

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 2 월 27 일 (27.02.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/030838 A1

- (51) 국제특허분류:
C08K 5/10 (2006.01) C07C 69/82 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005916
- (22) 국제출원일: 2013 년 7 월 3 일 (03.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0092362 2012 년 8 월 23 일 (23.08.2012) KR
10-2013-0052920 2013 년 5 월 10 일 (10.05.2013) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];
150-721 서울시 영등포구 여의도동 20, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김현규 (KIM, Hyun Kyu); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
임성식 (EOM, Sung Shik); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
이미연 (LEE, Mi Yeon); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
고동현 (KO, Dong Hyun); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
정다원 (JUNG, Da Won); 305-738 대전시 유성구 문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 조인제 (CHO, Inje); 135-911 서울시 강남구 역삼동 648-18 번지 부옥빌딩 3 층 301 호 뉴코리아국제특허법률사무소, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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: PLASTICIZER COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 가소제 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a plasticizer composition, and can provide a plasticizer composition which comprises an ester-based plasticizer and an ether compound and in which workability and heat loss are improved in proportion to the content of the ether compound.

(57) 요약서: 본 발명은 가소제 조성물에 관한 것으로, 에스테르계 가소제 및 에테르 화합물을 포함하여 이루어지고, 에테르 화합물의 함량에 비례하여 작업성, 및 가열감량이 개선된 가소제 조성물을 제공할 수 있다.



WO 2014/030838 A1

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 가소제 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 에스테르계 가소제 및 에테르 화합물을 포함하고, 에테르 화합물의 함량에 비례하여 작업성, 및 가열감량이 개선된 가소제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로, 가소제는 산과 알코올의 에스테르화 반응을 통하여 제조하는 것이 일반적이다. 이때 에스테르 반응에 통상적으로 사용되는 촉매로는 티탄계 화합물, 주석계 화합물 등을 포함하는 유기금속 화합물, 이온교환수지, 제올라이트, 헥사로 폴리산, 황산, 파라-톨루엔 술폰산 등을 들 수 있다.
- [3] 위 여러 촉매 중 촉매 각각의 특성상, 반응속도 및 부산물의 발생 등에 있어서 차이가 발생하며, 이러한 점을 감안하여 최적의 촉매를 적용하여 가소제 합성을 위한 에스테르 반응을 실시한다. 이러한 촉매의 선택은 반응 속도뿐만 아니라, 정제 공정 중 제거 용이성 및 공정 안정성 등을 감안하여 선택하게 된다. 실제로 고체 촉매의 경우에는 정제 공정에서 단순 필터링을 통한 제품정제가 단순해지는 이점이 있고, 균일 촉매의 경우에는 반응 속도를 빠르게 해주는 장점이 있다. 하지만 촉매 선정시에는 이런 모든 영향을 고려하며, 상황에 맞는 최적의 촉매를 선택하여 실시하게 된다.
- [4]
- [5] 최근에는 촉매 선정시에도 환경 친화적인 제조 공정을 담보할 수 있는 촉매를 개발하고 적용하려는 노력이 진행되고 있으며, 이와 관련한 연구가 계속되고 있다.
- [6] 촉매의 개발에는 반응 속도의 증가, 부산물의 최소화 및 정제 공정의 단순화를 주목적으로 하여 진행된다. 여러 촉매의 적용시 반응 속도를 증가시키고 부산물이 제품의 품질에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 최적의 가소제 합성 조건을 확보하는 연구가 계속 필요할 것으로 보여진다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 이에 본 발명자들은 가소제 관련 연구를 계속하던 중, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명의 목적은 에스테르계 가소제에 에테르 화합물을 포함하는 조성물로서, 작업성 및 가열 감량 등의 물성이 확보된 가소제 조성물을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 가소제 조성물은,
- [9] 에스테르계 가소제 및 에테르 화합물을 포함하고, 상기 에테르 화합물이

가소제 조성물 총 중량 기준으로 0.01 내지 20 중량% 범위 내인 것을 특징으로 한다.

[10]

[11] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[12] 우선, 본 발명에서는 에스테르계 가소제 및 에테르 화합물을 특정 함량 범위로 포함하는 가소제 조성물을 제공하는데 기술적 특징을 갖는다.

[13]

[14] 구체적으로, 상기 에테르 화합물은 가소제 조성물 총 중량 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.1 내지 9.5 중량%, 혹은 1.5 내지 6.5 중량%인 것일 수 있다. 상기 범위 내에서 조성물의 용융성(작업성) 및 가열감량이 개선될 수 있다.

[15]

[16] 상기 에테르 화합물의 가스크로마토그래피 분석 체류시간 피크는 에테르 화합물의 끓는점 및 극성도에 따르면, 에스테르 생성물의 체류시간 피크와 알코올 체류시간 피크의 중간에 위치하게 된다. 참고로, 탄소수 10 이상의 지방족, 방향족 알코올이 사용되면 체류시간이 뒤쪽으로 밀려날 수 있고, 탄소수 8 이하의 지방족, 방향족 알코올이 사용되면 체류시간이 상대적으로 앞쪽으로 당겨질 수 있으며, 또한 G.C. 분석 조건에 의해서도 변동될 수 있다.

[17]

일례로, 상기 에테르 화합물은 제품명 Agilent 7890 GC의 가스 크로마토그래피 기기를 사용하여 컬럼 HP-5, 캐리어 가스 헬륨 하에 분석시, 6.5분 내지 14분, 혹은 6.8 내지 13분의 체류시간 피크를 갖는 것일 수 있다.

[18]

[19] 상기 에테르 화합물은 에스테르화 반응에 의해 수득된 생성물로부터 유래된 것이거나 혹은 별도 제조된 에테르 화합물 자체일 수 있다. 또한 상기 에테르 화합물은 에스테르계 가소제의 알킬기 혹은 에스테르계 가소제의 에스테르화 반응 중 투입된 알코올의 알킬기와 동종 혹은 이종의 알킬기를 갖는 것일 수 있다. 구체적인 예로 상기 에테르 화합물은 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 화합물, C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 화합물, 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족과 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족을 동시에 갖는 화합물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[20]

또 다른 일례로, 상기 에테르 화합물은 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 화합물 중에서 선택된 1종 이상, C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 화합물 중에서 선택된 1종 이상, 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족과 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족을 동시에 갖는 화합물 중에서 선택된 1종 이상, 선택된 것일 수 있다.

