

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2020 년 6 월 18 일 (18.06.2020) **WIPO | PCT**

(10) 국제공개번호
WO 2020/122591 A1

(51) 국제특허분류: *C08K 5/12* (2006.01) *C08K 5/1515* (2006.01) 공개:
C08K 5/00 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017480

(22) 국제출원일: 2019 년 12 월 11 일 (11.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0162237 2018 년 12 월 14 일 (14.12.2018) 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 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김주
호 (**KIM, Joo Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 문정주 (**MOON, Jeong
Ju**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구
원, 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 국
내 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, 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 역
내 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), 유
럽 (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).

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

(54) 발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a plasticizer composition comprising a cyclohexane-1,2-diester-based substance and diisononyl terephthalate. The plasticizer composition is excellent in terms of plasticization efficiency, heat loss, and heat-resistant elongation retention compared with a conventional phthalate-based plasticizer, whereby the plasticizer can be provided to replace the conventional plasticizer.

(57) 요약서: 본 발명은 사이클로헥산-1,2- 디에스테르계 물질 및 디이소노닐 테레프탈레이트를 포함하는 가소제 조성
물에 관한 것으로서, 기존의 프탈레이트계 가소제 제품 대비 가소화 효율과 가열 감량, 그리고 내열 신장잔율이
우수하여, 이를 대체할 수 있는 가소제를 제공할 수 있다.



WO 2020/122591 A1

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 12월 14일자 한국 특허 출원 제10-2018-0162237호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로서, 환경 친화적이면서, 안전성 및 기본 물성이 우수한 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 고내열, 저 가열 감량을 주요 요구 물성으로 하는 폴리비닐클로라이드 컴파운드 업종에서는 용도에 따라서 가소제를 적절하게 사용해야 한다. 예를 들면, 전선 및 케이블 용도의 폴리비닐클로라이드 컴파운드의 경우, 인장강도, 신율, 가소화 효율, 가열 감량, 인장강도, 신율, 인장 잔율 및 신장 잔율에 따라 폴리비닐클로라이드에 가소제, 충전제, 안정제, 활제 및 난연제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 첨가제로서 배합할 수 있다.

[8] 현재, 전선 컴파운드 및 자동차 원단 업종에서는 대표적으로 사용되는 가소제인 디이소테실 프탈레이트는 환경호르몬 관찰물질이므로, 사용 규제가 진행되고 있다. 이에 따라, 디이소테실 프탈레이트를 대체할 수 있는 환경 친화적 가소제의 개발이 요구되고 있다.

[9] 하지만, 디이소테실 프탈레이트 보다 동등 또는 우수한 물성을 가지면서, 환경 친화적인 가소제에 대한 개발은 현재 미흡한 실정이다.

[10]

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (특허문헌 1) KR10-0957134B

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명의 목적은 환경 친화적이면서, 안전성이 우수한 가소제 조성물로, 가소화 효율, 가열 감량, 내열 신장잔율 등의 물성을 개선하고, 인장강도, 신율, 이행성과 같은 물성에 대해서는 기존 제품 대비 동등 이상을 유지하면서,

내유성을 개선한 가소제 조성물을 제공하는 것이다.

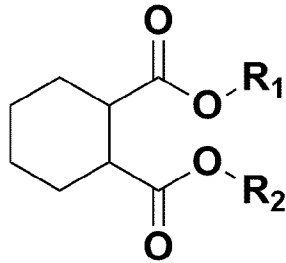
[16]

과제 해결 수단

[17] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질; 및 디이소노닐 테레프탈레이트;를 포함하고, 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐 테레프탈레이트는 중량비가 95:5 내지 5:95인 것인 가소제 조성물을 제공한다:

[18] [화학식 1]

[19]



[20] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 9 또는 10의 알킬기이다.

[21]

[22] 또한, 본 발명은 수지 100 중량부 및 상기 가소제 조성물 5 내지 150 중량부를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

[23]

발명의 효과

[24] 본 발명의 가소제 조성물은 환경 친화적이고, 안전성 및 기본 물성이 우수하며, 이에 따라 본 발명의 가소제 조성물이 수지 조성물에 포함되면, 기존 프탈레이트 제품 대비 동등 이상의 수준으로 인장강도, 신율, 이행성과 같은 물성을 유지하고, 가소화 효율, 가열 감량, 내열 신장잔율 및 내유성을 현저하게 개선할 수 있다.

[25]

발명의 실시를 위한 형태

[26] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[27]

용어의 정의

[29] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "조성물"이란 용어는, 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[30] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 접두어 "이소-"는 알킬기의 주사슬에 메틸기 또는 에틸기가 분지쇄로 결합된 알킬기를 통칭하는 의미이며, 본 명세서에서, 달리 별도로 칭하는 알킬기가 없는 이상 말단에 결합된 것을

포함하여 분지쇄로 메틸기 또는 에틸기가 주사슬에 결합된 알킬기를 총칭하는 것으로 사용될 수 있다.

- [31] 본 명세서에서 사용되는 용어 "이소노닐기"는 주사슬에 1개 또는 2개의 메틸기, 1개의 에틸기 및 1개의 프로필기 중에서 1 이상이 가지로 치환되어 있는 총 탄소수 9인 알킬기를 의미할 수 있고, 예컨대, 2-메틸옥틸기, 3-메틸옥틸기, 4-메틸옥틸기, 5-메틸옥틸기, 6-메틸옥틸기, 3-에틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2,5-디메틸헵틸기, 2,3-디메틸헵틸기, 4,5-디메틸헵틸기, 3-에틸-4-메틸헥실기, 2-에틸-4-메틸헥실기, 또는 2-프로필헥실기 등을 통칭하는 의미로 사용되는 용어이며, 상업적으로 사용되는 이소노닐 알코올(CAS No.: 68526-84-1, 27458-94-2)은 분지화도 1.2 내지 1.9를 갖는 이성질체들의 조성물을 의미할 수 있으며, 상기 상업적인 알코올의 경우 n-노닐기 또한 일부 포함하고 있을 수 있다.
- [32] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "스트레이트 염화비닐 중합체"란 용어는, 염화비닐 중합체의 종류 중 하나로서, 현탁 중합 또는 벌크 중합 등을 통해 중합된 것을 의미할 수 있고, 수십 내지 수백 마이크로미터 크기를 가지는 다량의 기공이 분포된 다공성 입자의 형태를 갖고 응집성이 없으며 흐름성이 우수한 중합체를 말한다.
- [33] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "페이스트 염화비닐 중합체"란 용어는, 염화비닐 중합체의 종류 중 하나로서, 미세현탁 중합, 미세시드 중합, 또는 유화 중합 등을 통해 중합된 것을 의미할 수 있고, 수십 내지 수천 나노미터 크기를 가지는 미세하고 치밀한 공극이 없는 입자로서 응집성을 갖고 흐름성이 열악한 중합체를 말한다.
- [34] '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들이 구체적으로 개시되어 있는지 그렇지 않은지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, '포함하는'이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 혹은 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, '로 본질적으로 구성되는'이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. '로 구성되는'이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.

