



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월04일
(11) 등록번호 10-1904553
(24) 등록일자 2018년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/07 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) C08K 5/11 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
H01B 7/17 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7011003
(22) 출원일자(국제) 2010년09월29일
심사청구일자 2015년09월04일
(85) 번역문제출일자 2012년04월27일
(65) 공개번호 10-2012-0085270
(43) 공개일자 2012년07월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/050676
(87) 국제공개번호 WO 2011/041380
국제공개일자 2011년04월07일
(30) 우선권주장
61/247,383 2009년09월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP61069851 A*
JP2006335874 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
차우드하리 바랏 아이
미국 08540 뉴저지주 프린스턴 미셸 코트 14
제갈라 베아테
독일 06132 작센-안할트 할레 쿠르트-벡스테네크-슈트라쎈 18
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 한정선

(54) 발명의 명칭 피마자유 의 아세틸화 유도체 및 그의 에폭시드화 지방산 에스테르와의 블렌드

(57) 요약

본 개시물은 아세틸화 피마자 성분 및 그를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 아세틸화 피마자 성분은 아세틸화 피마자유 및/또는 아세틸화 피마자 왁스일 수 있다. 아세틸화 피마자 성분은 에폭시드화 지방산 에스테르와 블렌딩될 수 있다. 본 발명의 아세틸화 피마자 성분 및 블렌드는 가소제로서 유리한 용도가 발견되었다.

(72) 발명자

메르보테 미하엘

독일 06193 작센-안할트 고쾨탈 오테 구텐베르크
암 바흐 1

청 양

미국 48642 미시간주 미들랜드 이스트 채플 레인
315

명세서

청구범위

청구항 1

전도체; 및

상기 전도체 상 코팅을 포함하며,

상기 코팅이 비닐 클로라이드 수지; 및 아세틸화 피마자 성분을 포함하는 제1 가소제, 및 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 제2 가소제를 포함하는 가소제 조성물을 포함하고,

상기 아세틸화 피마자 성분이

(i) DIN 53402에 따라 측정시 0 이상 5 미만의 히드록실가 및 40 g I₂/100 g 이상의 요오드가를 갖는 아세틸화 피마자유,

(ii) 25℃에서 ASTM D445, 브룩필드 점도계에 따라 측정시 100 mPa·s 이상 2000 mPa·s 미만의 점도, 및 25℃에서 DIN 51 757에 따라 측정시 0.950 내지 0.960 g/cc의 밀도를 갖는 아세틸화 피마자 왁스, 및

(iii) 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 피마자 왁스는 수소화 피마자유이고,

상기 코팅은 ASTM D638에 따라 136℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후 70% 초과인 인장 강도 유지율을 갖는 것인,

코팅된 전도체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코팅이 (i) 가소제 조성물의 총중량을 기준으로 1 중량% 이상 70 중량% 미만의 아세틸화 피마자 성분, 및 (ii) 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 제2 가소제를 포함하는 것인, 코팅된 전도체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아세틸화 피마자 성분이 25℃에서 ASTM D445에 따라 측정시 100 mPa·s 이상 2000 mPa·s 미만의 점도를 갖는 아세틸화 피마자 왁스인, 코팅된 전도체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제2 가소제가 에폭시드화 대두유를 포함하고, 상기 코팅된 전도체가 UL-1581에 따라 측정시 가열 시험을 통과하는 것인, 코팅된 전도체.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] <우선권>

[0002] 본 출원은, 전문이 본원에 참고로 포함되는 2009년 9월 30일에 출원된 미국 특허 출원 제61/247,383호에 대해 우선권을 청구한다.

배경 기술

[0003] 가소제는 중합체 수지에 첨가되어 연화성 및 가요성을 부여하는 화합물 또는 화합물의 혼합물이다. 프탈산 디에스테르 ("프탈레이트"로도 공지됨)는 다수의 가요성 중합체 생성물, 예컨대 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 및 다른 비닐 중합체로부터 형성된 중합체 생성물에서 공지된 가소제이다. 일반적인 프탈레이트 가소제의 예로는 디-이소노닐 프탈레이트 (DINP), 디알릴 프탈레이트 (DAP), 디-2-에틸헥실-프탈레이트 (DEHP), 디옥틸 프탈레이트 (DOP) 및 디이소데실 프탈레이트 (DIDP)를 들 수 있다. 고온 용도에 사용되는 다른 일반적인 가소제는 트리멜리테이트 및 아디프산 폴리에스테르이다. 최적의 특성을 얻기 위하여 가소제의 혼합물이 종종 사용된다.

[0004] 프탈레이트 가소제는 최근에, 프탈레이트의 부정적인 환경 영향 및 프탈레이트에 노출된 인간(특히 어린이)에서의 잠재적인 건강의 악영향에 관하여 우려하고 있는 공공 이익 단체에 의해 철저한 검토하에 있다.

[0005] 따라서, 중합체 수지를 위한 프탈레이트-무함유 가소제에 대한 요망이 존재한다. 또한, 프탈레이트 가소제를 함유하는 중합체와 동일한 또는 실질적으로 동일한 화학적, 기계적 및/또는 물리적 특성을 갖는 프탈레이트-무함유 가소화 중합체에 대한 요망이 존재한다.

발명의 내용

[0006] 본 개시물은 아세틸화 피마자 성분 및 이것으로 이루어진 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 아세틸화 피마자 성분에 대한 비제한적인 이로운 용도는 가소제로서 작용하는 것이다.

[0007] 일 실시양태에서, 아세틸화 피마자유가 제공된다. 아세틸화 피마자유는 DIN 53402에 따라 측정시 0 내지 5 미만의 히드록실가를 갖는다.

[0008] 일 실시양태에서, 아세틸화 피마자 왁스가 제공된다. 아세틸화 피마자 왁스는 25℃에서 ASTM D445에 따라 측정시 2000 mPa·s 미만의 점도를 갖는다.

[0009] 본 개시물은 조성물을 제공한다. 조성물은 1종, 2종, 3종 또는 그 이상의 가소제를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 조성물은 제1 가소제 및 제2 가소제를 포함한다. 제1 가소제는 아세틸화 피마자 성분을 포함한다. 제2 가소제는 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 하나 이상의 다른 가소제를 포함한다. 아세틸화 피마자 성분은 아세틸화 피마자유, 아세틸화 피마자 왁스 및 이들의 조합일 수 있다.

[0010] 일 실시양태에서, 중합체 조성물이 제공된다. 중합체 조성물은 중합체 수지, 및 1종, 2종, 3종 또는 그 이상의 가소제를 함유하는 가소제 조성물을 포함한다. 가소제 조성물은 아세틸화 피마자 성분 및 임의로 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 1종 이상의 다른 가소제를 포함한다.

[0011] 일 실시양태에서, 코팅된 전도체가 제공된다. 코팅된 전도체는 전도체 및 금속 전도체 상 코팅을 포함한다. 코팅은 중합체 수지, 및 1종, 2종, 3종 또는 그 이상의 가소제를 함유하는 가소제 조성물을 포함한다. 가소제는 제1 가소제 및 임의로 제2 가소제를 포함한다. 제1 가소제는 아세틸화 피마자 성분을 포함한다. 제2 가소제는 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 1종 이상의 다른 가소제를 함유한다.

[0012] 본 개시물의 장점은 중합체 수지를 위한 환경적으로 안전한 가소제이다.

- [0013] 본 개시물의 장점은 인간에 대한 건강상의 불리한 위험이 적거나 전혀 없는 프탈레이트-무함유 가소제이다.
- [0014] 본 개시물의 장점은 프탈레이트-함유 가소제를 함유하는 동일한 중합체 수지와 동일한 또는 실질적으로 동일한 특성을 중합체 수지에 제공하는 프탈레이트-무함유 가소제이다.
- [0015] 본 개시물의 장점은 프탈레이트-무함유인 와이어 및 케이블용 코팅이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 개시물의 일 실시양태에 따른 조성물 및 비교예 샘플에 대한 전단 의존적 점도를 나타내는 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

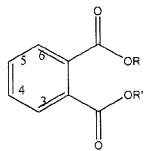
- [0017] 본 개시물은 아세틸화 피마자 성분 및 이것을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본원에 제공된 조성물은 중합체 수지, 특히 비닐 클로라이드 수지에서 가소제로서 사용하기에 적합하다.
- [0018] 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 CRC 프레스, 인코포레이티드(CRC Press, Inc.)(2003)에 의해 발표되고 그에 게 저작권이 있는 원소 주기율표를 의미한다. 또한, 족(들)에 대한 임의의 언급은 족의 넘버링을 위하여 IUPAC 시스템을 사용하여 이러한 원소 주기율표에 반영된 족(들)에 대한 것이어야 한다. 달리 언급되지 않거나, 문맥으로부터 암시되지 않거나, 당업계에서 관습적인 것이 아니라면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하고, 모든 시험 방법은 본 개시물의 출원일 현재 통용되는 것이다. 미국 특허 실무 목적 상, 임의의 언급된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은, 특히 합성 기술, 생성물 및 공정 설계, 중합체, 촉매, 정의 (본 개시물에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도로)의 개시 및 당업계의 일반적인 지식과 관련하여 전문이 참고로 포함된다(또한, 그의 등가 U.S. 버전이 그렇게 참고로 포함됨).
- [0019] 본 개시물의 수 범위는 근사값이며, 따라서 달리 지시되지 않는다면 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수 범위는 1 단위 증분으로 하한 및 상한을 포함하며 그로부터의 모든 값을 포함하되, 단 임의의 하한과 임의의 상한 사이에는 적어도 2 단위의 분리가 존재한다. 한 예로서, 조성, 물리적 특성 또는 다른 특성, 예컨대 분자량, 용융 지수 등이 100 내지 1,000일 경우, 의도는 모든 개별 값, 예컨대 100, 101, 102 등 및 하위 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명백하게 열거된 것이라는 것이다. 1 미만의 값을 함유하거나 1 초과인 분수 (예를 들어, 1.1, 1.5 등)를 함유하는 범위의 경우, 1 단위는, 적절할 경우, 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 생각된다. 10 미만의 한자리 수(예를 들어, 1 내지 5)를 함유하는 범위의 경우, 1 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 생각된다. 이것은 단지 구체적으로 의도된 것의 예일 뿐이며, 열거된 하한과 상한 사이의 수치의 모든 가능한 조합이 본 개시물에 명백하게 언급되는 것으로 생각되어야 한다. 수 범위는, 특히 조성물 중 성분에 대한 양 및/또는 코팅, 첨가제 및 조성물 중 다양한 다른 성분, 및 이러한 성분을 규정하는 다양한 특징 및 특성에 대하여 본 개시물내에 제공된다.
- [0020] 달리 구체적으로 지시되지 않는다면, 화학적 화합물과 관련하여 사용된 단수형은 모든 이성질체 형태를 포함하며, 그 역도 성립한다(예를 들어, "헥산"은 헥산의 모든 이성질체를 개별적으로 또는 총괄하여 포함함). 용어 "화합물" 및 "작물"은 교환가능하게 사용되어 유기-, 무기- 및 유기금속 화합물을 의미한다. 용어 "원자"는 이온 상태와 상관없이, 즉 원자가 전하 또는 부분 전하를 갖든지 갖지 않든지 또는 또다른 원자에 결합되든지 결합되지 않든지 원소의 최소 구성 요소를 의미한다. 용어 "비정질"은 시차 주사 열량법 (DSC) 또는 등가 기술에 의해 측정시 결정질 용점을 갖지 않는 중합체를 의미한다.
- [0021] 용어 "포함하는(comprising, including)", "갖는(having)" 및 이들의 파생어는 임의의 추가의 성분, 단계 또는 절차의 존재를 이들이 구체적으로 개시되어 있든지 개시되어 있지 않든지 배제시키지 않도록 의도된다. 임의의 의심을 방지하기 위하여, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은 달리 언급되지 않는다면, 임의의 추가의 첨가제, 보조제 또는 화합물(중합체 화합물 또는 다른 화합물)을 포함할 수 있다. 반면, 용어 "~을 주성분으로 포함하는"은 임의의 연속적인 설명의 범위로부터, 작동성에 필수적인 것이 아닌 것을 제외한, 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제시킨다. 용어 "~으로 이루어진"은 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제시킨다. 용어 "또는"은 달리 언급되지 않는다면, 열거된 구성원을 개별적으로 뿐만 아니라, 임의의 조합으로 의미한다.
- [0022] "조성물" 및 유사 용어는 2종 이상의 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다.
- [0023] "블렌드", "중합체 블렌드" 및 유사 용어는 2종 이상의 중합체의 블렌드 뿐만 아니라, 중합체와 다양한 첨가제의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리되지

