

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-524788

(P2022-524788A)

(43)公表日 令和4年5月10日(2022.5.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00	
C 0 8 K 5/11 (2006.01)	C 0 8 K 5/11	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-554399(P2021-554399)	(71)出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86)(22)出願日	令和2年6月11日(2020.6.11)		大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(85)翻訳文提出日	令和3年9月13日(2021.9.13)	(74)代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/007550	(72)発明者	キム、ヒョン キュ 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
(87)国際公開番号	WO2020/251266	(72)発明者	ジョン、ソク ホ 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
(87)国際公開日	令和2年12月17日(2020.12.17)	(72)発明者	ムーン、ジョン ジュ 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	10-2019-0069411		
(32)優先日	令和1年6月12日(2019.6.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 可塑剤組成物およびこれを含む樹脂組成物

(57)【要約】

本発明は、シトレート系物質およびエポキシ化オイルを含む可塑剤組成物に関し、既存のフタレート系可塑剤製品に比べて、可塑化効率を優れた水準に維持し、機械的物性を改善することができる可塑剤を提供することができる、優れた耐ストレス性の利点を有する可塑剤を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 個のエステル基に結合したアルキル基が、それぞれ独立して、炭素数 5 ~ 7 のものから選択されるシトレート系物質と、

エポキシ化オイルと

を含み、

前記シトレート系物質とエポキシ化オイルは、重量比が 90 : 10 ~ 50 : 50 である、可塑剤組成物。

【請求項 2】

前記シトレート系物質とエポキシ化オイルは、重量比が 90 : 10 ~ 55 : 45 である、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。 10

【請求項 3】

前記シトレート系物質とエポキシ化オイルは、重量比が 85 : 15 ~ 55 : 45 である、請求項 1 に記載の可塑剤組成物。

【請求項 4】

前記シトレート系物質に結合したアルキル基は、それぞれ独立して、n ペンチル基、イソペンチル基、n ヘキシル基、イソヘキシル基、n ヘプチル基およびイソヘプチル基からなる群から選択される、

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の可塑剤組成物。

【請求項 5】

前記シトレート系物質は、トリ(n ペンチル)シトレート、トリイソペンチルシトレート、トリ(n ヘキシル)シトレート、トリイソヘキシルシトレート、トリ(n ヘプチル)シトレートおよびトリイソヘプチルシトレートからなる群から選択される、

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の可塑剤組成物。 20

【請求項 6】

前記エポキシ化オイルは、エポキシ化大豆油(epoxidized soybean oil)、エポキシ化ひまし油(epoxidized castor oil)、エポキシ化亜麻仁油(epoxidized linseed oil)、エポキシ化パーム油(epoxidized palm oil)およびエポキシ化トール油(epoxidized tall oil)を含む、

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の可塑剤組成物。 30

【請求項 7】

前記シトレート系物質は、アセチル基が結合していない、

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の可塑剤組成物。

【請求項 8】

樹脂 100 重量部と、

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の可塑剤組成物 5 ~ 150 重量部と

を含む、

樹脂組成物。 40

【請求項 9】

前記樹脂は、ストレート塩化ビニル重合体、ペースト塩化ビニル重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン重合体、プロピレン重合体、ポリケトン、ポリスチレン、ポリウレタン、天然ゴム、合成ゴムおよび熱可塑性エラストマーからなる群から選択される 1 種以上である、

請求項 8 に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年6月12日付けの韓国特許出願第10 2019 0069411号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容 50

は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、可塑剤組成物およびこれを含む樹脂組成物に関し、環境にやさしく、且つ物性に優れた可塑剤組成物およびこれを含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

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

10

【0004】

一方、床材、壁紙、軟質および硬質シートなどのプラスチック業種、カレンダーリング業種、押出/射出コンパウンド業種を問わず、かかる環境にやさしい製品へのニーズが増加しており、これに対する最終製品別の品質特性、加工性および生産性を強化するために、変色および移行性、機械的物性などを考慮して、適切な可塑剤を使用しなければならない。

【0005】

かかる様々な使用領域において業種別に求められる特性である引張強度、伸び率、耐光性、移行性、ゲル化 (g e l l i n g) 性あるいは吸収速度などに応じて、PVC樹脂に可塑剤、充填剤、安定剤、粘度低下剤、分散剤、消泡剤、発布剤などの副原料などを配合する。

20

【0006】

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

【0007】

その改善策として、D E H T P を含む組成物として、ブタノールとのトランスエステル化反応の生成物を可塑剤として適用することが考えられるが、可塑化効率は改善する一方、加熱減量や熱安定性などに劣り、機械的物性が多少低下するなど、物性の改善が求められ、一般的に、他の二次可塑剤との混用によりこれを補う方式を採用する以外は、現在解決策がない状況である。

30

【0008】

しかし、二次可塑剤を適用する場合には、物性の変化に対する予測が難しく、製品コストが上がる要因として作用し得、特定の場合以外には、物性の改善が明らかでなく、樹脂との相溶性に問題を引き起こすなど、予想できない問題が発生するという欠点がある。

【0009】

また、前記D E H T P 製品の劣悪な移行性と減量特性を改善するために、トリメリテート系の製品として、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテートやトリイソノニルトリメリテートのような物質を適用する場合、移行性や減量特性は改善する一方、可塑化効率が低下し、樹脂に適切な可塑化効果を与えるためには、相当な量を投入しなければならないという問題があり、そのため、比較的成本が高い製品である点で、商用化が不可能な状況である。