[35]

[36] 측정 방법

- [37] 본 명세서에서 조성물 내의 성분들의 함량 분석은 가스 크로마토그래피 측정을 통해 수행하며, Agilent 사의 가스 크로마토그래피 기기(제품명: Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨(flow rate 2.4mL/min), 디텍터: F.I.D, 인젝션 볼륨: 1uL, 초기값: 70°C/4.2min, 종기값: 280°C/7.8min, program rate: 15°C/min)로 분석한다.

- [38] 본 명세서에서, '경도(hardness)'는 ASTM D2240을 이용하여, 25°C에서의 쇼어 경도(Shore "A" 및/또는 Shore "D")를 의미하며, 3T 10s의 조건에서 측정하고, 가소화 효율을 평가하는 지표가 될 수 있으며 낮을수록 가소화 효율이 우수함을 의미한다.
- [39] 본 명세서에서, '인장강도(tensile strength)'는 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 측정하고 하기 수학적 식 1로 계산한다.
- [40] [수학적 식 1]
- [41] 인장 강도(kgf/cm²) = 로드 (load)값(kgf) / 두께(cm) x 폭(cm)
- [42] 본 명세서에서 '신율(elongation rate)'은 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 측정한 후, 하기 수학적 식 2로 계산한다.
- [43] [수학적 식 2]
- [44] 신율(%) = 신장 후 길이 / 초기 길이 x 100
- [45] 본 명세서에서 '이행 손실(migration loss)'은 KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻고, 시험편 양면에 Plate를 붙인 후 1 kgf/cm²의 하중을 가한다. 시험편을 열풍 순환식 오븐(80°C)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 4 시간 동안 냉각시킨다. 그런 후 시험편의 양면에 부착된 Plate를 제거한 후 Plate 들을 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 하기 수학적 식 3에 의하여 계산한다. 여기서 상기 Plate의 재질은 PS(Polystyrene), ABS, Glass 및 시편자체(Specimen plate)등 다양할 수 있으며, 본 명세서에서 측정에 사용된 Plate 재질은 PS이다.
- [46] [수학적 식 3]
- [47] 이행손실량(%) = {(상온에서의 시험편의 초기 중량 - 오븐 방치후 시험편의 중량) / 상온에서의 시험편의 초기 중량} x 100
- [48] 본 명세서에서 '가열 감량(volatile loss)'은 시편을 80°C에서 72시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정한다.
- [49] [수학적 식 4]
- [50] 가열 감량 (중량%) = {(초기 시편 무게 - 작업 후 시편 무게) / 초기 시편 무게} x 100
- [51] 상기 다양한 측정 조건들의 경우, 온도, 회전속도, 시간 등의 세부 조건은 경우에 따라 다소 상이해질 수 있으며, 상이한 경우에는 별도로 그 측정 방법 및 조건을 명시한다.
- [52]
- [53] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [54] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의

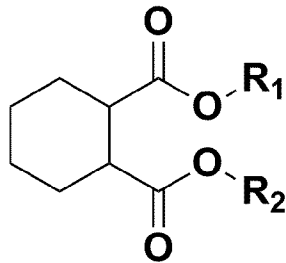
방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[55]

[56] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질; 및 디이소노닐 테레프탈레이트계 물질을 포함한다.

[57] [화학식 1]

[58]



[59] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 9 또는 10의 알킬기이다.

[60] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 부가 가소제를 더 포함할 수 있고, 상기 부가 가소제는 에폭시화 오일 또는 트리멜리테이트계 물질일 수 있으며, 이들 중에서 선택된 1 이상의 물질이 부가 가소제로 적용될 수 있다.

[61]

[62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질은 상기 화학식 1로 표시되고, 가소제 조성물에 프탈레이트 성분을 배제하는 환경 친화적인 특성을 부여해줄 수 있다. 또한, 가소제 조성물의 가소화 효율, 신율 등의 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[63] 이 때, 사이클로헥산에서 디에스터기의 결합 위치가 1번 및 2번 탄소가 아닐 경우, 압착 이행성 및 스트레스 이행성이 열악해지는 문제점이 발생할 수 있다.

[64] 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질은 디에스터기에 결합된 두 개의 알킬기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 9 또는 10의 알킬기이며, 탄소수가 9 보다 작은 알킬기가 결합되는 경우, 가열 감량이나 이행손실 및 인장강도 등의 기계적 특성이 열악해지고 가공성에 영향을 줄 우려가 있고, 탄소수가 10 보다 큰 알킬기가 결합되는 경우 가공성 및 가소화 효율에 악영향을 줄 수 있다. 이와 같은 효과를 최적화하기 위해서는 바람직하게 탄소수가 9 또는 10인 알킬기를 선택할 수 있다.

[65] 예를 들면, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 n-노닐기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기, 이소데실기 및 n-데실기로 이루어진 군에서 선택되는 1종일 수 있고, 이 중 이소노닐기, 2-프로필헵틸기 및 이소데실기로 이루어진 군에서 선택되는 1종으로서, 분지형의 알킬기가 적용되는 것이 바람직하다.

- [66] 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질을 직접 제조하는 경우, 사이클로헥산 1,2-디카르복시산 또는 이의 유도체와 알코올을 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응시켜 제조할 수 있다.
- [67] 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 유도체는 사이클로헥산-1,2-디카르복시산의 무수물 및/혹은 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 알킬에스터로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이때, 알킬에스터는 탄소수 1 내지 12의 알킬에스터일 수 있다.
- [68] 최종적으로 제조되는 사이클로헥산-1,2-디에스터의 알킬기는 탄소수 9 또는 10인 것으로서, 전술한 것과 같은 알킬기가 적용되는 것이 바람직하며, 이들 알킬기는 제조시 사용된 알코올로부터 유래되는 것일 수 있다.
- [69]
- [70] 상기 직접 에스터화 반응으로 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질을 제조할 경우, 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산 또는 이의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 2 내지 10 몰, 2 내지 8 몰, 2 내지 6 몰 또는 2 내지 5 몰로 이용될 수 있고, 이 중 2 내지 5 몰로 이용되는 것이 바람직하다.
- [71] 상기 직접 에스터화 반응은 촉매 존재 하에 수행될 수 있으며, 상기 촉매는 무기산, 유기산 및 루이스산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 유기산 및 루이스산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [72] 상기 무기산은 황산, 염산 및 인산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [73] 상기 유기산은 p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산 및 알킬 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [74] 상기 루이스산은 알루미늄 유도체(산화알루미늄, 수산화알루미늄), 주석 유도체(C_3 내지 C_{12} 의 지방산 주석, 산화주석, 수산화주석), 티타늄 유도체(C_3 내지 C_8 의 테트라알킬 티타네이트, 산화티타늄, 수산화티타늄), 납 유도체(산화납, 수산화납) 및 아연 유도체(산화아연, 수산화아연)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [75]
- [76] 상기 촉매가 균일 촉매인 경우 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산 또는 이의 유도체와 알코올의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 5 중량부 또는 0.01 내지 3 중량부로 이용될 수 있고, 이 중 0.01 내지 3 중량부로 이용되는 것이 바람직하다.
- [77] 상기 촉매가 불균일 촉매인 경우 사이클로헥산 1,2-디카르복시산 또는 이의 유도체와 알코올의 합 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 200 중량부 또는 0.5 내지 100 중량부로 이용될 수 있고, 이 중 0.5 내지 200 중량부로 이용되는 것이 바람직하다.
- [78] 상기 직접 에스터화 반응은 100 내지 280°C, 130 내지 250°C, 또는 150 내지 230°C에서 수행될 수 있으며, 이 중 150 내지 230°C에서 수행되는 것이

