

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 8월 11일 (11.08.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/126080 A1

- (51) 국제특허분류:
C08K 5/00 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01) C08K 7/22 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001126
- (22) 국제출원일: 2016년 2월 2일 (02.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0017380 2015년 2월 4일 (04.02.2015) KR
- (71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김여진 (KIM, Yeo Jin); 04358 서울시 용산구 효창원로 17, 113 동 1904 호, Seoul (KR). 김재송 (KIM, Jae Song); 34067 대전시 유성구 반석서로 98 602 동 204 호, Daejeon (KR). 장연수 (JANG, Yeon Su); 35374 대전시 서구 관저로 48, 706 동 2205 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2016/126080 A1

(54) Title: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PLASTICIZER COMPOSITION, AND VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 친환경 가소제 조성물, 및 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a plasticizer composition containing dioctyl terephthalate and a citrate-based compound, and can be used in a vinyl chloride resin composition to be used in a flooring material, wallpaper, a tarpaulin, artificial leather, a toy, an automobile undercoating material and the like since the migration characteristics of the plasticizer are improved. In addition, the productivity of the products can be improved since the gelling velocity of the vinyl chloride resin composition containing the plasticizer composition is improved because of the plasticizer composition.

(57) 요약서: 본 발명은 디옥틸 테레프탈레이트 및 시트레이트계 화합물을 포함하는 가소제 조성물에 관한 것으로, 가소제의 migration 특성이 개선되어, 바닥재, 벽지, 타포린, 인조피혁, 장난감, 자동차 하부 코팅재 등에 사용되는 염화비닐 수지 조성물에 사용할 수 있다. 또한, 상기 가소제 조성물로 인해 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물의 겔링 속도가 개선되어 상기 제품들의 생산성을 향상시킬 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

친환경 가소제 조성물, 및 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물

5 【기술분야】

본 발명은 가소제의 migration 특성 및 젤링 속도를 개선할 수 있는 가소제 조성물 및 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물에 관한 것이다.

【배경기술】

10 염화비닐 수지는 염화비닐의 단독 중합체 및 염화비닐을 50% 이상 함유한 공중합체로서, 현탁 중합 혹은 유화 중합으로 제조되는 5대 범용 열가소성 수지 중의 하나이다. 그 중에서 유화 중합으로 제조되는 폴리염화비닐 수지는 가소제(Plasticizer), 안정제(Stabilizer), 충전제(Filler), 발포제(Blowing Agent), 안료(Pigment), 점도
15 조절제(Viscosity Depressant), 지당(TiO_2) 및 특수한 기능을 갖는 부원료와 혼합되어 플라스티졸(Plastisol)의 형태로 사용되고 있다. 그리고, 이러한 플라스티졸은 코팅 성형 또는 몰드 코팅 성형 가공법을 통해 바닥재, 벽지, 타포린, 인조피혁, 장난감, 자동차 하부 코팅재 등의 광범위한 분야에 사용되고 있다.

20 이렇게 염화비닐 수지는 대부분 인체에 직접 닿는 제품들에 적용되므로, 염화비닐 수지 관련 분야에서는 환경 친화적인 염화비닐 수지 조성물을 제공하려는 노력이 계속되고 있다. 이 중에서도, 염화비닐 수지를 이용한 제품들은 제조 공정상 첨가되는 가소제, 예를 들어, 디에틸헥실프탈레이트(Di-2-EthylHexyl Phthalate; DEHP)와 같은
25 프탈레이트계 가소제를 포함하는데, 프탈레이트계 가소제는 사회적으로 사람의 호르몬 작용을 방해하거나 혼란시키는 내분비계 교란물질(endocrine disrupter)로서 환경호르몬으로 의심받고 있어 이를 규제하는 움직임이 있다. 이에 최근에는 프탈레이트계 가소제 대신 비-프탈레이트계 가소제를 사용하는 예가 보고되고 있다.