40

【0010】

さらに、D E H T P 製品の劣悪な性能の改善のために、これを水素化した製品が提案されているが、この製品の場合、可塑化効率のみ改善するだけであって、機械的物性や、耐ストレス性が低下し、移行性と減量特性はより悪くなるという問題がある状況であり、水素化によるコストアップも解決しなければならない問題として残っている。

【0011】

したがって、既存の製品として、フタレート系製品の環境的な問題を解決するための製品またはフタレート系製品の環境的な問題を改善するための環境にやさしい製品の劣悪な物

50

性を改善した製品などの開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】KR10 0957134B

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、環境にやさしく、且つ物性に優れた可塑剤組成物として、適用されるシトレート系物質の炭素数と、エポキシ化オイルとの混合比を制限的に制御することで、機械的物性が特に改善し、加熱減量特性に優れた可塑剤組成物を提供することを目的とする。 10

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の課題を解決するために、本発明は、3個のエステル基に結合したアルキル基が、それぞれ独立して、炭素数5～7のものから選択されるシトレート系物質と、エポキシ化オイルとを含み、前記シトレート系物質とエポキシ化オイルは、重量比が95：5～50：50である可塑剤組成物を提供する。

【0015】

上記の課題を解決するために、本発明は、樹脂100重量部および前記可塑剤組成物5～150重量部を含む樹脂組成物を提供する。 20

【発明の効果】

【0016】

本発明の可塑剤組成物は、環境にやさしく、これにより、本発明の可塑剤組成物が樹脂組成物に含まれると、既存のフタレート製品や、その改善製品に対して同等以上の水準に引張強度、伸び率、移行性、加熱減量および耐ストレス性といった物性を著しく改善することができる。

【0017】

特に、可塑化効率を優れた水準に維持し、且つ加熱減量と機械的特性を改善することができる。

【発明を実施するための形態】 30

【0018】

以下、本発明に関する理解を容易にするために、本発明をより詳細に説明する。

【0019】

用語の定義

【0020】

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

【0021】

本明細書で用いられているような接頭語「イソ」は、アルキル基の主鎖にメチル基またはエチル基が分鎖として結合した分岐状のアルキル基の総称であり、「イソアルキル基（例えば、イソペンチル基、イソヘキシル基またはイソヘプチル基）」とは、炭素数が同一である構造異性体関係の分岐状アルキル基の混合物を意味し得る。 40

【0022】

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

【0023】

本明細書で用いられているような「ペースト塩化ビニル重合体」という用語は、塩化ビニル重合体の種類の一つであり、微細懸濁重合、微細シード重合、または乳化重合などによ 50

り重合されたものを意味し得、数十～数千ナノメートルサイズを有する微細で緻密な空隙のない粒子として、凝集性を有し、流動性が劣悪な重合体を意味する。

【0024】

「含む」、「有する」という用語およびこれらの派生語は、これらが具体的に開示されているかそうでないかに関係なく、任意の追加の成分、ステップあるいは手続きの存在を排除すること意図するものではない。いかなる不確実性も避けるために、「含む」という用語の使用により請求されたすべての組成物は、反対に記述されていない限り、重合体であるかあるいはそれ以外の他のものであるかに関係なく、任意の追加の添加剤、補助剤、あるいは化合物を含み得る。これとは対照的に、「で本質的に構成される」という用語は、操作性に必須でないものを除き、任意のその他の成分、ステップあるいは手続きを任意の連続する説明の範囲から排除する。「で構成される」という用語は、具体的に記述されるか列挙されない任意の成分、ステップあるいは手続きを排除する。

10

【0025】

測定方法

【0026】

本明細書において、特定の反応、例えば、エステル化反応の生成物である組成物内の成分の含量分析は、ガスクロマトグラフィー測定により行われ、Agilent社製のガスクロマトグラフィー機器（製品名：Agilent 7890 GC、カラム：HP 5、キャリアガス：ヘリウム（flow rate 2.4 mL/min）、検出器：F.I.D、注入量：1 μL、初期値：70 / 4.2 min、終期値：280 / 7.8 min、program rate：15 / min）で分析する。

20

【0027】

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

【0028】

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

30

【0029】

[数学式1]

【0030】

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

【0031】

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

40

【0032】

[数学式2]

【0033】

伸び率（%）= 伸長後の長さ / 初期長さ × 100

【0034】

本明細書において「移行損失（migration loss）」は、KSM 3156に準じて、厚さ2 mm以上の試験片を得て、試験片の両面にプレート（Plate）を付着した後、1 kgf/cm²の荷重を加える。試験片を熱風循環式オーブン（80）で

50

72時間放置した後、取り出し、常温で4時間冷却する。その後、試験片の両面に付着したプレートを除去した後、プレートをオープンに放置する前と後の重量を測定し、移行損失量を下記数学式3によって計算する。ここで、前記プレートの材質は、PS (Polystyrene)、ABS、ガラス (Glass) および試験片自体 (Specimen plate) など様々であり、本明細書において測定に使用されたプレートの材質はガラスである。

【0035】

[数学式3]

【0036】

移行損失量 (%) = { (常温での試験片の初期重量 - オープン放置後の試験片の重量) / 常温での試験片の初期重量 } × 100 10

【0037】

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

【0038】

[数学式4]

