(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 10 월 26 일 (26.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/183874 A2

(51) 국제특허분류:
C07C 69/74 (2006.01) *C07C 67/62* (2006.01)
C07C 69/02 (2006.01) *C08K 5/12* (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004115

(22) 국제출원일: 2017 년 4 월 17 일 (17.04.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0049080 2016 년 4 월 22 일 (22.04.2016) KR
10-2017-0047830 2017 년 4 월 13 일 (13.04.2017) 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 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이미연 (LEE, Mi Yeon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **조윤기 (CHO, Yun Ki)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **문정주 (MOON, Jeong Ju)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김주호 (KIM, Joo Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **정석호 (JEONG, Seok Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, 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 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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 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:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) **Title:** PLASTICIZER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) **발명의 명칭:** 가소제 조성물 및 이의 제조방법

(57) **Abstract:** The present invention relates to a plasticizer composition, a method for producing the same, and a resin composition containing the same. The plasticizer composition according to an embodiment of the present invention is an admixture composition of cyclohexane 1,3-diester-based materials prepared by a transesterification reaction and a hydrogenation reaction. When being used in a resin composition, the plasticizer composition is excellent in resistance to stress, and can provide excellent physical properties such as not only tensile strength and elongation, but also migration resistance and volatility resistance.

(57) **요약서:** 본 발명은 가소제 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 일실시예에 따른 가소제 조성물은 트랜스 에스테르화 반응 및 수소화 반응으로 제조된 사이클로헥세인 1,3- 디에스테르계 물질의 혼합 조성물로서, 수지 조성물에 사용할 경우, 스트레스에 대한 내성이 우수하고, 인장강도와 신율 뿐만 아니라, 내이행성 및 내휘발성 등의 우수한 물성을 제공할 수 있다.

WO 2017/183874 A2

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이의 제조방법

기술분야

[1] [관련출원과의 상호인용]

[2] 본 발명은 2016.04.22에 출원된 한국 특허 출원 제10-2016-0049080호 및 2017.04.13에 출원된 한국 특허 출원 제10-2017-0047830호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 가소제 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 3가지 조성의 이소프탈레이트계 물질의 수소화물을 포함하는 가소제 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[5] 통상적으로 가소제는 알코올이 프탈산 및 아디프산과 같은 폴리카복시산과 반응하여 이에 상응하는 에스터를 형성한다. 또한 인체에 유해한 프탈레이트계 가소제의 국내외 규제를 고려하여, 테레프탈레이트계, 아디페이트계, 기타 고분자계 등의 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 가소제 조성물들에 대한 연구가 계속되고 있다.

[6]

[7] 한편, 바닥재, 벽지, 연질 및 경질 시트 등의 플라스티졸 업종, 캘린더링 업종, 압출/사출 컴파운드 업종을 막론하고, 이러한 친환경 제품에 대한 요구가 증대고 있으며, 이에 대한 완제품별 품질 특성, 가공성 및 생산성을 강화하기 위하여 변색 및 이행성, 기계적 물성 등을 고려하여 적절한 가소제를 사용하여야 한다.

[8] 이러한 다양한 사용 영역에서 업종별 요구되는 특성인 인장강도, 신율, 내광성, 이행성, 겔링성 혹은 흡수속도 등에 따라 PVC 수지에 가소제, 충전제, 안정제, 점도저하제, 분산제, 소포제, 발포제 등의 부원료등을 배합하게 된다.

[9] 일례로, PVC에 적용 가능한 가소제 조성물 중, 가격이 상대적으로 저렴하면서 가장 범용적으로 사용되는 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트를 적용할 경우, 경도 혹은 졸 점도가 높고 가소제의 흡수 속도가 상대적으로 느리며, 이행성 및 스트레스 이행성도 양호하지 않았다. 이를 개선하기 위해 테레프탈레이트를 수소화 하는 방법을 통해 가소제의 품질특성의 향상을 기대하고 있으나, 테레프탈레이트의 기본 구조에 의한 품질을 개선하기에는 한계 또한 나타내고 있는 실정이다.

[10] 따라서, 친환경 혹은 비프탈레이트계이며, 수지의 가공성, 경도, 인장강도, 신율 뿐만 아니라, 휘발 손실 이행 손실 등의 다양한 물성을 충족하는 새로운 친환경

가소제의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

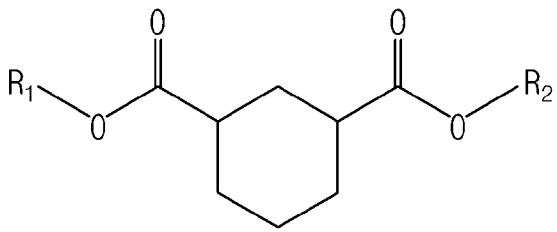
[11] 본 발명은 신규한 가소제용 화합물로서 친환경적이면서도 우수한 물성을 가질 수 있는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 제공하고자 하며, 이를 가소제 조성물에 포함하여 이행 손실 및 가열 감량의 저감뿐 아니라, 인장강도와 신율 등의 물성도 종래의 가소제와 동등 수준 이상을 구현할 수 있는 가소제 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 가소제 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 포함한다.

[13] [화학식 1]

[14]



[15] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[16] 상기 화학식 1에서, 상기 알킬기의 치환기는 탄소수 1 내지 6의 알킬기; 탄소수 2 내지 6의 알케닐기; 또는 탄소수 2 내지 6의 알키닐기일 수 있다.

[17] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 10의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 치환기로 1 이상 포함하는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알킬기; 페닐기; 또는 벤질기;일 수 있다.

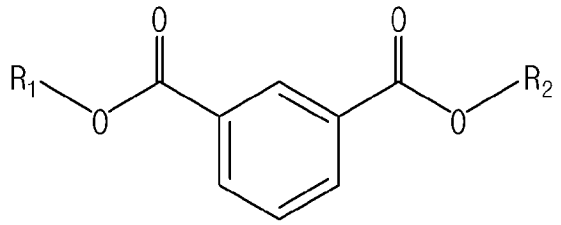
[18] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고 각각 독립적으로, 부틸기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기, 이소데실기 및 벤질기로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.

[19]

[20] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 가소제 조성물의 제조방법은 하기 화학식 4로 표시되는 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계; 및 1 이상의 상기 이소프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에 수소화 반응시켜, 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 또는 이들의 혼합 조성물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[21] [화학식 4]

[22]



[23]

[24] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 수지 조성물은 수지 100 중량부; 및 전술한 가소제 조성물 5 내지 100 중량부;를 포함한다.

[25] 상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리 스타이렌, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머 및 폴리유산으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 수지 조성물에 사용할 경우, 인장강도와 신율 뿐만 아니라, 내이행성 및 내휘발성 등의 우수한 물성을 제공할 수 있으며, 스트레스에 대한 내성이 우수한 수지 제품을 제공할 수 있으며, 직접 에스테르화 또는 트랜스 에스테르화 반응을 이용하여 1 종 또는 2 종 이상의 특정 성분비를 갖는 이소프탈레이트계 물질을 제조함으로써, 수소화 반응을 통한 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 포함하는 가소제 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[27] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[28] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.