30 일례로, 한국공개특허 2008-0105341에는 비프탈레이트계(non

- phtalate계) 가소제인 DOTP(Di-octyl TerePhthalate)를 단독 또는 DINP(Di-IsoNonyl Phthalate)와 혼합하여 사용하는 것이 개시되어 있다. 하지만, 이러한 가소제 혹은 가소제 혼합물은 젤링 특성이 열세하여 발포 특성이 열악하며, 가소제가 시간이 지남에 따라 점차 염화비닐 수지 외부로
- 5 유출되는 migration 현상이 발생하는 등의 문제가 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

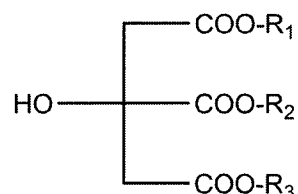
- 본 발명은 젤링 속도 및 가소제의 migration 특성을 개선할 수
- 10 있는, 가소제 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 가소제 조성물을 포함하는 염화비닐 수지 조성물을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

- 발명의 일 구현예에 따르면, 디옥틸 테레프탈레이트 및 하기 화학식
- 15 1로 표시되는 화합물을 포함하는 가소제 조성물이 제공된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 C₂₋₈ 알킬이다.

- 상기 일 구현예에 따른 가소제 조성물은 염화비닐 수지의 가소제로
- 20 사용되는 것으로, 2종 이상의 가소제의 상호 작용으로 인하여 가소제의 migration을 효과적으로 억제할 수 있으며, 이를 포함하는 수지 조성물의 젤링 속도를 현저히 향상시킬 수 있다.

- 상기 디옥틸 테레프탈레이트는 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트라고도
- 25 불리며, 친환경 가소제로 알려져 있다. 다만, 디옥틸 테레프탈레이트는 migration의 문제가 있다.

가소제의 migration이란, 고분자 수지와 혼합된 가소제 중 일부가 고분자 수지 외부로 유출되는 현상을 의미하는데, 유출된 가소제가 체내에

유입되면 생명활동에 직접 관여하는 내분비계의 정상적인 활동을 저해하거나 비정상적인 반응을 촉발시켜 치명적인 위해를 주기 때문에, 가소제의 migration을 최대한 억제하여야 한다.

이에 본 발명은, 디옥틸 테레프탈레이트의 가소제로서 우수한 특성을 그대로 유지함과 동시에, 가소제의 migration을 억제하기 위하여 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함께 사용한다.

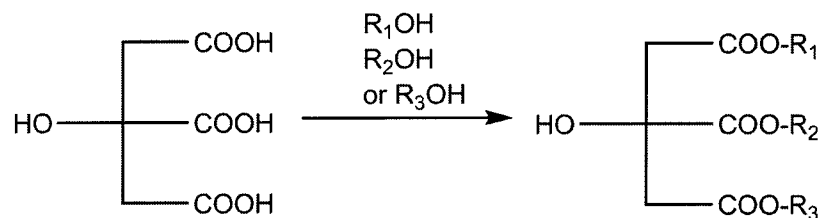
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 시트르산과 C₂₋₈ 알코올의 에스테르 화합물로서, 이론적으로 한정되는 것은 아니나, 상기 에스테르기와 디옥틸 테레프탈레이트의 에스테르기 사이의 수소 결합 등의 상호 작용으로 인하여 가소제가 염화비닐 수지 외부로 유출되지 않도록 한다.

특히, 상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 부틸 또는 옥틸인 화합물을 사용하여 보다 효과적으로 가소제의 migration을 억제하고, 젤링 속도를 개선할 수 있다.