【0039】

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

【0040】 20

前記様々な測定条件の場合、温度、回転速度、時間などの詳細な条件は、場合によって多少異なり得、異なる場合には、別にその測定方法および条件を明示する。

【0041】

以下、本発明に関する理解を容易にするために、本発明をより詳細に説明する。

【0042】

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

【0043】 30

本発明の一実施形態による可塑剤組成物は、シトレート系物質とエポキシ化オイルを含み、前記シトレート系物質は、3個のエステル基に結合したアルキル基が、それぞれ独立して、炭素数5~7のものから選択され、これらの二つの成分の重量比は、95:5~50:50である。

【0044】

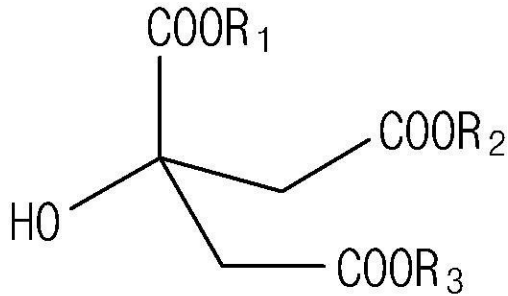
本発明の一実施形態によると、前記シトレート系物質は、これに結合したアルキル基の炭素数が5~7であり、このアルキル基は、例えば、nペンチル基、イソペンチル基、nヘキシル基、イソヘキシル基、nヘプチル基、またはイソヘプチル基であってもよく、好ましくは、nペンチル基、イソペンチル基、nヘキシル基またはイソヘキシル基が適用され得る。 40

【0045】

[化学式1]

【0046】

【化 1】



10

【0047】

前記化学式 1 中、R₁ ~ R₃ は、それぞれ独立して、互いに同一または異なっており、炭素数が 5 ~ 7 であるアルキル基である。

【0048】

前記 R₁ ~ R₃ が炭素数 5 ~ 7 のアルキル基であり、互いにアルキル基が相違するシトレートは、混成シトレートと称してもよく、例えば、n ペンチル基と n ヘプチル基の組み合わせの置換基を有するシトレート、n ペンチル基とイソペンチル基の組み合わせの置換基を有するシトレート、イソペンチル基と n ヘキシル基の組み合わせの置換基を有するシトレートなど、前記置換基の群から選択される互いに異なる 2 個のアルキル基が結合する物質であってもよい。

20

【0049】

前記 R₁ ~ R₃ が互いに同一であるシトレート系物質は、非混成シトレートと称してもよく、例えば、トリ(n ペンチル)シトレート、トリイソペンチルシトレート、トリ(n ヘキシル)シトレート、トリイソヘキシルシトレート、トリ(n ヘプチル)シトレート、またはトリイソヘプチルシトレートが適用され得る。

【0050】

前記のように炭素数が 5 未満と分子量が小さいシトレート化合物が使用される場合には、揮発性によってシトレート系物質の添加効果を奏することができない可能性があり、揮発するに伴い、移行性や加熱減量などの減量特性が低下する恐れがあり、さらには、機械的物性の低下が深刻な水準に達し得、かかる変化は、炭素数が 5 であるものを基点に明らかに発現され得る。

30

【0051】

また、シトレートのエステル基に結合したアルキル基の炭素数が 7 を超えて分子量が相対的に大きくなる場合には、可塑化効率の低下が深刻になり得、耐ストレス性などの特性劣化の問題が発生し得る。

【0052】

一方、前記混成または非混成アルキル置換シトレート化合物のように、リアルキルシトレート、あるいはジ n アルキル m アルキルシトレートなどが適用され得るが、シトレート系物質にアセチル基が存在する場合には、可塑剤の物性、特に、可塑化効率の低下による加工性、溶融特性が低下する恐れがあり、伸び率のような機械的物性が低下し得、廃硝酸の発生による製造工程および処理施設の追加、劣悪な効率による使用量増加などの問題によるコストアップなどの経済性低下の恐れがある。

40

【0053】

換言すると、シトレート系物質が 3 個のエステル基以外に残りのヒドロキシ基の水素の代わりにアセチル基が置換されたアセチルシトレート化合物である場合には、可塑化効率の低下、これを解消するための可塑剤の増量投入およびこれによる製品の値段上昇などの問題によって、市場性、経済性および物性などの様々な面における低下が問題になり得る。

【0054】

本発明の一実施形態によると、前記化学式 1 で表されるシトレート系物質は、直接エステ

50

ル化反応により製造することができる、このときには、クエン酸またはその誘導体 1 モルに対して、前記アルコールが 3 ~ 10 モル、3 ~ 8 モル、3 ~ 6 モルまたは 3 ~ 5 モル用いられてもよく、このうち 3 ~ 5 モル用いられることが好ましい。

【0055】

前記直接エステル化反応は、触媒の存在下で行われてもよく、前記触媒は、無機酸、有機酸およびルイス酸からなる群から選択される 1 種以上であってもよく、このうち、有機酸およびルイス酸からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

【0056】

前記無機酸は、硫酸、塩酸およびリン酸からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

10

【0057】

前記有機酸は、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸およびアルキル硫酸からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