나 상 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란 및 당업계에 공지된 임의의 다른 방법으로부터 측정시 하나 이상의 도메인 배열을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0024] 용어 "중합체" (및 유사 용어)는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체를 반응(즉, 중합)시켜 제조된 마크로분자 화합물이다. "중합체"는 단일중합체 및 공중합체를 포함한다.

[0025] 일 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 프탈레이트-무함유이다. 본원에서 사용된 용어 "프탈레이트-무함유 조성물"은 프탈레이트를 전혀 갖지 않거나 달리 프탈레이트를 함유하지 않는 조성물이다. "프탈레이트"는 하기 화학식 I의 구조를 포함하는 화합물이다.

[0026] <화학식 I>



[0027]

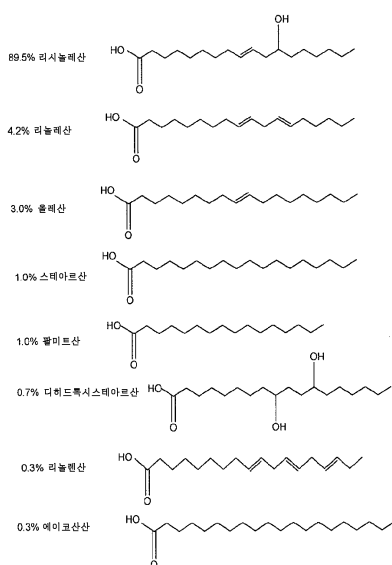
[0028] 상기 식에서, R 및 R'은 동일하거나 상이할 수 있다. 각각의 R 및 R'은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된-/비치환된-히드رو카르빌기로부터 선택된다. 본원에서 사용된 용어 "히드로카르빌" 및 "탄화수소"는, 분지된 또는 비분지된, 포화 또는 불포화, 시클릭, 폴리시클릭, 융합 또는 비시클릭 중 및 이들의 조합을 포함하는, 단지 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 치환기를 의미한다. 히드رو카르빌기의 비제한적인 예로는 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 시클로알카디에닐-, 아릴-, 아르알킬, 알킬아릴 및 알키닐- 기를 들 수 있다. 각각의 위치 3, 4, 5 및 6은 수소 또는 다른 잔기에 의해 덧붙여질 수 있다.

[0029] 일 실시양태에서, 아세틸화 피마자 성분이 제공된다. 본원에서 사용된 "피마자 성분"은 피마자유, 피마자 왁스 또는 이들의 혼합물이다. 용어 "피마자유"는 피마자 식물 리시누스 콤무니스(*Ricinus communis*)의 피마자 콩/종자로부터 얻어진 담황색-내지-무색 점성 액체이다. 피마자유는 지방산 사슬의 약 85 중량% 내지 약 95 중량%가 리시놀레산인 트리글리세리드이다. 본원에서 사용된 "지방산"은 말단 카르복실기 (COOH)를 갖는 4 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 사슬로 이루어진 모노카르복실산이다. 지방산은 포화 또는 불포화, 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 하나 이상의 히드록실기(들)를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

[0030] 피마자유의 비제한적인 조성 표현은 하기 표현 (II)에서 제공된다.

[0031] 피마자유의 조성 표현 (II)

[0032] <화학식 II>



[0033]

[0034] 중량%는 피마자유의 총중량을 기준으로 함.

[0035] 용어 "피마자 왁스"는 수소화 피마자유이고, 약 40 중량% 내지 약 95 중량%의 글리세릴 트리히드록시스테아레이트를 갖는 경질 취성 고융점 왁스이다. 그것은 전형적으로 니켈 촉매의 존재하에 피마자유의 수소화에 의해

제조된다. 피마자 왁스는 무취이고, 물에 용해되지 않는다. 피마자 왁스는 부분적으로 또는 완전히 수소화된 피마자유일 수 있다.

[0036] 피마자 성분은 아세틸화된다. 본원에서 사용된 용어 "아세틸화(acetylating 또는 acetylation)"는 아세틸기를 -OH기를 갖는 화합물의 분자로 도입시키는 방법이다. 즉, 아세틸화는 -OH기의 H를 CH_3CO -기로 대체시킨다. 또한, 아세틸화는 히드록실기 (즉, 글리세리드의 리시놀레산 잔기의 C_{12} 에서 -OH기)를 갖는 지방산 잔기로 수행될 수 있다. 적합한 아세틸화 시약의 비제한적인 예로는 아세트산 무수물 및 아세틸 클로라이드를 들 수 있다. 따라서, "아세틸화 피마자 성분" (또는 "ACC")은 아세틸화 반응이 수행된 피마자 성분이다. 특히, 아세틸화 피마자 성분은 아세틸화 피마자유 ("ACO") 또는 아세틸화 피마자 왁스 ("ACW") 또는 이들의 혼합물일 수 있다. ACW는 완전히 또는 부분적으로 수소화될 수 있다. ACO 및 ACW의 비제한적인 예는 각각 플렉스리신(Flexricin; 등록상표) P-8 (베르텔루스(Vertellus)의 제품) 및 파리신(Paricin; 등록상표) 8 (베르텔루스의 제품)이다.

[0037] 피마자 성분의 -OH기의 일부, 실질적으로 전부 또는 전부가 아세틸화될 수 있다. 아세틸화는 0 내지 15 미만, 또는 0 내지 10 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0 내지 2 미만, 또는 0을 포함하는, 피마자 성분보다 낮은 히드록실가를 갖는 아세틸화 피마자 성분을 생성한다.

[0038] 일 실시양태에서, 피마자 성분은 단지 글리세릴 트리히드록시스테아레이트로만 이루어진다. 따라서, ACC는 아세틸화 글리세릴 트리히드록시스테아레이트일 수 있다. 일 실시양태에서, 아세틸화 글리세릴 트리히드록시스테아레이트는 0 내지 15 미만, 또는 0 내지 10 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0 내지 2 미만, 또는 0의 히드록실가를 갖는다. 또다른 실시양태에서, 아세틸화 글리세릴 트리히드록시스테아레이트는 25℃에서 약 100 mPa·s 내지 약 2000 mPa·s 미만의 점도를 갖는다.

[0039] 피마자 성분의 비제한적인 특성 및 본 발명의 아세틸화 피마자 성분의 비제한적인 실시양태가 하기 표 1에 제공된다.

표 1

특성	피마자유	아세틸화 피마자유 (ACO)	피마자 왁스	아세틸화 피마자 왁스 (ACW)
용점 (°C)	실온에서 액체	실온에서 액체	60-87	실온에서 액체
25 °C 에서 밀도(g/cc)	0.945-0.965	0.950 - 0.960	고체	0.950 - 0.960
산가 (mg KOH/g)	< 3	1-8	< 3	1-8
요오드가 ($\text{gI}_2/100\text{g}$)	82 - 90	≥ 40	< 45	< 40
히드록실가 (mg KOH/g)	150 - 175	0 내지 5 미만	150 - 175	0 내지 15 미만
점도 mPas (@ 25C)	600 - 900	50 내지 1000 미만		100 내지 2000 미만

[0040]

[0041] 본 출원인은 놀랍게도 아세틸화 피마자 성분의 감소된 점도가 개선된 가소제 조성물을 생성한다는 것을 발견하였다.

[0042] ACC의 완전한 또는 실질적으로 완전한 아세틸화는 중합체 수지, 특히 비닐 클로라이드 수지와 사용하기에 적합한 점도를 갖는 액체 가소제 조성물을 생성한다. 일 실시양태에서, 본 출원인은 놀랍게도 25℃에서 약 100 mPa·s 내지 약 2000 mPa·s 미만의 점도를 갖는 액체 ACW를 발견하였다. 또다른 실시양태에서, ACW는 0 내지 15 미만의 히드록실가를 갖는다. 또다른 실시양태에서, ACW는 또한 0 내지 40 g $\text{I}_2/100\text{g}$ 미만의 요오드가를 가질 수 있다.

[0043] 또한, 본 출원인은 25℃에서 약 50 mPa·s 내지 1000 mPa·s 미만의 점도를 갖고, 히드록실가가 0 내지 5 미만인 액체 ACO를 발견하였다. 또한, ACO는 약 40 g $\text{I}_2/100\text{g}$ 내지 약 90 g $\text{I}_2/100\text{g}$ 의 요오드가를 가질 수 있다.

[0044] 일 실시양태에서, 아세틸화 피마자 성분은 약 0 mg KOH/g 내지 약 8 mg KOH/g의 산가를 갖는다.