바람직하다.

- [79] 상기 직접 에스터화 반응은 3 내지 30 시간 또는 3 내지 25 시간 동안 수행될 수 있으며, 이 중 3 내지 25 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [80]
- [81] 한편, 상기 트랜스 에스터화 반응으로 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질을 제조할 경우, 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 유도체와 알코올의 트랜스 에스터화 반응으로 제조될 수 있다.
- [82] 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 유도체는 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 알킬에스터일 수 있고, 바람직하게는 반응 생성물의 분리가 용이할 수 있도록 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 메틸 에스터를 사용할 수 있다.
- [83] 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 2 내지 10 몰, 2 내지 8 몰, 2 내지 6 몰 또는 2 내지 5 몰로 이용될 수 있고, 이 중 2 내지 5 몰로 이용되는 것이 바람직하다.
- [84] 상기 트랜스 에스터화 반응은 촉매 존재 하에서 수행될 수 있으며, 이 경우, 반응시간이 단축될 수 있다.
- [85] 상기 촉매는 루이스산 및 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [86] 상기 루이스산은 직접 에스터화 반응의 설명에서 기재한 바와 같으며, 알루미늄 유도체(산화알루미늄, 수산화알루미늄), 주석 유도체(C_3 내지 C_{12} 의 지방산 주석, 산화주석, 수산화주석), 티타늄 유도체(C_3 내지 C_8 의 테트라알킬 티타네이트, 산화티타늄, 수산화티타늄), 납 유도체(산화납, 수산화납) 및 아연 유도체(산화아연, 수산화아연)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [87] 또한, 상기 알칼리 금속은 나트륨알콕시드, 칼륨알콕시드, 수산화나트륨 및 수산화칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 금속촉매의 단일 혹은 2종 이상의 혼합촉매를 사용할 수 있다.
- [88] 상기 촉매가 상기 사이클로헥산 1,2-디카르복시산의 유도체와 알코올의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 5 중량부 또는 0.01 내지 3 중량부로 이용될 수 있고, 이 중 0.01 내지 3 중량부로 이용되는 것이 바람직하다.
- [89] 상기 트랜스 에스터화 반응은 120 내지 250°C, 135 내지 230°C, 또는 140 내지 220°C에서 수행될 수 있으며, 이 중 140 내지 220°C에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [90] 상기 트랜스 에스터화 반응은 0.5 내지 10 시간 또는 0.5 내지 8 시간 동안 수행될 수 있으며, 이 중 0.5 내지 8 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [91]
- [92] 상기 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응은 반응에 의해 생성되는 물 또는 메탄올 등의 저급 알코올의 유출을 촉진하기 위하여, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 사이클로헥산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 추가로

투입할 수 있으며, 동일 목적으로 상업적으로 사용 가능한 질소 등을 비말동반으로 사용할 수 있다.

- [93] 상기 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응으로 제조된 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질은 별도의 후처리를 수행함으로써 정제될 수 있다. 상기 후처리는 촉매의 불활성화 처리(중화 처리, 염기 처리), 수세 처리, 증류(감압 또는 탈수 처리) 및 흡착 정제 처리로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [94]
- [95] 위와 같은 제조 방법과 달리 디알킬 프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에 수소화 반응시킴으로써 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질로 변환하는 단계를 포함하는 제조방법이 적용될 수 있다.
- [96] 상기 수소화 반응 단계는 금속 촉매의 존재 하에, 수소를 첨가하여 프탈레이트의 벤젠 고리의 방향성을 제거하는 반응으로서, 일종의 환원 반응일 수 있다.
- [97] 상기 수소화 반응은 금속 촉매 하에서 상기 프탈레이트계 물질과 수소를 반응시켜 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질을 합성하는 것으로, 그 반응조건은 벤젠에 치환되어 있는 카르보닐기에는 영향을 주지 않으면서 벤젠 고리만을 수소화시킬 수 있는 통상적인 반응조건을 모두 포함할 수 있다.
- [98] 상기 수소화 반응은 에탄올 등과 같은 유기용매를 더 포함하여 실시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 촉매로는 일반적으로 벤젠 고리를 수소화 하는데 사용되는 Rh/C 촉매, Pt 촉매, Pd 촉매 등을 사용할 수 있으나, 상기와 같은 수소화 반응이 가능한 것이면 이에 제한되지 않는다.
- [99]
- [100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제 조성물은 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 함께 디이소노닐 테레프탈레이트를 포함한다.
- [101] 상기 디이소노닐 테레프탈레이트는 테레프탈레이트계 가소제 중에서 기존 제품으로써 디이소노닐 프탈레이트를 대체할 수 있는 것으로서, 인장강도와 신율과 같은 기계적 물성은 우수하지만, 가소화 효율이 극히 열악하고 내유성과 내열 신장잔율 및 인장잔율이 열악하여, 대체 제품으로 활용되기에 어려움이 있다.
- [102] 그러나, 본 발명에서와 같이, 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 혼용하는 경우, 디이소노닐 테레프탈레이트의 우수한 물성은 동등 수준 가까이 유지되면서도, 열악한 물성이 개선되는 시너지 효과를 낼 수 있다.
- [103] 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐 테레프탈레이트계 물질의 중량비는 상한으로 99:1, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30, 또는 60:40일 수 있고, 하한으로는 1:99, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 40:60 또는 50:50일 수 있다. 이들 중 바람직한 범위는 95:5 내지 5:95, 90:10 내지

10:90일 수 있고, 더 바람직하게는 80:20 내지 20:80일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 70:30 내지 30:70일 수 있으며, 50:50 내지 30:70일 수 있다. 상기의 시너지 효과를 달성하기 위해서는 이와 같은 비율 범위를 만족하는 것이 바람직하며, 가열감량 및 내유성의 개선과 내열 신장잔율에 유의한 효과 개선을 기대할 수 있고, 인장강도 및 신율의 기계적 물성 향상 또한 기대할 수 있다.