【0058】

前記ルイス酸は、アルミニウム誘導体（酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム）、スズ誘導体（C₃ ~ C₁₂の脂肪酸スズ、酸化スズ、水酸化スズ）、チタン誘導体（C₃ ~ C₈のテトラアルキルチタネート、酸化チタン、水酸化チタン）、鉛誘導体（酸化鉛、水酸化鉛）および亜鉛誘導体（酸化亜鉛、水酸化亜鉛）からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

20

【0059】

前記触媒が均一触媒である場合、前記クエン酸またはその誘導体とアルコールの和 100 重量部に対して、0.001 ~ 5 重量部または 0.001 ~ 3 重量部用いられてもよく、このうち、0.01 ~ 3 重量部用いられることが好ましい。

【0060】

前記触媒が不均一触媒である場合、クエン酸またはその誘導体とアルコールの和 100 重量部に対して、0.5 ~ 200 重量部または 0.5 ~ 100 重量部用いられてもよく、このうち、0.5 ~ 200 重量部用いられることが好ましい。

【0061】

前記直接エステル化反応は、100 ~ 280、130 ~ 250 または 150 ~ 230 で行われてもよく、このうち、150 ~ 230 で行われることが好ましい。

30

【0062】

前記直接エステル化反応は、3 ~ 30 時間または 3 ~ 25 時間行われてもよく、このうち、3 ~ 25 時間行われることが好ましい。

【0063】

一方、前記シトレート系物質は、トランスエステル化反応で製造することもでき、このときには、前記クエン酸誘導体とアルコールのトランスエステル化反応で製造され得る。この場合は、混成シトレートの製造に適用することができる。

【0064】

本発明の一実施形態による前記可塑剤組成物は、シトレート系物質にエポキシ化オイルを混用することを特徴とする。

40

【0065】

一方、前記シトレート系物質は、テレフタレート系物質に比べて、可塑化効率と機械的物性に優れるが、かかる優れた特性を活用し難いほどに劣悪な耐熱特性を有するという問題がある。かかる劣悪な物性の補完が難しく、実際、市場のニーズに合った可塑剤としての製品化が困難になる可能性のある物質である。

【0066】

かかる劣悪な物性を補完するために、シトレート系物質の炭素数を大きくするか、エポキシ化オイルの含量を過量適用してこれを相殺しようとするなどの試みがあるが、かかる試みにもかかわらず耐熱特性の改善が難しく、むしろ可塑化効率と機械的物性が逆に劣悪に

50

なる現象が発生するという問題がある。

【0067】

なお、前記シトレート系物質として、トリブチルシトレートまたはアセチルトリブチルシトレートが汎用的に使用されてはいるが、相当大きい揮発性によって様々な物性での良くない影響を示す。

【0068】

本発明では、前記のような問題を補完するために、シトレート系物質に、炭素数が5～7であるアルキル基を適用、すなわち、炭素数が5～7であるアルコールを使用して製造されたシトレートを適用することを特徴とし、エポキシ化オイルとの混合比において、エポキシ化オイルの含量が、2成分の混合重量に対して50重量%を超えないようにすることを特徴とする。

10

【0069】

前記シトレート系物質をエポキシ化オイルと混合する場合、炭素数が適正水準と制限的なものを適用することになり、機械的物性を安定して改善することができ、耐ストレス性と移行特性の改善も確保が可能になり、エポキシ化オイルを制限的な比率で混合することで、耐熱性の確保および機械的物性をはじめ、諸物性の改善を安定して具現することができる。

【0070】

本発明の一実施形態によると、前記シトレート系物質とエポキシ化オイルは、90：10～50：50の重量比で含まれる。前記重量比は、例えば、上限として90：10、85：15、または80：20であってもよく、75：25、または70：30であってもよく、下限としては50：50、好ましくは55：45または60：40であってもよい。ただし、上述のような効果の極大化のためには、90：10～55：45の重量比、好ましくは85：15～60：40の重量比が適用され得る。

20

【0071】

本発明のように、前記シトレート系物質とエポキシ化オイルを混用すると、各物質が有する優れた物性は維持しながらも、劣悪な物性が改善するシナジー効果を出すことができる。特に、引張強度と伸び率といった機械的物性の改善が著しいとともに、可塑化効率は優秀性が維持され、その他、移行性および加熱減量も非常に低い水準を達成することができる。優れた耐ストレス性改善の効果を期待することができる。

30

【0072】

本発明の他の実施形態による樹脂組成物は、樹脂100重量部、および上述の可塑剤組成物5～150重量部を含む。前記可塑剤組成物は、前記樹脂100重量部に対して、5～150重量部、好ましくは5～130重量部、または10～120重量部含まれ得る。

【0073】

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

40

【0074】

一般的には、可塑剤組成物が使用される樹脂は、溶融加工またはプラスチック加工により樹脂製品に製造され得、溶融加工樹脂とプラスチック加工樹脂は、各重合方法によって異なるように生産され得る。

【0075】

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

50

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

本発明の一実施形態による可塑剤組成物は、好ましくは、ストレート塩化ビニル重合体に適用され得、これによって熔融加工され得、後述する加工法として、カレンダーリング、押出、射出などの加工に適用される樹脂製品に可塑剤として使用され得る。 10

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

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

【0082】

前記樹脂組成物は、上述のように、熔融加工およびプラスチック加工にいずれも適用可能であり、例えば、熔融加工は、カレンダーリング加工、押出加工、または射出加工が適用され得、プラスチック加工は、コーティング加工などが適用され得る。 30