[21]

[22] 한편, 상기 에스테르계 가소제는 제품명 Agilent 7890 GC의 가스 크로마토그래피 기기를 사용하여 컬럼 HP-5, 캐리어 가스 헬륨 하에 분석시, 15분 내지 20분, 16분 내지 19분 혹은 17분 내지 19분의 체류시간 피크를 갖는 것일 수 있다.

[23]

[24] 상기 에스테르계 가소제는 산과 알코올을 에스테르화 촉매 하에 에스테르화 반응시켜 수득된 생성물로부터 유래된 것이거나 혹은 별도 제조된 에스테르계 가소제 자체일 수 있다. 구체적인 예로 상기 에스테르계 가소제는 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 화합물, C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 화합물, 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족과 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족을 동시에 갖는 화합물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[25]

[26] 상기 산은 일례로, 테레프탈릭 엑시드(terephthalic acid), (이소)프탈릭 엑시드((iso)phthalic acid), 프탈릭 무수물(phthalic anhydride), 하이드로사이클릭 프탈레이트(hydrocyclic phthalate), 서시닉 엑시드(succinic acid), 시트릭 엑시드(citric acid), 트리멜리틱 엑시드(trimellitic acid), (이소)부티릭 엑시드((iso)butyric acid), 말레익 무수물(maleic anhydride), 2-에틸헥사노익 엑시드(2-ethylhexanoic acid) 벤조익 엑시드(benzoic acid), 아디픽 엑시드(adipic acid), 아젤릭 엑시드(azelic acid) 등의 카르복실 엑시드, 포스포릭 엑시드(phosphoric acid) 및 포스포러스 엑시드(phosphorous acid) 등을 1종 이상 선택된 것일 수 있다.

[27]

[28] 일례로 상기 알코올은 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 알코올 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 알코올 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[29] 구체적인 예로, 상기 알코올은 제품명 Agilent 7890 GC의 가스 크로마토그래피 기기를 사용하여 컬럼 HP-5, 캐리어 가스 헬륨 하에 분석시, 1 내지 6.4분, 혹은 1 내지 6분의 체류시간 피크를 갖는 것일 수 있다.

[30]

다른 예로, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 노말 부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 펜탄올 및 그 이성질체 알코올, 헥산올 및 그 이성질체 알코올, 헵탄올 및 그 이성질체 알코올, 옥탄올 및 그 이성질체 알코올, 노난올 및 그 이성질체 알코올, 데칸올 및 그 이성질체 알코올, 운데칸올 및 그 이성질체 알코올, 도데칸올 및 그 이성질체 알코올 등 C1-C20의 알킬기를 갖는 1 내지 3가의 지방족 알코올 및 그 이성질체 알코올, 혹은 페놀, 벤질알코올, 하이드로퀴논 등 C1-C20의 알킬기를 갖는 1 내지 3가의 방향족 알코올 또는 탄화수소 쇄를 갖는 방향족 알코올 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[31]

또 다른 예로, 상기 알코올은 C3-C4의 알킬기를 갖는 지방족 혹은 방향족 알코올 10 내지 40 중량%와 C8-C10의 알킬기를 갖는 지방족 혹은 방향족 알코올 90 내지 60 중량%로 구성된 것일 수 있다.

[32]

[33] 상기 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.

- [34] 구체적 예로, 상기 촉매는 파라톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 및 부탄술폰산으로 이루어지는 술폰산계 촉매 중 선택된 1종 이상을 액상 타입으로 적용시 에스테르 반응시 반응속도를 개선시키고, 반응 온도는 낮추면서 반응기 내 부식을 억제하고, 끈적거리는 점착성 또한 저감시켜 취급성 또한 개선시킬 수 있다.
- [35] 상기 술폰산계 촉매는 비술폰산계 촉매 중 1종 이상을 순차적으로 혹은 동시에 사용할 수 있다. 상기 비술폰산계 촉매는 일례로 황산, 염산, 인산, 질산, 알킬 황산, 유산 알루미늄, 불화리튬, 염화칼륨, 염화세슘, 염화칼슘, 염화철, 인산알루미늄, 헤테로폴리산의 금속 산화물, 천연/합성 제올라이트, 양이온 및 음이온 교환수지, 테트라알킬 티타네이트(tetra alkyl titanate) 및 그 폴리머일 수 있다. 상기 촉매의 사용량은 일례로 균일 촉매의 경우 산 100 중량부 기준 0.001 내지 5 중량부이고, 불균일 촉매의 경우 산 100 중량부 기준 5 내지 200 중량부일 수 있다.
- [36]
- [37] 상기 에스테르화 반응은 일례로 80 내지 300 °C의 온도 범위에서 회분식 반응기, 혼합 흐름 반응기 또는 관형 반응기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [38] 구체적 예로, 상기 에스테르화 반응은 100 내지 300 °C의 온도에서 2 내지 14 시간동안 수행될 수 있다.
- [39] 상기 온도 범위 미만에서는 반응속도가 너무 느려 비효율적일 수 있고, 온도 범위 초과시 생성물이 열분해되고 생성물의 색상이 악화될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 반응온도는 130 내지 280 °C, 혹은 130 내지 240 °C일 수 있다.
- [40] 또한 상기 시간 범위 미만에서는 반응이 충분하지 않아 전환율 및 수율이 낮을 수 있고, 시간 범위 초과시 열역학적으로 가능한 전환율에 거의 도달하므로 추가 반응이 무의미할 수 있다. 구체적 예로, 상기 반응시간은 4.5 내지 8 시간일 수 있다.
- [41]
- [42] 상기 에스테르화 반응은 에스테르화 반응 도중 생성되는 물을 반응계 외부로 배출해주는 역할을 수행하는 물질로서 비말동반 물질(entrainer)을 더 포함할 수 있다. 구체적 예로, 에스테르화 반응물 총 100 중량부에 대하여 액상의 비말동반 물질 1 내지 20 중량부, 혹은 기상의 비말동반 물질을 반응기 부피의 0.1 ~ 100배/시간으로 흘려주어 반응시킬 수 있다.
- [43] 상기 비말동반 물질은 일례로, n-헥산, 톨루엔, 자일렌(xylene)을 포함하는 유기용매 또는 질소와 같은 불활성 기체를 사용할 수 있다.
- [44]
- [45] 상기 에스테르화 반응이 완결된 다음 일례로 미반응 원료를 감압 증류 등으로

제거하고, NaOH, KOH, Na₂CO₃ 수용액 등과 같은 염기성 용액을 사용하여 중화할 수 있다. 상기 중화물은 수세하고, 선택적으로 감압 탈수시켜 건조시킨 다음 흡착제를 넣고 여과할 수 있다.

