cross head speed) で引っ張った後、1T試験片が切断される地点を測定した。引張強度は、以下のように計算した。

【0108】

引張強度 (kgf/cm²) = ロード (load) 値 (kgf) / 厚さ (cm) × 幅 (cm)

【0109】

引張残率は、100 のオープンで試験片を168時間放置した後、試験片に残存する引張強度の比率を測定するものであり、測定方法は、上述の引張強度の測定方法と同一である。

【0110】

3) 伸び率 (tensile elongation) および伸長残率 (tensile elongation retention) の測定 : ASTM D638の方法に準じて、前記U.T.Mを用いて、200mm/minのクロスヘッドスピード (cross head speed) で引っ張った後、1T試験片が切断する地点を測定した後、伸び率を以下のように計算した。

【0111】

伸び率 (%) = 伸長後の長さ / 初期の長さ × 100 で計算した。

【0112】

伸長残率は、100 のオープンで試験片を168時間放置した後、試験片に残存する伸び率の比率を測定するものであり、測定方法は、上述の伸び率の測定方法と同一である。

【0113】

4) 移行損失 (migration loss) の測定 : KSM-3156に準じて、厚さ2mm以上の試験片を得て、1T試験片の両面にガラスプレート (Glass Plate) を付着した後、1kgf/cm²の荷重を加えた。試験片を熱風循環式オープン (80) で72時間放置した後、取り出し、常温で4時間冷却させた。その後、試験片の両面に付着されたガラスプレートを除去した後、ガラスプレートとSpecimen Plateをオープンに放置する前と後の重量を測定し、移行損失量を以下のような式によって計算した。

移行損失量 (%) = { (常温での試験片の初期の重量 - オープン放置後の試験片の重量) / (常温での試験片の初期の重量) } × 100

【0114】

5) 加熱減量 (volatile loss) の測定 : 前記作製された試験片を80 で72時間作業した後、試験片の重量を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

加熱減量（重量％）＝初期の試験片の重量－（ 8 0 、 7 2 時間作業後の試験片の重量）／初期の試験片の重量× 1 0 0 で計算した。

【 0 1 1 6 】

6) ストレステスト（耐ストレス性）：厚さ 2 mm の試験片を折り曲げた状態で 2 3 で 1 6 8 時間放置した後、移行程度（にじみ出る程度）を観察し、その結果を数値で記載し、0 に近いほど優れた特性を示した。

【 0 1 1 7 】

7) 吸収速度評価：可塑剤と樹脂組成物の配合過程で、ミキサーのトルクが安定化する状態になるまでの時間を測定し、評価した。

10

【 0 1 1 8 】

（ 5 ） 評価結果

上記項目の評価結果を下記表 2 および表 3 に示した。

【 0 1 1 9 】

【 表 2 】

	可塑化効率		引張特性		伸長特性	
	Shore A	Shore D	引張強度 (kgf/cm ²)	引張残率 (%)	伸び率 (%)	伸長残率 (%)
実施例1	87.0	39.7	223.4	111.4	333.7	87.8
実施例2	87.2	39.9	224.8	108.4	340.2	93.4
実施例3	87.1	39.9	230.4	113.5	338.4	92.5
比較例1	86.3	39.3	211.6	116.4	313.2	78.2
比較例2	88.0	41.3	223.0	102.5	330.0	90.6
比較例3	89.7	42.5	235.5	101.5	343.6	91.8
比較例4	86.8	39.5	204.5	105.6	311.5	89.4
比較例5	90.2	43.9	235.8	101.4	311.4	91.0
比較例6	86.1	38.0	204.5	101.2	315.4	90.0
比較例7	86.5	38.2	206.7	92.3	280.6	70.8
比較例8	89.0	42.1	218.7	95.6	312.0	93.2

