

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 12 월 10 일 (10.12.2020) **WIPO | PCT**

WO 2020/246743 A1

(51) 국제특허분류:
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/1515* (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01) *C08L 27/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/006815

(22) 국제출원일: 2020 년 5 월 27 일 (27.05.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0066848 2019 년 6 월 5 일 (05.06.2019) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (**HANWHA SOLUTIONS CORPORATION**) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 유명익 (**YOO, Myung-Ik**); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 김재송 (**KIM, Jaesong**); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 곽희라 (**KWAK, Hee-La**); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 류성민 (**RYOO, Sungmin**); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 정기택 (**JUNG, Kitaeg**); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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 제21조(3))

(54) Title: PLASTICIZER COMPOSITION AND VINYLCHLORIDE RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to an eco-friendly plasticizer composition in which the plasticizer has improved migration and weight loss on heating, and a vinylchloride resin composition comprising same.

(57) 요약서: 본 발명은 가소제의 이행성 및 가열 감량이 개선된 친환경 가소제 조성물 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2020/246743 A1

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 6월 5일자 한국 특허 출원 제10-2019-0066848호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 친환경적이며, 빠른 겔링 속도를 나타내어 가공성을 개선시킬 수 있고, 낮은 가열 감량을 가지며 내이행성이 우수한 가소제 조성물 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 염화비닐계 수지는 염화비닐의 단독 중합체 및 염화비닐을 50% 이상 함유한 혼성 중합체로서, 현탁중합과 유화 중합으로 제조되는 범용 열가소성 플라스틱 수지 중의 하나이다. 그 중에서 유화중합으로 제조되는 폴리염화비닐계 수지는 가소제(Plasticizer), 안정제(Stabilizer), 충전제(Filler), 발포제(Blowing Agent), 안료(Pigment), 점도 조절제(Viscosity Depressant), 이산화 티타늄(TiO_2) 및 부원료를 혼합하여 플라스틱졸(Plastisol) 형태 혹은 그레놀(Granule) 형태로 가공되며 코팅 성형, 압출 성형, 사출 성형, 카렌다 성형 가공법을 통해 바닥재, 벽지, 타포린, 인조피혁, 장난감, 자동차 하부 코팅재 등의 광범위한 분야에 사용되고 있다.
- [5] 기존에 염화비닐계 수지 조성물에 사용되는 가소제의 예로는 프탈레이트계 제품인 DEHP(Di-2-EthylHexyl Phthalate), DINP(Di-IsoNonyl Phthalate), DIDP(Di-Iso-Decyl Phthalate), BBP(Butyl Benzyl Phthalate), DBP(Di-n-butyl phthalate) 등을 들 수 있다. 특히, 전선 피복재나 자동차 내장재 등에는 인장강도, 신율, 가소화 효율, 가열 감량, 인장 및 신율 잔율 등의 특성을 확보할 수 있는 가소제로서 DIDP를 주로 사용하고 있다.
- [6] 그러나, 프탈레이트계 가소제는 사회적으로 사람의 호르몬 작용을 방해하거나 혼란시키는 내분비계 교란물질(endocrine disrupter)로서 환경호르몬으로 의심받고 있어 규제가 진행 중이다. 이에 최근에는 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 친환경 제품의 개발 필요성이 증대되고 있다.
- [7] 이에, 고온에서도 안정적 성능을 발휘하여야 하는 전선 피복재나 자동차용 내장재 분야에서는 트리옥틸 트리멜리테이트(TOTM)를 DIDP의 대체재로 사용하고 있다. 그러나 TOTM의 경우 원료인 무수 멜리트산이 무수프탈산을 소량 함유하기 때문에 완제품에서 DEHP를 함유할 가능성이 있어 환경적 문제에서 자유롭지 못하다.

- [8] 상기 문제점을 해결하기 위하여 한국 공개 특허 제2016-0141297호에서는 트리멜리테이트계 물질과 에폭시화 오일을 포함하는 가소제 조성물을 개시하였다. 그러나 상기 문헌의 가소제 조성물은 가소제 이행성이 떨어져, 시간이 지남에 따라 염화비닐계 수지 외부로 가소제가 유출되는 문제가 있다.
- [9] 따라서 기존에 사용되던 DIDP 수준의 가소제 물성을 나타내면서도 환경 친화적인 신규 가소제 조성물의 개발이 요구된다.

[10] [선행기술문헌]

[11] 특허문헌 1: 한국 공개 특허 제2016-0141297호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 친환경적이며, 빠른 젤링 속도를 나타내어 가공성을 개선시킬 수 있고, 낮은 가열 감량을 가지며, 내이행성이 우수한 가소제 조성물 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트, 에폭시화 오일, 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물을 포함하는 가소제 조성물을 제공한다.
- [14] 상기 가소제 조성물은, 가소제 조성물 100 중량부에 대하여, 상기 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 5 내지 85 중량부, 상기 에폭시화 오일 10 내지 90 중량부, 및 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물 4 내지 15 중량부를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아레이트 (epoxidized stearate), 에폭시화 올리에이트(epoxidized oleate), 에폭시화 톨유(epoxidized tall oil), 및 에폭시화 리놀레이트(epoxidized linoleate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [16] 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트, 디이소노닐사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트, 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트, 부틸(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트, 및 디부틸사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [17] 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트일 수 있다.