[104] 특히, 상기 가소제 조성물은 인장강도와 신율이 우수하고, 이행성이 우수하여 시트 등을 제조하는 카렌더링 업종에 적용할 수 없는 것은 아니나, 신장 잔율과 인장 잔율, 그리고 내유성과 같은 특성이 현저히 개선될 수 있다는 점을 고려하면, 전선 등을 제조하는 컴파운드 업종에 더 적합할 수 있다.

[105] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 부가 가소제를 더 포함할 수 있고, 상기 부가 가소제는 에폭시화 오일 및 트리멜리테이트계 물질 중에서 선택될 수 있다. 이 부가 가소제는 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐 테레프탈레이트의 혼합에 있어서, 이행성과 가열 감량을 보완하고, 인장강도와 신율의 안정적인 개선 효과를 확보할 수 있게 할 수 있다.

[106] 상기 부가 가소제는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐 테레프탈레이트의 합 중량과의 중량비로서, 상기 두 물질의 합 중량 대 부가 가소제의 중량의 중량비는 상한으로 99:1, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30, 또는 60:40일 수 있고, 하한으로는 1:99, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 40:60 또는 50:50일 수 있다. 이들 중 바람직한 범위는 90:10 내지 10:90, 또는 90:10 내지 30:70일 수 있고, 더 바람직하게는 80:20 내지 50:50일 수 있다.

[107] 이와 같은 범위에서 부가 가소제를 함께 사용하는 경우에는 가소제 제품의 품질 안정성이 보다 향상될 수 있고, 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐 테레프탈레이트의 혼합 비율을 보다 유연하게 적용할 수 있다는 장점을 기대할 수 있다.

[108] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에폭시화 오일은 가소제 조성물의 열안정성, 가열감량, 내유성 및 흡수 속도를 보다 개선시킬 수 있다. 또한 상기 에폭시 오일은 가소제 조성물의 인장강도 및 신율 등의 기계적 물성을 개선시킬 수 있고, 나아가 내열성의 향상을 기대할 수 있다.

[109] 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 올레이트(epoxidized oleate), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀레이트(epoxidized linoleate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 에폭시화 대두유 및 에폭시화 아마인유로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[110] 상기 에폭시화 오일은 직접 제조하거나, 시판되는 물질을 이용할 수 있다.

[111]

[112] 상기 트리멜리테이트계 물질은 가소제 조성물에 환경 친화적인 특성과 우수한

안전성을 부여해줄 수 있다. 또한, 가소제 조성물의 내이행성, 가열 감량, 인장잔율, 신장잔율 및 내유성 등의 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

- [113] 특히, 상기 트리멜리테이트계 물질은 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트, 트라이소노닐 트리멜리테이트 및 트리(2-프로필헵틸) 트리멜리테이트로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트, 또는 트라이소노닐 트리멜리테이트일 수 있다.
- [114] 트리멜리테이트계 물질로 상기의 물질을 선택하는 경우, 디이소데실프탈레이트와 동등 이상 수준의 가소화 효율, 내이행성, 가열감량, 인장잔율, 신장잔율 및 내유성 등을 확보하는 데에 기여할 수 있다.
- [115] 상기 트리멜리테이트계 물질을 직접 제조하는 경우, 트리멜리트산 또는 이의 유도체와 알코올을 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응시켜 제조할 수 있다.
- [116] 상기 트리멜리트산의 유도체는 트리멜리트산의 무수물 및 트리멜리트산의 알킬에스터로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이때 알킬에스터는 탄소수 1 내지 12의 알킬에스터일 수 있다.
- [117] 최종적으로 제조되는 트리멜리테이트의 알킬기는 탄소수 8 내지 10이며, 탄소수 8 내지 9인 것이 바람직하다.
- [118] 상기 직접 에스터화 반응으로 상기 화학식 2로 표시되는 트리멜리테이트계 물질을 제조할 경우, 상기 트리멜리트산 또는 이의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 3 내지 15 몰, 3 내지 12 몰, 3 내지 10 몰, 3 내지 8 몰 또는 3 내지 6 몰로 이용될 수 있고, 이 중 3 내지 6 몰로 이용되는 것이 바람직하다.
- [119] 이 외 상기 직접 에스터화 반응에 대한 설명은 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질의 제조방법에 기재된 바와 같다.
- [120] 한편, 상기 트랜스 에스터화 반응으로 상기 화학식 2로 표시되는 트리멜리테이트계 물질을 제조할 경우, 상기 트리멜리트산의 유도체와 알코올의 트랜스 에스터화 반응으로 제조될 수 있다. 여기서, 상기 트리멜리트산의 유도체는 트리멜리트산의 알킬에스터일 수 있다.
- [121] 상기 트리멜리트산의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 3 내지 15 몰, 3 내지 12 몰, 또는 3 내지 10 몰로 이용될 수 있고, 이 중 3 내지 10 몰로 이용되는 것이 바람직하다.
- [122] 이 외 상기 트랜스 에스터화 반응에 대한 설명은 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질의 제조방법에 기재된 바와 같다.
- [123]
- [124] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수지 조성물은 수지 100 중량부, 및 전술한 가소제 조성물 5 내지 150 중량부를 포함한다. 상기 가소제 조성물은 상기 수지 100 중량부를 기준으로 5 내지 150 중량부, 바람직하게 5 내지 130 중량부, 또는 10 내지 120 중량부로 포함될 수 있다.
- [125] 상기 수지는 당 분야에 알려져 있는 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면,