[0045] 일 실시양태에서, 아세틸화 피마자 성분은 약 0 내지 약 3000, 또는 약 0 내지 약 1000, 또는 약 0 내지 약 500의 APHA 색을 갖는다.

[0046] 아세틸화에 사용되는 피마자유 또는 피마자 왁스의 등급은 ACC의 색 뿐만 아니라, 40℃ 미만의 온도에서 형성되는 불용물의 양에 영향을 미친다. 일반적으로, 온도가 낮을수록, 더 많은 불용물이 형성된다. 피마자유 또는 피마자 왁스의 상이한 등급은, 아세틸화 동안 조건이 동일할 때에도 상당히 상이한 색 및 불용물의 양을 초래할

수 있다.

- [0047] 상업용 등급/공업용 등급 피마자유(착유기에서 증기로 쪼인 피마자 종자를 분쇄하고, 수집된 오일을 여과하여 물리적 불순물을 제거함으로써 제조됨); 제1 특급 정제 피마자유(상업용 등급 피마자유를 표백토 및 활성탄을 사용하여 표백시켜 색, 유리 지방산 함량 및 수분 함량을 감소시키고 여과함으로써 제조됨); 페일 프레스드(Pale Pressed) 등급 정제 피마자유(외관이 담황색 점성 액체이고, 현탁된 물질이 없고, 색이 밝고, 산성이 낮은 피마자 종자를 먼저 압축시켜 제조된 고급 제품); 파마(Pharma) 등급 피마자유(의약적 품질을 손실하지 않으면서 피마자 종자를 먼저 압축함으로써 제조됨); 냉각 압축된 피마자유(증기 점을 사용하지 않고 종자를 압축시켜 그의 천연 형태로 추출된 순수한 자연 그대로의 투명한 피마자유); 및 탈수화 피마자유; 및 팽창 피마자유(열적으로 제어된 조건하에 피마자유를 산화시켜 제조됨)를 포함하는 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 피마자유의 임의의 공지된 등급을 사용하여 ACC (또는 ACC를 제조하기 위하여 사용되는 수소화 피마자유)를 제조할 수 있다. 피마자유 상의 등급은 인도 구자라트 소재 켈로트 올레오캠 프라이빗, 리미티드(Keloth Oleochem Pvt., Ltd.)로부터 입수가능하다.
- [0048] 일 실시양태에서, 피마자 왁스는 아세틸화 반응에 사용되기 전에 용매, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 아세톤으로부터 재결정화된다. 피마자 왁스의 재결정화는, 바람직하게는 색이 더 밝고, 또한 바람직하게는 불용성 성분을 덜 가질 수 있는 ACC 생성물을 생성한다.
- [0049] 본 출원인은 놀랍게도 뜻밖에 (i) 저 히드록실가, (ii) 저 점도, 및 임의로 (iii) 저 요오드가를 갖고, 중합체 수지(특히, 비닐 클로라이드 수지)에 첨가될 때 탁월한 상용성을 갖는 가소제를 생성하는 아세틸화 피마자 성분을 발견하였다. 본 발명의 ACC는 프탈레이트-무함유이고, 프탈레이트-기재 가소제에 의해 제공되는 특성을 모두 또는 실질적으로 모두 복제한 가소제를 제공한다.
- [0050] 아세틸화 피마자 성분은 본원에 개시된 2가지 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 개시물은 1종, 2종, 3종 또는 그 이상의 가소제를 포함할 수 있는 조성물을 제공한다. 일 실시양태에서, 조성물이 제공되며, 제1 가소제 및 제2 가소제를 포함한다. 제1 가소제는 ACC를 포함한다. 제2 가소제는 1종 이상의 다른 가소제를 포함한다. 일 실시양태에서, 조성물은 (i) ACC (제1 가소제) 및 (ii) 1종 이상의 에폭시드화 지방산 에스테르 (EFA) (제2 가소제)의 블렌드를 포함한다. ACC는 히드록실가 및/또는 점도에 관한 제한을 갖지 않는 상기 개시된 바와 같은 임의의 ACC (즉, 임의의 ACO, 임의의 ACW 및 이들의 조합)일 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "에폭시드화 지방산 에스테르"는 하나 이상의 에폭시드기를 함유하는 하나 이상의 지방산 잔기를 갖는 화합물이다. "에폭시드기"는, 산소 원자가 이미 서로 결합된 2개의 탄소 원자 각각에 결합된 3원 시클릭 에테르 (또한 옥시란 또는 알킬렌 옥시드로 칭해짐)이다. 적합한 에폭시드화 지방산 에스테르의 비제한적인 예로는 에폭시드화 동물 및 식물 오일, 예컨대 자연 발생적 에폭시드화 오일, 에폭시드화 대두유 (ESO), 에폭시드화 프로필렌 글리콜 디올레에이트, 에폭시드화 옥수수유, 에폭시드화 해바라기유, 에폭시드화 팜유, 에폭시드화 아마인유, 에폭시드화 카놀라유, 에폭시드화 유채씨유, 에폭시드화 홍화유, 에폭시드화 툴유(tall oil), 에폭시드화 동유, 에폭시드화 어유, 에폭시드화 우지유, 에폭시드화 피마자유, 에폭시드화 메틸 스테아레이트, 에폭시드화 부틸 스테아레이트, 에폭시드화 2-에틸헥실 스테아레이트, 에폭시드화 스테아릴 스테아레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트 에폭시드화 대두유, 에폭시드화 지방산 메틸 에스테르, 상기 각각의 에폭시드화 유도체 및 상기의 임의의 조합을 들 수 있다. 자연 발생적 에폭시드화 오일의 비제한적인 예로는 베르노니아(Vernonia) 오일이 있다.
- [0052] 또한, 제2 가소제는 에폭시드화 폴리부타디엔, 트리스(에폭시프로필)이소시아누레이트, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비닐시클로헥센 디에폭시드, 디시클로헥센 디에폭시드 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0053] 에폭시드화 지방산 에스테르는 다양한 방식으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 천연 오일이 출발 물질로서 사용될 수 있다. 이 경우, 천연 오일을 지방산으로 비누화시킨 후, 알코올로 에스테르화시킬 수 있다. 그 다음, 저 분자량 에스테르를 에폭시드화시킨다. 불포화 에스테르는 과산을 사용하여 에폭시드화시킬 수 있다.
- [0054] 별법으로, 지방산의 글리시딜 에스테르는 에피클로로히드린 또는 관련된 화학 물질을 통해 제조될 수 있다. 또 다른 별법으로, 트리글리세리드를 알코올과 에스테르 교환시킨 후, 불포화 지방 에스테르를 과산을 사용하여 에폭시드화시킬 수 있다.
- [0055] 일 실시양태에서, 에폭시드화 지방산 에스테르는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 2-에틸헥실 에스테르를 포함하는 임의의 에폭시드화 지방산 C₁-C₁₄ 에스테르일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 에폭시드화 지방산 에스테르는 지

방산 메틸 에스테르의 에폭시드이다.

- [0056] 지방산 메틸 에스테르의 에폭시드의 제조에 대한 비제한적인 예는 공유로 시작되며, 여기서 공유를 메탄올과 에스테르 교환시켜 오일 중 지방산의 메틸 에스테르를 제조한다. 글리세롤은 불용성으로 인하여 반응 생성물로부터 제거된다. 에틸 아세테이트 중 과아세트산의 용액을 사용하여 지방산 상 이중 결합을 에폭시드화시킨다. 과산을 35%의 과산 및 35도 미만으로 유지시켜 폭발을 방지한다. 완결 후, 에틸 아세테이트 및 생성물 아세트산을 진공 스트리핑(stripping)을 통해 제거한다.
- [0057] 일 실시양태에서, 에폭시드화 지방산 에스테르는 에폭시드화 대두유이다.
- [0058] ACC/EFA 혼합물은 "ACC/EFA 가소제"로서 칭해질 수 있다. ACC/EFA 가소제는 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 ACC 및 약 99 중량% 내지 약 1 중량%의 EFA, 또는 약 30 중량% 내지 약 99 중량%의 ACC 및 약 70 중량% 내지 약 1 중량%의 EFA (가소제 조성물의 총중량을 기준으로 함)를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, ACC/EFA 가소제는 70 중량% 미만의 ACC를 함유한다. 중량 백분율은 ACC/EFA 가소제의 총중량을 기준으로 한다.
- [0059] "가소제 조성물" 또는 "가소제"는 그것이 첨가되는 중합체 수지 (전형적으로 열가소성 중합체)의 모듈러스 및 인장 강도를 저하시키고, 가요성, 신장률, 충격 강도 및 인열 강도를 증가시키는 물질이다. 또한, 가소제는 중합체 수지의 용점을 저하시킬 수 있고, 그것이 첨가되는 중합체 수지의 유리 전이 온도를 저하시키고 가공성을 향상시킬 수 있다.
- [0060] 일 실시양태에서, 가소제 조성물은 25℃에서 약 100 mPa·s 내지 약 2000 mPa·s의 점도를 갖는 ACW를 포함한다. 또한, ACW는 0 내지 15 미만, 또는 0 내지 10 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0 내지 2 미만, 또는 0의 히드록실가를 가질 수 있다. ACW는 상기 EFA 중 어느 것과 블렌딩된다.
- [0061] 일 실시양태에서, 가소제 조성물은 0 내지 15 미만, 또는 0 내지 10 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0의 히드록실가를 갖는 ACO를 포함한다. 또한, ACO는 25℃에서 50 mPa·s 내지 1000 mPa·s 미만의 점도를 가질 수 있다. ACO는 상기 EFA 중 어느 것과 블렌딩된다.
- [0062] 가소제 조성물은 1종 이상의 ACC 및/또는 1종 이상의 EFA를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 가소제 조성물은 0 내지 15 미만, 또는 0 내지 10 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0 내지 2 미만, 또는 0의 히드록실가를 갖는 아세틸화 피마자 성분 및 에폭시드화 대두유 (ESO)를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 가소제 조성물의 ACC는 0의 히드록실가를 갖고, 또한 가소제 조성물은 ESO를 포함한다.
- [0063] 일 실시양태에서, 가소제 조성물은 ACC, 제1 EFA 및 제2 EFA를 포함한다. 제2 EFA는 제1 EFA와 상이하다. 또다른 실시양태에서, 가소제 조성물은 ACC, ESO 및 에폭시드화 프로필렌 글리콜 디올레이트를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 가소제 조성물은 ACC, ESO 및 에폭시드화 지방산 메틸 에스테르를 포함한다.
- [0064] 본 개시물의 가소제 조성물은 프탈레이트-무함유일 수 있지만, 일 실시양태에서, 가소제 조성물은 또한 프탈레이트 (예컨대, 디-이소노닐 프탈레이트, 디알릴 프탈레이트, 디-2-에틸헥실-프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디이소데실 프탈레이트 및 디이소트리데실 프탈레이트), 트리멜리테이트 (예컨대, 트리옥틸 트리멜리테이트, 트리이소노닐 트리멜리테이트 및 트리이소데실 트리멜리테이트), 시트레이트, 그린드스테드(Grindsted; 등록상표) 소프트-N-세이프 수소화 피마자유의 아세틸화 모노글리세리드 (다니스코(Danisco)의 제품), 헥사몰(Hexamoll; 등록상표) 던치(DINCH) 1,2-시클로헥산디카르복실산의 디이소노닐 에스테르 (바스프(BASF)의 제품), 벤조에이트 및 아디프산 폴리에스테르를 비롯한 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 다른 가소제를 포함할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 가소제 조성물은 본원에 개시된 2가지 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0066] ACC 단독 또는 임의의 EFA 또는 다른 가소제와의 조합물로 이루어진 본 발명의 조성물은 다양한 조성물 또는 제품에 사용될 수 있다. 조성물에 적합한 용도의 비제한적인 예로는 화장품 조성물/제품, 식품 조성물/제품 및 중합체 조성물/제품, 연성 열가소성 폴리올레핀, 프로파일 (가스켓(gasket)), 필름 등을 들 수 있다.
- [0067] 본 개시물은 중합체 조성물을 제공한다. 일 실시양태에서, 중합체 수지, 및 1종, 2종, 3종 또는 그 이상의 가소제를 함유하는 본 발명의 가소제 조성물을 포함하는 중합체 조성물이 제공된다. 가소제 조성물은 임의의 ACC 단독 또는 임의의 EFA 또는 본원에 개시된 바와 같은 다른 가소제와의 조합물일 수 있다. 중합체 조성물은 중합체 수지 약 1 중량% 내지 약 99 중량% 및 가소제 조성물 약 99 중량% 내지 약 1 중량%를 함유한다. 중량 백분율은 중합체 조성물의 총중량을 기준으로 한다.
- [0068] 적합한 중합체 수지의 비제한적인 예로는 폴리술퍼드, 폴리우레탄, 아크릴, 에피클로로히드린, 니트릴 고무, 클