- [18] 일 구현예에서 상기 가소제 조성물은, 상기 가소제 조성물 100 중량부에 대하여, 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 5 내지 85 중량부, 상기 에폭시화 오일로서 에폭시화 대두유 10 내지 90 중량부, 및 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물로서 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트 4 내지 15 중량부를 포함할 수 있다.
- [19] 또, 본 발명은 상기 가소제 조성물을 포함하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.
- [20] 상기 염화비닐계 수지 조성물은, 염화비닐계 수지 100 중량부에 대하여 상기 가소제 조성물을 30 내지 200 중량부로 포함할 수 있다.
- [21] 이때, 상기 염화비닐계 수지의 중합도는 800 내지 1,700일 수 있다.
- [22] 상기 염화비닐계 수지 조성물은 안정제, 충전제, 및 안료로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [23] 또, 본 발명은 상기 염화비닐계 수지 조성물을 포함하는 성형품을 제공한다.
- [24] 상기 성형품은 전선 피복재, 발포 시트, 데코 레이션용 시트, 벽지, 실란트, 또는 바닥재일 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 가소제 조성물은 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트, 에폭시화 오일, 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물을 함께 포함함으로써, 우수한 내이행성 및 가열 감량 특성을 나타낸다.
- [26] 이에 본 발명의 가소제 조성물을 포함하는 염화비닐계 수지 조성물은 환경적인 문제를 해결할 수 있고, 고온에서도 가소제의 이행이나 가열로 인한 손실이 발생하지 않으므로, 자동차용 내열 전선 피복 등, 전선 피복재 또는 자동차 내장재로 적합하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [28] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [29] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 가소제 조성물, 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물 및 성형품에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [30]

[31] 가소제 조성물

[32] 본 발명에 따른 가소제 조성물은, 특정한 3종의 가소제의 상호 작용으로 인하여 가소제로서의 우수한 물성을 나타내면서도 가소제의 이행성 및 가열 감량을 크게 감소시킬 수 있음에 착안한 것이다.

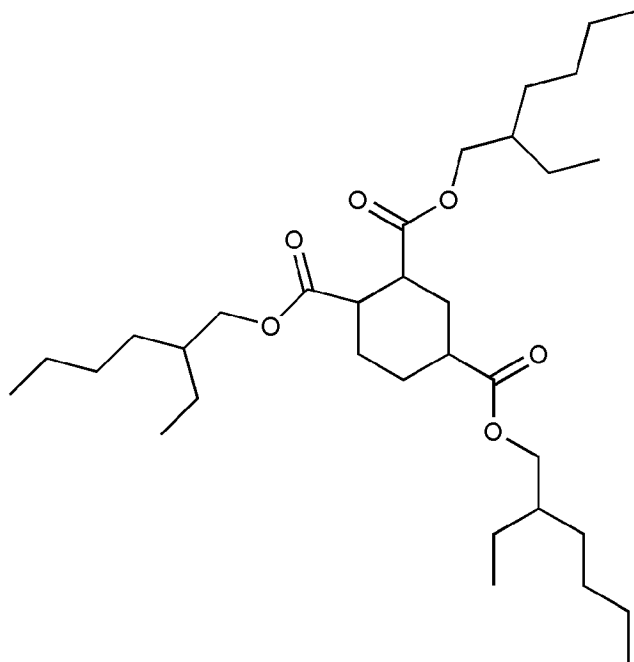
[33] 본 발명의 일 구현예에 따른 가소제 조성물은 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트, 에폭시화 오일, 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물을 포함한다.

[34] 상기

트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트(tri(2-ethylhexyl)cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate, TEHCH)는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[35] [화학식 1]

[36]



[37]

[38] TEHCH는 프탈레이트계 가소제에 비하여 휘발성 유기 화합물의 발생이 적고, 가소제 이행성 및 가열 감량이 낮은 장점이 있다.

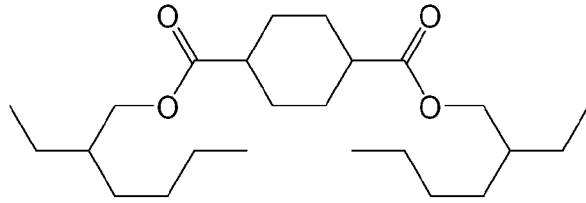
[39] 그러나 상기 TEHCH를 단독 가소제로 사용할 경우, 겔링 속도가 매우 느려 가공온도를 높여야 하며, 완제품 생산 시 용융저하에 따라 돌기가 발생 할 수 있다. 이에, 본 발명에서는 이를 보완하기 위하여 에폭시화 오일 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물을 함께 사용한다.