이러한 화학식 1로 표시되는 화합물의 예로는, 트리부틸 시트레이트(tributyl citrate), 부틸디옥틸 시트레이트, 디부틸옥틸 시트레이트, 트리옥틸 시트레이트(trioctyl citrate) 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 여기서, 부틸디옥틸 시트레이트는 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₃ 중 한 개는 부틸이고, 두 개는 옥틸인 화합물들을 총칭하며, 디부틸옥틸 시트레이트는 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₃ 중 한 개는 옥틸이고, 두 개는 부틸인 화합물들을 총칭한다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상업적으로 구입하여 사용할 수 있으며, 또한 하기 반응식 1과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

[반응식 1]



상기 반응은 시트르산과 C₂₋₈ 알코올의 에스테르화 반응으로, R₁ 내지 R₃의 구조에 따라 한 번의 반응으로 또는 반응물을 달리하여 상기 반응을

순차적으로 수행하여 제조할 수 있다. 상기 반응의 조건은 당업계의 통상적인 에스테르화 반응 조건을 사용할 수 있다.

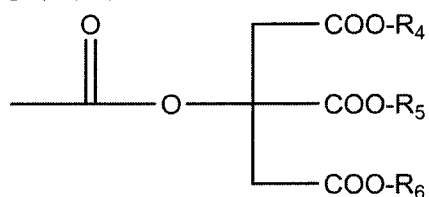
상기 디옥틸 테레프탈레이트 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량비는 9.5:0.1 내지 0.1:9.5이다.

- 5 만일 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면 가소제의 migration 특성을 효과적으로 개선할 수 없고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 상기 범위를 초과하면 디옥틸 테레프탈레이트의 함량이 적어져 열안정성 및 발포성이 크게 떨어진다. 바람직하게는, 상기 디옥틸 테레프탈레이트 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량비는
- 10 9:1 내지 5:5이다.

후술하는 실시예를 참고하면, 디옥틸 테레프탈레이트 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량비를 9:1 내지 6:4, 더욱 바람직하게 8:2 내지 6:4로 조절한 경우, 가소제의 migration 특성이 개선되는 것이 확인된다.

- 상기 가소제 조성물은 디옥틸 테레프탈레이트 및 상기 화학식 1의
- 15 가소제 외에 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₄ 내지 R₆는 각각 독립적으로 C₂₋₈ 알킬이다.

- 이 중에서도, 상기 가소제 조성물은 R₄ 내지 R₆가 각각 독립적으로
- 20 부틸 또는 옥틸인 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는, 아세틸 트리부틸 시트레이트(acetyl tributyl citrate) 등을 들 수 있다.

- 한편, 발명의 다른 일 구현예에 의하면 염화비닐 수지 100 중량부 및
- 상기 가소제 조성물 40 내지 120 중량부를 포함하는 염화비닐 수지
- 25 조성물이 제공된다.

상기 염화비닐 수지 조성물은, 일 구현예에 따른 가소제 조성물을 포함함으로써 가소제의 migration 특성이 개선될 수 있다. 또한, 상기 염화비닐 수지 조성물은 상기 가소제 조성물에 의해 기존의 디옥틸

테레프탈레이트만을 가소제로 사용한 수지 조성물 대비 개선된 겔링 속도를 나타낼 수 있다. 상기 염화비닐 수지는 폴리비닐클로라이드(PVC)로서, 중합도가 700 내지 1,200인 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 5 상기 염화비닐 수지 조성물은 첨가제, 예를 들어 안정제, 발포제, 충전제 및 지당(TiO_2)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 염화비닐 수지 조성물에서 향상시키고자 하는 물성에 따라 적합하게 선택될 수 있다.

- 상기 안정제는 염화비닐 수지에서 HCl이 분리되어 발색단인 폴리엔
10 구조를 형성하여 주쇄의 절단, 가교 현상을 일으켜 발생하는 여러 가지 물성 변화를 예방하는 목적으로 첨가될 수 있다. 이러한 안정제로는 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 이상이
15 사용될 수 있다. 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;
20 페놀계 화합물; 인산 에스테르계 화합물; 또는 아인산 에스테르계 화합물 등이며, 사용 목적에 따라 선택적으로 포함된다. 본 발명에서는 특히 K-Zn계 화합물, 바람직하게는 K-Zn계 복합 유기화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

- 상기 안정제는 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.5
25 내지 7 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 중량부가 포함된다. 안정제의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 열안정성이 떨어지는 문제점이 있고, 7 중량부를 초과하면 필요 이상의 열안정성이 발현될 수 있다.