[46]

[47] 상기 가소제 조성물은 일례로, 각 성분을 준비하여 배합할 수도 있으며, 적절한 알코올 혼합물을 사용하여 테레프탈산과의 에스테르화 반응을 통하여 배합된 혼합물 자체를 사용할 수도 있다.

[48]

[49] 구체적인 예로, 상기 에테르 화합물은 비스(2-에틸헥실) 에테르, 부틸(2-에틸헥실) 에테르 및 디부틸 에테르 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[50]

또 다른 예로, 상기 에테르 화합물은 비스(2-에틸헥실) 에테르 20 내지 70 wt%, 혹은 40 내지 70 wt%, 부틸(2-에틸헥실) 에테르 10 내지 70 wt%, 혹은 10 내지 50 wt% 및 디부틸 에테르 0.1 내지 50 wt%, 혹은 10 내지 20 wt%인 에테르 조성물일 수 있다.

[51]

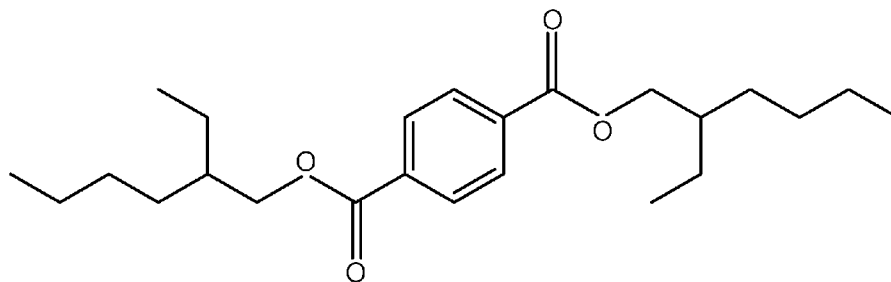
[52] 또한 상기 에스테르계 가소제는 일례로, 테레프탈계, 무수 프탈레이트계, 시트레이트계, 벤조에이트계, 아디페이트계, 포스페이트계, 포스파이트계, 아젤라이트계, 및 트리멜리테이트계 중에서 1종 이상 선택될 수 있다.

[53]

[54] 구체적인 예로, 상기 에스테르계 가소제는 하기 식 1로 표시되는 테레프탈레이트 가소제일 수 있다.

[55] [화학식 1]

[56]



[57] 상기 에스테르계 가소제는 일례로 다음과 같은 방식으로 제공될 수 있다: 즉, 알코올 용매와 테레프탈산을 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 촉매를 첨가하고 질소분위기 하에서 반응시키는 단계; 미반응 알코올을 제거하고, 미반응 산을 중화시키는 단계; 및 감압증류하여 탈수하고 여과하여 테레프탈레이트 화합물을 수득할 수 있다.

[58]

[59] 상기 알코올 용매는 2-프로필헵틸 알코올과 같은 C10 알코올, 2-이소노닐 알코올과 같은 C9알코올, 혹은 2-에틸헥실 알코올과 같은 C8 알코올일 수 있고,

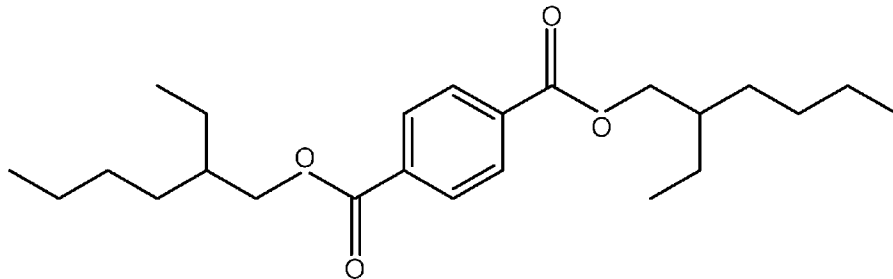
상기 산은 테레프탈산일 수 있으며, 카복시산, 폴리카복시산 또는 그 무수물을 병용할 수 있다.

[60]

[61] 또 다른 예로, 상기 에스테르계 가소제는 하기 식 1로 표시되는 테레프탈레이트 화합물 20 내지 70 wt%; 하기 식 2로 표시되는 테레프탈레이트 화합물 0.1 내지 50 wt%; 및 하기 식 3으로 표시되는 테레프탈레이트 화합물 10 내지 70 wt%;를 포함하는, 가소제 조성물일 수 있다.

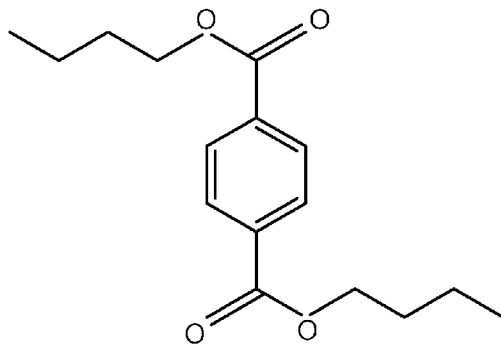
[62] [화학식 1]

[63]



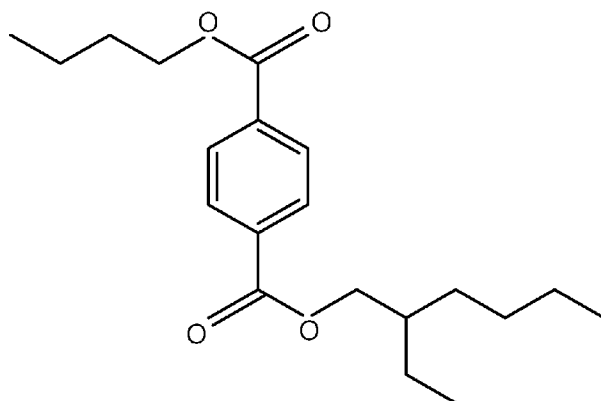
[64] [화학식 2]

[65]



[66] [화학식 3]

[67]



[68] 상기 에스테르계 가소제는 일례로 다음과 같은 방식으로 제공될 수 있다: 즉, 알코올의 혼합용매 하에서 테레프탈산을 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 촉매를

첨가하고 질소분위기 하에서 반응시키는 단계; 미반응 알코올을 제거하고, 미반응 산을 중화시키는 단계; 및 감압증류하여 탈수하고 여과하여 상기 식 1로 표시되는 테레프탈레이트 화합물, 상기 식 2로 표시되는 테레프탈레이트 화합물, 및 상기 식 3으로 표시되는 테레프탈레이트 화합물,을 포함하는 테레프탈레이트 조성물을 수득할 수 있다.