[40] 구체적으로, 상기 TEHCH는 가소제 조성물 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상, 20 중량부 이상, 30 중량부 이상, 또는 50 중량부 이상이면서, 85 중량부 이하, 또는 80 중량부 이하로 사용될 수 있다. 만일 TEHCH의 함량이 가소제 조성물 100 중량부 중 5 중량부 미만이면 가소제 이행성 및 가열 감량 감소 효과를 얻을 수 없고, 80 중량부를 초과할 경우 겔링 속도 저하 및 줄 점도 특성의

저하가 일어날 수 있다.

- [41] 상기 에폭시화 오일은 지방산 알킬 에스테르를 에폭시화 하여 제조된 에폭시화된 지방산 알킬 에스테르이다. 이러한 에폭시화 오일은 내열성, 가소화 효율, 흡수속도 및 가열 감량을 개선시키는 효과를 나타낼 수 있으며, 경제성이 우수하다.
- [42] 구체적으로 상기 에폭시화 오일은 식물성 지방산 에스테르를 에폭시화한 에폭시화 식물유일 수 있으며, 예를 들어 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아레이트(epoxidized stearate), 에폭시화 올리에이트(epoxidized oleate), 에폭시화 톨유(epoxidized tall oil), 및 에폭시화 리놀레이트(epoxidized linoleate)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 이 중, 가격적인 측면과 국내 공급의 용이성을 고려하였을 때 에폭시화 대두유가 바람직할 수 있다.
- [43] 상기 에폭시화 오일은 가소제 조성물 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상, 또는 15 중량부 이상이면서, 90 중량부 이하, 70 중량부 이하, 또는 50 중량부 이하로 사용될 수 있다. 에폭시화 오일이 가소제 조성물 100 중량부 중 10 중량부 미만일 경우, 내열성, 가열 감량 특성이 떨어질 수 있으며, 90 중량부를 초과하면 상대적으로 TEHCH 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물의 함량이 줄어들어, 가열 감량 특성 저하, 내이행성 저하 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [44] 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은 사이클로헥산-1,2-디카르복실산, 사이클로헥산-1,3-디카르복실산, 또는 사이클로헥산-1,4-디카르복실산의 에스테르 유도체로서, 구체적으로, 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane-1,4-dicarboxylate; DEHCH), 디이소노닐사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트(Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate; DINCH), 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane-1,2-dicarboxylate; DOCH), 부틸(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트(Butyl 2-ethylhexyl cyclohexane-1,4-dicarboxylate; BEHCH), 및 디부틸사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트(Dibutyl cyclohexane-1,4-dicarboxylate; DBCH)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [45] 이중에서도, 상기 DEHCH는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로서, 상온 및 저온 점도가 낮아 우수한 코팅 특성을 구현할 수 있으며, 겔링 속도가 빠르고, 발포 물성이 우수하다. 또, 기존 프탈레이트계 가소제에 비하여 휘발성 유기 화합물의 발생을 최소화할 수 있다.
- [46] [화학식 2]

[47]



[48]

[49]

상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은 가소제 조성물 100 중량부에 대하여 4 내지 15 중량부, 또는 4 내지 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 가소제 조성물 100 중량부에 대하여 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물이 15 중량부를 초과하는 경우, 젤링 속도와 발포 성능은 우수할 수 있으나, 가소제 이행성과 가열감량이 증가하는 문제가 있을 수 있다. 또, 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물의 함량이 가소제 조성물 100 중량부에 대하여 4 중량부 미만으로 너무 적을 경우, 젤링 속도가 떨어지고 가소화 효율이 낮은 문제가 있을 수 있으므로, 상기 범위를 만족함이 바람직하다.

[50]

상기와 같이 본 발명의 가소제 조성물은 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트, 에폭시화 오일, 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물의 3종을 동시에 포함함에 따라, 우수한 젤링 속도, 가소화 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 가소제의 이행성 및 가열 감량이 낮은 특성을 나타낸다. 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가소제 조성물은 상술한 TEHCH, 에폭시화 오일 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물 외에 다른 가소제 화합물을 포함하지 않는 것일 수 있다.