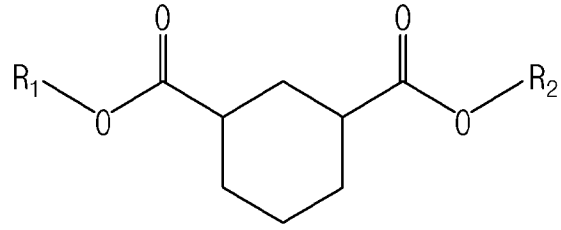
[29]

[30] 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질

[31] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 하기 화학식 1로 표시되며, 혼성 타입인 것이다.

[32] [화학식 1]

[33]



[34] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[35]

[36] 상기 혼성 타입이라는 것은 양 쪽의 에스테르기에 연결되는 치환기인 R_1 및 R_2가 서로 상이한 것을 의미할 수 있다.

[37] 상기 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 가소제에 포함되는 물질로 사용될 수 있고, 가소제로 사용되는 경우, 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2이 치환된 알킬기인 경우에는 1 이상의 치환기를 포함할 수 있고 상기 치환기는 탄소수 1 내지 6의 알킬기; 탄소수 2 내지 6의 알케닐기; 또는 탄소수 2 내지 6의 알키닐기일 수 있다.

[38] 또한, 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2는 서로 상이하고 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 10의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 치환기로 1 이상 포함하는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알킬기; 페닐기; 또는 벤질기;일 수 있다.

[39] 이에 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 에컨대, 부틸기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기, 이소데실기 또는 벤질기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[40] 상기 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2가 각각 어떠한 치환기로 선택되는지에 따라 가소제로 사용시 우수한 물성을 발휘할 수 있고, 탄소수가 3 내지 10인 직쇄 알킬기나 분지쇄 알킬기가 적용되거나, 페닐기 또는 벤질기가 적용되는 것이 바람직할 수 있으며, 상기 예시한 치환기로 결합되는 경우에는 보다 바람직할 수 있다.

[41] 구체적으로, 상기 R_1 및 R_2는 다양한 조합으로 화학식 1로 표시되는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 구성할 수 있는데, 예를 들면, R_1 및 R_2가 각각 2-에틸헥실기 및 2-프로필헵틸기, R_1 및 R_2가 각각 2-프로필헵틸기 및 이소노닐기, R_1 및 R_2가 각각 2-에틸헥실기 및 이소노닐기, R_1 및 R_2가 각각 (이소)부틸기 및 2-에틸헥실기, R_1 및 R_2가 각각 (이소)부틸기 및 이소노닐기, R_1 및 R_2가 각각 (이소)부틸기 및 이소데실기, R_1 및 R_2가 각각 (이소)부틸기 및 벤질기, R_1 및 R_2가 각각 2-에틸헥실기 및 이소데실기, R_1 및 R_2가 각각 2-에틸헥실기 및 벤질기, R_1 및 R_2가 각각 2-프로필헵틸기 및 이소데실기, R_1 및 R_2가 각각 2-프로필헵틸기 및 벤질기, R_1 및 R_2가 각각 이소노닐기 및 이소데실기, R_1 및 R_2가 각각 이소노닐기 및 벤질기, R_1 및 R_2가 각각 이소데실기 및 벤질기, 또는 R_1 및 R_2가 각각 (이소)부틸기 및 2-프로필헵틸기 등이 적용된 화합물로 구성될 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 가소제용으로 사용되는 신규 화합물로서, 순도가 우수하고, 잔류 알코올 및 수분 함량이 낮으며, 수지 조성물에 사용할 경우,

친환경적이면서, 수지에 대한 짧은 흡수속도와 짧은 용융 시간을 가져 수지의 가공성을 개선시키고, 우수한 물성을 제공할 수 있다.

[43] 상기 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 시클로헥산 고리에서 1,3번 탄소 위치에 에스테르(-COO-)기가 있는 화합물로서, 대표적인 제법으로는 이소프탈레이트로부터 유도될 수 있으며, 프탈레이트로부터 유도되는 1,2번 탄소 위치에 에스테르기가 있는 화합물이나, 벤젠 고리를 기반으로 하는 가소제용 화합물들에 비하여 친환경적이면서 인장강도와 신율 뿐만 아니라, 내이행성 및 내휘발성 등의 우수한 물성을 제공할 수 있다.

[44] 특히, 오르소-위치에 에스테르기가 있는 프탈레이트계 에스테르 화합물을 제조하기 위해 원료 물질로 사용되는 벤젠디카르복실산은 환경 오염의 문제 및 인체에 대한 유해성의 문제로부터 자유로울 수 없는 한계를 가지고 있으며, 파라-위치에 에스테르기가 있는 이소프탈레이트계 에스테르 화합물 또는 이로부터 유도된 시클로헥산-1,4-디카르복실레이트계 화합물은 직선형 구조로 인한 수지와의 상용성 및 결합 안정성이 상대적으로 떨어지며, 이는 제품의 가공성 및 작업성에 악영향을 끼치는 요소로 작용할 수 있다.

[45] 그러나, 상기 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은, 수지 조성물의 가소제로 사용할 경우, 주로 종래의 가소제로 사용되던 프탈레이트계 화합물에 비해 동등수준의 인장강도와 신율을 확보할 수 있고, 특히 시편 내부에 존재하는 가소제의 감량(가소제가 이탈되는 정도)를 의미하는 이행 손실(%) 및 가열 감량(%)을 현저한 수준으로 저감할 수 있다. 즉, 전체적인 물성이 종래의 가소제와 대비하여 동등 수준 이상을 구현할 수 있다.

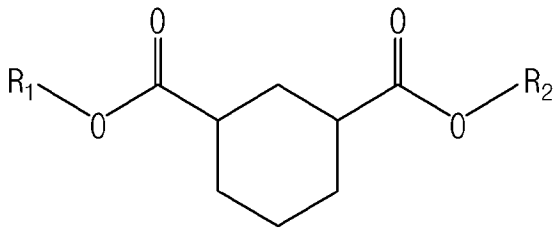
[46]

[47] 가소제 조성물

[48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 가소제 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 포함한다.

[49] [화학식 1]

[50]



[51] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

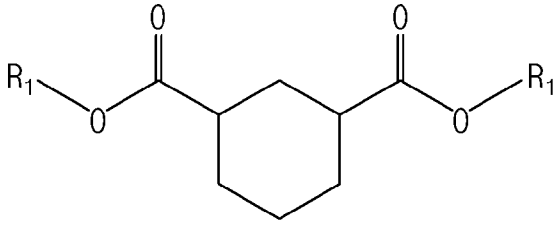
[52] 상기 R_1 및 R_2에 관한 설명은 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질에 관한 설명에서 언급한 바 있으므로, 그 기재를 생략한다.