스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체, 에틸렌초산비닐 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 천연고무, 합성고무 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [126] 일반적으로, 가소제 조성물이 사용되는 수지는 용융 가공 또는 플라스틱줄 가공을 통해 수지 제품으로 제조될 수 있으며, 용융 가공 수지와 플라스틱줄 가공 수지는 각 중합 방법에 따라 다르게 생산되는 것일 수 있다.
- [127] 예를 들어, 염화비닐 중합체는 용융 가공에 사용되는 경우 현탁 중합 등으로 제조되어 평균 입경이 큰 고체상의 수지 입자가 사용되며 이러한 염화비닐 중합체는 스트레이트 염화비닐 중합체로 불리우며, 플라스틱줄 가공에 사용되는 경우 유화 중합 등으로 제조되어 미세한 수지 입자로서 줄 상태의 수지가 사용되며 이러한 염화비닐 중합체는 페이스트 염화비닐 수지로 불리운다.
- [128] 이 때, 상기 스트레이트 염화비닐 중합체의 경우, 가소제는 중합체 100 중량부 대비 5 내지 80 중량부의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하며, 페이스트 염화비닐 중합체의 경우 중합체 100 중량부 대비 40 내지 120 중량부의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.
- [129] 상기 수지 조성물은 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제는 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 300 중량부, 바람직하게는 50 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 중량부일 수 있다.
- [130] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 바람직하게는 스트레이트 염화비닐 중합체에 적용될 수 있고, 이에 따라 용융 가공될 수 있으며, 후술하는 가공법으로서 카렌더링, 압출, 사출 등의 가공에 적용되는 수지 제품에 가소제로 사용될 수 있다.
- [131] 상기 충전제는 당 분야에 알려져 있는 충전제를 사용할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 실리카, 마그네슘 카보네이트, 칼슘 카보네이트, 경탄, 탈크, 수산화 마그네슘, 티타늄 디옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 수산화 칼슘, 수산화 알루미늄, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트 및 황산바륨 중에서 선택된 1종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [132] 또한, 상기 수지 조성물은 필요에 따라 안정화제 등의 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 안정화제 등의 기타 첨가제는 일례로 각각 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부일 수 있다.
- [133] 상기 안정화제는 예를 들어 칼슘-아연의 복합 스테아린산 염 등의 칼슘-아연계(Ca-Zn계) 안정화제를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [134] 상기 수지 조성물은 전술한 것과 같이 용융 가공 및 플라스틱줄 가공에 모두 적용될 수 있고, 예를 들어 용융 가공은 카렌더링 가공, 압출 가공, 또는 사출 가공이 적용될 수 있고, 플라스틱줄 가공은 코팅 가공 등이 적용될 수 있다.

- [135] 상기 수지 조성물은 전선, 바닥재, 자동차 내장재, 필름, 시트 혹은 튜브 등의 제조에 사용될 수 있다.
- [136]
- [137] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [138]
- [139] **제조예 1: 디이소노닐 사이클로헥산-1,2-디에스터 (1,2-DINCH)**
- [140] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3 리터 반응기에 무수 사이클로헥산-1,2-디카르복시산 462.5 g, 이소노닐 알코올 1,296 g, 촉매로 테트라 이소프로필 티타네이트 1.55 g을 투입하고, 반응온도를 230 °C로 설정하고 질소 가스를 계속 투입하면서, 약 6시간 동안 직접 에스테르화 반응을 수행하고, 산가가 0.1에 도달하였을 때 반응을 완료하였다.
- [141] 반응 완료 후, 미반응 원료를 제거하기 위하여, 감압 하에서 증류 추출을 실시하였다. 증류 추출 후, 중화공정, 탈수공정 및 여과공정을 거쳐 디이소노닐 사이클로헥산-1,2-디에스터 1,240 g(수율: 97%)를 제조하였다.
- [142]
- [143] **제조예 2: 디이소노닐 테레프탈레이트 (DINTP)**
- [144] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3 리터 반응기에 정제 테레프탈산(Purified Terephthalic Acid; PTA) 498.0 g, 이소노닐 알코올(INA) 1,296g (PTA:INA의 몰비 (1.0):(3.0)), 촉매로써 티타늄계 촉매 (TIPT, tetra isopropyl titanate)를 1.54 g (PTA 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 도달하였을 때 반응을 종결하였다.
- [145] 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, 알칼리 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 DINTP 1,243 g(수율: 99.0 %)을 얻었다.
- [146]
- [147] **제조예 3: 디이소노닐 사이클로헥산-1,4-디에스터 (1,4-DINCH)**
- [148] 제조예 1의 무수 사이클로헥산-1,2-디카르복실산 대신에 사이클로헥산-1,4-디카르복실산 516.3 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게

실시하여, 디이소노닐 사이클로헥산-1,4-디에스터 1,256 g (수율: 98%)를 제조하였다.

[149]

[150] **제조예 4: 디(2-에틸헥실) 사이클로헥산-1,2-디에스터 (1,2-DEHCH)**

[151] 제조예 1의 이소노닐 알코올 대신에 2-에틸헥산을 1,170 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 디(2-에틸헥실) 사이클로헥산-1,4-디에스터 1,166 g (수율: 98%)를 제조하였다.

[152]

[153] **제조예 5: 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트 (TEHTM)**

[154] 무수 트리멜리트산 384 g과 2-에틸헥실 알코올 1,170 g을 반응기에 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트(TEHTM) 1,060 g (수율: 97 %)를 수득하였다.

[155]

[156] **제조예 6: 트리아이소노닐 트리멜리테이트 (TINTM)**

[157] 무수 트리멜리트산 384 g과 이소노닐 알코올 1,296 g을 반응기에 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 트리아이소노닐 트리멜리테이트(TINTM) 1,140g (수율: 97 %)를 수득하였다.

[158]

[159] **실시예 및 비교예**

[160] 제조예 1 내지 6에서 제조한 물질들, 에폭시화 오일, 디이소테실 프탈레이트(DIDP), 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트 및 테레프탈레이트의 수소화 물질들을 이용하여 실시예 및 비교예들의 가소제 조성물을 제조하였고, 이를 하기 표 1 및 2에 정리하였다. 가소제 조성물의 물성 평가는 하기의 실험 항목에 따라 수행하였다. 상기 제조예에서 제조된 물질들 이외의 물질들은 상업화된 제품(LG화학사 제품(DEHTP 및 DIDP))을 사용하였다.

[161] [표1]

	1,2-DINCH	DINTP	ESO	TEHTM/TINTM
실시예 1	70	30	-	-
실시예 2	30	70	-	-
실시예 3	50	50	-	-
실시예 4	40	60	-	-
실시예 5	60	40	-	-
실시예 6	20	30	-	50 (TEHTM)
실시예 7	30	40	-	30 (TINTM)
실시예 8	40	40	20	-
실시예 9	90	10	-	-
실시예 10	10	90	-	-

[162] [표2]

	사이클로헥산계	테레프탈레이트계	DIDP
비교예 1	-	-	100
비교예 2	1,2-DINCH 100	-	-
비교예 3	-	DINTP 100	-
비교예 4	1,4-DEHCH 90	DINTP 10	-
비교예 5	1,4-DINCH 70	DEHTP 30	-
비교예 6	1,2-DEHCH 50	DINTP 50	-
비교예 7	1,2-DINCH 50	DEHTP 50	-

[163] 1) 위 표 1 및 2의 함량은 모두 중량%이다.

[164] 2) ESO: 에폭시화 대두유 (사조해표, ESO)

[165] 3) 1,4-DEHCH: 디(2-에틸헥실) 사이클로헥산 1,4-디에스터 (한화케미칼, Eco-DEHCH)

[166]

[167] **실험예 1: 시트 성능 평가**

[168] 실시예 및 비교예의 가소제를 사용하여, ASTM D638에 따라 다음과 같은 처방 및 제작 조건으로 시편을 제작하였다.