[51]

본 발명의 일 구현예에 따른 가소제 조성물은, 가소제 조성물 100 중량부에 대하여, 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 5 내지 85 중량부, 상기 에폭시화 오일로서 에폭시화 대두유 10 내지 90 중량부, 및 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물로서 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트 4 내지 15 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[52]

또, 본 발명의 일 구현예에 따른 가소제 조성물은, 가소제 조성물 100 중량부에 대하여, 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 50 내지 85 중량부, 상기 에폭시화 오일로서 에폭시화 대두유 10 내지 50 중량부, 및 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물로서 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트 4 내지 10 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[53]

본 발명의 가소제 조성물은 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 실리콘, 변성 실리콘, 에틸렌 초산비닐 수지 및 열 가소성 엘라스토머 등의 수지 조성물에 사용될 수 있으며, 낮은 가열 감량 및 낮은 가소제 이행성을 나타내어, 내열성을 요하는 염화비닐계 수지 조성물에

특히 적합하게 사용될 수 있다.

- [54] 상기 본 발명의 가소제 조성물은 200 °C에서 24 시간 동안 방치한 후에 측정한 휘발량이 0.2 중량% 이하로 우수한 가열 감량 특성을 나타낸다. 이에 따라 휘발에 의한 가소제 감소로 가공성이 저하될 우려가 없고, 공정 동안에 발생하는 fume 양이 감소되어 공정 안정성이 개선될 수 있다. 상기 가열 감량 측정 방법은 후술하는 실시예에서 구체화 될 수 있다.

[55]

[56] 염화비닐계 수지 조성물

- [57] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 염화비닐계 수지, 및 상기 가소제 조성물을 포함하는 염화비닐계 수지 조성물이 제공된다.

- [58] 보다 구체적으로, 상기 염화비닐계 수지 조성물은, 염화비닐계 수지 100 중량부에 대하여 상기 가소제 조성물을 30 내지 200 중량부, 또는 40 내지 70 중량부, 또는 50 내지 70 중량부로 포함할 수 있다.

- [59] 상기 염화비닐계 수지 조성물은, 본 발명에 따른 가소제 조성물을 포함함으로써 가소제의 이행성, 가열 감량 특성이 보다 개선될 수 있다. 상기 염화비닐계 수지는 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC)로서, 중합도가 800 내지 1,700인 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [60] 본 명세서 전체에서 염화비닐계 수지란 염화비닐계 단량체 단독, 또는 염화비닐계 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체가 공중합된 (공)중합체를 지칭한다. 이 외에 현탁제, 완충제, 및 중합 개시제 등을 혼합하여 현탁 중합, 미세 현탁 중합, 유화 중합, 또는 미니에멀전 중합 등의 중합 방법에 의해 제조될 수 있다.

- [61] 상술한 염화비닐 단량체와 공중합이 가능한 다른 단량체는, 예를 들어, 에틸렌 비닐 아세테이트 단량체 및 프로피온산 비닐 단량체를 포함하는 비닐 에스테르계 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸 비닐에테르, 및 할로젠화 올레핀을 포함하는 올레핀계 단량체; 메타크릴산 알킬에스터를 포함하는 메타크릴산 에스테르계 단량체; 무수말레산 단량체; 아크릴로니트릴 단량체; 스티렌 단량체; 및 할로젠화 폴리비닐리덴 등이 있을 수 있으며, 이들을 1종 이상 혼합하여 염화비닐 단량체와의 공중합체를 제조할 수 있다. 그러나 본 발명이 상술한 단량체에 한정되는 것은 아니며, 제조 시, 요구되는 염화비닐계 수지 조성물의 물성이나 용도 등에 따라, 본 발명이 속한 기술분야에서 일반적으로 염화비닐 단량체와 중합반응을 통해 공중합체를 형성하는데 사용되는 단량체는 특별한 제한 없이 사용이 가능하다.

- [62] 상기 염화비닐계 수지 조성물은 첨가제, 예를 들어 안정제, 충전제 및 안료로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 염화비닐계 수지 조성물에서 향상시키고자 하는 물성에 따라 적합하게 선택될 수 있다.