로로숴포네이트화 폴리에틸렌, 염소화 폴리에틸렌, 폴리클로로프렌, 스티렌 부타디엔 고무, 천연 고무, 합성 고무, EPDM 고무, 프로필렌-기재 중합체, 에틸렌-기재 중합체 및 비닐 클로라이드 수지를 들 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "프로필렌-기재 중합체"는 다수의 중량%의 중합된 프로필렌 단량체 (중합가능한 단량체의 총량을 기준으로 함)를 포함하고, 임의로 1종 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체이다. 본원에서 사용된 용어 "에틸렌-기재 중합체"는 다수의 중량%의 중합된 에틸렌 단량체 (중합가능한 단량체의 총중량을 기준으로 함)를 포함하고, 임의로 1종 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체이다.

[0069] 본원에서 사용된 용어 "비닐 클로라이드 수지"는 비닐 클로라이드 중합체, 예컨대 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 또는 비닐 클로라이드 공중합체, 예컨대 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드 공중합체, 비닐 클로라이드/에틸렌 공중합체, 또는 비닐 클로라이드를 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체에 그래프팅시켜 제조된 공중합체이다. 또한, 수지 조성물은 염소화 폴리에틸렌, 열가소성 폴리우레탄, 올레핀 중합체, 예컨대 메타크릴 중합체 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 중합체 (ABS 수지)를 포함하는 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 다른 혼화성 또는 상용성 중합체와 상기한 비닐 클로라이드 중합체 또는 비닐 클로라이드 공중합체의 중합체 블렌드를 포함할 수 있다.

[0070] 일 실시양태에서, 비닐 클로라이드 수지는 폴리비닐 클로라이드 (PVC)이다.

[0071] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 열가소성 조성물이다. 본원에서 사용된 "열가소성 조성물"은 (1) 그의 원래 길이를 넘어 연신되고, 이완될 때 실질적으로 그의 원래 길이로 수축되는 능력을 갖고, (2) 가열될 때 연화되고, 실온으로 냉각될 때 실질적으로 그의 원래 상태로 돌아오는 중합체 조성물이다.

[0072] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 중합체 수지, 및 하나 이상의 ACC, 임의로 하나 이상의 EFA 및 임의로 제2 EFA를 포함하는 가소제를 포함한다.

[0073] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 PVC, ACC 및 임의로 EFA를 포함한다. 조성물은 약 A60 내지 약 A100, 또는 약 A70 내지 약 A95의 쇼어(Shore) 경도를 갖는다. 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 약 D10 내지 약 D70, 또는 약 D20 내지 약 D60의 쇼어 경도를 갖는다.

[0074] 일 실시양태에서, 가소제 조성물은 DIN 53408에 따라 측정시 약 140℃ 내지 약 200℃의 용액 온도를 갖는다. 본 출원인은 놀랍게도 ACC 및 EFA로 이루어진 가소제 조성물이, 뜻밖에 낮은 점도 및 낮은 휘발성을 갖고, 특히 고온 와이어 및 케이블 용도에 적합하고, 그것이 포함되는 열가소성 중합체 밖으로 이동하지 않는 가소제를 제공한다 것을 발견하였다. 또한, 본 발명의 가소제 조성물에 대한 용액 온도 (140℃ 내지 200℃)는 통상적인 고 분자량 가소제의 용액 온도 (전형적으로 약 140℃ 내지 약 180℃)와 유사하다. 또한, 본 발명의 가소제 조성물의 점도는 통상적인 고 분자량 가소제, 예컨대 아디프산 폴리에스테르 가소제의 점도보다 작다. 예를 들어, 울트라몰(Ultramol; 등록상표) IV 및 울트라몰(등록상표) III 아디프산 폴리에스테르 (란세스(Lanxess)의 제품)로서 상업적으로 공지된 아디프산 폴리에스테르 가소제는 매우 높은 점도(25℃에서 약 6000 내지 6500 mPa·s)를 갖는다. 가소제의 점도가 낮을수록, 그의 PVC 분말로의 흡수가 빨라진다는 것은 공지되어 있다. 따라서, 본 발명의 가소제 조성물은 아디프산 폴리에스테르 가소제 및 심지어 낮은 또는 유사한 점도의 트리멜리테이트보다 더 빠른 속도로 PVC로 흡수된다. 본 발명의 가소제 조성물은 낮은 점도와 높은 분자량 사이에 뜻밖의 상승작용 효과를 나타내고, 통상적인 아디프산 폴리에스테르 가소제 또는 통상적인 프탈레이트-기재 가소제 또는 통상적인 트리멜리테이트-기재 가소제로 가소화된 PVC 수지의 특성을 충족하고/거나 초과하는 물리적, 화학적 및 기계적 특성을 갖는 프탈레이트-무함유의 안전한 가소화된 PVC를 생성한다. 136℃ 만큼 높은 온도에서 168시간 동안 오븐 에이징 후 본 발명의 조성물에 의해 나타내지는 인장 특성의 유지는 특히 주목할 만하다.

[0075] 본 발명의 중합체 조성물은, 통상적인 아디프산 폴리에스테르, 프탈레이트 및/또는 트리멜리테이트 가소제를 함유하는 중합체 수지와 비교할 때, 동일한 또는 우수한 가요성 및/또는 신장물을 나타낸다. 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 PVC 및 ACC/EFA 가소제의 블렌드이고, 약 A60 내지 약 A100, 또는 약 A70 내지 약 A95, 또는 약 D10 내지 약 D70, 또는 약 D20 내지 약 D60의 쇼어 경도를 갖는다. 쇼어 경도는 ASTM D2240에 따라 측정된다.

[0076] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 PVC 및 ACC/EFA 가소제의 블렌드이고, 약 10℃ 내지 약 90℃, 또는 약 20℃ 내지 약 80℃, 또는 약 30℃ 내지 약 75℃의 유리 전이 온도 ("Tg")를 갖는다.

[0077] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 PVC 및 ACC/EFA 가소제의 블렌드로 이루어진다. 중합체 조성물은 플라크(plaque)로 성형된다. 플라크는, ASTM D638에 따라 두께 30 mil의 플라크로부터 절단된 도그본(dogbone)에 대해 측정시, 113℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후 약 70% 초과인 인장 강도 유지율을 갖는다.