 본 발명에서 사용되는 발포제는 화학적 발포제, 물리적 발포제 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 포함한다.

- 30 상기 화학적 발포제로는 특정온도 이상에서 분해되어 가스를

- 생성하는 화합물이면 특별히 제한하지 않으며,
 아조디카본아미드(azodicarbonamide),
 아조디이소부티로니트릴(azodiisobutyro-nitrile),
 벤젠설폰닐하이드라지드(benzenesulfonylhydrazide), 4,4-옥시벤젠설폰닐-
 5 세미카바자이드(4,4-oxybenzene sulfonyl-semicarbazide), p-톨루엔 설폰닐
 세미-카바자이드(p-toluene sulfonyl semi-carbazide),
 바륨아조디카복실레이트(barium azodicarboxylate), N,N'-디메틸-N,N'-
 디니트로소테레프탈아미드(N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamide),
 트리하이드라지노 트리아진(trihydrazino triazine) 등을 예로 들 수 있다.
 10 또한 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 중탄산암모늄, 탄산나트륨, 탄산암모늄
 등을 예로 들 수 있다. 또한, 물리적 발포제로는 이산화탄소, 질소, 아르곤,
 물, 공기, 헬륨 등의 무기발포제 또는 1 내지 9개의 탄소원자를 포함하는
 지방족 탄화수소화합물(aliphatic hydrocarbon), 1 내지 3개의 탄소원자를
 포함하는 지방족 알코올(aliphatic alcohol), 1 내지 4개의 탄소원자를
 15 포함하는 할로겐화 지방족 탄화수소화합물(halogenated aliphatic
 hydrocarbon) 등의 유기발포제를 들 수 있다.

- 상기와 같은 화합물들의 구체적인 예를 들면, 지방족
 탄화수소화합물로서 메탄, 에탄 프로판, 노말부탄, 아이소부탄, 노말펜탄,
 아이소펜탄, 네오펜탄 등이 있으며, 지방족 알코올로서 메탄올, 에탄올,
 20 노말프로판올, 아이소프로판올 등이 있고, 할로겐화 지방족
 탄화수소화합물로서 메틸플루오라이드(methyl fluoride),
 퍼플루오로메탄(perfluoromethane), 에틸 플루오라이드(ethyl fluoride),
 1,1-디플루오로에탄(1,1-difluoroethane, HFC-152a), 1,1,1-
 트리플루오로에탄(1,1,1-trifluoroethane, HFC-143a), 1,1,1,2-
 25 테트라플루오로에탄(1,1,1,2-tetrafluoroethane, HFC-134a), 1,1,2,2-
 테트라플루오로에탄(1,1,2,2-tetrafluoromethane, HFC-134), 1,1,1,3,3-
 펜타플루오로부탄(1,1,1,3,3-pentafluorobutane, HFC-365mfc), 1,1,1,3,3-
 펜타플루오로프로판(1,1,1,3,3-pentafluoropropane, HFC.sub.13 245fa),
 펜타플루오로에탄(pentafluoroethane), 디플루오로메탄(difluoromethane),
 30 퍼플루오로에탄(perfluoroethane), 2,2-디플루오로프로판(2,2-