- [63] 상기 안정제는 염화비닐계 수지에서 HCl이 분리되어 발색단인 폴리엔 구조를

형성하여 주쇄의 절단, 가교 현상을 일으켜 발생하는 여러 가지 물성 변화를 예방하는 목적으로 첨가되는 것으로, Ca-Zn계 화합물, K-Zn계 화합물, Ba-Zn계 화합물, 유기 Tin계 화합물; 메탈릭 비누계 화합물, 페놀계 화합물, 인산 에스테르계 화합물 또는 아인산 에스테르계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 포함한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 안정제로 보다 구체적인 예는 Ca-Zn계 화합물; K-Zn계 화합물; Ba-Zn계 화합물; 머캡티드(Mercaptide)계 화합물, 말레인산계 화합물 또는 카르복실산계 화합물과 같은 유기 Tin계 화합물; Mg-스테아레이트, Ca-스테아레이트, Pb-스테아레이트, Cd-스테아레이트, 또는 Ba-스테아레이트 등과 같은 메탈릭 비누계 화합물; 페놀계 화합물; 인산 에스테르계 화합물; 또는 아인산 에스테르계 화합물 등이며, 사용 목적에 따라 선택적으로 포함된다. 본 발명에서는 특히 Ca-Zn계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [64] 상기 안정제는 염화비닐계 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.5 내지 7 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 중량부가 포함된다. 안정제의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 열안정성이 떨어지는 문제점이 있고, 7 중량부를 초과하면 가공성이 떨어지는 문제가 있다.
- [65] 본 발명의 충전제는 염화비닐계 수지 조성물의 생산성, 건조 상태의 감촉(Dry touch)감 등을 향상시키는 목적으로 사용되며, 탄산칼슘, 탈크, 이산화티탄, 카울린, 실리카, 알루미나, 수산화마그네슘 또는 점토로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 포함한다.
- [66] 상기 본 발명에 따른 염화비닐계 수지 조성물에서 상기 충전제는 바람직하게는 10 내지 150 중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 130 중량부 포함될 수 있다. 충전제가 50 중량부 미만으로 포함된 경우, 치수안정성과 경제성이 낮아지는 문제점이 있고, 130 중량부 초과하여 포함된 경우, 발포 표면이 좋지 않으며, 가공성이 저하되는 문제점이 있다.
- [67] 상기 안료는 이산화티타늄, 카본블랙, 카드뮴계 안료 등일 수 있다. 상기 안료는 염화비닐계 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 또는 1 내지 7 중량부로 포함될 수 있다. 안료가 0.1 중량부 미만으로 포함될 경우 색상 구현이 어려우며, 10 중량부를 초과하면 기계적 물성과 발포 표면이 저하될 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 염화비닐계 수지 조성물은 염화비닐계 수지, 상기 가소제 조성물 및 선택적으로 첨가제를 사용하여 당업계에 일반적으로 알려진 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 그 방법에 있어서 특별히 한정되지는 않는다.
- [69] 상기 염화비닐계 수지 조성물은, 빠른 겔링 속도를 나타내어 가공성을 개선시킬 수 있고, 낮은 가열 감량을 나타내며, 내이행성이 우수하다.
- [70] 구체적으로, 본 발명에 따른 염화비닐계 수지 조성물은 가소제 이행성이 0.5 중량% 이하, 0.4 중량% 이하, 또는 0.3 중량% 이하로, 가소제의 유출이 현저히 저감되어 우수한 가소효과를 유지할 수 있으며, 환경적 문제를 일으키지 않는다.
- [71] 상기 가소제 이행성의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 구체화될 수 있다.

- [72] 본 발명의 염화비닐계 수지 조성물은 상술한 바와 같은 우수한 특성으로 인해 내열 특성이 요구되는 분야에 적합하게 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 염화비닐계 수지 조성물은 전선 피복재, 자동차 내장재, 발포 시트, 데코레이션용 시트, 바닥재, 벽지, 매트, 타포린, 실란트, 인조피혁, 장난감, 자동차 하부 코팅재 등으로 사용될 수 있으며, 특히 전선 피복재, 자동차 내장재, 등에 특히 유용할 수 있다.
- [73] 한편, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 염화비닐계 수지 조성물을 포함하는 성형품이 제공된다. 상기 성형품은 그 용도에 따라 상기 염화비닐계 수지 조성물에 안정제, 충전제, 및/또는 발포제 등의 첨가제를 추가로 첨가하여 제조될 수 있다.
- [74] 상기 성형품은 전선 피복재, 자동차 내장재, 자동차 등의 발포 시트, 데코레이션용 시트, 바닥재, 벽지, 매트, 타포린, 실란트, 인조피혁, 장난감, 자동차 하부 코팅재 등으로 사용될 수 있으며, 우수한 가열 감량 특성으로 인하여 내열성이 요구되는 자동차 등의 전선 피복재, 자동차 내장재 등에 특히 적합하게 사용될 수 있다.
- [75]
- [76] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [77]
- [78] [실시예]
- [79] <가소제 조성물 및 염화비닐계 수지 조성물의 제조>
- [80] 실시예 1 내지 4
- [81] 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트(TEHCH), 에폭시화 대두유(Epoxidized Soybean Oil, ESO, 송원산업 E-700), 및 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트(DEHCH)를 혼합하여, 가소제 조성물을 제조하였다. 가소제의 조성 및 함량은 아래의 표 1에 기록하였다.
- [82] 폴리염화비닐 100 중량부에 대하여 상기에서 제조한 가소제 조성물 50 중량부, Ca-Zn계 복합안정제(송원산업 CZ-200) 10 중량부, CaCO₃ 필러(Omya-1T) 20 중량부, 카본블랙(C/B) 5 중량부를 계량하여 Mixer로 혼합한 후 Roll mill을 사용하여 혼련하여 염화비닐계 수지 조성물을 제조하였다.
- [83]
- [84] 비교예 1 내지 8
- [85] 하기 표 1에 기재된 바와 같은 가소제 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 염화비닐 수지 조성물을 제조하였다.
- [86]
- [87]