- [0078] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 PVC 및 ACC/EFA 가소제의 블렌드로 이루어진다. 중합체 조성물은 플라크로 성형된다. 플라크는, ASTM D638에 따라 두께 30 mil의 플라크로부터 절단된 도그본에 대해 측정시, 136℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후 약 70% 초과인 인장 강도 유지율을 갖는다.
- [0079] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 PVC 및 ACC/EFA 가소제 조성물의 블렌드로 이루어진다. 중합체 조성물은 플라크로 성형된다. 플라크는, ASTM D638에 따라 두께 30 mil의 플라크에 대해 측정시, 113℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후 약 30% 초과인 인장 신장률 유지율을 갖는다.
- [0080] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 PVC 및 ACC/EFA 가소제 조성물의 블렌드로 이루어진다. 중합체 조성물은 플라크로 성형된다. 플라크는, ASTM D638에 따라 두께 30 mil의 플라크에 대해 측정시, 136℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후 약 30% 초과인 인장 신장률 유지율을 갖는다.
- [0081] 인장 강도 및 인장 신장률은 ASTM D-638에 따라 압축 성형 플라크로부터 절단된 (i) 에이징되지 않은 도그본 시편 및 (ii) 가열 에이징된 도그본 시편에 대해 측정된다.
- [0082] 임의의 상기 중합체 조성물은 다음의 첨가제 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 충전제, 산화방지제, 난연제 (안티몬 트리옥사이드, 3가 몰리브덴 옥사이드 및 알루미늄 수화물), 열 안정화제, 적하 방지제, 착색제, 윤활제, 저분자량 폴리에틸렌, 힌더드(hindered) 아민 광 안정화제 (하나 이상의 2급 또는 3급 아민기를 가짐)("HALS"), UV 광 흡수제 (예컨대, o-히드록시페닐트리아진), 경화제, 부스터(booster) 및 지연제, 가공 보조제, 커플링제, 정전기 방지제, 기백제, 슬립제, 점도 제어제, 점착성 부여제, 블럭 방지제, 계면활성제, 증량제 오일, 산 스캐빈저(scavenger), 금속 불활성화제 및 이들의 임의의 조합.
- [0083] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 충전제를 포함한다. 적합한 충전제의 비제한적인 예로는 칼슘 카르보네이트, 하소된 점토, 호분, 백토(fuller's earth), 마그네슘 실리케이트, 바륨 술페이트, 칼슘 술페이트, 스트론튬 술페이트, 티타늄 디옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 히드록사이드, 칼슘 히드록사이드, 친수성 혼중 실리카, 소수성 (표면 처리된) 혼중 실리카 및 상기의 임의의 조합을 들 수 있다. 하소된 점토의 비제한적인 예로는 사틴톤(Satintone; 등록상표) SP-33 및 폴리필(Polyfil; 등록상표) 70이 있다.
- [0084] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 산화방지제를 포함한다. 적합한 산화방지제의 비제한적인 예로는 힌더드 페놀, 예컨대 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로-신나메이트)]메탄; 비스[(베타-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-메틸카르복시에틸)]술퍼드, 4,4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 및 티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시)히드로신나메이트; 포스파이트 및 포스포나이트, 예컨대 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 및 디-tert-부틸페닐-포스포나이트; 티오 화합물, 예컨대 디라우릴티오디프로피오네이트, 디미리스틸 티오디프로피오네이트 및 디스테아릴티오디프로피오네이트; 다양한 실록산; 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, n,n'-비스(1,4-디메틸펜틸-p-페닐렌디아민), 알킬화 디페닐아민, 4,4'-비스(알파,알파-디메틸벤질)디페닐아민, 디페닐-p-페닐렌디아민, 혼합 디-아릴-p-페닐렌디아민 및 다른 힌더드 아민 분해방지제 또는 안정화제를 들 수 있다. 적합한 산화방지제의 비제한적인 예로는 토파놀(Topanol; 등록상표) CA, 바녹스(Vanox; 등록상표) 1320, 이르가녹스(Irganox; 등록상표) 1010, 이르가녹스(등록상표) 245 및 이르가녹스(등록상표) 1076을 들 수 있다. 산화방지제(들)가 본 개시물의 가소제 조성물에 첨가될 수 있다. 산화방지제는 중합체 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0085] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 열 안정화제를 포함한다. 적합한 열 안정화제의 비제한적인 예로는 납-무함유 혼합 금속 열 안정화제, 납 안정화제, 유기 열 안정화제, 에폭사이드, 모노카르복실산의 염, 페놀 산화방지제, 유기 포스파이트, 히드로탈사이트, 제올라이트, 퍼클로레이트 및/또는 베타디케톤을 들 수 있다. 적합한 베타디케톤의 비제한적인 예는 디벤조일메탄, 팔미토일 벤조일 메탄, 스테아로일 벤조일 메탄 및 이들의 혼합물이다. 적합한 디벤조일메탄의 비제한적인 예는 로디아스타브(Rhodiastab; 등록상표) 83이다. 팔미토일 벤조일 메탄 및 스테아로일 벤조일 메탄의 적합한 혼합물의 비제한적인 예는 로디아스타브(등록상표) 50이다. 적합한 납-무함유 혼합 금속 열 안정화제의 비제한적인 예로는 마크(Mark; 등록상표) 6797, 마크(등록상표) 6776 ACM, 마크(등록상표) 6777ACM, 써모-체크(Therm-Chek; 등록상표) RC215P, 써모-체크(등록상표) 7208, 나프토세이프(Naftosafe; 등록상표) EH-314, 바에로판(Baeropan; 등록상표) MC 90400 KA, 바에로판(등록상표) MC 90400 KA/1, 바에로판(등록상표) MC8553 KA-ST 3-US, 바에로판(등록상표) MC 9238 KA-US, 바에로판(등록상표) MC 90249 KA 및 바에로판(등록상표) MC 9754 KA를 들 수 있다. 열 안정화제(들)가 본 개시물의 가소제 조성물에 첨가될 수 있다. 열 안정화제는 중합체 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용될

수 있다.

- [0086] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 윤활제를 포함한다. 적합한 윤활제의 비제한적인 예로는 스테아르산, 스테아르산의 금속 염, 파라핀 왁스 및 폴리에틸렌 글리콜을 들 수 있다. 윤활제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 또한, 윤활제는 열 안정화제와 조합될 수 있다.
- [0087] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 가공 보조제를 포함한다. 적합한 가공 보조제의 비제한적인 예로는 카르복실산의 금속 염, 예컨대 아연 스테아레이트 또는 칼슘 스테아레이트; 지방산, 예컨대 스테아르산, 올레산 또는 에루크산; 지방 아마이드, 예컨대 스테아르아미드, 올레아미드, 에루크아미드 또는 N,N'-에틸렌 비스-스테아르아미드; 폴리에틸렌 왁스; 산화 폴리에틸렌 왁스; 에틸렌 옥시드의 중합체; 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 공중합체; 식물성 왁스; 석유 왁스; 비이온성 계면활성제; 및 폴리실록산을 들 수 있다. 가공 보조제는 중합체 조성물의 총중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0088] 중합체 조성물은 일반적으로 PVC 배합 기술 분야의 기술자에게 공지된 통상적인 건식 블렌드 또는 습식 블렌드 방법에 따라 제조된다. 블렌딩 공정으로부터 수득된 혼합물은 혼합기, 예컨대 뱅버리(Banbury) 배치 혼합기, 파렐(Farrel) 연속 혼합기 또는 일축 또는 이축 압출기를 사용하여 더 배합될 수 있다.
- [0089] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은, 본 개시물의 가소제를 PVC 분말에 흡수시켜 건식 블렌드를 제조함으로써 제조된다. 헨셸(Henschel) 혼합기 또는 리본 블렌더를 비롯한 (그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 임의의 적합한 방법/장치를 사용하여 건식 블렌드를 제조할 수 있다. 중합체 조성물은 PVC 및 가소제 이외에 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 이어서, 건식 블렌드를 (예를 들어, 용융 압출을 통해) 추가로 배합시키고, 임의의 목적하는 형상 (필름, 펠렛 등)으로 형성할 수 있다.
- [0090] 최적의 안정화제 및 산화방지제 패키지를 갖는 본 발명의 중합체 조성물은 승온에서 시험되는 장기간의 건조 또는 습윤 절연 저항을 필요로 하는 용도 및 온도가 136°C만큼 높은 다른 요구되는 용도에 적합하다.
- [0091] 본 발명의 중합체 조성물(들)은 본원에 개시된 2가지 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0092] 본 발명의 중합체 조성물에 의해 나타내어지는 가요성, 저 가소제 휘발성, 저 이동성, 저 점도 및/또는 고 용액 온도의 놀라운 특성은 그것을 와이어 및 케이블 코팅 용도, 특히 고온 와이어/케이블 용도에 매우 적합하게 만든다. 따라서, 본 개시물은 코팅된 전도체를 제공한다. "전도체"는 임의의 전압 (DC, AC 또는 과도(transient))에서 에너지를 전달하기 위한 긴 형상 (와이어, 케이블, 섬유)의 요소이다. 전도체는 전형적으로 하나 이상의 금속 와이어 또는 하나 이상의 금속 케이블 (예컨대, 알루미늄 또는 구리)이지만, 광섬유를 포함할 수 있다.
- [0093] 일 실시양태에서, 전도체 및 전도체 상 코팅을 포함하는 코팅된 전도체가 제공된다. 코팅은 중합체 수지 및 본 발명의 가소제 조성물을 포함하는 본 발명의 중합체 조성물로 이루어진다. 코팅의 중합체 수지는 본원에 개시된 임의의 중합체 수지일 수 있다. 가소제 조성물은 1종 이상의 ACC 단독으로 이루어지거나, 1종 이상의 EFA와 블렌드된 및/또는 본원에 개시된 1종 이상의 다른 가소제와 블렌드된 임의의 가소제 조성물일 수 있다.
- [0094] 본원에 사용된 "금속 전도체"는 하나 이상의 금속 와이어 및/또는 하나 이상의 금속 케이블이다. 코팅된 금속 전도체는 가요성 반경질 또는 경질일 수 있다. 코팅("자켓(jacket)" 또는 "쉬쓰(sheath)" 또는 "절연체"로도 칭해짐)은 금속 전도체 상 또는 전도체 둘레의 또다른 중합체층 상에 존재한다. 코팅은 본 발명의 조성물을 포함한다. 조성물은 본원에 개시된 바와 같은 임의의 조성물일 수 있다. 본원에서 사용된 "상(on)"은 코팅과 금속 전도체 사이의 직접적인 접촉 또는 간접적인 접촉을 포함한다. "직접적인 접촉"은 코팅이 코팅과 금속 전도체 사이에 위치한 개재된 층(들) 및/또는 개재된 물질(들) 없이 금속 전도체와 바로 접촉하는 배열이다. "간접적인 접촉"은 개재된 층(들) 및/또는 개재된 구조물(들) 및/또는 개재된 물질(들)이 금속 전도체와 코팅 사이에 위치한 배열이다. 코팅은 금속 전도체를 전부 또는 부분적으로 커버하거나, 달리 둘러싸거나, 감쌀 수 있다. 코팅은 금속 전도체를 둘러싸는 유일한 성분일 수 있다. 별법으로, 코팅은 금속 전도체를 감싸는 다층 자켓 또는 쉬쓰 중 한 층일 수 있다.
- [0095] 일 실시양태에서, 중합체 수지는 비닐 클로라이드 수지, 예컨대 상기 논의된 바와 같은 PVC이다. PVC를 가소제 조성물과 블렌딩하여 코팅을 형성한다. 코팅은 추가의 성분을 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 코팅은 PVC 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 70 중량% 및 가소제 조성물 99 중량% 내지 약 1 중량%, 또는 약 80 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 70 중량% 내지 약 30 중량%를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 코팅은 PVC 약 30 중량% 내지 약 90 중량% 및 가소제 조성

물 약 70 중량% 내지 약 10 중량%를 함유한다.