difluoropropane), 1,1,1-트리플루오로프로판(1,1,1-trifluoropropane),
 퍼플루오로프로판(perfluoropropane), 디클로로프로판(dichloropropane),
 디플루오로프로판(difluoropropane), 퍼플루오로부탄(perfluorobutane),
 퍼플루오로사이클로부탄(perfluorocyclobutane), 메틸 클로라이드(methyl
 5 chloride), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 에틸
 클로라이드(ethyl chloride), 1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-
 trichloroethane), 1,1-디클로로-1-플루오로에탄(1,1-dichloro-1-
 fluoroethane, HCFC-141b), 1-클로로-1,1-디플루오로에탄(1-chloro-1,1-
 difluoroethane, HCFC-142b), 클로로디플루오로메탄(chlorodifluoromethane,
 10 HCFC-22), 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄(1,1-dichloro-2,2,2-
 trifluoroethane, HCFC-123), 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄(1-
 chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane, HCFC-124),
 트리클로로모노플루오로메탄(trichloromonofluoromethane, CFC-11),
 디클로로디플루오로메탄(dichlorodifluoromethane, CFC-12),
 15 트리클로로트리플루오로에탄(trichlorotrifluoroethane, CFC-113), 1,1,1-
 트리플루오로에탄(1,1,1-trifluoroethane),
 펜타플루오로에탄(pentafluoroethane),
 디클로로테트라플루오로에탄(dichlorotetrafluoroethane, CFC-114),
 클로로헵타플루오로프로판(chloroheptafluoropropane),
 20 디클로로헥사플루오로프로판(dichlorohexafluoropropane) 등을 들 수 있다.
 상기와 같은 발포제의 함량은 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지
 5 중량부인 것이 바람직한데, 발포제의 함량이 너무 적은 경우에는 발포를
 하기 위한 가스의 생성량이 너무 적어 발포효과가 미미하거나 전혀 기대할
 수가 없고, 너무 많은 경우에는 가스의 생성량이 너무 많아 요구되는
 25 물성을 기대하기 어렵다.

본 발명의 충전제는 염화비닐 수지 조성물의 생산성, 건조 상태의
 감촉(Dry touch)감을 향상시키는 목적으로 사용되며, 탄산칼슘, 탈크,
 이산화티탄, 카올린, 실리카, 알루미나, 수산화마그네슘 또는 점토로
 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 포함한다.

30 상기 본 발명에 따른 염화비닐 수지 조성물에서 상기 충전제는

바람직하게는 30 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.

- 5 본 발명의 염화비닐 수지 조성물은 지당(TiO_2)을 첨가하여 백색도 및 은폐성을 향상시킬 수 있다. 상기 지당은 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 3 내지 15 중량부가 포함될 수 있다. 지당이 3 중량부 미만으로 포함된 경우, 백색도 및 은폐성이 떨어져 인쇄 후 색깔이 제대로 나오지 않으며, 15 중량부
10 초과하여 포함된 경우, 발포 표면이 저하되는 문제점이 있다.

본 발명에 따른 염화비닐 수지 조성물은 염화비닐 수지, 상기 가소제 및 선택적으로 첨가제를 사용하여 당업계에 일반적으로 알려진 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 그 방법에 있어서 특별히 한정되지는 않는다.

- 상기 염화비닐 수지 조성물은, 바닥재, 벽지, 타포린, 인조피혁,
15 장난감, 자동차 하부 코팅재 등으로 사용될 수 있으며, 특히 가소제의 migration 특성이 개선되어 환경적인 문제가 적고, 빠른 겔링 속도로 높은 생산성을 갖는 이점이 있다.

【발명의 효과】

- 20 본 발명에 따른 가소제 조성물은, 디옥틸 테레프탈레이트 및 특정 구조의 화합물을 포함함으로써 가소제의 migration 특성 및 이를 포함하는 수지 조성물의 겔링 속도를 개선할 수 있다. 이에 본 발명의 가소제 조성물을 포함하는 염화비닐 수지 조성물은 환경적인 문제를 해결할 수 있어, 바닥재, 벽지, 타포린, 인조피혁, 장난감, 자동차 하부 코팅재
25 등으로 사용될 수 있다. 또한, 상기 가소제 조성물에 의한 염화비닐 수지 조성물의 겔링 속도가 향상되어 상기 제품들의 생산성을 보다 향상시킬 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

- 30 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.

실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 2: 가소제 조성물의 제조

- 5 하기 표 1에 기재된 성분을 각각 하기 표 1에 기재된 바와 같은 중량비로 혼합하여 가소제 조성물을 제조하였다.