[69]

[70] 구체적 예로, 상기 알코올 혼합용매는 n-부탄올과 같은 C3-C4 알코올 10 내지 80 wt% 및 2-에틸헥실 알코올과 같은 C8-C10 알코올 90 내지 20 wt%의 조성일 수 있고, 상기 산은 테레프탈산일 수 있으며, 카복시산, 폴리카복시산 또는 그 무수물을 병용할 수 있다. 상기 알코올의 몰비 조절에 따라 생성물의 함량비를 조절할 수 있으며, 일례로 화학식 1:화학식 2:화학식 3이 40 내지 70: 5 내지 10: 10 내지 50의 중량비일 수 있다.

[71]

[72] 본 발명에 의한 가소제 조성물은 수지 100 중량부에 대하여, 5 내지 150 중량부, 혹은 10 내지 100 중량부로 포함할 수 있다. 상기 수지는 일례로 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리 스타이렌, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머, 폴리유산 등의 수지 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[73]

[74] 상기 수지 조성물은 필요에 따라 안정화제 0.5 내지 7 중량부, 활제 0.5 내지 3 중량부, 기타 가소제, 난연제, 가교제, 카본블랙 등의 충전제 등의 첨가제를 1종 이상 포함할 수 있다.

[75]

[76] 이때 상기 수지 조성물은 컴파운드 처방 혹은 시트 처방으로 적용될 수 있으며, 상기 수지 조성물은 상기 조성물에 포함되는 에테르 함량과 비례하여 전선, 자동차 내장재, 필름, 시트, 혹은 튜브 등의 제품 제조에 적용할 정도의 가열감량과 작업성을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[77] 본 발명에 따르면, 에스테르계 가소제 및 에테르 화합물을 포함하여 이루어지고, 작업성 및 가열감량이 개선된 가소제 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[78] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다.

[79]

[80] 실시예 1

[81] 교반기와 생성수 제거 컬럼 및 응축기가 부착된 4구 2리터 둥근 플라스크에 테레프탈산 332.2g과 2-에틸헥실 알코올 781.2g을 투입하고, 파라-톨루엔 술폰산 8.1g을 장입한 다음 질소를 100 ml/min의 속도로 투입하면서 200 °C까지

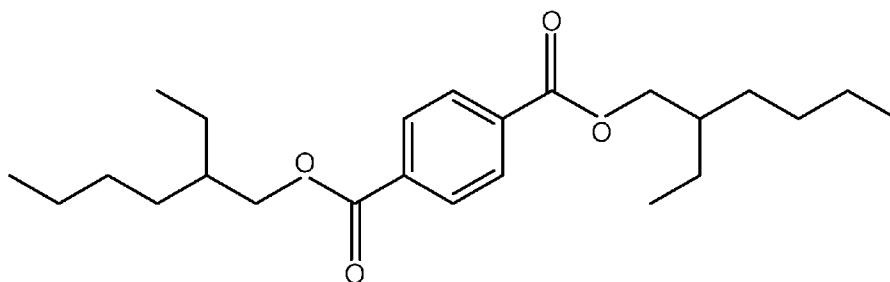
승온하여 에스테르화 반응을 실시하고 반응 생성물을 수득하였다.

[82]

[83] 총 반응시간은 약 6 시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기(Agilent 7890, 초기온도 70°C에서 3분, 이후 분당 10°C의 속도로 280°C까지 승온 후 5분간 지속, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨)로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르 3.358%와 하기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물 96.642%로 구성된 것을 확인하였다.

[84] [화학식 1]

[85]



[86] 또한, 반응 생성물을 Agilent사의 가스 크로마토그래피 기기(제품명: Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨)로 분석시, 5.36분, 10.30분, 18.13분에 각각 체류시간 피크를 확인하였다. 상기 체류시간 5.36분의 피크는 반응에 사용된 2-에틸헥실 알코올의 피크로 확인되고, 상기 18.13분의 피크는 에스테르화 반응에 의해 생성된 에스테르 반응물의 피크로 확인되었으며, 따라서 상기 10.30분의 피크가 반응 도중 생성된 에테르 화합물의 피크로 규명되었다.

[87]

[88] 실시예 2

[89] 상기 실시예 1에서 파라-톨루엔술폰산의 사용량을 16.2g으로 대체한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[90] 반응 종료 후 총 반응시간은 4.5 시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르 3.505%와 상기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물 96.495%로 구성된 것을 확인하였다.

[91]

[92] 실시예 3

[93] 상기 실시예 2에서 파라-톨루엔술폰산을 메탄 술폰산으로 대체한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[94] 총 반응시간은 10 시간이었고 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르 6.563%와 하기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물 93.437%로 구성된 것을 확인하였다.

[95]

[96] **실시예 4**

[97] 교반기와 생성수 제거 컬럼 및 응축기가 부착된 4구 3리터 둥근 플라스크에 테레프탈산 332.2g과 2-에틸헥실 알코올 1300g을 투입하고, 파라-톨루엔 술폰산 32.6g을 장입한 다음 200 °C까지 승온하여 에스테르화 반응을 실시하였다.

[98] 총 반응시간은 24 시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르 9.562%와 하기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물 90.438%로 구성된 것을 확인하였다.

[99]

[100] **실시예 5**

[101] 교반기와 생성수 제거 컬럼 및 응축기가 부착된 4구 5l 둥근 플라스크에 테레프탈산 332.2g과 2-에틸헥실 알코올 2600g을 투입하고, 파라-톨루엔 술폰산 65.2g을 장입한 다음 200 °C까지 승온하여 에스테르화 반응을 실시하였다.