- [0096] 가소제 조성물은 본원에 개시된 임의의 가소제 조성물일 수 있다. 일 실시양태에서, 코팅에 존재하는 ACC는 0 내지 15 미만, 또는 0 내지 10 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0 내지 5 미만, 또는 0의 히드록실가를 갖는다.
- [0097] 코팅은 본 발명의 조성물에 대해 상기 논의된 바와 같은 임의의 특성을 가질 수 있다. 일 실시양태에서, 코팅된 전도체는 UL-1581에 따라 측정되는 가열 시험을 통과한다. 또다른 실시양태에서, 코팅 중 가소제 조성물은 약 140℃ 내지 약 200℃의 용액 온도를 갖는다. 또다른 실시양태에서, 코팅은 ASTM D2240에 따라 측정시 약 A60 내지 약 A100의 쇼어 경도를 갖는다. 또다른 실시양태에서, 코팅은 ASTM D2240에 따라 측정시 약 D10 내지 약 D70의 쇼어 경도를 갖는다.
- [0098] 적합한 코팅된 금속 전도체의 비제한적인 예로는 가요성 배선, 예컨대 가전제품용 가요성 배선, 전력 케이블, 휴대폰 및/또는 컴퓨터용 전력 충전기 와이어, 컴퓨터 데이터 코드, 전력 코드, 가정용 기기 배선 물질, 건물 와이어, 자동차 와이어 및 가전제품 부속품 코드를 들 수 있다.
- [0099] 본 발명의 코팅된 전도체는 본원에 개시된 2가지 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0100] 본원에 개시된 조성물을 포함하는 자켓을 갖는 코팅된 전도체, 예컨대 코팅된 와이어 또는 코팅된 케이블 (임의의 절연층을 가짐)은 다양한 유형의 압출기, 예를 들어 일축 또는 이축 유형으로 제조될 수 있다. 통상적인 압출기의 설명은 미국 특허 제4,857,600호에서 찾을 수 있다. 공압출 및 압출기의 예는 미국 특허 제5,575,965호에서 찾을 수 있다. 전형적인 압출기는 그의 상류 말단에 호퍼 및 그의 하류 말단에 다이로 갖는다. 호퍼는 스크류를 함유하는 배럴로 공급한다. 하류 말단에 스크류의 말단과 다이 사이에 스크린 팩 및 브레이커 플레이트가 존재한다. 압출기의 스크류 부분은 3개의 부분, 즉 공급 부분, 압축 부분 및 계량 첨가 부분, 및 2개의 구역, 즉 후방 가열 구역 및 전방 가열 구역으로 나누어지는 것으로 생각되며, 상기 부분 및 구역은 상류로부터 하류로 진행된다. 별법으로, 상류로부터 하류로 진행되는 축을 따라 다수의 가열 구역 (2개 초과)이 존재할 수 있다. 하나 초과 배럴을 가질 경우, 배럴은 연속적으로 연결된다. 각각의 배럴의 길이 대 직경 비는 약 15:1 내지 약 30:1 범위이다.
- [0101] 본 개시물의 와이어 및 케이블 구성 (즉, 코팅된 금속 전도체)은 본 발명의 조성물을 전도체 상에 또는 절연된 전도체의 번들(bundle) 상에 압출시켜 절연된 전도체 둘레에 코팅(또는 자켓)을 형성함으로써 제조된다. 자켓 또는 절연재의 두께는 목적하는 최종 사용 용도의 요건에 따라 달라진다. 자켓 또는 절연재의 전형적인 두께는 약 0.010 인치 내지 약 0.200 인치, 또는 약 0.015 인치 내지 약 0.050 인치이다. 본 발명의 조성물은 이미 제조된 조성물로부터 자켓으로 압출될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 조성물은 압출기로의 용이한 공급을 위하여 펠렛 형태이다. 와이어 및 케이블 자켓 또는 절연재는 본 발명의 조성물을 펠렛화시키는 별도의 단계를 거치지 않고 배합 압출기로부터 직접 압출될 수 있다. 이러한 1-단계 배합/압출 방법은 조성물에 대한 하나의 열이력 단계를 제거할 것이다.
- [0102] 또한, 나일론층이 절연재 상에, 예를 들어 통상적인 THHN, THWN 및 THWN-2 구성으로 압출될 수 있다.
- [0103] 본 개시물의 실시양태의 비제한적인 예가 하기에 제공된다.
- [0104] 실시양태 E1에서, DIN 53402에 따라 측정시 0 내지 5 미만의 히드록실가를 갖는 아세틸화 피마자유가 제공된다. 실시양태 E2에서, 25℃에서 ASTM D445에 따라 측정시 2000 mPa·s 미만의 점도를 갖는 아세틸화 피마자 왁스가 제공된다.
- [0105] 실시양태 E3에서, 조성물은 아세틸화 피마자 성분 및 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함한다. E4. E3에 있어서, 아세틸화 피마자 성분이 아세틸화 피마자유, 아세틸화 피마자 왁스 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 조성물. E5. E3 또는 E4에 있어서, 아세틸화 피마자 성분이 0 내지 15 미만의 히드록실가를 갖는 조성물. E6. E3 내지 E5 중 어느 하나에 있어서, 아세틸화 피마자 성분이 ASTM D445에 따라 측정시 25℃에서 2000 mPa·s 미만의 점도를 갖는 아세틸화 피마자 왁스인 조성물. E7. E3 내지 E6 중 어느 하나에 있어서, 에폭시드화 지방산 에스테르가 에폭시드화 대두유, 에폭시드화 프로필렌 글리콜 디올레에이트, 에폭시드화 팜유, 에폭시드화 아마인유, 에폭시드화 지방산 메틸 에스테르, 상기 각각의 에폭시드화 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 조성물. E8. E3 내지 E7 중 어느 하나에 있어서, 아세틸화 피마자 성분 약 30 중량% 내지 약 99 중량% 및 에폭시드화 지방산 에스테르 약 1 중량% 내지 약 70 중량%를 포함하는 조성물. E9. 청구항 E3 내지 E8 중 어느 하나에 있어서, 0 내지 5 미만의 히드록실가를 갖는 아세틸화 피마자 성분; 및 에폭시드화 대두유를 포함하는 조성물. E10. 청구항 E3 내지 E9 중 어느 하나에 있어서, 제2 에폭시드화 지방

산 에스테르를 포함하는 조성물.

- [0106] 실시양태 E11에서, 중합체 조성물은 중합체 수지; 및 아세틸화 피마자 성분 및 임의로 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 가소제 조성물을 포함한다. E12. E11에 있어서, E1 내지 E10 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 조성물. E13. E11 또는 E12에 있어서, 중합체 수지가 비닐 클로라이드 수지를 포함하는 조성물. E14. E11 내지 E13 중 어느 하나에 있어서, 가소제 조성물이 제1 에폭시드화 지방산 에스테르 및 제2 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 조성물. E15. E11 내지 E14 중 어느 하나에 있어서, 113℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후에 50% 초과인 인장 신장률 유지율을 갖는 플라크인 조성물. E16. 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 136℃에서 168시간 동안 가열 에이징 후에 50% 초과인 인장 신장률을 갖는 플라크인 조성물. E17. E11 내지 E16 중 어느 하나에 있어서, 약 1.0×10^{10} 내지 약 $1.0 \times 10^{17} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 의 체적 비저항을 갖는 조성물.
- [0107] 실시양태 E18에서, 코팅된 전도체는 전도체; 및 상기 전도체 상 코팅을 포함하며, 상기 코팅은 중합체 수지, 및 아세틸화 피마자 성분 및 임의로 에폭시드화 지방산 에스테르를 포함하는 가소제 조성물을 포함한다. E19. E18에 있어서, 코팅이 E1 내지 E17 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 코팅된 전도체. E20. E18 또는 E19에 있어서, 코팅이 UL-1581에 따라 측정된 가열 시험을 통과하는 코팅된 전도체.
- [0108] 시험 방법
- [0109] 산가 (또는 "산가(acid value)")는 화합물에 존재하는 유리 산의 양의 표시이다. 산가는 물질 1 g에 존재하는 유리 산 (예를 들어, 지방산 및/또는 다른 산, 예컨대 아세트산)의 중화를 위해 필요한 칼륨 히드록시드의 밀리그램의 수이다. 산가는 독일 표준 DIN 53402 (mg KOH/g)에 따라 측정된다.
- [0110] APHA 색은 헌터랩(HunterLab)으로부터 입수가능한 컬러퀘스트(ColorQuest) XE 비색계 또는 균등물; 20-mm 전달 셀; 헌터랩 유니버설 소프트웨어, 버전 4.10 또는 균등물; 헌터랩으로부터 입수가능한 블랙 앤드 화이트 컬러 기준 타이틀 또는 균등물을 사용하여 측정되고, 탈이온(DI)수의 측정된 APHA 색 값은 0이다.
- [0111] 25℃에서의 밀도 (g/cm^3)는 독일 표준 DIN 51 757에 따라 측정된다.
- [0112] 동적 저장 모듈러스 (G') 및 유리 전이 온도 (T_g)는 DMA 고정물을 갖는 TA 인스트루먼트(Instrument) AR1000N 레오미터를 사용하여 동적 기계적 분석 (DMA)에 의해 측정된다. 시험편은 직사각형 고체 형태이고, 장력 모드로 시험된다. 온도는 5℃/분의 램프(ramp) 속도로 -100℃에서 +160℃로 변하고, 시험 주파수는 6.283 rad/s (1 Hz)에서 일정하게 유지된다. 샘플의 저장 및 손실 모듈러스 뿐만 아니라, 탄젠트 델타는 온도의 함수로서 측정된다. 유리 전이 온도 (T_g)는 피크 탄젠트 델타 측정으로부터 측정된다. -20℃에서 동적 저장 모듈러스 (G')는 저온 가요성의 측정치로 사용된다. 점탄성 물질의 저장 및 손실 모듈러스는 저장된 에너지 (탄성 부분을 나타냄) 및 열로서 소멸된 에너지 (점성 부분을 나타냄)의 척도이다.
- [0113] 히드록실가 (또는 히드록실가(hydroxyl value))는 아세틸화의 정도를 나타내고, 중합체에 존재하는 히드록실기의 수의 표시이다. 히드록실가는 중합체 1 g 중 히드록실기를 중화시키는데 필요한 칼륨 히드록시드의 밀리그램의 수이다. 히드록실가 (mg KOH/g)는 독일 표준 DIN 53 240에 따라 측정된다.
- [0114] 요오드가 ($\text{g I}_2/100 \text{ g}$)는 수소화의 정도를 나타내며, 독일 아인하이즈메쎄르(Einheitsmethode) DGF C-V 11a (53)에 따라 측정된다.
- [0115] 중합체 조성물 중 가소제 상용성은 승온 (예를 들어, 113℃ 또는 136℃)에서 소정의 시간 (예를 들어, 7일) 동안 에이징된 성형 또는 압출 시험편의 육안 검사에 의해 평가된다. 압출 시험편은 와이어 형태일 수 있다 (즉, 전도체 상에 압출된 절연재). 113℃ 또는 136℃에서 7일 후에 표면 상 삼출물 (분출)의 양은 "없음", "약간", "중간" 또는 "많음"으로 평가된다.
- [0116] 쇼어 경도는 ASTM D2240에 따라 측정된다.
- [0117] 용액 온도는 가소제 및 PVC 수지의 불균질 혼합물이 단일 상으로 변하는 것으로 관찰되는 온도이다. 용액 온도 (℃)는 독일 표준 DIN 53 408에 따라, PVC 1 g을 가소제 20 g에 침지시키고, PVC가 현미경하의 관찰에 의해 완전히 용해된 것으로 보일 때까지 온도를 단계적으로 증가시키므로써 측정된다.
- [0118] 코팅된 전도체 (압출된 와이어)의 표면 평활도는 ANSI/ASME B46.1에 따라 일본 미쯔토요(Mitutoyo)에 의해 제조된 표면 조도 측정 장치를 사용하여 측정된다.
- [0119] 5% 질량 손실의 온도 (℃)는 TG/DTA 220을 사용하여 측정된다. 가소제 시험편을 불활성 기체 퍼지하에 10 K/분으로 실온에서 600℃ 이하로 가열시키고, 겔보기 질량 손실 및 열 효과를 온도 기록도에 기록한다. 5% 질량

손실에 대한 온도가 높을수록, 휘발성은 낮아진다.