20

30

【 0 1 2 0 】

40

50

【表 3】

	移行損失 (%)	加熱減量 (%)	耐ストレス性			吸収速度 (mm:ss)
			1日	3日	5日	
実施例1	2.05	1.59	0.5	0.5	0	6:40
実施例2	1.75	1.50	0.5	0.5	0	6:30
実施例3	1.65	1.42	0.5	0.5	0	6:20
比較例1	1.48	1.81	0	0	0	5:56
比較例2	2.03	0.83	0	0.5	0	7:06
比較例3	6.16	0.91	1.5	3	3	8:08
比較例4	1.64	1.38	0.5	0.5	0.5	6:15
比較例5	3.28	0.96	0.5	1	1	7:50
比較例6	2.07	1.32	0.5	0.5	0	6:45
比較例7	1.45	6.00	0.5	1	1	5:20
比較例8	3.87	1.45	2	2	3	7:50

10

20

【0121】

上記表2および表3を参照すると、本発明の一実施形態による可塑剤組成物を適用した実施例1～3の場合、従来、代表的なフタレート系可塑剤として知られている比較例1に比べて、類似する可塑化効率、移行性および加熱減量を示し、引張強度および伸び率の面ではかえって改善した点を示した。また、さらに他のフタレート系可塑剤である比較例2に比べては、移行性および機械的物性の面では類似する結果を示し、可塑化効率および吸収速度の面で改善した結果を示した。本発明のアコニテート系可塑剤は、既存のフタレート系可塑剤とは異なり、環境にやさしい点を考慮すると、前記結果から本発明のアコニテート系可塑剤が、既存のフタレート系可塑剤製品を十分に代替して使用可能であることを確認することができる。

30

【0122】

また、前記比較例1および2のフタレート系可塑剤を代替するためのものとして、市販のテレフタレート系可塑剤製品である比較例3の場合、移行損失および耐ストレス性が本発明の実施例に比べて大きく劣っており、可塑化効率と吸収速度の面でも劣っていた。

【0123】

一方、比較例4および5は、本発明の実施例1～3と同様に、ヘキシルアルコールの異性体混合物を適用するが、アコニット酸ではなく、クエン酸またはアセチルクエン酸を適用したものであり、クエン酸を使用した比較例4の場合、引張特性と伸長特性がいずれも実施例に比べて劣っており、クエン酸を使用し、追加にアセチル化した比較例5の場合には、可塑化効率、伸長特性、移行性、耐ストレス性および吸収速度の面で実施例に比べて劣っていた。すなわち、これより、本発明の改善した物性は、カルボン酸としてアコニット酸を適用する場合にのみ達成することができることを確認した。

40

【0124】

また、比較例6は、本発明で使用されているヘキシルアルコールの異性体混合物の代わりに、単一の2-メチルペンタノールを使用したものであり、実施例に比べて、引張強度および伸び率の面において劣っていた。これより、単一のアルコールではなく、ヘキシルアルコールの異性体混合物を適用する場合、機械的物性の面での効果の改善を達成することができることを確認した。

50

【 0 1 2 5 】

最後に、本発明で使用されているヘキシルアルコールの異性体混合物の代わりに、炭素数5のアルコールを使用した比較例7の場合、実施例に比べて、引張特性および伸長特性が大きく劣っており、加熱減量や耐ストレス性の面でも実施例に比べて大きく劣っていた。炭素数7のアルコールを使用した比較例8の場合には、可塑化効率が実施例に比べて劣り、同様に、引張特性および伸長特性の面で実施例に比べて劣っており、移行性と耐ストレス性、吸収速度がいずれも実施例に比べて劣っていた。

【 0 1 2 6 】

これにより、本発明の実施例のように、アコニット酸とヘキシルアルコールの異性体混合物のエステル化反応物を可塑剤として適用する場合、既存の製品を十分に代替することができ、且つ優れた性能を示す可塑剤を実現することができ、特に、アコニット酸とヘキシルアルコールの異性体混合物であるという酸およびアルコールを選択して適用することで、様々な物性間のバランスに優れ、且つ各物性も全般的に優れる可塑剤組成物を提供することができることを確認することができた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ウン・スク・キム
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ジョン・ジュ・ムン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ソク・ホ・ジョン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- 審査官 菅原 淳
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2007/0072988(US, A1)
国際公開第2021/020878(WO, A1)
米国特許第02742495(US, A)
特表2017-537895(JP, A)
Frank C. Magne et al, Plasticizers from Aconitic and Tricarballic Acids, Industrial & Engi
neering Chemistry, Vol.45, No 7, 1953年, p.1546-1547
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
CAplus/REGISTRY(STN)