【0083】

前記樹脂組成物は、電線、床材、自動車内装材、フィルム、シートあるいはチューブなどの製造に使用され得る。

【0084】

以下、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が容易に実施することができるように、本発明の実施例について詳細に説明する。しかし、本発明は、様々な相違する形態に具現されてもよく、ここで説明する実施例に限定されない。

【0085】

製造例1：TnPCの製造 40

【0086】

反応原料として、クエン酸384gとnペンタノール780gを使用し、最終的に、トリ(nペンチル)シトレート(TnPC)792g(収率：98%)を得た。

【0087】

製造例2：TnHxCの製造

【0088】

反応原料として、クエン酸384gとnヘキサノール918gを使用し、最終的に、トリ(nヘキシル)シトレート(TnHxC)871g(収率：98%)を得た。

【0089】

製造例3：TnHpCの製造 50

【0090】

反応原料として、クエン酸 384 g と n-ヘプタノール 1044 g を使用し、最終的に、トリ(n-ヘプチル)シトレート(TnHpC) 954 g (収率: 98%) を得た。

【0091】

製造例 4: ATnHpC の製造

【0092】

前記製造例 3 のトリ(n-ヘプチル)シトレート(TnHpC) 1,000 g を無水酢酸 230 g およびメタンサルホン酸 3 g とともに 120℃ で 3 時間アセチル化反応を行って、アセチルトリ(n-ヘプチル)シトレート(TnHpC) 1,062 g を得た。

【0093】

製造例 5: eFAEHE の製造

【0094】

冷却器、コンデンサ、デカンター、還流ポンプ、温度コントローラ、攪拌機などを備えた四ツ口の 3 リットル反応器にエポキシ化大豆油(Epoxidized Soybean oil; ESO) 1,000 g、2-エチルヘキサノール 500 g、触媒として金属塩触媒 5.5 g を投入し、約 180℃ まで徐々に昇温させた。

【0095】

ガスクロマトグラフ分析により、原料である ESO が完全に反応して消耗することを確認し、反応を終了した。反応完了後、製品を精製するステップを経て、最終的に、エポキシ化脂肪酸 2-エチルヘキシルエステル組成物 1,210 g を得た。

【0096】

実施例および比較例

【0097】

製造例で製造した物質を用いて、実施例および比較例の可塑剤組成物を製造し、これを下記表 1 にまとめた。可塑剤組成物の物性評価は、下記の実験項目にしたがって行った。前記製造例で製造された物質以外の物質は、商業化した製品を使用した。

【0098】

10

20

30

40

50

【表 1】

	シトレート系物質	エポキシ化オイル	その他
実施例 1	TPC 90	ESO ²⁾ 10	
実施例 2	TPC 80	ESO 20	
実施例 3	TPC 60	ESO 40	
実施例 4	THxC 90	ESO 10	
実施例 5	THxC 80	ESO 20	
実施例 6	THxC 70	ESO 30	
実施例 7	THxC 60	ESO 40	
実施例 8	THxC 50	ESO 50	
実施例 9	THpC 90	ESO 10	
実施例 10	THpC 80	ESO 20	
実施例 11	THpC 60	ESO 40	
実施例 12	THxC 70	ELO 30	
比較例 1	-	-	DEHTP ³⁾
比較例 2	TPC 95	ESO 5	
比較例 3	THpC 30	ESO 70	
比較例 4	THxC 30	ESO 70	
比較例 5	TBC ⁴⁾ 70	ESO 30	
比較例 6	TBC 50	ESO 50	
比較例 7	TBC 40	ESO 60	
比較例 8	TEHC ⁵⁾ 70	ESO 30	
比較例 9	TEHC 30	ESO 70	
比較例 10	TINC ⁶⁾ 50	ESO 50	
比較例 11	ATHpC 60	ESO 40	
比較例 12	TPC 70	eFAEHE 30	
比較例 13	TBC 100		
比較例 14		ESO 100	

10

20

30

【0099】

- 1) 上記表 1 の含量はすべて重量%である。
 2) ESO: エポキシ化オイル(株)サジヨヘピヨ)
 3) DEHTP: ジ(2-エチルヘキシル)テレフタレート(株)LG化学)
 4) TBC: トリブチルシトレート(株)LG化学)
 5) TEHC: トリ(2-エチルヘキシル)シトレート(株)LG化学)
 6) TINC: トリイソノニルシトレート(株)LG化学)

40

【0100】

実験例 1: 性能評価

【0101】

実施例および比較例の可塑剤を使用し、ASTM D638 に準じて以下のような処方および作製条件で試験片を作製した。

【0102】

(1) 処方: ストレート塩化ビニル重合体(LS100S、LG化学)100重量部、可塑剤40重量部および安定剤(BZ153T)3重量部

50

【0103】

(2) 配合：98 で700rpmでミックス

【0104】

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

【0105】

(4) 評価項目

【0106】

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

【0107】

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

【0108】

引張強度(kgf/cm²) = ロード(load)値(kgf) / 厚さ(cm) × 幅(cm) 20

【0109】

3) 伸び率(elongation rate)：ASTM D638方法に準じて、前記U.T.Mを用いてクロスヘッドスピード(cross head speed)として200mm/minで引っ張った後、1T試験片が切断される点を測定し、伸び率を次のように計算した：