【표 1】

	디옥틸 테레프탈레이트(DOTP)	트리부틸 시트레이트(TBC)	에폭시화 지방산 메틸 에스테르(EFAME)
비교예 1	10	0	0
비교예 2	7	0	3
실시예 1	9	1	0
실시예 2	8	2	0
실시예 3	7	3	0
실시예 4	6	4	0

(단위: 중량부)

- 10 시험예: 가소제 조성물에 의한 염화비닐 수지 조성물의 물성 평가
 폴리염화비닐 100 중량부와 상기 실시예 및 비교예 중 어느 하나의 가소제 조성물 60 중량부를 Mathis mixer에서 10분 동안 혼합하여 플라스틱줄을 제조하였다.

- 15 상기 제조된 플라스틱줄의 점도, 젤링 속도, 가소제의 migration을

하기와 같이 평가하였다.

점도는, 상기 각각 제조된 플라스틱줄을 25℃ 항온 오븐에서 1시간 동안 숙성시킨 후 Brookfield 점도계(spindle #4, 20 RPM)를 이용하여
5 초기점도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

겔링 속도는, 상기 각각 제조된 플라스틱줄을 SVNC 장비를 이용하여 110℃에서 겔링 속도를 측정하였다. SVNC 장비에서 겔링이 진행될수록 진폭(amplitude)이 감소하는데 이의 감소 속도를 이용하여 겔링
10 속도를 측정하였다.

SVNC 장비를 이용하여 300초 이상 겔링을 진행하되, 200초 시점에서의 진폭의 역수가 클수록 5점에 가까우며, 진폭의 역수가 작을수록 1점에 가깝게 점수화하였다. 이에 따라, 점수가 높으면 겔링 속도가 우수함을 의미하며, 점수가 낮으면 겔링 속도가 열악함을 의미한다.

15

종이에 대한 가소제의 migration을 평가하기 위해, 상기 제조된 플라스틱줄(5g)을 각각 종이 위에 떨어뜨려 동일한 직경을 갖는 원형의 막을 형성하였다. 이후, 시간이 지나면, 플라스틱줄의 막으로부터 유출된 가소제에 의해 종이가 젖어 퍼지는 번짐 현상이 관찰되었다. 이에, 종이에
20 플라스틱줄을 떨어뜨리고 일정 시간 경과한 후 종이의 젖은 면적에 대한 평균 직경을 측정하였다. 그리고, 평균 직경이 작을수록 5점에 가까우며, 평균 직경이 커질수록 1점에 가깝게 점수화하여 종이에 대한 가소제의 migration 정도를 수치화하였다.

그리고, 표면 migration은, 상기 각각 제조된 플라스틱줄을 220℃에서 겔링하여 시트를 제작하고, 이를 60℃의 오븐에 보관하여 시트 표면에서 유출된 가소제의 양을 관찰한 후 점수화하여 평가하였다. 구체적으로, 유출된 가소제의 양이 적을수록 5점에 가까우며, 유출된 가소제의 양이 많을수록 1점에 가깝게 점수화하였다.

30

상기와 같이 평가한 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

	점도 (20rpm, cps)	겔링속도	Migration		
			표면	중이	평균
비교예 1	2360	2	1.5	2	1.8
비교예 2	1967	3	2	1	1.5
실시예 1	1910	3	2	3	2.5
실시예 2	2290	4.3	3	4.5	3.8
실시예 3	2750	4.7	3.5	5	4.3
실시예 4	2750	5	4	5	4.5

- 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 디옥틸 테레프탈레이트를 단독으로
- 5 사용한 비교예 1과 대비하여 본 발명에 따른 실시예의 겔링 속도와 migration 특성이 우수하였다. 특히, 비교예 2를 참조하면, 디옥틸 테레프탈레이트의 migration 문제는 기존의 알려진 가소제를 조합한다고 해서 해결되지는 않으며, 본 발명에 따른 특유한 조합에 의해 해결될 수 있음이 확인된다. 이로써, 본 발명에 따른 특유한 조합의 가소제 조성물을
- 10 이용하여 디옥틸 테레프탈레이트의 겔링 속도 및 migration 특성을 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