[53] 또한, 상기 가소제 조성물은 상기 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 2 이상 포함할 수 있다. 즉, 전술한 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 단독으로 가소제로 사용할 수 있지만, 2 이상을 혼합하여 가소제 조성물을 구현할 수 있다. 2 이상의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 혼합하여 가소제 조성물을 구현하는 경우에는 각각의 치환기들의 조합은 다양하게 적용될 수 있고, 그 치환기들의 조합에 관한 예시는 전술한 바와 같다.

[54] 상기 가소제 조성물은, 하기 화학식 2로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 및 하기 화학식 3으로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 더 포함할 수 있고, 상기 비혼성 타입이라는 것은 상기 화학식 1과는 달리 양 쪽의 에스테르기에 결합되는 치환기가 서로 동일한 것을 의미할 수 있다.

[55] [화학식 2]

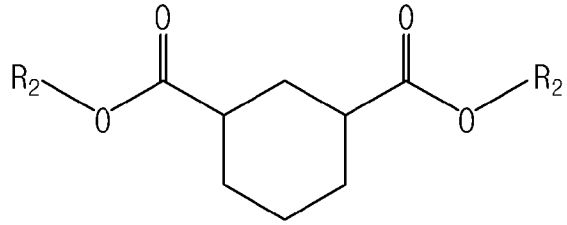
[56]



[57] 상기 화학식 2에서, R_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[58] [화학식 3]

[59]



[60] 상기 화학식 3에서, R_2는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[61] 상기 화학식 2와 3에서 R_1과 R_2는 전술한 화학식 1에서의 R_1 및 R_2와 동등한 범위에서 선택되는 것일 수 있다.

[62] 또한, 상기 가소제 조성물에 화학식 1 내지 3으로 표시되는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질이 모두 포함되어 3 종의 화합물이 조성물을 이룰

경우에는, 상기 화학식 1 내지 3에서 각각의 R_1 및 R_2가 서로 동일할 수 있는데, 구체적으로 화학식 1의 R_1과 화학식 2의 R_1이 동일할 수 있고, 화학식 1의 R_2와 화학식 3의 R_2가 동일할 수 있다.

[63] 이 때, 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질들은 구체적으로, 하기와 같은 조합으로 이루어지는 것이 바람직할 수 있으나, 가소제 조성물을 구현하는 화합물들의 조합을 하기의 예시로 제한하는 것은 아니다.

[64] 상기 가소제 조성물은 카르복실레이트기가 시클로헥산의 1번 및 3번 탄소에 결합된 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질이 3 종 혼합된 조성물일 수 있으며, 이는 상기 제조방법 중, 이소프탈레이트계 물질이 디(2-에틸헥실)이소프탈레이트인 경우에 형성되는 조성물일 수 있다.

[65] 구체적으로, 상기 가소제 조성물은 화학식 1의 화합물이 부틸 (2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-BOCH), 화학식 2의 화합물이 디부틸 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-DBCH), 화학식 3의 화합물이 비스(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-DOCH)일 수 있다.

[66] 또한, 상기 가소제 조성물은 화학식 1의 화합물이 이소부틸 (2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-iBOCH), 화학식 2의 화합물이 디이소부틸 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-DiBCH), 화학식 3의 화합물이 비스(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-DOCH)일 수 있다.

[67] 또한, 상기 가소제 조성물은 화학식 1의 화합물이 이소노닐 (2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-OINCH), 화학식 2의 화합물이 디이소노닐 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-DINCH), 화학식 3의 화합물이 비스(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3-디카르복실레이트(1,3-DOCH)일 수 있다.

[68] 한편, 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질들의 조성비율은 예를 들어 하기와 같은 조성으로 함께 포함될 수 있다.

[69] 상기 가소제 조성물은 상기 가소제 조성물 총 중량에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트 0.5 내지 70 중량%; 상기 화학식 2로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트 0.5 내지 50 중량%; 및 상기 화학식 3으로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트 0.5 내지 85 중량%를 포함할 수 있다.

[70] 바람직하게, 상기 가소제 조성물은 상기 가소제 조성물 총 중량에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트 10 내지 50 중량%; 상기 화학식 2로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트 0.5 내지 50 중량%; 및 상기 화학식 3으로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트 35 내지 80 중량%를 포함할 수 있다.

[71] 상기 가소제 조성물은 상기 화학식 1 내지 3의 사이클로헥세인

1,3-디에스테르계 물질들이 상기한 특정 중량비 범위 내로 포함됨으로써, 수지에 대한 흡수속도와 짧은 용융 시간을 가져 수지의 가공성을 더욱 개선시키고, 경도(hardness), 인장강도(tensile strength), 신율(elongation rate), 이행 손실(migration loss), 시트 가열감량, 열안정성(heat stability) 및 촉진 내후성(QUV) 등의 물성이 더욱 개선될 수 있다.

[72] 상기 가소제 조성물은 상기 화학식 2로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 및 화학식 3으로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질의 합과, 상기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 시클로헥산 디카르복실레이트는 중량비로 95:5 내지 30:70 일 수 있다.

[73] 즉, 비혼성 타입과 혼성 타입의 중량비가 95:5 내지 30:70인 것으로 이해될 수 있다.

[74] 상기 가소제 조성물은, 수지 조성물의 가소제로 사용할 경우, 종래에 가소제로 주로 사용된 프탈레이트계 화합물 등의 가소제에 비해 동등수준의 경도, 인장강도와 신율을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 가열감량이 감소하고 내이행성이 현저히 우수할 수 있으며, 스트레스에 대한 내성이 우수할 수 있다.

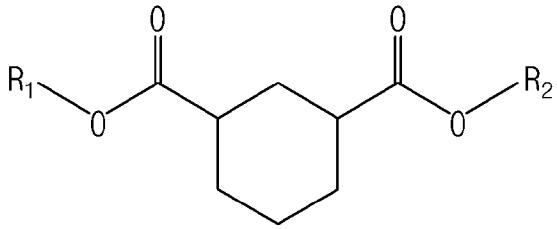
[75]

[76] 가소제 조성물의 제조방법

[77] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 가소제 조성물의 제조방법은 하기 화학식 1로 표시되는 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계; 및 1 이상의 상기 이소프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에 수소화 반응시켜, 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 또는 이들의 혼합 조성물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[78] [화학식 1]

[79]



[80] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 탄소수 7 내지 20의 비치환된 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[81] 상기 치환기 R_1 및 R_2에 관한 설명은 화학식 1 내지 3에서 언급한 바와 같다.

[82] 상기 가소제 조성물의 제조방법은, 상기 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계에서 이소프탈레이트계 물질이 1 종인 경우에는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 제조하는 방법으로 적용될 수도 있다.

[83] 상기 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계는, 이소프탈레이트계 물질을 제조하는 단계일 수 있고, 예를 들어 트랜스 에스테르화 반응 또는 직접 에스테르화 반응을 이용할 수 있으며, 상기 R_1과 R_2가 서로 상이하도록 제조하고자 하는 경우에는 트랜스 에스테르화 반응과 직접 에스테르화 반응이 모두 이용될 수 있고, 상기 R_1과 R_2가 서로 동일하도록 제조하고자 하는 경우와 1종의 이소프탈레이트계 물질만을 제조하고자 하는 경우에는 직접 에스테르화 반응을 이용할 수 있다.