【0110】

伸び率(%) = 伸長後の長さ / 初期長さ × 100で計算した。

【0111】

4) 移行損失(migration loss)の測定：KSM 3156に準じて厚さ1mmの試験片を得、試験片の両面にガラスプレート(Glass Plate)を付着した後、1kgf/cm²の荷重を加えた。試験片を熱風循環式オーブン(80)で72時間放置した後、取り出し、常温で4時間冷却した。その後、試験片の両面に付着したガラスプレート(Glass Plate)を除去した試験片をオーブンに放置する前後の重量を測定し、移行損失量を以下のような式によって計算した。 30

【0112】

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

【0113】

5) 加熱減量(volatile loss)：前記作製された試験片を80 で72時間作業した後、試験片の重量を測定した。 40

【0114】

加熱減量(重量%) = 初期試験片の重量 - (80 、72時間作業後の試験片の重量) / 初期試験片の重量 × 100で計算した。

【0115】

6) ストレステスト(耐ストレス性)：厚さ2mmである試験片を折り曲げた状態で23 で72時間放置した後、移行程度(離脱する程度)を観察し、その結果を数値で記載し、0に近いほど優れた特性を示した。

【0116】

(5) 評価結果

【 0 1 1 7 】

前記項目の評価結果を下記表 2 に示した。

【 0 1 1 8 】

【表 2】

区分	硬度		移行損失 (%)	加熱減量 (%)	引張強度 (kgf/cm ²)	伸び率 (%)	耐ストレス性
	Shore A	Shore D					
実施例 1	90.5	46.0	0.75	0.88	238.4	317.6	0
実施例 2	92.1	46.5	0.88	0.98	240.0	314.2	0
実施例 3	91.7	46.2	0.61	0.77	245.4	339.7	0.5
実施例 4	91.5	46.2	1.00	0.90	238.5	320.0	0
実施例 5	92.0	46.4	0.98	0.87	237.9	324.0	0.5
実施例 6	92.2	46.7	0.84	0.74	240.2	320.5	0.5
実施例 7	92.3	46.8	0.65	0.58	251.6	332.0	0.5
実施例 8	92.4	46.7	0.50	0.47	248.9	329.5	0.5
実施例 9	93.6	47.7	2.66	0.76	238.1	325.9	1.0
実施例 10	93.4	47.4	2.66	0.68	238.1	325.9	1.0
実施例 11	92.8	47.0	1.02	0.43	234.8	318.9	0.5
実施例 12	92.0	46.5	0.80	0.70	256.3	324.1	0.5
比較例 1	94.6	49.9	3.94	0.86	236.5	314.0	3.0
比較例 2	90.3	45.7	2.54	3.89	201.3	300.5	0
比較例 3	94.7	48.9	0.71	0.23	221.4	320.6	2.5
比較例 4	94.2	48.1	0.52	0.59	208.4	287.8	2.5
比較例 5	91.5	46.0	0.65	4.57	214.5	302.8	0.5
比較例 6	92.8	47.2	1.80	2.03	221.0	290.5	2.0
比較例 7	93.1	47.5	1.84	1.65	238.1	288.2	2.0
比較例 8	95.6	49.7	3.04	0.38	220.5	290.6	3.0
比較例 9	96.8	52.3	0.89	0.32	204.7	268.7	2.0
比較例 10	95.4	49.5	3.56	0.32	232.0	284.6	3.0
比較例 11	95.3	49.4	3.12	0.45	208.6	295.6	2.5
比較例 12	89.7	43.8	1.77	1.94	224.2	309.2	0.5
比較例 13	89.4	43.5	1.02	8.67	202.0	256.4	0.5
比較例 14	96.4	52.5	0.48	0.23	230.4	280.5	2.0

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

前記表 2 を参照すると、実施例 1 ~ 1 2 の可塑剤は、比較例 1 ~ 1 4 の可塑剤に比べ、機械的物性として、引張強度と伸び率、特に、伸び率において相当優れた効果を示すことが認められる。

【 0 1 2 0 】

具体的には、同級の既存の商用化製品である比較例 1 に比べて、本発明による実施例 1 ~ 1 2 の可塑剤は、可塑化効率において改善を示しただけでなく、移行損失と耐ストレス性において優れた効果を示した。

【 0 1 2 1 】

比較例 2 ~ 4 によると、エポキシ化オイルとシトレート系物質の含量による効果の存在可否を確認することができるが、シトレート系物質を 9 0 重量 % 以上使用して 9 5 % 水準ま

50

で上げる場合、比較例 2 のように機械的物性（引張強度および伸び率）がむしろ既存の製品よりも劣悪になることが認められ、エポキシ化オイルを 50 重量% 超えて使用した比較例 3 と 4 から、耐ストレス性が低下するとともにシトレート系物質の炭素数の変化に伴い物性の変動幅が非常に大きいということが認められた。

【0122】

なお、炭素数が小さいシトレート、すなわち、TBC を使用した比較例 5 の場合、機械的物性の劣悪性はそのまま有していながら加熱減量においてさらなる物性の低下が発生したことが認められ、ここで、これを改善するために TBC の含量を減少させた比較例 6 と 7 を参照すると、伸び率と耐ストレス性がむしろ低下し、可塑化効率まで低下する結果が得られた。