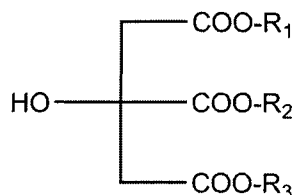
【청구범위】

【청구항 1】

디옥틸 테레프탈레이트 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 가소제 조성물:

5

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 C₂₋₈ 알킬이다.

【청구항 2】

10

제1항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 부틸 또는 옥틸인 가소제 조성물.

【청구항 3】

15

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 트리부틸 시트레이트, 부틸디옥틸 시트레이트, 디부틸옥틸 시트레이트, 트리옥틸 시트레이트(trioctyl citrate) 또는 이들의 혼합물인 가소제 조성물.

【청구항 4】

20

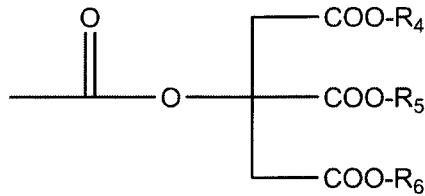
제1항에 있어서, 상기 디옥틸 테레프탈레이트 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량비는 9.5:0.1 내지 0.1:9.5인 가소제 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물을 추가로 포함하는 가소제 조성물:

25

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_4 내지 R_6 는 각각 독립적으로 C_{2-8} 알킬이다.

【청구항 6】

- 5 염화비닐 수지 100 중량부 및
제1항의 가소제 조성물 40 내지 120 중량부를 포함하는 염화비닐 수지 조성물.

【청구항 7】

- 10 제6항에 있어서, 안정제, 발포제, 충전제 및 지당(TiO_2)으로
구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 추가로 포함하는 염화비닐 수지 조성물.

【청구항 8】

- 15 제7항에 있어서, 상기 안정제는, 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 염화비닐 수지 조성물.

20 【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 발포제는 화학적 발포제, 물리적 발포제
또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 염화비닐 수지
조성물.

25 【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 충전제는 탄산칼슘, 탈크, 이산화티탄,
카올린, 실리카, 알루미나, 수산화마그네슘 또는 점토로 이루어진 군에서
선택되는 어느 하나 이상인 염화비닐 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001126**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/11(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08K 7/22(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 67/02; C08K 5/10; C07C 69/80; C08L 27/06; C07C 69/82; C08K 5/12; C08L 55/02; C07C 63/26; C08K 5/11; C08K 3/00; C08K 7/22

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: dioctyl terephthalate, plasticizer, citrate-based, vinyl chloride resin composition, gelling speed

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104109324 A (DONGGUAN QILONG ELECTRICITY CO., LTD.) 22 October 2014 See abstract; claim 1; paragraphs [0007]-[0013], [0021], [0034].	1-4,6-10
Y		5
Y	WO 2007-021987 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 22 February 2007 See abstract; paragraphs [0004]-[0006].	5
A	CN 1636962 A (JIANG, Pingping) 13 July 2005 See abstract; claim 1.	1-10
A	KR 10-1408609 B1 (LG CHEM. LTD.) 17 June 2014 See abstract; claims 1, 14, 19.	1-10
A	KR 10-2007-0075341 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH.) 18 July 2007 See abstract; claims 1, 5, 16.	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