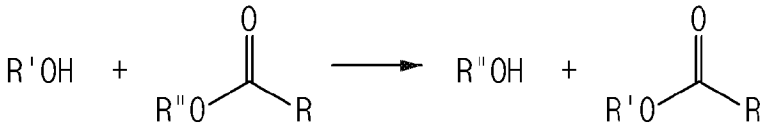
[84] 상기 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계는 이소프탈레이트계 물질 및 알코올을 트랜스 에스테르화(trans-esterification) 반응시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이 때 상기 알코올은 치환 또는 비치환된 탄소수가 3 내지 10인 알킬기를 갖는 알킬 알코올일 수 있으며, 전술한 바와 같은 치환기 조합을 고려하여 적절하게 알코올을 선택할 수 있다.

[85] 상기 트랜스 에스테르화 반응을 이용하는 경우에는 3 종의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질이 혼합된 가소제 조성물을 제조할 수 있으며, 이 경우에는 특정의 조합을 가지면서 특정 조성비를 갖는 가소제 조성물이 제조될 수 있다.

[86] 본 명세서에서 사용되는 "트랜스 에스테르화 반응"은 하기 반응식 1과 같이 알코올과 에스테르가 반응하여 이하 반응식 1에서 나타나듯이 에스테르의 R"가 알코올의 R'와 상호 교환되는 반응을 의미한다:

[87] [반응식 1]

[88]



[89] 상기 트랜스 에스테르화 반응이 이루어지면, 상기 알코올의 알콕사이드기가 상기 디옥틸이소프탈레이트에 존재하는 두 개의 에스테르(RCOOR")기의 카르보닐기의 탄소를 공격하여 형성되는 화합물과(이하, '이중 공격 에스테르 화합물'이라고 함); 한 개의 에스테르(RCOOR")기의 탄소를 공격하여 형성되는 화합물과(이하, '단일 공격 에스테르 화합물'이라고 함); 반응이 이루어지지 않은 미반응물로서 잔류한 화합물(이하, '반응 잔류 에스테르 화합물'이라고 함)로 생성물이 조성될 수 있다.

[90] 상기 트랜스 에스테르화 반응은 무촉매 반응일 수 있고, 이에 따라 산-알코올간 에스테르화 반응과 비교하여 폐수 문제가 야기되지 않는 장점이 있으며, 산촉매 사용시의 문제점을 해결할 수 있다.

[91] 상기 트랜스 에스테르화 반응에 의해, 생성되는 3 종의 화합물은 단일 공격 에스테르 화합물(알코올과 두 개의 에스테르기 중 하나의 에스테르기만 반응하는 경우), 이중 공격 에스테르 화합물(알코올과 두 개의 에스테르기가

모두 반응하는 경우), 및 반응 잔류 에스테르 화합물(반응하지 않는 경우)이 에스테르계 조성물 총 중량에 대해 각각 0.5 중량% 내지 70 중량%, 0.5 중량% 내지 50 중량%, 및 0.5 중량% 내지 85 중량%의 양으로 형성될 수 있으며, 구체적으로 10 중량% 내지 50 중량%, 0.5 중량% 내지 50 중량%, 및 35 중량% 내지 80 중량%의 양으로 형성될 수 있다.

[92] 이 경우, 두 개의 에스테르기가 모두 반응하는 경우와 반응하지 않는 경우에는 비혼성 타입이 될 수 있고, 하나만 반응하는 경우에는 혼성 타입이 될 수 있는데, 이 때, 비혼성 타입과 혼성 타입의 중량비는 95:5 내지 30:70 일 수 있다.

[93] 즉, 상기 화학식 2로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트와 화학식 3으로 표시되는 시클로헥산 디카르복실레이트는 트랜스 에스테르화 반응시 이중 공격 에스테르계 화합물 및 반응 잔류 에스테르계 화합물로부터 유래된 것일 수 있고, 시클로헥산의 디카르복실레이트기에 결합된 치환기가 동일하여 비혼성 타입인 것일 수 있고, 상기 화학식 1로 표시되는 것은 단일 공격 에스테르계 화합물로부터 유래된 것으로 양 치환기가 서로 상이하여 혼성 타입인 것일 수 있다.

[94] 상기 범위 내에서 얻어지는 이소프탈레이트계 물질을 통하여 2 이상(구체적으로 3 종)의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 포함하는 가소제 조성물이 제조되는 경우에는 공정 효율이 높고 가공성 및 흡수속도가 우수한 가소제 조성물을 수득할 수 있다.

[95] 상기 트랜스 에스테르화 반응 단계로 제조된 에스테르계 조성물은 단일 공격 에스테르 화합물, 이중 공격 에스테르 화합물, 및 반응 잔류 에스테르 화합물 모두를 포함할 수 있으며, 상기 알코올의 첨가량에 따라 상기 에스테르계 조성물의 조성 비율을 제어할 수 있다.

[96] 상기 알코올의 첨가량은 상기 이소프탈레이트계 물질 100 중량부에 대해 0.1 내지 89.9 중량부, 구체적으로는 3 내지 50 중량부, 더욱 구체적으로는 5 내지 40 중량부일 수 있다.

[97] 상기 에스테르계 조성물은 상기 알코올의 첨가량이 많을수록, 트랜스 에스테르화 반응에 참여하는 이소프탈레이트계 물질의 몰분율(mole fraction)이 커질 수 있고, 이에 따라 상기 가소제 조성물에 있어서 상기 단일 공격 에스테르 화합물 및 이중 공격 에스테르 화합물의 함량이 증가할 수 있다.

[98] 또한, 이에 상응하여 미반응으로 존재하는 반응 잔류 에스테르 화합물의 함량은 감소하는 경향을 보일 수 있다.

[99] 상기 이소프탈레이트계 물질과 알코올의 몰비는 일례로 1:0.005 내지 5.0, 1:0.05 내지 2.5, 혹은 1:0.1 내지 1.0일 수 있고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높으며 가공성 개선 효과가 뛰어난 가소제 조성물을 제공할 수 있는 에스테르계 조성물을 수득할 수 있다.

[100] 상기 트랜스 에스테르화 반응은 120℃ 내지 190℃, 바람직하게는 135℃ 내지 180℃, 더욱 바람직하게는 141℃ 내지 179℃의 반응 온도 하에서 10 분 내지 10

시간, 바람직하게는 30 분 내지 8 시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 시간에서 수행되는 것이 바람직할 수 있으며, 상기 온도 및 시간 범위 내에서 목적하는 조성비를 갖는 에스테르계 조성물을 효과적으로 얻을 수 있다. 이 때, 상기 반응 시간은 반응물을 승온 후 반응 온도에 도달한 시점부터 계산될 수 있다.