10

【0123】

また、比較例 8 および 10 は、炭素数が大きいシトレートとして、TEHC および TIN C を適用したものであるが、可塑化効率と耐移行性においてひどい損失が認められ、機械的物性も改善されず劣悪な水準であり、耐ストレス性も実施例に比べて劣っていることが認められた。また、比較例 8 を改善するために含量を逆転した比較例 9 を参照しても、耐移行性の改善が効果を示さないほど機械的物性の損失があり、可塑化効率はさらに劣悪になることが認められる。

【0124】

さらに、アセチル基が結合したシトレートが適用された比較例 11 を参照すると、いずれか一つの物性の低下を選べないほどに加熱減量以外の全物性の低下が認められる。

20

【0125】

また、比較例 12 のように、エポキシ化オイルではなく、エポキシ化オイルをエステル化することで得られるエポキシ化アルキルモノエステルを適用する場合、比較例 5 に比べ、可塑化効率と加熱減量がある程度改善する効果を奏したものの、依然として機械的物性の改善は示されず、追加の反応により製造されることによって上昇する製品コストを考慮すると、同じ経済的効果を基準としたときに、物性はむしろ低下すると考えられる。

【0126】

これにより、本発明による実施例の可塑剤組成物は、シトレート系物質の炭素数を 5 ~ 7 のものに制御し、その含量をシトレート系物質が 50 重量% 以上含まれるようにエポキシ化オイルとの重量比を制御すると、機械的物性の著しい改善に加え、耐ストレス性と移行性、加熱減量において卓越した改善の効果を奏することを確認することができる。

30

【0127】

最後に、比較例 13 と 14 として、シトレート系物質とエポキシ化オイルをそれぞれ単独で使用したものを参照すると、各効果が混合比によって線形に変化するのではなく、シナジー効果を出しているという点も確認することができる。

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年9月13日(2021.9.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

本発明の一実施形態による前記可塑剤組成物は、シトレート系物質にエポキシ化オイルを混用することを特徴とする。エポキシ化オイルは、エポキシ化大豆油(epoxidized soybean oil)、エポキシ化ひまし油(epoxidized castor oil)、エポキシ化亜麻仁油(epoxidized linseed oil)、エポキシ化パーム油(epoxidized palm oil)、エポキシ化トール油(epoxidized tall oil)を含んでよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

前記製造例3のトリ(nヘブチル)シトレート(ATnHpC)1,000gを無水酢酸230gおよびメタンスルホン酸3gとともに120で3時間アセチル化反応を行って、アセチルトリ(nヘブチル)シトレート(TnHpC)1,062gを得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0098】

10

20

30

40

50

【表 1】

	シトレート系物質	エポキシ化オイル	その他
実施例 1	TnPC 90	ESO ²⁾ 10	
実施例 2	TnPC 80	ESO 20	
実施例 3	TnPC 60	ESO 40	
実施例 4	TnHxC 90	ESO 10	
実施例 5	TnHxC 80	ESO 20	
実施例 6	TnHxC 70	ESO 30	
実施例 7	TnHxC 60	ESO 40	
実施例 8	TnHxC 50	ESO 50	
実施例 9	TnHpC 90	ESO 10	
実施例 10	TnHpC 80	ESO 20	
実施例 11	TnHpC 60	ESO 40	
実施例 12	TnHxC 70	ELO 30	
比較例 1	-	-	DEHTP ³⁾
比較例 2	TnPC 95	ESO 5	
比較例 3	TnHpC 30	ESO 70	
比較例 4	TnHxC 30	ESO 70	
比較例 5	TBC ⁴⁾ 70	ESO 30	
比較例 6	TBC 50	ESO 50	
比較例 7	TBC 40	ESO 60	
比較例 8	TEHC ⁵⁾ 70	ESO 30	
比較例 9	TEHC 30	ESO 70	
比較例 10	TINC ⁶⁾ 50	ESO 50	
比較例 11	ATnHpC 60	ESO 40	
比較例 12	TnPC 70	eFAEHE 30	
比較例 13	TBC 100		
比較例 14		ESO 100	

10

20

30

40


50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007550

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p><i>C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/10(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>C08K 5/00; C08K 13/02; C08K 3/00; C08K 3/10; C08K 5/06; C08K 5/09; C08K 5/11; C08K 5/1515; C08K 5/10; C08L 101/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Korean utility models and applications for utility models: IPC as above</p> <p>Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: plasticizer, citrate, hexyl, pentyl, heptyl, epoxidized oil, resin</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-1837123 B1 (AEKYUNGPETROCHEMICAL CO., LTD.) 09 March 2018 See claims 1 and 6-9; paragraphs [0017], [0026] and [0044]; and table 1.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2018-0039305 A (LG HAUSYS, LTD.) 18 April 2018 See claims 1 and 8-14; and examples 1-2.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2017-0049446 A (LG CHEM, LTD.) 10 May 2017 See the entire document.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105295102 A (SUZHOU GOODTIME TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 03 February 2016 See the entire document.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014-0309345 A1 (GALATA CHEMICALS LLC.) 16 October 2014 See the entire document.</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	KR 10-1837123 B1 (AEKYUNGPETROCHEMICAL CO., LTD.) 09 March 2018 See claims 1 and 6-9; paragraphs [0017], [0026] and [0044]; and table 1.	1-9	X	KR 10-2018-0039305 A (LG HAUSYS, LTD.) 18 April 2018 See claims 1 and 8-14; and examples 1-2.	1-9	A	KR 10-2017-0049446 A (LG CHEM, LTD.) 10 May 2017 See the entire document.	1-9	A	CN 105295102 A (SUZHOU GOODTIME TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 03 February 2016 See the entire document.	1-9	A	US 2014-0309345 A1 (GALATA CHEMICALS LLC.) 16 October 2014 See the entire document.	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	KR 10-1837123 B1 (AEKYUNGPETROCHEMICAL CO., LTD.) 09 March 2018 See claims 1 and 6-9; paragraphs [0017], [0026] and [0044]; and table 1.	1-9																		
X	KR 10-2018-0039305 A (LG HAUSYS, LTD.) 18 April 2018 See claims 1 and 8-14; and examples 1-2.	1-9																		
A	KR 10-2017-0049446 A (LG CHEM, LTD.) 10 May 2017 See the entire document.	1-9																		
A	CN 105295102 A (SUZHOU GOODTIME TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 03 February 2016 See the entire document.	1-9																		
A	US 2014-0309345 A1 (GALATA CHEMICALS LLC.) 16 October 2014 See the entire document.	1-9																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"I" 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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"I" 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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed									
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																			
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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																			
"I" 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)	"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																			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family																			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>15 SEPTEMBER 2020 (15.09.2020)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>16 SEPTEMBER 2020 (16.09.2020)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/KR</p> <p> Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>																		