[169] (1) 처방: 스트레이트 염화비닐 중합체(LS100, LG화학) 100 중량부, 가소제 50 중량부, 충전제(OMYA 1T) 40 중량부, 안정제(RUP-144) 5 중량부 및 활제(St-A) 0.3 중량부

- [170] (2) 배합: 98°C에서 700 rpm으로 믹싱
- [171] (3) 시편 제작: 롤 밀(Roll mill)로 160°C에서 4 분, 프레스(press)로 180°C에서 3분(저압) 및 2.5분(고압) 작업하여 1T, 2T 및 3T 시트를 제작
- [172] (4) 평가 항목
- [173] 1) 경도(hardness): ASTM D2240을 이용하여, 25°C에서의 쇼어 경도(Shore "A" 및 "D")를 3T 시편으로 10초 동안 측정하였다. 수치가 작을수록 가소화 효율이 우수한 것으로 평가된다.
- [174] 2) 인장강도(tensile strength): ASTM D638 방법에 의하여, 테스트 기기인 U.T.M (제조사; Instron, 모델명; 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min으로 당긴 후, 1T 시편이 절단되는 지점을 측정하였다. 인장강도는 다음과 같이 계산하였다:
- [175] 인장 강도(kgf/cm²) = 로드 (load)값(kgf) / 두께(cm) x 폭(cm)
- [176] 3) 신율(elongation rate): ASTM D638 방법에 의하여, 상기 U.T.M을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min으로 당긴 후, 1T 시편이 절단되는 지점을 측정한 후, 신율을 다음과 같이 계산하였다:
- [177] 신율 (%) = 신장 후 길이 / 초기 길이 x 100으로 계산하였다.
- [178] 4) 인장 및 신장 잔율 측정: 인장 및 신장 잔율의 측정은 113°C에서 168 시간 동안 열을 가한 후, 시편에 잔존하는 인장강도 및 신율을 측정하는 것이며, 측정 방법은 인장강도 및 신율 측정 방법과 동일하다.
- [179] 5) 이행 손실(migration loss) 측정: KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻었고, 1T 시편 양면에 PS Plate를 붙인 후 1kgf/cm²의 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 PS Plate를 제거한 시편을 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 아래와 같은 식에 의하여 계산하였다.
- [180] 이행손실량(%) = {(상온에서의 시험편의 초기 중량 - 오븐 방치후 시험편의 중량) / 상온에서의 시험편의 초기 중량} x 100
- [181] 5) 가열 감량(volatil loss): 상기 제작된 시편을 113°C에서 168시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정하였다.
- [182] 가열 감량 (중량%) = 초기 시편 무게 - (113°C, 168시간 작업 후 시편 무게) / 초기 시편 무게 x 100으로 계산하였다.
- [183] 6) 스트레스 테스트(내스트레스성): 두께 2 mm인 시편을 구부린 상태로 23°C에서 72 시간 동안 방치한 후, 이행 정도(배어나오는 정도)를 관찰하고, 그 결과를 수치로 기재하였으며, 0에 가까울 수록 우수한 특성을 나타내었다.
- [184] 7) 내한성: 제작된 2T 시편 5개를 특정 온도에서 3 분간 방치한 후 타격하여 5개 중에서 3개가 파손될 때의 온도를 측정하였다.
- [185] 8) 내유성: 오일에 대한 내이행 저항력을 측정하는 내유성 테스트는 ASTM D1239-14를 기준으로 실시하며, 두께 1mm인 시편을 ASTM 규격의 IRM-902

오일을 사용하여 70°C에서 4시간 동안 담가 놓은 후, 12시간 이상 상온 방치하고 오일을 제거한 후, 인장 및 신장 잔율을 측정하였다.

[186] (5) 평가 결과

[187] 상기 항목의 평가 결과를 하기 표 3 및 4에 나타내었다.

[188] [표3]

구분	경도		인장강도(kgf/cm ²)	인장 잔율(%)	신율(%)	신장 잔율(%)
	Shore A	Shore D				
실시예 1	92.3	46.2	179.6	109.4	286.6	88.7
실시예 2	93.0	47.1	185.7	105.8	296.7	92.6
실시예 3	92.7	46.7	184.6	106.2	291.4	91.4
실시예 4	92.8	46.8	185.7	108.4	293.5	91.8
실시예 5	92.5	46.5	182.3	103.8	285.9	89.5
실시예 6	93.1	48.5	187.8	103.4	291.0	94.3
실시예 7	93.9	49.0	188.9	104.9	296.8	88.2
실시예 8	92.1	46.8	187.3	105.5	289.1	90.7
실시예 9	92.0	46.1	168.7	108.9	288.2	82.3
실시예 10	94.0	48.8	189.3	99.5	288.7	92.5
비교예 1	93.8	48.9	168.5	96.1	273.7	83.1
비교예 2	91.9	46.1	178.2	109.3	287.1	59.4
비교예 3	94.1	49.0	191.7	98.6	297.5	92.8
비교예 4	90.2	44.7	156.2	102.0	256.3	42.1
비교예 5	92.1	46.0	168.4	92.4	265.0	58.0
비교예 6	91.3	45.5	170.6	88.4	283.4	78.8
비교예 7	91.1	45.4	172.4	90.2	276.5	80.4

[189] [표4]

구분	이행손실(%)	가열감량(%)	내한성(°C)	내유성		내스트레스성
				T.S.R	T.E.R	
실시예 1	3.44	8.92	-31.5	94.3	78.4	0.5
실시예 2	3.91	5.04	-32.0	89.8	80.5	1.0
실시예 3	3.52	6.34	-32.5	92.6	80.2	1.0
실시예 4	3.50	6.01	-32.0	92.8	80.6	1.0
실시예 5	3.43	6.78	-31.5	92.0	79.6	1.0
실시예 6	0.78	2.54	-27.0	88.2	80.9	0.5
실시예 7	1.31	4.15	-30.0	89.5	86.9	0.5
실시예 8	1.66	5.00	-31.0	92.9	83.5	0.5
실시예 9	3.40	9.52	-31.5	92.4	76.7	1.0
실시예 10	3.32	2.30	-33.0	90.2	81.1	1.0
비교예 1	2.28	5.64	-25.0	88.0	71.1	0.5
비교예 2	4.22	14.6	-31.0	81.5	71.9	2.0
비교예 3	3.30	2.24	-33.0	83.7	75.3	3.0
비교예 4	4.67	17.5	-31.0	82.3	62.1	3.0
비교예 5	6.20	11.2	-32.0	80.1	65.3	3.0
비교예 6	3.34	8.63	-31.0	84.2	73.3	2.0
비교예 7	3.80	8.60	-30.0	82.0	70.2	2.0

[190] 상기 표 3 및 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물을 적용한 실시예 1 내지 10의 경우 기존 제품으로 사용되는 DIDP인 비교예 1 대비 가소화 효율이 개선되었음을 확인할 수 있고, 내한성도 크게 개선되었음을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 인장강도, 신율, 내유성의 현저한 개선을 확인할 수 있으며, 특히, 잔율 특성의 경우 개선이 확실히 이루어지고 있음이 확인된다.