[101] 상기 트랜스 에스테르화 반응은 무촉매 반응으로 진행할 수 있으나, 경우에 따라서, 산 촉매 또는 금속 촉매 하에서 실시될 수 있고, 이 경우 반응시간이 단축되는 효과가 있다.

[102] 상기 산 촉매는 일례로 황산, 메탄설폰산 또는 p-톨루엔설폰산 등일 수 있고, 상기 금속 촉매는 일례로 유기금속 촉매, 금속 산화물 촉매, 금속염 촉매 또는 금속 자체일 수 있다.

[103] 상기 금속 성분은 일례로 주석, 티탄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[104] 상기 트랜스 에스테르화 반응을 이용하는 경우에는 생성물에 에테르가 포함되지 않는 에테르-프리 조성물을 제조할 수 있고, 이에 따라 폐수 발생 문제나 별도의 분리 공정을 동원하여야 하는 공정상의 문제 등을 해결할 수 있다.

[105] 상기 트랜스 에스테르화 반응 이후에는, 미반응 알코올과 반응 부산물, 예를 들면 이소프탈레이트계 물질을 증류시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[106] 상기 증류는 일례로 상기 알코올과 반응 부산물의 비점 차이를 이용하여 별도로 분리하는 2단계 증류일 수 있고, 다른 일례로, 상기 증류는 혼합증류일 수 있다. 이 경우 에스테르계 조성물의 목적하는 조성비를 비교적 안정적으로 확보할 수 있다. 상기 혼합증류는 부탄올과 반응 부산물을 동시에 증류하는 것을 의미한다.

[107] 상기 트랜스 에스테르화 반응에 사용되는 이소프탈레이트계 물질 및 알코올의 조합 및 반응 비율에 따라서 생성되는 이소프탈레이트계 물질의 혼합 성분의 종류 및 함량이 상이해질 수 있고, 그에 따라 최종 제조되는 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 포함하는 가소제 조성물의 구체적인 화합물 조합이 상이해 질 수 있다.

[108]

[109] 또한, 상기 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계는, 이소프탈산 및 알코올을 촉매의 존재 직접 에스테르화 반응시켜 이소프탈레이트계 물질을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[110] 상기 직접 에스테르화 반응에서 사용되는 상기 알코올은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬 알코올일 수 있으며, 제조하고자 하는 이소프탈레이트계 물질이 어떠한 치환기를 갖도록 할 것인지에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 상기 화학식 4에서 R_1 및 R_2를 동일하게 할 경우에는 1 종의 알코올만을 반응시킬 수 있고, 서로 상이하게 하고자 하는 경우에는 2 종의 알코올을 반응에 참여시킬 수 있으며, 한번에 여러 종의 이소프탈레이트계

물질을 제조하고자 하는 경우에는 3 이상의 알코올을 반응에 참여시킬 수 있으나, 과도하게 다양한 종류의 알코올을 반응에 참여시키는 경우에는 반응을 제어하기 어렵고 제조되는 생성물에 어떠한 이소프탈레이트가 포함되었는지 검출하기 난해하다는 문제가 있을 수 있으므로, 적절한 선택이 요구될 수 있다.

[111] 상기 직접 에스테르화 반응에서 상기 디카르복실산계 화합물은 이소프탈산을 포함하며, 상기 알코올은 2-에틸헥실 알코올을 포함할 수 있다.

[112] 상기 직접 에스테르화 반응은 80℃ 내지 270℃의 온도 범위, 바람직하게는 150℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 10 분 내지 10 시간, 바람직하게는 30 분 내지 8 시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 시간에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도 및 시간 범위에서 이소프탈레이트계 물질을 효과적으로 얻을 수 있다.

[113] 상기 직접 에스테르화 반응의 촉매는 Sn계 또는 Ti계를 포함하는 유기금속 촉매, 술폰산계 또는 황산계를 포함하는 산 촉매, 또는 이들의 혼합 촉매일 수 있으며, 촉매의 종류에 제한되는 것은 아니다.

[114] 상기 디카르복실산계 화합물 및 상기 알코올은 1:1 내지 7 몰비의 양, 바람직하게는 1:2 내지 5 몰비의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

[115] 상기 알코올은 통상의 방법으로 제조하여 사용하거나, 시판되는 것을 구입하여 사용할 수 있다. 시판되는 것을 구입하여 사용할 경우, 상기 알코올은 1종 이상의 알코올 이성질체와 혼합되어 포함될 수 있으며, 상기 알코올 : 이의 이성질체는, 예를 들어, 50 중량부 내지 100 중량부 : 0 중량부 내지 50 중량부, 바람직하게는 70 중량부 내지 100 중량부 : 0 중량부 내지 30 중량부의 양으로 포함될 수 있다.

[116] 상기 이성질체를 포함하는 알코올을 사용하는 경우, 이소프탈레이트계 물질 및 이의 이성질체가 혼합된 혼합물 형태로 제조될 수 있다. 또한, 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 에스테르계 조성물은 각 화합물들이 다수의 이성질체를 더 포함할 수도 있다.

[117] 상기 이소프탈레이트계 물질의 제조를 위한 상기 직접 에스테르화 반응에 의해, 이소프탈레이트계 물질이 약 80%의 이상의 수율로 제조될 수 있으며, 이렇게 제조된 이소프탈레이트계 물질과 상기 알코올을 트랜스 에스테르화 반응시킴으로써, 원하는 조성을 용이하게 제조할 수 있다.

[118]

[119] 상기 가소제 조성물의 제조방법은 1 이상의 상기 이소프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에 수소화 반응시켜, 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 또는 이들의 혼합 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[120] 상기 수소화 반응 단계는 단일 화합물 또는 혼합물인 이소프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에서 수소화 반응시킴으로써, 이소프탈레이트계 물질을 사이클로헥세인 1,4-디에스테르계 물질로 변환하는 단계일 수 있다.

[121] 상기 수소화 반응 단계는 금속 촉매의 존재하에, 수소를 첨가하여 이소프탈레이트계 물질들의 벤젠 고리의 방향성을 제거하는 반응으로서, 일종의 환원 반응일 수 있다.

[122] 상기 수소화 반응은 금속 촉매하에서 상기 이소프탈레이트계 물질과 수소를 반응시켜 사이클로헥세인 1,4-디에스테르계 물질을 합성하는 것으로, 그 반응 조건은 벤젠에 치환되어 있는 카르보닐기에는 영향을 주지 않으면서 벤젠 고리만을 수소화시킬 수 있는 통상적인 반응조건을 모두 포함할 수 있다.

[123] 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.

[124] 예를 들면, 상기 수소화 반응에서 수소 첨가시의 압력은 약 3 내지 15 MPa일 수 있고, 반응은 약 2 내지 10시간 동안 수행될 수 있으며, 약 80℃ 내지 200℃의 온도로 수행될 수 있다.

[125] 전술한 반응 단계는 일 예일 수 있고, 최종 수소화된 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 단일물질의 이소프탈레이트를 먼저 수소화 반응시켜 단일물질의 수소화된 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 제조한 후, 알코올을 이용한 트랜스 에스테르화 반응으로 수소화된 혼합 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 조성물을 제조할 수 있다.