[102] 총 반응시간은 24 시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르 17.852%와 하기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물 82.148%로 구성된 것을 확인하였다.

[103]

[104] **실시예 6**

[105] 상기 실시예 1에서 파라-톨루엔술폰산을 테트라이소프로필 티타네이트(TiPT) 4.0g(0.36%)로 대체하여 반응을 2시간 수행한 다음 메탄 술폰산 1%를 추가 투입한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[106] 총 반응시간은 6시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르 0.72%와 하기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물 99.28%로 구성된 것을 확인하였다.

[107]

[108] **실시예 7**

[109] 상기 실시예 1에서 파라-톨루엔술폰산을 테트라이소프로필 티타네이트(TiPT) 4.0g(0.36%)로 대체하여 동일한 공정을 반복하였다.

[110] 총 반응시간은 8시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르가 0.01% 미만의 극미량이고, 잔부가 하기 화학식 1의 디-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물인 것을 확인하였다. 최종 제품 중의 비스(2-에틸헥실) 에테르 농도가 3.5%가 되도록 비스(2-에틸헥실) 에테르 화합물을 추가로 투입하였다.

[111]

[112] **실시예 8**

[113] 상기 실시예 1에서 파라-톨루엔술폰산을 테트라이소프로필 티타네이트(TiPT) 4.0g(0.36%)로 대체하여 동일한 공정을 반복하였다.

[114] 총 반응시간은 8시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르가 0.01% 미만의 극미량이고, 잔부가 하기 화학식 1의

다-2-에틸헥실 테레프탈레이트 화합물인 것을 확인하였다. 최종 제품 중의 비스(2-에틸헥실) 에테르 농도가 6.56%가 되도록 비스(2-에틸헥실) 에테르 화합물을 추가로 투입하였다.

[115]

[116] **실시예 9**

[117] 온도 센서, 기계식 교반기, 응축기, 데칸터(Decantor) 및 질소 주입장치가 부착된 5구 둥근 플라스크에 테레프탈산 440 g과 n-부탄올 302 g 및 2-에틸헥산을 530 g을 70% 메탄 술폰익산(methane sulfonic acid) 32g을 사용하면서 140~200 °C 하에 반응시킨 다음 Na₂CO₃를 사용하여 중화하고 물로 1회 수세한 다음 감압하에 가열하여 탈알코올시켜 생성물을 수득하였다.

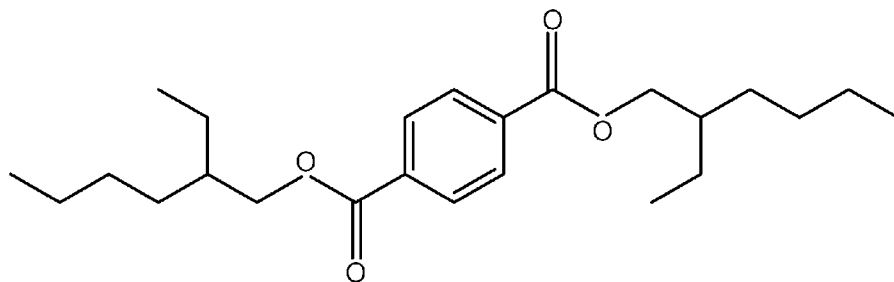
[118]

[119] 총 반응시간은 약 5 시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르, 부틸(2-에틸헥실) 에테르, 디부틸 에테르의 3중에테르 3.2%와 하기 화학식 1,2,3의 3중 테레프탈레이트 화합물 96.8%로 구성된 것을 확인하였다.

[120] 비스(2-에틸헥실) 에테르, 부틸(2-에틸헥실) 에테르, 디부틸 에테르의 중량비는 60:10:30이었고, 하기 화학식 1, 2, 3의 중량비는 40:10:50이었다.

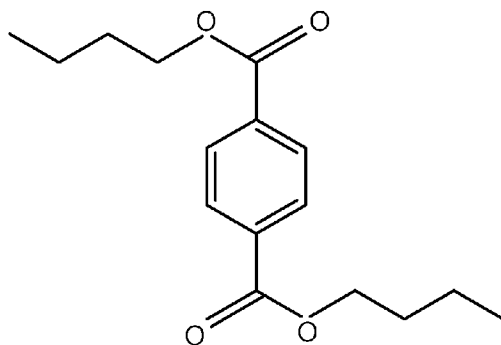
[121] [화학식 1]

[122]



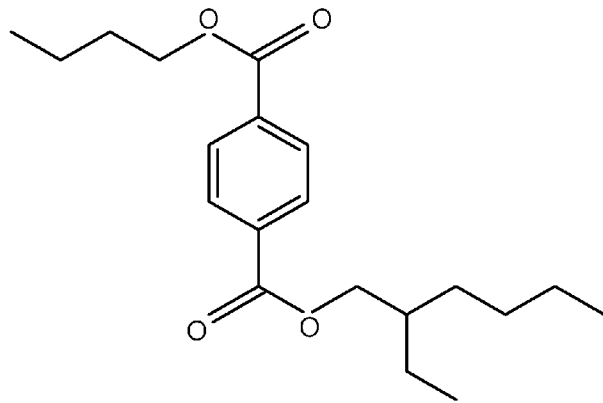
[123] [화학식 2]

[124]



[125] [화학식 3]

[126]



[127] 또한, 반응 생성물을 Agilent사의 가스 크로마토그래피 기기(제품명: Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨)로 분석시, 6.8분, 8.9분, 및 10.30분의 체류시간 피크가 반응 도중 생성된 3종 에테르 화합물의 피크로 규명되었다.

[128]

[129] **실시예 10**

[130] 상기 실시예 9에서 테레프탈산 498.3 g, n-부탄올 111.0 g 및 2-에틸헥산을 976.5 g으로 대체하고 140 °C에서 180 °C까지 서서히 승온하면서 에스테르화 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 공정을 반복하고, 생성물을 수득하였다.

[131]

[132] 총 반응시간은 약 5 시간이었고, 생성물을 GC-Mass 분석기로 분석한 결과, 비스(2-에틸헥실) 에테르, 부틸(2-에틸헥실) 에테르, 디부틸 에테르의 3종 에테르 3.5%와 하기 화학식 1,2,3의 3종 테레프탈레이트 화합물 96.5%로 구성된 것을 확인하였다.