[191] 또, 비교예 2와 3은 실시예들과 달리 혼합을 하지 않은 경우로서, 비교예 2는 가열 감량, 내유성, 인장 잔율에서 극도로 열악함이 확인되고, 비교예 3은 가소화 효율, 내유성, 내스트레스성이 극도로 열악함을 확인할 수 있어, 이 자체로는 제품화가 어려움을 알 수 있으나, 실시예 1 내지 5를 보면, 대부분의 물성이 1,2-DINCH와 DINTP가 갖고 있는 우수한 물성으로 치우쳐 평가되었음을 알 수 있으며, 특히 신율과 내유성, 그리고 내스트레스성에 대해서는 두 물질 대비 그 효과가 시너지를 통해 상승됨이 확인되는바, 물성들이 단순하게 각각이 갖는 중간 값을 갖는 것이 아니라, 상호간의 시너지 효과로 인해 우수한 물성들을

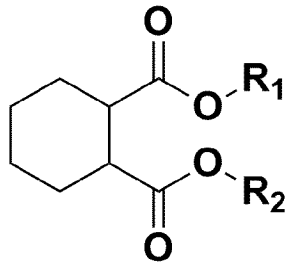
선택적으로 가질 수 있고 나아가서는 예측하지 못한 개선이 있다는 점을 확인할 수 있다.

[192] 나아가, 테레프탈레이트를 수소화한 물질을 사용한 비교예 4와 5의 경우 인장강도와 신율이 실시예들 대비 열악한 수준이며, 신장 잔율이 매우 열악하여 컴파운드 업종 제품으로 활용이 불가능함을 확인하였다.

[193] 그리고, 사이클로헥산 1,2-디에스터계 물질로 탄소수가 8인 것을 사용한 비교예 6과 테레프탈레이트계 물질로 디이소노닐 테레프탈레이트가 아닌 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트를 사용한 비교예 7은 인장 잔율과 신장 잔율이 실시예들 대비 열악하며, 기존 제품인 비교예 1 대비해서도 개선이 아닌 물성 악화가 발생하였음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질; 및
 디이소노닐 테레프탈레이트;를 포함하고,
 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐
 테레프탈레이트는 중량비가 95:5 내지 5:95인 것인 가소제 조성물:
 [화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 9 또는 10의 알킬기이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐
 테레프탈레이트는 중량비가 90:10 내지 10:90 인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐
 테레프탈레이트는 중량비가 80:20 내지 20:80 인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 n-노닐기, 이소노닐기, 데실기,
 이소데실기 및 2-프로필헵틸기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 가소제
 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 이소노닐기 및 2-프로필헵틸기로
 이루어진 군에서 선택되는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 가소제 조성물은 부가 가소제를 더 포함하고, 상기 부가 가소제는
 에폭시화 오일 및 트리멜리테이트계 물질 중에서 선택되는 것인 가소제
 조성물.
- [청구항 7] 청구항 6에 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 올레이트(epoxidized oleate), 에폭시화 톨유(epoxidized
 tall oil) 및 에폭시화 리놀레이트(epoxidized linoleate)로 이루어진 군에서

- 선택되는 1종 이상인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,
상기 트리멜리테이트계 물질은 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트,
트라이소노닐 트리멜리테이트 및 트리(2-프로필헵틸) 트리멜리테이트로
이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 9] 청구항 6에 있어서,
상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐
테레프탈레이트의 합 중량 및 상기 부가 가소제의 합 중량의 중량비는
90:10 내지 30:70인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 10] 청구항 6에 있어서,
상기 사이클로헥산-1,2-디에스터계 물질과 디이소노닐
테레프탈레이트의 합 중량 및 상기 부가 가소제의 합 중량의 중량비는
80:20 내지 50:50인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 11] 수지 100 중량부; 및
청구항 1에 따른 가소제 조성물 5 내지 150 중량부로 포함하는 것인 수지
조성물.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 수지는 스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체,
에틸렌초산비닐 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤,
폴리스티렌, 폴리우레탄, 천연고무, 합성고무 및 열가소성 엘라스토머로
이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/1515(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 5/12; C07C 69/00; C07C 69/82; C08J 3/18; C08K 5/00; C08K 5/09; C08K 5/092; C08K 5/10; C08L 27/06; C08K 5/1515; 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 above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: plasticizer, cyclohexane-1,2-diester based compound, diisononyl terephthalate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0028034 A (LG CHEM, LTD.) 15 March 2018 See claims 1, 2, 6-9; paragraphs [0079], [0080].	1-12
Y	KR 10-2017-0066547 A (BASF SE.) 14 June 2017 See claims 1, 9, 10, 14-18; paragraph [0125].	1-12
Y	KR 10-2014-0005908 A (EVONIK OXENO GMBH.) 15 January 2014 See claims 1, 2, 4-7; paragraphs [0026], [0029], [0032], [0036].	1-12
Y	US 2008-0188601 A1 (GRASS, M. et al.) 07 August 2008 See claim 1; paragraphs [0013]-[0018].	1-12
Y	KR 10-1010065 B1 (LG CHEM, LTD.) 24 January 2011 See claims 1, 3-5.	1-12
Y	KR 10-2016-0106657 A (BASF SE.) 12 September 2016 See claims 1, 5, 6, 10-14; paragraph [0083].	1-12