[126] 다시 말해서, 이소프탈산 및/또는 이소프탈레이트를 이용한 직접 에스테르 반응 및/또는 트랜스 에스테르 반응을 수행한 후 수소화 하여 최종 생성물을 제조할 수도 있고, 에스테르 반응을 통해 제조된 이소프탈레이트를 수소화 반응시킨 후, 트랜스 에스테르화 반응을 통해 수소화된 혼합물을 제조하는 방법을 모두 적용할 수 있다.

[127] 한편, 트랜스 에스테르화 반응을 통하여 제조되는 3 가지의 수소화된 최종 혼합 조성물은 일반적으로 디에스테르의 알킬기가 동일한 2 가지의 물질과 디에스테르의 알킬기가 서로 상이한 1 가지의 물질을 포함하는 것일 수 있다. 이 때 디에스테르의 알킬기가 서로 상이한 1 가지의 물질은 가소제의 물성에 영향을 주는 주요 인자로 작용할 수 있으나, 이를 단일 물질로서 분리하는 것은 상업적 및 기술적으로 불가능할 수 있다.

[128] 예컨대, 상기 1,3 위치의 디에스테르에 결합된 알킬기가 동일한 물질은 각각 직접 에스테르화 반응을 통하여 단일 물질로써 제조가 가능하지만, 사이클로헥세인의 1,3 위치의 디에스테르에 결합된 알킬기가 서로 상이한 것은 트랜스 에스테르화 반응을 통하여 제조할 수밖에 없고, 이 경우 디에스테르의 알킬기가 서로 상이한 물질 하나만을 분리하는 것은 불가능하며, 가능하다고 하더라도 실험실 수준에서 과도한 반복 작업을 통하여 미량만이 분리될 수 있다.

[129] 따라서, 그 대안으로 최종 조성물 상태로써, 알킬기의 탄소수 조절 또는 3가지 조성의 비율 조절 등을 통하여 최적의 물성을 나타내도록 실시하는 방법을적용할 수 있다.

[130] 상기 수소화 반응을 통하여 이소프탈레이트계 물질을 이용하여 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 또는 이들의 혼합 조성물을 제조하는

경우에는 그 성분 비율이 거의 동등한 수준으로 유지되는 것일 수 있다.

[131]

[132] 수지 조성물

[133] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 가소제 조성물 및 수지를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

[134] 상기 수지는 당 분야에 알려져 있는 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리 스타이렌, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머 및 폴리유산 중에서 선택된 1종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[135] 상기 가소제 조성물은 상기 수지 100 중량부를 기준으로 5 내지 150 중량부로 포함될 수 있다. 또한, 바람직하게, 5 내지 100 중량부, 10 내지 100 중량부, 또는 30 내지 100 중량부로 포함될 수 있다.

[136] 상기 수지 조성물은 충진제를 더 포함할 수 있다. 상기 충진제는 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 300 중량부, 바람직하게는 50 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 중량부일 수 있다.

[137] 상기 충진제는 당 분야에 알려져 있는 충진제를 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.

[138] 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.

[139] 상기 안정화제는 예를 들어 칼슘-아연의 복합 스테아린산 염 등의 칼슘-아연계(Ca-Zn계) 안정화제를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[140] 상기 수지 조성물은 졸 점도가 4,000 내지 15,000cp, 5,000 내지 11,000cp, 혹은 6,000 내지 9,000cp 이고, 이 범위 내에서 안정적인 가공성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

[141] 상기 졸 점도는 Brookfield (LV type)점도계를 이용하여 측정되며, 사용하는 spindle은 #4이며, 6rpm, 12rpm에서 측정한다. 시료는 일례로 PVC(PB900, LG화학)100phr, 가소제 조성물 75phr, 안정화제(KSZ111XF)4phr, 발포제(W1039) 3phr, TiO_2(TMCA100) 13phr, CaCO3(OMYA10) 130phr, 점도저하제(Exa-sol) 10phr, 분산제(BYK3160) 1phr를 배합하여 플라스티졸을 만들고, 25℃에서 1시간 보관 후, 측정할 수 있다.

[142] 상기 수지 조성물은 일례로 점도 저하제의 투입량을 기존 제품대비 낮추거나, 혹은 사용하지 않은 수지 조성물, 즉 점도 저하제 프리 수지 조성물일 수 있다.

[143] 상기 점도 저하제 프리 조성물은 수지 조성물의 점도를 조절하기 위한 점도

저하제를 전혀 포함하지 않는 것을 의미한다.

[144] 전술한 본 발명의 가소제 조성물은 수지에 대한 흡수속도와 짧은 용융 시간을 가져 수지의 가공성을 개선시키고, 전선, 자동차 내장재, 필름, 시트, 튜브, 벽지, 완구, 바닥재 등의 바닥재 등의 시트 처방, 플라스티 졸 처방 및 컴파운드 처방시 우수한 물성을 제공할 수 있다.

[145]

발명의 실시를 위한 형태

[146] 실시예

[147] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[148]

[149] 실시예 1

[150] 냉각기, 워터스트리퍼, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3 리터 반응기에 정제 이소프탈산(purified isophthalic acid; PIA) 498.0 g, 2-에틸 헥산올(2-EH) 586 g, 및 2-프로필 헵탄올(2-PH) 721 g (BASF사), (PIA : 2-EH : 2-PH의 몰비 1.0: 1.5 : 1.5), 촉매로써 티타늄계 촉매 (TIPT, tetra isopropyl titanate)를 1.54 g(PIA 100 중량부에 대해 0.31 중량부)을 투입하고, 약 170 까지 서서히 승온시켰다. 약 170℃ 근처에서 생성수 발생이 시작되었으며, 반응 온도 약 220℃, 상압 조건에서 질소 가스를 계속 투입하면서 약 4.5 시간 동안 에스테르 반응을 수행하고 산가가 0.01에 도달하면 반응을 종결한다.

[151] 반응 완료 후, 미반응 원료를 제거하기 위해서 감압하에서 증류추출을 0.5 내지 4시간 동안 실시한다. 일정 함량 수준 이하로 미반응 원료를 제거하기 위해 스팀을 사용하여 감압하에서 0.5 내지 3시간 동안 스팀추출을 시행하고, 반응액 온도를 냉각하여, 알카리용액을 이용하여 중화 처리를 실시한다. 추가로, 수세를 실시할 수도 있으며, 이후 반응액을 탈수하여 수분을 제거한다. 수분이 제거된 반응액에 여재를 투입하여 일정시간 교반한 다음, 여과하여 2-에틸헥실 2-프로필헵틸 이소프탈레이트(EHPIP) 49 중량%, 디-(2-에틸헥실) 이소프탈레이트(DEHIP) 17 중량%, 및 디-(2-프로필헵틸) 이소프탈레이트(DPIP) 34 중량%를 포함하는 이소프탈레이트계 조성물(수율 99.0%)을 얻었다.