[133] 비스(2-에틸헥실) 에테르, 부틸(2-에틸헥실) 에테르, 디부틸 에테르의 중량비는 60:10:30이었고, 화학식 1, 2, 3의 중량비는 19.2:5.1:75.7이었다.

[134]

[135] **비교예 1**

[136] 상기 실시예 1에서 파라-톨루엔술폰산을 테트라이소프로필 티타네이트(TiPT) 4.0g(0.36%)로 대체하여 반응을 2시간 수행한 다음 메탄 술폰산 1%를 추가 투입한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다. 총 반응시간은 8 시간이었고, 가스크로마토그래피를 통하여 에테르 화합물이 0.01% 미만의 극미량임을 확인하였다. 생성된 미량의 에테르는 비스(2-에틸헥실) 에테르임을 확인하였다.

[137]

[138] 수득한 반응 생성물을 Agilent사의 가스 크로마토그래피 기기(제품명: Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨)로 분석시, 체류시간 5.36분, 18.13분에 각각 피크를 확인하였다. 상기 체류시간 5.36분의 피크는 반응에 사용된 2-에틸헥실 알코올의 피크로 확인되고, 상기 18.13분의 피크는 에스테르화

반응에 의해 생성된 에스테르 반응물의 피크로 확인되었으며, 따라서 에테르 화합물이 0.01% 미만의 극미량인 결과와 일치하였다.

[139]

[140] **비교예 2**

[141] 상기 실시예 1에서 파라-톨루엔술폰산을 테트라이소프로필 티타네이트(TiPT) 4.0g(0.36%)로 대체한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[142] 총 반응시간은 8 시간이었고, 가스크로마토그래피를 통하여 에테르 화합물이 0.01% 미만의 극미량임을 확인하였다. 생성된 미량의 에테르는 비스(2-에틸헥실) 에테르임을 확인하였다. 여기에 최종 제품중의 비스(2-에틸헥실)에테르가 25%만큼의 함량비를 갖도록 추가 투입하였다.

[143]

[144] 상기 실시예 1 내지 10, 및 비교예 1 내지 2의 가소제 조성물을 이용하여 시편을 제조하고 물성 테스트를 실시하였다. 이때 에테르 함량이 최종 제품의 품질에 미치는 영향을 확인하고자, 작업성을 흡수속도(Fusion test)를 측정하였고, 고온에서의 가열감량을 각각 다음 방식에 따라 측정하였다.

[145] **<흡수 속도(Fusion Test, sec)>**: Mixer온도를 80°C로 미리 셋팅한 다음 수지를 일정량 투입하고 5분간 믹싱한다. 이후 가소제를 일정량 투입하여 가소제가 완전히 흡수되는 시간을 측정한다.

[146] **<고온 하에서 가열 감량(%)>**: 실시예 및 비교예의 제품을 레진과 함께 가공하여 1mm두께의 시편을 제작한 다음 100°C에서 168시간 동안 감량 정도를 측정하였으며, 결과를 아래 표에 정리하였다.

[147] 표 1

[Table 1]

구분	흡수속도(sec)	가열감량(%)
실시예 1	143	0.48
실시예 2	121	0.48
실시예 3	108	0.50
실시예 4	96	1.05
실시예 5	82	3.26
실시예 6	140	0.46
실시예 7	125	0.50
실시예 8	115	0.42
실시예 9	110	0.53
실시예 10	88	2.56
비교예 1	145	0.48
비교예 2	75	측정 불가

[148]

[149] 상기 표 1에서 보듯이, 실시예 1 내지 10에서 에테르의 함량 증가에 따른 작업성(용융 테스트 결과) 개선 결과를 규명하였다.

[150] 한편, 가열 감량의 경우 실시예 1 내지 3,6에서는 거의 동일하였고, 실시예 4 및 5에서 작업성은 우수하였으나 가열감량이 상대적으로 높아진 것을 확인할 수 있었다.

[151] 또한, 2종의 서로 다른 촉매를 순차 적용한 실시예 6의 경우, 적절한 범위의 에테르 함량을 제공할 수 있었다. 나아가 에스테르계 가소제와 에테르 화합물을 각각 배합한 실시예 7 및 8의 경우 본 발명에서 제시한 범위 내에서 가열감량과 작업성이 개선된 결과를 제공함을 규명하였다.

[152] 한편, 3종 에스테르계 가소제와 3종 에테르 화합물로 구성된 실시예 9,10의 경우, 실시예 3과 비교시 적은 에테르 함량임에도 비슷하거나 빠른 흡수속도를 보였다. 이는 부탄올이 포함된 에테르의 영향으로 보이며, 분자량이 적은 알코올의 영향으로 생각할 수 있다.

[153]

[154] 반면, 에테르 함량이 극미량인 비교예 1의 경우, 실시예 1 내지 3의 가열감량과 큰 차이는 없었으나 작업성 측면에서 좋지 아니하였다. 이는 에테르의 함량이 상대적으로 적었기 때문으로 보이며, 이는 작업성에 에테르가 영향을 미침을 설명할 수 있다.

[155]

- [156] 또한, 에테르 함량이 20 중량%를 초과하는 비교예 2의 경우, 에테르 화합물이 에스테르계 가소제를 구성하는 에스테르 화합물보다 끓는점이 훨씬 낮기 때문에 수지 가공 도중 기화량이 많아지기 때문에 가열감량을 측정하지 못할 정도로 제품 품질 자체를 만족시키기 어려웠으며, 나아가 제품화시 이행(migration) 및 블리딩(bleeding) 등으로 인한 내후성 저하가 우려된다.
- [157] 결과적으로, 에테르의 함량을 최적으로 조절하면, 가열감량에 영향을 미치지 않으면서 단일 에스테르 제품보다 작업성의 향상이 가능함을 규명하였다.
- [158]