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/007550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1837123 B1	09/03/2018	None	
KR 10-2018-0039305 A	18/04/2018	KR 10-2101981 B1	20/04/2020
KR 10-2017-0049446 A	10/05/2017	CN 107531937 A	02/01/2018
		CN 107531937 B	10/01/2020
		EP 3269765 A1	17/01/2018
		EP 3269765 A4	23/05/2018
		US 10590280 B2	17/03/2020
		US 2018-0112062 A1	26/04/2018
		WO 2017-074056 A1	04/05/2017
CN 105295102 A	03/02/2016	None	
US 2014-0309345 A1	16/10/2014	AR 088344 A1	28/05/2014
		BR 112014008711 A2	30/05/2017
		CA 2851637 A1	18/04/2013
		CA 2851637 C	19/06/2018
		CN 103975011 A	06/08/2014
		EP 2766420 A1	20/08/2014
		EP 2766420 A4	19/08/2015
		EP 2766420 B1	18/01/2017
		ES 2619029 T3	22/06/2017
		HK 1201284 A1	28/08/2015
		JP 2014-528513 A	27/10/2014
		JP 6151260 B2	21/06/2017
		KR 10-2003950 B1	25/07/2019
		KR 10-2014-0116371 A	02/10/2014
		US 9321901 B2	26/04/2016
		WO 2013-055961 A1	18/04/2013

10


20

30

40

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/007550

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/10(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08K 5/00; C08K 13/02; C08K 3/00; C08K 3/10; C08K 5/06; C08K 5/09; C08K 5/11; C08K 5/1515; C08K 5/10; 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: 가소제(plasticizer), 시트레이트(citrate), 헥실기(hexyl), 펜틸기(pentyl), 헵틸기(heptyl), 에폭시화 오일(epoxidized oil), 수지(resin)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1837123 B1 (애경유화 주식회사) 2018.03.09 청구항 1, 6-9; 단락 [0017], [0026], [0044]; 표 1	1-9
X	KR 10-2018-0039305 A ((주)엘지하우시스) 2018.04.18 청구항 1, 8-14; 실시예 1-2	1-9
A	KR 10-2017-0049446 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.10 전체 문헌	1-9
A	CN 105295102 A (SUZHOU GOODTIME TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 2016.02.03 전체 문헌	1-9
A	US 2014-0309345 A1 (GALATA CHEMICALS LLC) 2014.10.16 전체 문헌	1-9
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "I" 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 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 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "G" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년 09월 15일 (15.09.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 09월 16일 (16.09.2020)	
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	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/007550

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1837123 B1	2018/03/09	없음	
KR 10-2018-0039305 A	2018/04/18	KR 10-2101981 B1	2020/04/20
KR 10-2017-0049446 A	2017/05/10	CN 107531937 A CN 107531937 B EP 3269765 A1 EP 3269765 A4 US 10590260 B2 US 2018-0112062 A1 WO 2017-074056 A1	2018/01/02 2020/01/10 2018/01/17 2018/05/23 2020/03/17 2018/04/26 2017/05/04
CN 105295102 A	2016/02/03	없음	
US 2014-0309345 A1	2014/10/16	AR 088344 A1 BR 112014008711 A2 CA 2851637 A1 CA 2851637 C CN 103975011 A EP 2766420 A1 EP 2766420 A4 EP 2766420 B1 ES 2619029 T3 HK 1201284 A1 JP 2014-528513 A JP 6151260 B2 KR 10-2003950 B1 KR 10-2014-0116371 A US 9321901 B2 WO 2013-055961 A1	2014/05/28 2017/05/30 2013/04/18 2018/06/19 2014/08/06 2014/08/20 2015/08/19 2017/01/18 2017/06/22 2015/08/28 2014/10/27 2017/06/21 2019/07/25 2014/10/02 2016/04/26 2013/04/18

10

20

30

40

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドウンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 チョイ、ウー ヒョク

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドウンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

Fターム(参考) 4J002 AA00X AC00X AC01X BB03X BB12X BC03X BD04X BF03X CD16W CJ00X
CK02X EH096 FD010 FD026 FD02W FD030 FD080 GL00 GM00 GN00