[152] 이후, 1.5L 고압반응기에 원료로 상기 에스테르화 반응으로 생성된 조성물 1,000g 및 루테늄 촉매(N.E chemcat) 20g을 충진하고, 압력 8 MPa로 수소를 첨가하여, 3시간 동안 150℃의 온도에서 수소화 반응을 실시하여, 반응을 완료하였다. 반응 완료 후 촉매를 여과하고, 통상의 정제공정을 거쳐 99%의 수율로 수소화된 혼합 조성물을 제조하였다.

[153]

[154] **실시예** 2 내지 7

[155] 2-에틸헥산올과 2-프로필 헵탄올을 사용한 대신, 아래의 표 1에 기재한 바와 같은 알코올의 조합을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 시클로헥산 1,3-디카르복실레이트 조성물을 얻었다.

[156] [표1]

구분	사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 조성물		
	화학식 1의 치환기	화학식 2의 치환기	화학식 3의 치환기
실시예 1	2-에틸헥실/2-프로필헵틸	디(2-에틸헥실)	디(2-프로필헵틸)
실시예 2	2-프로필헵틸/이소노닐	디(2-프로필헵틸)	디이소노닐
실시예 3	2-에틸헥실/이소노닐	디(2-에틸헥실)	디이소노닐
실시예 4	부틸/2-에틸헥실	디부틸	디(2-에틸헥실)
실시예 5	부틸/2-프로필헵틸	디부틸	디(2-프로필헵틸)
실시예 6	부틸/이소노닐	디부틸	디이소노닐
실시예 7	이소부틸/2-에틸헥실	디이소부틸	디이소데실

[157]

[158] **비교예** 1

[159] 범용 친환경 가소제로써 GL300(LG화학, DOTP)를 사용하였다.

[160]

[161] **비교예** 2

[162] 2-에틸헥산올과 2-프로필 헵탄올을 사용한 대신, 단일 알코올로 2-에틸헥산올을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하여, 디(2-에틸헥실) 시클로헥산 1,3-디카르복실레이트를 얻었다.

[163]

[164] **비교예** 3

[165] 이소프탈산 대신 테레프탈산을 이용한 것을 제외하고, 상기 비교예 1과 동일한 반응을 수행하여 디(2-에틸헥실) 시클로헥산 1,4-디카르복실레이트를 얻었다.

[166]

[167] **비교예** 4

[168] 이소프탈산 대신 테레프탈산을 이용한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 반응을 수행하여 시클로헥산 1,4-디카르복실레이트 조성물을 얻었다.

[169]

[170] **비교예** 5

[171] 수소화 반응을 수행하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 반응을

수행하여 이소프탈레이트 조성물을 얻었다.

[172]

[173] 비교예 1 내지 5를 정리하면 아래의 표 2와 같다.

[174] [표2]

구분	물질
비교예 1	디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트
비교예 2	디(2-에틸헥실) 사이클로헥세인-1,3-디에스테르
비교예 3	디(2-에틸헥실) 사이클로헥세인-1,4-디에스테르
비교예 4	2-프로필헵틸/이소노닐, 디(2-프로필헵틸) 및 디이소노닐의 혼합 사이클로헥세인-1,4-디에스테르 조성물
비교예 5	2-에틸헥실/이소노닐, 디(2-에틸헥실) 및 디이소노닐의 이소프탈레이트 조성물

[175]

[176] **실험예** 1: 물성 평가

[177] 상기 표 1 및 2에 기재된 실시예 및 비교예의 가소제 조성물을 이용하여 실험용 시편을 제작하였다.

[178] 상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC(LS100S) 100 중량부에 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 5의 가소제 조성물 40 중량부, 안정제(BZ-153T) 3 중량부를 3L 슈퍼 믹서(super mixer)로 98 및 700 rpm 하에서 믹싱 후, 롤 밀로 160℃에서 4 분간 작업하여 5 mm 시트를 만들고, 180℃에서 저압에서 2.5 분, 고압에서 2분 동안 프레스 작업 후, 1T 및 3T 시트를 만들어 시편을 제작하였다. 각 시편을 사용하여 아래의 시험 항목대로 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

[179]

[180] **<물성 시험 항목>**

[181] 경도(hardness) 측정

[182] ASTM D2240을 이용하여, 25℃에서의 쇼어(shore)경도(SHORE A)를 측정하였다.

[183]

[184] 인장강도(tensile strength) 측정

[185] ASTM D638 방법에 의하여, 테스트 기기인 U.T.M (제조사; Instron, 모델명; 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 ㎜/min으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정하였다. 인장강도는 다음과 같이 계산하였다:

[186] 인장 강도(kgf/㎟) = 로드 (load)값(kgf) / 두께(㎜) ×폭(㎜)

[187]

[188] 신율(elongation rate) 측정

[189] ASTM D638 방법에 의하여, 상기 U.T.M을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 ㎜/min으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정한 후, 신율을 다음과 같이 계산하였다:

[190] 신율 (%) = 신장 후 길이 / 초기 길이 × 100으로 계산하였다.

[191]

[192] 이행 손실(migration loss) 측정

[193] KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻었고, 시험편 양면에 ABS(Natural Color)를 붙인 후 1kgf/㎠ 의 하중을 가하였다. 시험편을 열풍 순환식 오븐(80℃)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 4 시간 동안 냉각시켰다. 그런 후 시험편의 양면에 부착된 ABS를 제거한 후 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 아래와 같은 식에 의하여 계산하였다.

[194] 이행손실량(%) = {(상온에서의 시험편의 초기 중량 - 오븐 방치후 시험편의 중량) / 상온에서의 시험편의 초기 중량} ×100

[195]

[196] 가열 감량 측정

[197] 상기 제작된 시편을 100℃에서 72시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정하였다.

[198] 가열 감량 (중량%) = 초기 시편 무게 - (100℃, 72시간 작업 후 시편 무게) / 초기 시편 무게 × 100으로 계산하였다.

[199]

[200] 스트레스 테스트

[201] 스트레스 테스트는 상기 시편을 구부린 상태로 상온에서 24 시간, 72 시간 및 168 시간 동안 방치한 후, 이행 정도 (베어나오는 정도)를 관찰하여, 그 정도를 수치로 표현하였으며, 수치는 0에 가까울수록 우수한 특성임을 나타낸다.

[202]

[203] QUV 테스트

[204] ASTM 4329-13 에 의거하여, QUV 내부온도 60℃에서 200 시간 동안 UV 조사한 후, 색차계를 이용하여 시편에 대한 E 를 확인한다.