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

17 MARCH 2020 (17.03.2020)

Date of mailing of the international search report

17 MARCH 2020 (17.03.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0028034 A	15/03/2018	CN 108699286 A	23/10/2018
		CN 108699287 A	23/10/2018
		EP 3395873 A1	31/10/2018
		EP 3398987 A1	07/11/2018
		KR 10-2018-0028035 A	15/03/2018
		TW 201815933 A	01/05/2018
		TW 201815934 A	01/05/2018
		US 2019-0047938 A1	14/02/2019
		US 2019-0048167 A1	14/02/2019
		WO 2018-048169 A1	15/03/2018
		WO 2018-048170 A1	15/03/2018
KR 10-2017-0066547 A	14/06/2017	BR 112017007022 A2	16/01/2018
		CA 2963769 A1	14/04/2016
		CL 2017000856 A1	20/10/2017
		CN 107108958 A	29/08/2017
		CN 107108958 B	14/06/2019
		EP 3204448 A1	16/08/2017
		EP 3204448 B1	03/10/2018
		ES 2704245 T3	15/03/2019
		JP 2017-531717 A	26/10/2017
		MX 2017004670 A	18/10/2017
		PL 3204448 T3	29/03/2019
		RU 2017116048 A	12/11/2018
		RU 2017116048 A3	01/03/2019
		RU 2698691 C2	28/08/2019
		SG 11201702275 A	27/04/2017
		TW 201619119 A	01/06/2016
		US 10329402 B2	25/06/2019
		US 2017-0313850 A1	02/11/2017
		WO 2016-055573 A1	14/04/2016
KR 10-2014-0005908 A	15/01/2014	CA 2817282 A1	31/05/2012
		CA 2817282 C	23/07/2019
		CN 103313847 A	18/09/2013
		CN 103313847 B	10/02/2016
		DE 102010061871 A1	24/05/2012
		EP 2643156 A1	02/10/2013
		JP 2013-543917 A	09/12/2013
		MX 2013005591 A	12/06/2013
		MY 165653 A	18/04/2018
		RU 2013128409 A	20/01/2015
		SG 190298 A1	28/06/2013
		US 2013-0317152 A1	28/11/2013
		WO 2012-069278 A1	31/05/2012
US 2008-0188601 A1	07/08/2008	CA 2606551 A1	28/12/2006
		CN 101203477 A	18/06/2008
		CN 101203477 B	10/10/2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		DE 102005028752 A1	04/01/2007
		DK 1893558 T3	17/09/2018
		EP 1893558 A1	05/03/2008
		EP 1893558 B1	06/06/2018
		ES 2681678 T3	14/09/2018
		NO 20080122 L	08/01/2008
		PL 1893558 T3	31/10/2018
		SI 1893558 T1	28/09/2018
		TW 200712051 A	01/04/2007
		US 7786201 B2	31/08/2010
		WO 2006-136471 A1	28/12/2006
KR 10-1010065 B1	24/01/2011	KR 10-2009-0058067 A	09/06/2009
KR 10-2016-0106657 A	12/09/2016	CA 2936299 A1	16/07/2015
		CN 105899585 A	24/08/2016
		EP 3092266 A1	16/11/2016
		EP 3092266 B1	04/07/2018
		ES 2690081 T3	19/11/2018
		PL 3092266 T3	31/12/2018
		RU 2016132589 A	12/02/2018
		US 10072133 B2	11/09/2018
		US 2016-0326347 A1	10/11/2016
		WO 2015-104309 A1	16/07/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 5/12; C07C 69/00; C07C 69/82; C08J 3/18; C08K 5/00; C08K 5/09; C08K 5/092; C08K 5/10; C08L 27/06; C08K 5/1515; 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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 가소제(plasticizer), 사이클로헥산-1,2-디에스터계 화합물(cyclohexane-1,2-diester based compound), 디이소노닐 테레프탈레이트(diisononyl terephthalate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0028034 A (주식회사 엘지화학) 2018.03.15 청구항 1, 2, 6-9; 단락 [0079], [0080]	1-12
Y	KR 10-2017-0066547 A (바스프 에스이) 2017.06.14 청구항 1, 9, 10, 14-18; 단락 [0125]	1-12
Y	KR 10-2014-0005908 A (에보닉 옥세노 게엠베하) 2014.01.15 청구항 1, 2, 4-7; 단락 [0026], [0029], [0032], [0036]	1-12
Y	US 2008-0188601 A1 (GRASS, M. 등) 2008.08.07 청구항 1; 단락 [0013]-[0018]	1-12
Y	KR 10-1010065 B1 (주식회사 엘지화학) 2011.01.24 청구항 1, 3-5	1-12
Y	KR 10-2016-0106657 A (바스프 에스이) 2016.09.12 청구항 1, 5, 6, 10-14; 단락 [0083]	1-12

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 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

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

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 03월 17일 (17.03.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 03월 17일 (17.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

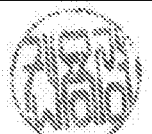
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0028034 A	2018/03/15	CN 108699286 A CN 108699287 A EP 3395873 A1 EP 3398987 A1 KR 10-2018-0028035 A TW 201815933 A TW 201815934 A US 2019-0047938 A1 US 2019-0048167 A1 WO 2018-048169 A1 WO 2018-048170 A1	2018/10/23 2018/10/23 2018/10/31 2018/11/07 2018/03/15 2018/05/01 2018/05/01 2019/02/14 2019/02/14 2018/03/15 2018/03/15
KR 10-2017-0066547 A	2017/06/14	BR 112017007022 A2 CA 2963769 A1 CL 2017000856 A1 CN 107108958 A CN 107108958 B EP 3204448 A1 EP 3204448 B1 ES 2704245 T3 JP 2017-531717 A MX 2017004670 A PL 3204448 T3 RU 2017116048 A RU 2017116048 A3 RU 2698691 C2 SG 11201702275 A TW 201619119 A US 10329402 B2 US 2017-0313850 A1 WO 2016-055573 A1	2018/01/16 2016/04/14 2017/10/20 2017/08/29 2019/06/14 2017/08/16 2018/10/03 2019/03/15 2017/10/26 2017/10/18 2019/03/29 2018/11/12 2019/03/01 2019/08/28 2017/04/27 2016/06/01 2019/06/25 2017/11/02 2016/04/14
KR 10-2014-0005908 A	2014/01/15	CA 2817282 A1 CA 2817282 C CN 103313847 A CN 103313847 B DE 102010061871 A1 EP 2643156 A1 JP 2013-543917 A MX 2013005591 A MY 165653 A RU 2013128409 A SG 190298 A1 US 2013-0317152 A1 WO 2012-069278 A1	2012/05/31 2019/07/23 2013/09/18 2016/02/10 2012/05/24 2013/10/02 2013/12/09 2013/06/12 2018/04/18 2015/01/20 2013/06/28 2013/11/28 2012/05/31
US 2008-0188601 A1	2008/08/07	CA 2606551 A1 CN 101203477 A CN 101203477 B	2006/12/28 2008/06/18 2012/10/10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		DE 102005028752 A1	2007/01/04
		DK 1893558 T3	2018/09/17
		EP 1893558 A1	2008/03/05
		EP 1893558 B1	2018/06/06
		ES 2681678 T3	2018/09/14
		NO 20080122 L	2008/01/08
		PL 1893558 T3	2018/10/31
		SI 1893558 T1	2018/09/28
		TW 200712051 A	2007/04/01
		US 7786201 B2	2010/08/31
		WO 2006-136471 A1	2006/12/28
KR 10-1010065 B1	2011/01/24	KR 10-2009-0058067 A	2009/06/09
KR 10-2016-0106657 A	2016/09/12	CA 2936299 A1	2015/07/16
		CN 105899585 A	2016/08/24
		EP 3092266 A1	2016/11/16
		EP 3092266 B1	2018/07/04
		ES 2690081 T3	2018/11/19
		PL 3092266 T3	2018/12/31
		RU 2016132589 A	2018/02/12
		US 10072133 B2	2018/09/11
		US 2016-0326347 A1	2016/11/10
		WO 2015-104309 A1	2015/07/16