- [0120] 에이징되지 않은 시편, 113℃ 또는 136℃에서 168시간 동안 에이징된 시편에 대한 인장 강도 (TS), 인장 강도 유지율 (TSR), 인장 신장률 (TE) 및 인장 신장률 유지율 (TER) (2 인치/분에서)이, 성형된 플라크로부터 절단된 도그본 또는 코팅된 전도체 (압출된 와이어)로부터 제거된 관형 절연체에 대해 ASTM D638 및 UL 1581/2556에 따라 측정된다.
- [0121] 용어 "UL 1581"은 전기 와이어, 케이블 및 가요성 코드에 대한 보험업자 연구소 참조 기준(Underwriters Laboratories Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords)이다. UL 1581은 전도체, 절연체, 자켓 및 다른 피복재, 및 샘플 제조, 시편 선택 및 컨디셔닝 방법, 및 와이어 및 케이블 표준물에 필요한 측정 및 계산에 대한 구체적인 상세한 설명을 함유한다.
- [0122] 점도는 25℃ 및/또는 40℃에서 표준 ASTM D445, 브룩필드(Brookfield)-점도계에 따라 측정된다.
- [0123] 500 볼트의 직류를 사용한 23℃에서의 체적 비저항 (Ohm-cm) (Vol. Res.)은 ASTM D257에 따라 측정된다. 직경 3.5 인치의 시편은 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단되고, 휴렛 팩커드(Hewlett Packard) 4329A 고 저항 계량기와 연결된 휴렛 팩커드 16008A 비저항 셀을 사용하여 시험된다.
- [0124] 수분 함량 (%)은 독일 표준 DIN 51 777에 따라 측정된다.
- [0125] 136℃에서 7일 후에 유지된 중량 (%) (Wt. Ret.)은 두께 30 mil의 성형 플라크로부터 절단된 직경 1.25 인치의 시편에 대해 측정된다.
- [0126] 습윤 절연 저항은 UL 83/2556에 따라 14 AWG 고체 구리 전도체 및 0.015 in.의 절연체 두께를 갖는 와이어 샘플에 대해 측정된다. 샘플 길이는 14 피트이고, 코일 중 10 피트는 물에 침지되고, 양 말단 상 2 피트는 전원에 대한 전깃줄로서 작용한다. 샘플을 수조에서 75℃에서 600 V AC하에 36주 이하의 기간 동안 에이징시킨다. 절연 저항을 쿼드테크(Quadtech) 1868A 절연 저항계(megohmmeter)를 사용하여 60초 동안 500 V DC를 인가시켜 측정한다. 제1 측정은 전압의 인가 없이 물에 침지시킨 지 6시간 후에 수행된다. 모든 후속 측정은 주 1회의 빈도로 수행된다.
- [0127] 예로서, 비제한적으로, 본 개시물의 실시예가 제공된다.
- [0128] <실시예>
- [0129] **A. 아세틸화 피마자 성분.**
- [0130] **실시예 1:** 아세틸화 피마자 왁스 샘플 (ACW1) - 제조
- [0131] 피마자 왁스 (110 g) 및 아세트산 무수물 (40 g)을 250 mL-플라스크에 충전시켰다. 플라스크를 진공 회전 증발기에 고정시키고, 왁스가 용융될 때까지 100℃로 가열하였다. 반응을 상압에서 120℃하에 4시간 동안 수행하였다. 800 내지 100 mbar의 진공을 사용하여 115℃의 조 온도에서 아세트산을 제거하였다. 액체 생성물을 수득하였다.
- [0132] **실시예 2:** 아세틸화 피마자 왁스 (ACW2) - 제조
- [0133] 피마자 왁스 (1 kg)를 2 L-플라스크에 충전시켰다. 플라스크에 기계적 교반기 및 100℃의 예열 조 중 공동의 증류 유리 그릇을 고정시켰다. 아세트산 무수물 (370 g)을 왁스의 용융 후에 첨가하였다. 발열 반응으로 인하여 온도가 상승하였고, 115℃에서 4시간 동안 유지시켰다. 800 내지 180 mbar의 진공을 사용하여 115℃의 조 온도에서 아세트산을 제거하였다. 액체 생성물을 수득하였다.
- [0134] **실시예 3:** 아세틸화 피마자유 샘플 (ACO) - 제조
- [0135] 피마자유 (110 g) 및 아세트산 무수물 (40 g)을 250 mL-플라스크에 충전시켰다. 플라스크를 진공 회전 증발기에 고정시키고, 120℃로 가열하고, 온도를 3시간 동안 120℃에서 유지시켰다. 800 내지 150 mbar의 진공을 사용하여 120℃의 조 온도에서 아세트산을 제거하였다. 액체 생성물을 수득하였다.
- [0136] **실시예 4:** 아세틸화 피마자 왁스 (ACW3) - 제조
- [0137] 피마자 왁스 (3700 g)를 5 L-반응기에 충전시켰다. 반응기에 기계적 교반기 및 공동의 증류 유리 그릇을 고정시키고, 외부 조에 의해 100℃의 온도로 가열시켰다. 피마자 왁스를 용융시킨 후, 아세트산 무수물 (1233 g)을 첨가하였다. 온도가 84℃로 저하되고, 발열 반응에 의해 115℃로 상승하였다. 온도를 115℃ (내부)에서 8시간

동안 유지시켰다. 800 내지 150 mbar의 진공을 사용하여, 산가가 3 mg KOH/g 미만이 될 때까지 아세트산을 제거하였다. 액체 생성물을 수득하였다.

[0138] 실시예 4A: 아세틸화 피마자 왁스 (ACW3A) - 제조

[0139] 피마자 왁스 (3700 g)를 105℃에서 밤새도록 용융시키고, 5 L-반응기에 충전시켰다. 반응기에 기계적 교반기 및 공동의 증류 유리 그릇을 고정시키고, 외부 조에 의해 105℃의 온도로 가열시켰다. 아세트산 무수물 (1233 g)을 첨가하였다. 온도가 88℃로 저하되고, 발열 반응에 의해 115℃로 상승하였다. 온도를 120℃ (내부)에서 8시간 동안 및 실온에서 밤새도록 유지시켰다. 800 내지 150 mbar의 진공을 사용하여 산가가 1.6 mg KOH/g이 될 때까지 115℃의 조 온도에서 잔류 아세트산을 제거하였다. 액체 생성물을 수득하였다.

[0140] 실시예 5: 아세틸화 피마자유 샘플 (ACO) - 제조

[0141] 피마자유 (773 g) 및 아세트산 무수물 (266 g)을 2 L-플라스크에 충전시켰다. 플라스크에 기계적 교반기 및 115℃의 예열 조 중 공동의 증류 유리 그릇을 고정시켰다. 온도를 115℃에서 6시간 동안 유지시켰다. 800 내지 150 mbar의 진공을 사용하여 115℃의 조 온도에서 아세트산을 제거하였다. 액체 생성물을 수득하였다.

[0142] 하기 표 2는 비교예 샘플(피마자유 및 피마자 왁스의 시판용 아세틸화 유도체)과 비교하여 실시예 1 내지 5의 특성을 설명한다. 실시예 1, 2 및 4의 가소제 (ACW)는 비교예 샘플 3보다 실질적으로 덜 점성이었다. 실시예 3 및 5의 가소제 (ACO)는 비교예 샘플 1보다 낮은 히드록실가를 가졌다. 실시예 1 내지 5의 모든 가소제는 비교예 샘플 2보다 낮은 휘발성 (즉, 5% 질량 손실의 높은 온도), 낮은 비중 및 높은 용액 온도를 나타내었다.

표 2

특성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 4A	실시예 5		CS 1	CS 2	CS 3
	ACW1	ACW2	ACO	ACW3	ACW3A	ACO		FP-8	S-N-S	Pari 8
App.	황색 액체	황색 액체	황색 액체	황색 액체	황색 액체	황색 액체		황색 액체	투명한 액체	페이스트
IV	3	3	75	4	4	75		76	4 최대	2
AN	1.5	1.0	3.6	2.4	1.6	1.9		1.2	1.5	1.8
OHN	0	0	0	0	0	0		5	0	9.4
Sol. Temp	197	190	190	194	194.5	189		190.5	151	> 200
5% Temp	335	322	330					324	266	328
물	0.19	0.02	0.05	0.03	0.01	0.01		0.07	0.03	0.1
Visc.										
25°C	340	340	--	345	345	240		230	100	5390
40°C	145	145	--	150	150	115		115	45	1310
Dens.	0.953	0.952	0.974	0.953	0.952	0.966		0.964	0.999	0.955

5% Temp = 5% 질량 손실의 온도 (°C), TG/TGA

AN = 산가 (mg KOH/g) DIN 53402

App.=실온에서 외관

CS = 비교예 샘플

Dens. = 밀도 (@25°C) DIN 51757

FP-8 = 폴백스리신® P-8 (아세틸화 피마자유) (베르텔루스로부터 입수가가능함)

IV =요오드가 (g I₂/100 g) 도이치 아인하이즈에게트 DGF C-V 11a (53) 또는 기술 데이터 시트로부터

OHN = 히드록실가 (mg KOH/g) DIN 53240

Pari 8 = 파리신® 8 (아세틸화 피마자 왁스) (베르텔루스로부터 입수가가능함)

S-N-S= 그린드스페트® 소프트-N-세이프 (수소화 피마자유의 아세틸화 모노글리세리드) (다니스코로부터 입수가가능함)

Sol. Temp= 용액 온도 (°C) DIN 53408

Visc. =점도 (mPas) ASTM D445 브록펠드 25°C, 40°C

Water = 수량% 물, DIN 51777

[0144] 표 3은 다른 가소제 및 각각에 대한 약어 및 공급원을 설명한다.