[표1]

	TEHCH 함량 (중량부)	ESO 함량 (중량부)	DEHCH 함량 (중량부)	기타
실시예 1	25	23	2	-
실시예 2	30	15	5	-
실시예 3	40	8	2	-
실시예 4	40	5	5	-
비교예 1	-	-	-	DIDP 50 중량부
비교예 2	-	-	-	TOTM 50 중량부
비교예 3	45	3	2	-
비교예 4	-	25	25	-
비교예 5	43	5	2	-
비교예 6	2	46	2	-
비교예 7	21	21	8	-
비교예 8	25	25	-	-

[88]

[89]

[90] <실험예>

[91] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 가소제 조성물 및 염화비닐계 수지 조성물에 대하여, 가소제 이행성 및 가열 감량을 하기과 같이 평가하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[92]

[93] (1) 가소제 이행성

[94] 가소제 이행성 평가는 다음과 같이 진행하였다.

[95] 제조된 염화비닐계 수지 조성물을 Roll mill 가공(170°C, 3분)과 Press 가공(180°C, 8분)을 순차적으로 진행하여 2 mm 평판을 제조하였다. 제조된 평판을 지름 약 4cm의 원형 시편으로 절단하였다. 시편의 상/하부에 Polypropylene 재질의 유분 흡수용 기름종이를 위치시키고, 5kg 하중, 60°C에서 7일간 방치하여 가소제 이행을 촉진시켰다. 가소제 이행실험 종료 후 시편과 기름종이의 무게 변화율을 측정하였다.

[96] 시편의 무게 변화율은 [(시편의 무게변화/시험전 시편의 무게) * 100]으로 계산하였고, 기름종이의 무게 변화율은 [(기름종이의 무게변화/시험전

기름종이의 무게) *100]으로 계산하였다. 시편의 무게 감소량은 기름종이의 무게 증가량과 동일하여, 본 실험에서는 시편의 무게 변화율만으로 가소제 이행성을 평가하였다.

[97]

[98] (2) 가열 감량

[99] 상기 실시예 및 비교예의 가소제 조성물을 200 °C에서 24 시간 동안 방치한 후, 무게 변화를 측정하였다.

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

[101]

[102] (3) 열 안정성

[103] Roll Mill 가공 Sheet를 15 mm x 480 mm 의 Strap 형태로 잘라 190°C Mathis Oven에 장착하였다. Oven 내에 장착된 시편이 15 mm/5분의 속도로 Oven밖으로 배출되도록 설정하였다. 시험 종료 후 변색 시작 시점까지의 길이(탄화되지 않은 길이, mm)를 통해 내열시간(분)을 계산하였다.

[104]

[105] (4) 겔링 속도

[106] 배합된 수지 54 g을 95 °C Brabender Mixer에 투입, 30 rpm으로 10분간 Mixing하였다. Mixer 가공시간 동안 Torque 변화를 통해 수지의 Gelling 시간을 분석하였다.

[107]

[108]

[표2]

	이행성(%)	가열감량(%)	열안정성(변색 시점, 분)	겔링시간(초)
실시예 1	0.20	0.20	102	282
실시예 2	0.21	0.18	92	290
실시예 3	0.25	0.18	82	315
실시예 4	0.27	0.19	84	310
비교예 1	0.12	0.20	92	320
비교예 2	0.10	0.09	121	450
비교예 3	0.19	0.15	91	423
비교예 4	0.49	0.59	91	221
비교예 5	0.18	0.15	93	442
비교예 6	1.20	0.50	72	320
비교예 7	0.57	0.23	98	310
비교예 8	0.10	0.39	93	420

[109]

[110]

[111] 상기 표 2을 참조하면, 실시예 1 내지 4의 가소제는 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트, 에폭시화 오일, 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물의 3성분으로 구성되어, DIDP, TOTM과 유사한 수준의 이행성과 가열감량 특성을 나타내며, 열 안정성 및 겔링 속도가 우수함을 확인할 수 있다. 그러나 상기 3성분 중 어느 하나라도 불포함하거나, 각 성분이 본 발명의 함량 범위를 만족하지 않을 경우는 상기 효과를 달성하지 못함을 비교예 3 내지 8로부터 확인할 수 있다.

[112]

청구범위

- [청구항 1] 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트, 에폭시화 오일, 및 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물을 포함하는 가소제 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 가소제 조성물 100 중량부에 대하여,
상기 트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 5 내지 85 중량부,
상기 에폭시화 오일 10 내지 90 중량부, 및
상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물 4 내지 15 중량부를 포함하는 가소제 조성물.
- [청구항 3] 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 스테아레이트(epoxidized stearate), 에폭시화 올리에이트(epoxidized oleate), 에폭시화 톨유(epoxidized tall oil), 및 에폭시화 리놀레이트(epoxidized linoleate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 가소제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트,
디이소노닐사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트,
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트,
부틸(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트, 및
디부틸사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 가소제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트인 가소제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 가소제 조성물 100 중량부에 대하여,
트리(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 5 내지 85 중량부,
상기 에폭시화 오일로서 에폭시화 대두유 10 내지 90 중량부, 및
상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물로서
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트 4 내지 15 중량부를 포함하는 가소제 조성물.