13 MAY 2016 (13.05.2016)

Date of mailing of the international search report

13 MAY 2016 (13.05.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/001126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 104109324 A	22/10/2014	NONE	
WO 2007-021987 A1	22/02/2007	CA 2617786 A1	22/02/2007
		CA 2617786 C	12/07/2011
		CN 101238175 A	06/08/2008
		EP 1913069 A1	23/04/2008
		JP 05442992 B2	19/03/2014
		JP 05775102 B2	09/09/2015
		JP 05912157 B2	27/04/2016
		JP 2009-504851 A	05/02/2009
		JP 2013-076096 A	25/04/2013
		JP 2014-224275 A	04/12/2014
		NO 20081219 A	07/03/2008
		US 2007-0037926 A1	15/02/2007
		US 2013-0137789 A1	30/05/2013
		US 8372912 B2	12/02/2013
CN 1636962 A	13/07/2005	CN 100404496 C	23/07/2008
KR 10-1408609 B1	17/06/2014	CN 104284932 A	14/01/2015
		EP 2840113 A1	25/02/2015
		KR 10-2014-0027014 A	06/03/2014
		TW 201412702 A	01/04/2014
		TW I503311 B	11/10/2015
		US 2015-0025185 A1	22/01/2015
		US 9200139 B2	01/12/2015
		US 9234086 B2	12/01/2016
		WO 2014-030838 A1	27/02/2014
KR 10-2007-0075341 A	18/07/2007	EP 1808457 A1	18/07/2007
		EP 1808457 B1	16/07/2008
		JP 2007-186514 A	26/07/2007
		TW I418540 B	11/12/2013
		US 2007-0179229 A1	02/08/2007
		US 7964658 B2	21/06/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/11(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08K 7/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 5/00; C07C 67/02; C08K 5/10; C07C 69/80; C08L 27/06; C07C 69/82; C08K 5/12; C08L 55/02; C07C 63/26;
C08K 5/11; C08K 3/00; C08K 7/22

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: 디옥틸 테레프탈레이트, 가소제, 시트레이트
계, 염화비닐수지 조성물, 젤링 속도**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 104109324 A (DONGGUAN QILONG ELECTRICITY CO., LTD.) 2014.10.22 요약; 청구항 1; 단락 [0007]-[0013], [0021], [0034] 참조.	1-4, 6-10
Y		5
Y	WO 2007-021987 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 2007.02.22 요약; 단락 [0004]-[0006] 참조.	5
A	CN 1636962 A (JIANG, PINGPING) 2005.07.13 요약; 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-1408609 B1 (주식회사 엘지화학) 2014.06.17 요약; 청구항 1, 14, 19 참조.	1-10
A	KR 10-2007-0075341 A (옥세노 올레핀케미 게엠베하) 2007.07.18 요약; 청구항 1, 5, 16 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

“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

2016년 05월 13일 (13.05.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 13일 (13.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 104109324 A	2014/10/22	없음	
WO 2007-021987 A1	2007/02/22	CA 2617786 A1 CA 2617786 C CN 101238175 A EP 1913069 A1 JP 05442992 B2 JP 05775102 B2 JP 05912157 B2 JP 2009-504851 A JP 2013-076096 A JP 2014-224275 A NO 20081219 A US 2007-0037926 A1 US 2013-0137789 A1 US 8372912 B2	2007/02/22 2011/07/12 2008/08/06 2008/04/23 2014/03/19 2015/09/09 2016/04/27 2009/02/05 2013/04/25 2014/12/04 2008/03/07 2007/02/15 2013/05/30 2013/02/12
CN 1636962 A	2005/07/13	CN 100404496 C	2008/07/23
KR 10-1408609 B1	2014/06/17	CN 104284932 A EP 2840113 A1 KR 10-2014-0027014 A TW 201412702 A TW I503311 B US 2015-0025185 A1 US 9200139 B2 US 9234086 B2 WO 2014-030838 A1	2015/01/14 2015/02/25 2014/03/06 2014/04/01 2015/10/11 2015/01/22 2015/12/01 2016/01/12 2014/02/27
KR 10-2007-0075341 A	2007/07/18	EP 1808457 A1 EP 1808457 B1 JP 2007-186514 A TW I418540 B US 2007-0179229 A1 US 7964658 B2	2007/07/18 2008/07/16 2007/07/26 2013/12/11 2007/08/02 2011/06/21