[205]

[206] [표3]

구분	경도(Shore "A")	인장강도(kg/㎠)	신율(%)	이행손실(%)	가열감량(%)	QUV(E)	스트레스테스트
실시예 1	88.5	305.8	320.6	1.20	1.05	0.87	0.5
실시예 2	89.0	310.5	338.1	1.01	0.78	1.00	0.5
실시예 3	88.0	299.0	327.9	1.10	1.20	1.18	0.5
실시예 4	86.5	288.3	330.2	1.68	2.33	1.03	0
실시예 5	87.0	290.5	325.0	1.74	1.85	0.68	0
실시예 6	88.0	296.0	322.7	1.78	1.50	0.80	0.5
실시예 7	86.5	271.8	322.0	1.80	2.40	0.88	0
비교예 1	93.0	253.6	312.0	3.56	0.88	3.77	3.0
비교예 2	89.0	270.2	308.5	2.89	2.10	1.10	1.0
비교예 3	88.0	275.0	298.7	3.80	2.00	1.22	2.0
비교예 4	92.5	256.3	265.1	4.22	1.80	1.18	2.0
비교예 5	90.5	265.5	287.0	3.40	2.33	2.50	2.0

[207]

[208] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 7의 가소제 조성물을 적용한 경우에는 비교예 1 내지 5의 가소제 조성물에 비하여, 경도가 전체적으로 낮아 가소화 효율이 개선됨을 알 수 있고, 신율과 인장강도와 같은 기계적 물성이 상당히 개선되었음이 확인된다. 또한, 이행손실 측면에 있어서도, 전체적으로 개선이 이루어졌으며, 뿐만 아니라, 수소화 되지않은 비교예 1 및 5의 QUV결과를

비교하였을 때, 수소화 된 제품이 UV에 우수한 내성을 갖고 있음을 알 수 있다.

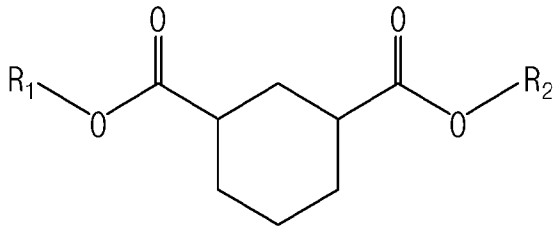
[209] 또한, 스트레스에 대한 내성까지 모두 만족하는 우수한 물성을 나타낼 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

[210] 이를 통해서, 디에스테르에 결합된 알킬기가 서로 다른 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 가소제로 사용하는 경우에는 다양한 물성들이 개선될 수 있다는 점을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 포함하는 가소제 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 탄소수 7 내지 20의 비치환된 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 알킬기의 치환기는 탄소수 1 내지 6의 알킬기; 탄소수 2 내지 6의 알케닐기; 또는 탄소수 2 내지 6의 알키닐기;인 것인 가소제 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 10의 직쇄 알킬기; 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 치환기로 1 이상 포함하는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알킬기;인 것인 가소제 조성물.

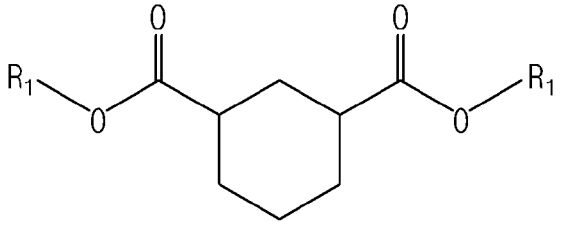
[청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 서로 상이하고 각각 독립적으로, 부틸기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기 및 이소데실기로 이루어진 군에서 선택된 것인 가소제 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 가소제 조성물은, 하기 화학식 2로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 및 하기 화학식 3으로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질을 더 포함하는 것인 가소제 조성물:

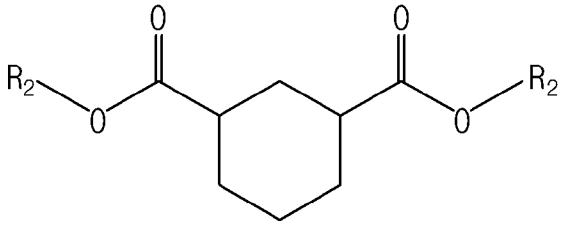
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_2는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;이다.

[청구항 6] 제5항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3 각각에서 R_1은 서로 동일하고, 화학식 1 내지 3 각각에서 R_2도 서로 동일한 것인 가소제 조성물.

[청구항 7] 제5항에 있어서,

상기 가소제 조성물 총 중량에 대하여,

상기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 0.5 내지 70 중량%;

상기 화학식 2로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 0.5 내지 50 중량%; 및

상기 화학식 3으로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 0.5 내지 85 중량%를 포함하는 것인 가소제 조성물.

[청구항 8] 제5항에 있어서,

상기 가소제 조성물 총 중량에 대하여,

상기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 10 내지 50 중량%;

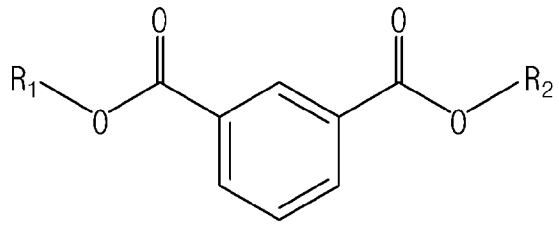
상기 화학식 2로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인

1,3-디에스테르계 물질 0.5 내지 50 중량%; 및
상기 화학식 3으로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 35 내지 80 중량%를 포함하는 것인 가소제 조성물.

[청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 비혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질의 합과, 상기 화학식 1로 표시되는 혼성 타입의 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질은 중량비로 95:5 내지 30:70 인 것인 가소제 조성물.

[청구항 10] 하기 화학식 4로 표시되는 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계; 및
1 이상의 상기 이소프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에 수소화 반응시켜, 사이클로헥세인 1,3-디에스테르계 물질 또는 이들의 혼합 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 가소제 조성물의 제조방법.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,
R_1 및 R_2는 서로 상이하거나 동일하고, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계는, 이소프탈레이트계 물질 및 알코올을 트랜스 에스테르화(trans-esterification) 반응시키는 단계;를 포함하고,
상기 알코올은 치환 또는 비치환된 탄소수가 3 내지 10인 알킬기를 갖는 알킬 알코올인 것인 가소제 조성물의 제조방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 화학식 4의 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로, 부틸기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기, 이소데실기 및 벤질기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,
상기 알코올의 알킬기는 부틸기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기 및 이소데실기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 가소제 조성물의 제조방법.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 트랜스 에스테르화 반응 및 수소화 반응의 사이에, 미반응의 알코올과 반응 부산물을 증류시켜 제거하는 단계;를 더 포함하는 것인 가소제 조성물의 제조방법.

[청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 트랜스 에스테르화 반응으로 생성된 생성물은 에테르 프리(ether-free)인 것인 가소제 조성물의 제조방법.

[청구항 15] 제10항에 있어서,
상기 이소프탈레이트계 물질을 준비하는 단계는, 이소프탈산 및 알코올을 촉매의 존재 직접 에스테르화 반응시켜 이소프탈레이트계 물질을 제조하는 단계;를 포함하고,
상기 알코올은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬 알코올인 것인 가소제 조성물의 제조방법.

[청구항 16] 수지 100 중량부; 및
제1항의 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물.

[청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리 스타이렌, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머 및 폴리유산으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것인 수지 조성물.