- [청구항 7] 염화비닐계 수지, 및 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 가소제 조성물을 포함하는 염화비닐계 수지 조성물.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 염화비닐계 수지 100 중량부에 대하여 상기 가소제 조성물을 30 내지 200 중량부로 포함하는 염화비닐계 수지 조성물.
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 염화비닐계 수지의 중합도는 800 내지 1,700인 염화비닐계 수지 조성물.
- [청구항 10] 제7항에 있어서, 안정제, 충전제, 및 안료로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 염화비닐계 수지 조성물.
- [청구항 11] 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 염화비닐계 수지 조성물을 포함하는 성형품.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 전선 피복재, 발포 시트, 데코 레이션용 시트, 벽지, 실란트, 또는 바닥재인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/006815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)i, C08L 27/06(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; C07C 69/76; C08G 18/10; C08K 5/092; C08K 5/11; C08K 5/42; C08K 5/52; C09J 175/04; C08K 5/12; C08K 5/1515; C08L 27/06

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: 2-ethylhexyl, cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate, cyclohexane-1,4-dicarboxylate, epoxidized oil, plasticizer, vinyl chloride resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0093929 A (BASF SE.) 18 August 2011 See paragraphs [0020], [0021], [0029], [0062].	1-10
Y	KR 10-2019-0049611 A (LG CHEM, LTD.) 09 May 2019 See paragraphs [0004], [0058], [0123], [0182]; and claims 1, 7, 9, 10.	1-10
Y	KR 10-2018-0067435 A (LG CHEM, LTD.) 20 June 2018 See the entire document.	1-10
A	US 2012-0071598 A1 (GOSSE, Claudius et al.) 22 March 2012 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2017-0037845 A (EVONIK DEGUSSA GMBH.) 05 April 2017 See the entire document.	1-10



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

24 AUGUST 2020 (24.08.2020)

Date of mailing of the international search report

24 AUGUST 2020 (24.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/006815

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **12**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 12 refers to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus is unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **11**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/006815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0093929 A	18/08/2011	BR P10922742 A2	05/01/2016
		CN 102239198 A	09/11/2011
		CN 102239198 B	21/01/2015
		EP 2373716 A1	12/10/2011
		EP 2373716 B1	31/07/2013
		JP 2012-511071 A	17/05/2012
		US 2011-0232825 A1	29/09/2011
		WO 2010-063740 A1	10/06/2010
KR 10-2019-0049611 A	09/05/2019	CN 111094420 A	01/05/2020
		TW 201930433 A	01/08/2019
		WO 2019-088736 A2	09/05/2019
		WO 2019-088736 A3	20/06/2019
KR 10-2018-0067435 A	20/06/2018	CN 109153813 A	04/01/2019
		EP 3434721 A1	30/01/2019
		EP 3434721 A4	12/06/2019
		TW 201835186 A	01/10/2018
		US 2019-0248984 A1	15/08/2019
		WO 2018-110923 A1	21/06/2018
US 2012-0071598 A1	22/03/2012	AT 415447 T	15/12/2008
		AU 2002-338836 A1	14/04/2003
		CN 102002200 A	06/04/2011
		CN 102002200 B	15/01/2014
		CN 102408646 A	11/04/2012
		CN 103772848 A	07/05/2014
		CN 1558927 A	29/12/2004
		EP 1432758 A1	30/06/2004
		EP 1432758 B1	26/11/2008
		EP 2045286 A1	08/04/2009
		EP 2045286 B1	24/04/2013
		EP 2258760 A1	08/12/2010
		EP 2258760 B1	25/06/2014
		US 2005-0020718 A1	27/01/2005
		US 2007-0293646 A1	20/12/2007
		US 2008-0274364 A1	06/11/2008
		US 2009-0291304 A1	26/11/2009
		US 2011-0040001 A1	17/02/2011
		US 2013-0225737 A1	29/08/2013
		US 7297738 B2	20/11/2007
		US 7413813 B2	19/08/2008
		US 7585571 B2	08/09/2009
		US 7855340 B2	21/12/2010
		US 8084534 B2	27/12/2011
		US 8283411 B2	09/10/2012
		US 8653184 B2	18/02/2014
		WO 03-029339 A1	10/04/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/006815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0037845 A	05/04/2017	CA 2943327 A1	28/03/2017
		CN 107011535 A	04/08/2017
		CN 107011535 B	21/05/2019
		CN 110078971 A	02/08/2019
		EP 3147317 A1	29/03/2017
		EP 3147317 B1	23/08/2017
		EP 3147318 A1	29/03/2017
		EP 3147318 B1	11/03/2020
		EP 3287484 A1	28/02/2018
		JP 2017-066139 A	06/04/2017
		KR 10-2019-0132325 A	27/11/2019
		KR 10-2050944 B1	03/12/2019
		TW 201728564 A	16/08/2017
		TW 1683805 B	01/02/2020
		US 10577479 B2	03/03/2020
		US 2017-0088691 A1	30/03/2017
		US 2018-0319954 A1	08/11/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 5/00; C07C 69/76; C08G 18/10; C08K 5/092; C08K 5/11; C08K 5/42; C08K 5/52; C09J 175/04; C08K 5/12; C08K 5/1515; C08L 27/06