청구범위

- [청구항 1] 에스테르계 가소제 및 에테르 화합물을 포함하고, 상기 에테르 화합물이 가소제 조성물 총 중량 기준으로 0.01 내지 20 중량% 범위 내인 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 에테르 화합물은 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 화합물, C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 화합물, 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족과 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족을 동시에 갖는 화합물 중에서 1 이상 선택된 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 에테르 화합물은 제품명 Agilent 7890 GC의 가스 크로마토그래피 기기를 사용하여 HP-5 컬럼, 헬륨 캐리어 가스 하에 분석시, 6분 내지 14분에서 체류시간 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 에테르 화합물은 가소제 조성물 총 중량 기준으로 0.1 내지 9.5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 에테르 화합물은 산과 알코올을 에스테르화 촉매 하에 에스테르화 반응에 의해 수득된 생성물에 포함된 화합물인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 에스테르계 가소제는 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 화합물, C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 화합물, 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족과 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족을 동시에 갖는 화합물 중에서 1 이상 선택된 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 에스테르계 가소제는 제품명 Agilent 7890 GC의 가스 크로마토그래피 기기를 사용하여 HP-5 컬럼, 헬륨 캐리어 가스 하에 분석시, 15분 내지 20분에 체류시간 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 에스테르계 가소제는 산과 알코올을 에스테르화 촉매 하에 에스테르화 반응에 의해 수득된 생성물인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
- [청구항 9] 제5항 또는 제8항에 있어서,

[청구항 10]

상기 알코올은 제품명 Agilent 7890 GC의 가스 크로마토그래피 기기를 사용하여 HP-5 컬럼, 헬륨 캐리어 가스 하에 분석시, 1 내지 6.4분에 체류시간 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
제8항에 있어서,

[청구항 11]

상기 알코올은 C1-C20의 알킬기를 갖는 지방족 알코올 및 C1-C20의 알킬기를 갖는 방향족 알코올 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
제10항에 있어서,

[청구항 12]

상기 알코올은 C3-C4의 알킬기를 갖는 지방족 혹은 방향족 알코올 10 내지 80 중량%와 C8-C10의 알킬기를 갖는 지방족 혹은 방향족 알코올 90 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
제5항 또는 제8항에 있어서,

[청구항 13]

상기 산은 테레프탈릭 엑시드(terephthalic acid), (이소)프탈릭 엑시드((iso)phthalic acid), 프탈릭 무수물(phthalic anhydride), 하이드로사이클릭 프탈레이트(hydrocyclic phthalate), 서시닉 엑시드(succinic acid), 시트릭 엑시드(citric acid), 트리멜리틱 엑시드(trimellitic acid), (이소)부티릭 엑시드((iso)butyric acid), 말레익 무수물(maleic anhydride), 2-에틸헥사노익 엑시드(2-ethylhexanoic acid) 벤조익 엑시드(benzoic acid), 아디픽 엑시드(adipic acid), 아젤릭 엑시드(azelic acid), 포스포릭 엑시드(phosphoric acid) 및 포스포러스 엑시드(phosphorous acid) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
제5항 또는 제8항에 있어서,

[청구항 14]

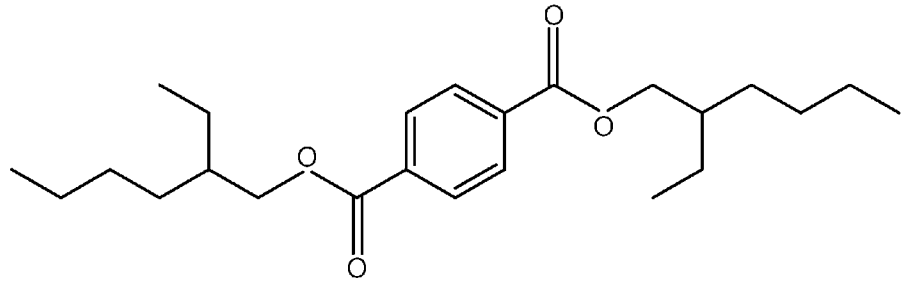
상기 에스테르화 촉매는 파라톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산, 황산, 염산, 인산, 질산, 알킬 황산, 유산 알루미늄, 불화리튬, 염화칼륨, 염화세슘, 염화칼슘, 염화철, 인산알루미늄, 헤테로폴리산, 천연 제올라이트, 합성 제올라이트, 양이온 교환수지, 음이온 교환수지 및 테트라알킬 티타네이트(tetra alkyl titanate) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
제1항에 있어서,

[청구항 15]

상기 에스테르계 가소제는 테레프탈계, 무수 프탈레이트계, 시트레이트계, 벤조에이트계, 아디페이트계, 포스페이트계, 포스파이트계, 아젤라이트계, 및 트리멜리테이트계 중에서 1종 이상 선택된 가소제인 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.
제1항에 있어서,

상기 에스테르계 가소제는 하기 식 1로 표시되는 테레프탈레이트 가소제인 것을 특징으로 하는 가소제 조성물.

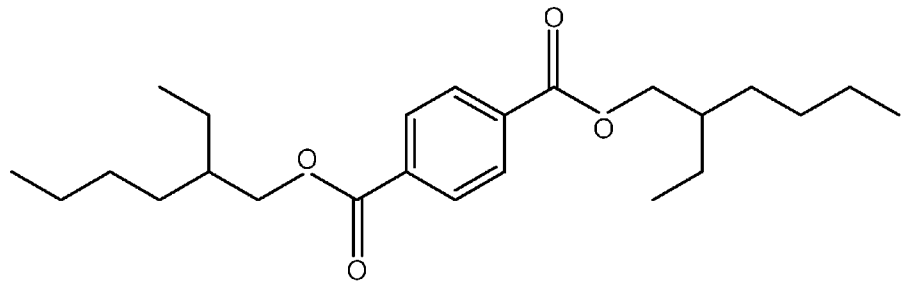
[화학식 1]



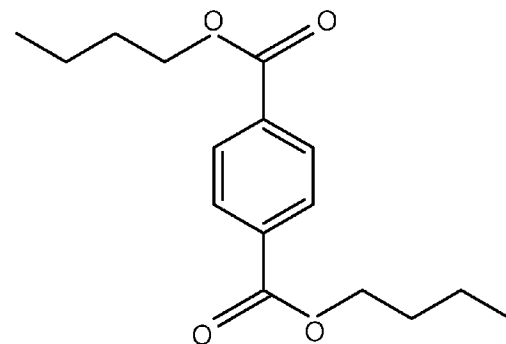
[청구항 16]

제1항에 있어서,
 상기 에스테르계 가소제는 하기 식 1로 표시되는 테레프탈레이트
 화합물 20 내지 70 wt%; 하기 식 2로 표시되는 테레프탈레이트
 화합물 0.1 내지 50 wt%; 및 하기 식 3으로 표시되는
 테레프탈레이트 화합물 10 내지 70 wt%;를 포함하는 것을
 특징으로 하는, 가소제 조성물.