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: 2-에틸헥실(2-ethylhexyl), 사이클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트(cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate), 사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트(cyclohexane-1,4-dicarboxylate), 에폭시화 오일(epoxidized oil), 가소제(plasticizer), 염화비닐수지(vinyl chloride resin)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0093929 A (바스프 에스이) 2011.08.18 단락 [0020], [0021], [0029], [0062] 참조.	1-10
Y	KR 10-2019-0049611 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.09 단락 [0004], [0058], [0123], [0182]; 및 청구항 1, 7, 9, 10 참조.	1-10
Y	KR 10-2018-0067435 A (주식회사 엘지화학) 2018.06.20 전체 문헌 참조.	1-10
A	US 2012-0071598 A1 (GOSSE, CLAUDIUS 등) 2012.03.22 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2017-0037845 A (에보닉 데구사 게엠베하) 2017.04.05 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 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
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “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 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 08월 24일 (24.08.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 08월 24일 (24.08.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

정다원

전화번호 +82-42-481-5373



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 12
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 12는 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키고 있지 않은 청구항을 인용하고 있기 때문에 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 11
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0093929 A	2011/08/18	BR PI0922742 A2 CN 102239198 A CN 102239198 B EP 2373716 A1 EP 2373716 B1 JP 2012-511071 A US 2011-0232825 A1 WO 2010-063740 A1	2016/01/05 2011/11/09 2015/01/21 2011/10/12 2013/07/31 2012/05/17 2011/09/29 2010/06/10
KR 10-2019-0049611 A	2019/05/09	CN 111094420 A TW 201930433 A WO 2019-088736 A2 WO 2019-088736 A3	2020/05/01 2019/08/01 2019/05/09 2019/06/20
KR 10-2018-0067435 A	2018/06/20	CN 109153813 A EP 3434721 A1 EP 3434721 A4 TW 201835186 A US 2019-0248984 A1 WO 2018-110923 A1	2019/01/04 2019/01/30 2019/06/12 2018/10/01 2019/08/15 2018/06/21
US 2012-0071598 A1	2012/03/22	AT 415447 T AU 2002-338836 A1 CN 102002200 A CN 102002200 B CN 102408646 A CN 103772848 A CN 1558927 A EP 1432758 A1 EP 1432758 B1 EP 2045286 A1 EP 2045286 B1 EP 2258760 A1 EP 2258760 B1 US 2005-0020718 A1 US 2007-0293646 A1 US 2008-0274364 A1 US 2009-0291304 A1 US 2011-0040001 A1 US 2013-0225737 A1 US 7297738 B2 US 7413813 B2 US 7585571 B2 US 7855340 B2 US 8084534 B2 US 8283411 B2 US 8653184 B2 WO 03-029339 A1	2008/12/15 2003/04/14 2011/04/06 2014/01/15 2012/04/11 2014/05/07 2004/12/29 2004/06/30 2008/11/26 2009/04/08 2013/04/24 2010/12/08 2014/06/25 2005/01/27 2007/12/20 2008/11/06 2009/11/26 2011/02/17 2013/08/29 2007/11/20 2008/08/19 2009/09/08 2010/12/21 2011/12/27 2012/10/09 2014/02/18 2003/04/10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0037845 A	2017/04/05	CA 2943327 A1	2017/03/28
		CN 107011535 A	2017/08/04
		CN 107011535 B	2019/05/21
		CN 110078971 A	2019/08/02
		EP 3147317 A1	2017/03/29
		EP 3147317 B1	2017/08/23
		EP 3147318 A1	2017/03/29
		EP 3147318 B1	2020/03/11
		EP 3287484 A1	2018/02/28
		JP 2017-066139 A	2017/04/06
		KR 10-2019-0132325 A	2019/11/27
		KR 10-2050944 B1	2019/12/03
		TW 201728564 A	2017/08/16
		TW I683805 B	2020/02/01
		US 10577479 B2	2020/03/03
		US 2017-0088691 A1	2017/03/30
		US 2018-0319954 A1	2018/11/08