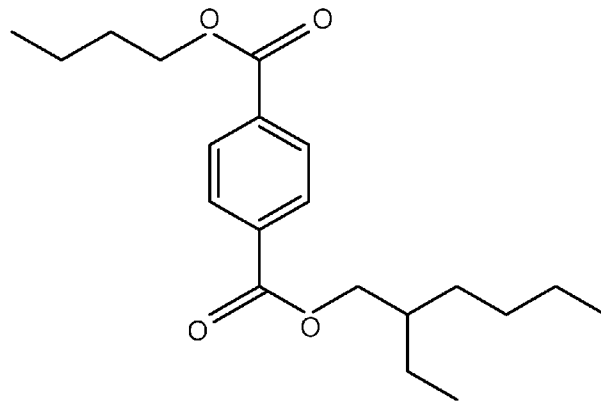
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



- [청구항 17] 제1항에 있어서,
 상기 에테르 화합물은 비스(2-에틸헥실) 에테르, 부틸(2-에틸헥실) 에테르 및 디부틸 에테르 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
- [청구항 18] 제1항에 있어서,
 상기 에테르 화합물은 비스(2-에틸헥실) 에테르 20 내지 70 wt%, 부틸(2-에틸헥실) 에테르 10 내지 70 wt% 및 디부틸 에테르 0.1 내지 50 wt%을 포함하는 에테르 조성물인 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.
- [청구항 19] 제1항에 있어서,
 상기 가소제 조성물은 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리 스타이렌, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머 및 폴리유산 중에서 선택된 1종 이상의 수지에 적용되는 것을 특징으로 하는, 가소제 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005916**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08K 5/10(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/06(2006.01)i, C07C 69/82(2006.01)i, C08L 101/00(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 5/10; G01N 27/403; G01N 27/30; C08K 5/14; C08K 5/04; C08K 3/04; C08L 31/08; C08L 33/04; C08L 67/04; C08K 5/12; C08K 5/06; C07C 69/82; C08L 101/00

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ester, plasticizer, ether, catalyst, acid, alcohol, esterification, terephthalate**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97-43634 A1 (SENDX MEDICAL, INC.) 20 November 1997 See claims 36, 38, 43 and 44; page 30, lines 12-page 31, line 11.	1-7,14,19
Y		8-13,15
A		16-18
Y	KR 10-0868194 B1 (LG CHEM. LTD.) 10 November 2008 See abstract; claims 1, 3, 6, 8-10, 15 and 16.	8-13,15
A	KR 10-0962985 B1 (LG CHEM. LTD.) 10 June 2010 See abstract; claims 1, 9; paragraphs [0011], [0012].	1-19
A	KR 10-2010-0098367 A (UNITIKA LTD.) 06 September 2010 See abstract; claims 1-3; paragraph [0031].	1-19
A	KR 10-2001-0033578 A (ARKEMA FRANCE) 25 April 2001 See claims 1, 6 and 7.	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

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 OCTOBER 2013 (11.10.2013)

Date of mailing of the international search report

14 OCTOBER 2013 (14.10.2013)

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/KR2013/005916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 97-43634 A1	20/11/1997	AU 2933097 A EP 0961932 A1 JP 04446028 B2 JP 2000-512743 A	05/12/1997 08/12/1999 07/04/2010 26/09/2000
KR 10-0868194 B1	10/11/2008	CN 101679708 A CN 101679708 B WO 2008-140177 A1	24/03/2010 20/06/2012 20/11/2008
KR 10-0962985 B1	10/06/2010	KR 10-2008-0105341 A	04/12/2008
KR 10-2010-0098367 A	06/09/2010	CN 101896551 A US 2010-0292381 A1 WO 2009-081558 A1	24/11/2010 18/11/2010 02/07/2009
KR 10-2001-0033578 A	25/04/2001	KR 10-0595951 B1	03/07/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 5/10(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/06(2006.01)i, C07C 69/82(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 5/10; G01N 27/403; G01N 27/30; C08K 5/14; C08K 5/04; C08K 3/04; C08L 31/08; C08L 33/04; C08L 67/04; C08K 5/12; C08K 5/06; C07C 69/82; C08L 101/00

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:에스테르, 가소제, 에테르, 촉매, 산, 알코올, 에스테르화, 테레프탈레이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 97-43634 A1 (SENDX MEDICAL, INC.) 1997.11.20 청구항 36, 38, 43, 44; 페이지 30, 라인 12-페이지 31, 라인 11 참조.	1-7, 14, 19
Y		8-13, 15
A		16-18
Y	KR 10-0868194 B1 (주식회사 엘지화학) 2008.11.10 요약; 청구항 1, 3, 6, 8-10, 15, 16 참조.	8-13, 15
A	KR 10-0962985 B1 (주식회사 엘지화학) 2010.06.10 요약; 청구항 1, 9; 문단 [0011], [0012] 참조.	1-19
A	KR 10-2010-0098367 A (유니따까 가부시키가이샤) 2010.09.06 요약; 청구항 1-3; 문단 [0031] 참조.	1-19
A	KR 10-2001-0033578 A (아토피나) 2001.04.25 청구항 1, 6, 7 참조.	1-19



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 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

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 10월 11일 (11.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 14일 (14.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

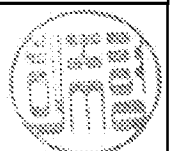
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 97-43634 A1	1997/11/20	AU 2933097 A EP 0961932 A1 JP 04446028 B2 JP 2000-512743 A	1997/12/05 1999/12/08 2010/04/07 2000/09/26
KR 10-0868194 B1	2008/11/10	CN 101679708 A CN 101679708 B WO 2008-140177 A1	2010/03/24 2012/06/20 2008/11/20
KR 10-0962985 B1	2010/06/10	KR 10-2008-0105341 A	2008/12/04
KR 10-2010-0098367 A	2010/09/06	CN 101896551 A US 2010-0292381 A1 WO 2009-081558 A1	2010/11/24 2010/11/18 2009/07/02
KR 10-2001-0033578 A	2001/04/25	KR 10-0595951 B1	2006/07/03