표 3

약어	명칭	상품명 및 공급원
EPGD	에폭시드화 프로필렌 글리콜 디올레이트	비코플렉스® 5075, 아르케마
ESO	에폭시드화 대두유	플라스-체크® 775, 페로
DIDP	디이소데실 프탈레이트	TCI 재팬
DOP	디옥틸 프탈레이트	TCI 아메리카
DTDP	디이소트리테일 프탈레이트	사이언티픽 폴리머 프로덕츠
TINTM	트리이소노닐 트리멜리테이트	시그마-알드리치, 미국
TOTM	트리옥틸 트리멜리테이트	시그마-알드리치, 미국
DINCH	1,2-시클로헥산디카르복실산, 디이소노닐 에스테르	핵사몰® 던치, 바스프

[0146] B. 열가소성 조성물: PVC 및 가소제 조성물의 블렌드

[0147] 폴리비닐클로라이드 (PVC)와 다양한 가소제 조성물 및 첨가제의 블렌드로 이루어진 열가소성 조성물을 하기 표

4에 나타난 바와 같이 제조하였다.

丑 4

[illegible]

열가소성 조성물 1, 2 및 5 (블렌드 1, 2 및 5)

하기 절차를 사용하여 블렌드 1, 2 및 5를 제조하였다:

- 개별 성분을 칭량하고, 모두 스패툴라를 사용하여 용기에서 혼합함
- 통상적인 회전자를 갖는 "40 cm" 브라벤더 혼합 보울을 사용하여 40 rpm의 설정에서 각각의 제제의 배치를 제조함
- 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- PVC 및 다른 성분의 혼합물을 첨가하고, 175℃에서 5분 동안 혼합함.

혼합 보울로부터의 블렌드 조성물을 체적 비저항을 제외한 모든 특성의 시험을 위하여 175℃에서 5분 동안 두께 30 mil의 플라크로 압축 성형하였다. 체적 비저항은 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단된 시편에 대해 측정하였다.

열가소성 조성물 3 및 6 (블렌드 3 및 6)

하기 절차를 사용하여 블렌드 3 및 6을 제조하였다:

- 사용 전에 가소제 (및 해당될 경우, 에폭시드화 대두유)를 60℃로 30분 이상 동안 예열하고, 진탕시킴

- [0159] - 개별 고체 성분을 칭량하고, 모두 스패툴라를 사용하여 용기에서 혼합함
- [0160] - 가소제를 다음과 같이 PVC 분말에 흡수시켜 '건식 블렌드'를 제조함
- [0161] - 80℃에서 시그마 블레이드를 갖는 "40 cm" 브라벤더 혼합 보울을 사용하여 40 rpm의 설정에서 각각의 제제의 배치를 제조함
- [0162] - 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- [0163] - 2분의 워밍업(warm-up) 후, PVC 분말, 충전제, 마크(등록상표) 6797 및 이르가녹스(등록상표) 1076의 혼합물을 첨가하고, 5분 동안 혼합함
- [0164] - 가소제를 첨가하고, 15분 동안 혼합함
- [0165] - 중단하고, "건식 블렌드"를 제거함
- [0166] - 이어서, '건식 블렌드'를 하기 절차를 사용하여 용융 혼합시킴:
- [0167] (a) 40 rpm의 설정에서 통상적인 회전자를 갖는 "40 cm" 브라벤더 혼합 보울에서 혼합함
- [0168] (b) 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- [0169] (c) '건식 블렌드'를 첨가하고, 175℃에서 5분 동안 혼합함.
- [0170] 블렌드 조성물을 혼합 보울로부터 제거하고, 175℃에서 5분 동안 압축 성형하였다. 시편을 체적 비저항을 제외한 모든 특성의 시험을 위하여 두께 30 mil의 성형 플라크로부터 절단하였다. 체적 비저항은 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단된 시편에 대해 측정되었다.
- [0171] **열가소성 조성물 4, 7 및 8 (블렌드 4, 7 및 8)**
- [0172] 하기 절차를 사용하여 블렌드 4, 7 및 8을 제조하였다:
- [0173] - 사용 전에 가소제 (및 해당될 경우, 에폭시드화 대두유)를 최소 30분 동안 60℃로 예열시키고, 혼합하고, 진탕시킴
- [0174] - 개별 고체 성분을 칭량하고, 모두 스패툴라를 사용하여 용기에서 혼합함
- [0175] - 먼저 고체 혼합물을 플럭싱(fluxing)시킨 후, 가소제를 첨가하고, 가소제 수축이 완결되는 시간을 기록함으로써, 헨셀 혼합기를 사용하여 80℃의 설정 온도 및 1800 rpm에서 '건식 블렌드' 1 kg을 혼합함
- [0176] - '건식 블렌드'를 원뿔형 이축 압출기 (25:1 L/D)를 사용하여 45 rpm에서 용융 혼합하고, 구역 1 = 160℃, 구역 2 = 165℃, 구역 3 = 170℃, 다이 = 175℃의 온도 프로파일을 설정함
- [0177] - 이어서, 압출된 스트랜드를 공기 냉각시키고, 펠렛화시킴.
- [0178] 펠렛을 175℃에서 5분 동안 압축 성형시켰다. 시편을 체적 비저항을 제외한 모든 특성의 시험을 위하여 30 mil의 성형 플라크로부터 절단하였다. 체적 비저항을 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단된 시편에 대해 측정하였다. 또한, 블렌드 4 및 블렌드 8로부터의 펠렛을 사용하여 160℃, 165℃; 170℃; 175℃의 설정 온도에서 25:1 일축 압출기를 사용하여 0.064 인치 (14 AWG)의 고체 구리 전도체 상에 코팅시킴으로써 와이어/케이블을 제조하였다. 코팅된 전도체의 외부 직경은 약 0.094 인치 (약 0.015 인치의 벽 두께)이었다. 와이어 압출 동안 다이 압력이 인지되었다.
- [0179] **열가소성 조성물 9 (블렌드 9)**
- [0180] 다음의 절차를 사용하여 블렌드 9를 제조하였다:
- [0181] - 파리신(등록상표) 8 및 에폭시드화 대두유를 60℃로 60분 이상 동안 예열시키고, 진탕시키고, 25/75 중량%의 파리신(등록상표) 8/ESO 혼합물 (가소제 조성물)을 제조함
- [0182] - 스패툴라를 사용하여 용기에서 모든 성분(가소제 및 점토 충전제 제외)을 혼합함으로써 "고체 혼합물"을 제조함
- [0183] - 다음과 같이 가소제를 PVC 분말에 흡수시켜 '건식 블렌드'를 제조함
- [0184] - 90℃에서 시그마 블레이드를 갖는 "40 cm" 브라벤더 혼합 보울을 사용하여 40 rpm의 설정에서 각각의 제제의

배치를 제조함

- [0185] - 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- [0186] - 2분의 워밍업 후에, "고체 혼합물"을 첨가하고, 30초 동안 혼합함
- [0187] - 가소제를 첨가하고, 6분 동안 혼합함
- [0188] - 충전제 (점토)를 첨가하고, 60초 동안 혼합함
- [0189] - 중단하고, "건식 블렌드"를 제거함
- [0190] - 이어서, 다음의 절차를 사용하여 '건식 블렌드'를 용융 혼합시킴:
- [0191] (a) 40 rpm의 설정에서 캄 회전자를 갖는 "40 cm" 브라벳터 혼합 보울에서 혼합함
- [0192] (b) 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- [0193] (c) '건식 블렌드'를 첨가하고, 180℃에서 2분 동안 혼합함.
- [0194] 블렌드 조성물을 혼합 보울로부터 제거하고, 180℃에서 5분 동안 압축 성형하였다. 시편을 체적 비저항 및 쇼어 경도를 제외한 모든 특성의 시험을 위하여 두께 30 mil의 성형 플라크로부터 절단하였다. 체적 비저항을 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단된 시편에 대해 측정하였다. 쇼어 경도를 두께 250 mil의 성형 시편에 대해 측정하였다.
- [0195] **열가소성 조성물 10 (블렌드 10)**
- [0196] 하기 절차를 사용하여 블렌드 10을 제조하였다:
- [0197] - ACW, ESO, S-N-S, TOTM 및 딥치를 60분 이상 동안 60℃로 예열시킴. 진탕시키고, 50/50 중량%의 ACW/ESO, ACW/S-N-S, ACW/TOTM, ACW/딥치 혼합물 (가소제 조성물)을 제조함
- [0198] - 스패툴라를 사용하여 용기에서 모든 성분(가소제 및 점토 충전제 제외)을 혼합함으로써 "고체 혼합물"을 제조함
- [0199] - 다음과 같이, 가소제를 PVC 분말에 흡수시켜 '건식 블렌드'를 제조함
- [0200] - 80℃에서 시그마 블레이드를 갖는 "40 cm" 브라벳터 혼합 보울을 사용하여 40 rpm의 설정에서 각각의 제제의 배치를 제조함
- [0201] - 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- [0202] - 2분의 워밍업 후, "고체 혼합물"을 첨가하고, 30초 동안 혼합함
- [0203] - 가소제를 첨가하고, 2분 동안 혼합함
- [0204] - 충전제 (점토)를 첨가하고, 60초 동안 혼합함
- [0205] - 중단하고, "건식 블렌드"를 제거함
- [0206] - 이어서, 다음의 절차를 사용하여 '건식 블렌드'를 용융 혼합시킴:
- [0207] (a) 40 rpm의 설정에서 캄 회전자를 갖는 "40 cm" 브라벳터 혼합 보울에서 혼합함
- [0208] (b) 혼합 보울을 질소로 퍼징시키지 않음
- [0209] (c) '건식 블렌드'를 첨가하고, 175℃에서 2분 동안 혼합함.
- [0210] 블렌드 조성물을 혼합 보울로부터 제거하고, 175℃에서 5분 동안 압축 성형하였다. 시편을 체적 비저항을 제외한 모든 특성의 시험을 위하여 두께 30 mil의 성형 플라크로부터 절단하였다. 체적 비저항을 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단된 시편에 대해 측정하였다.
- [0211] **열가소성 조성물 10A (블렌드 10A)**
- [0212] 다음의 절차를 사용하여 블렌드 10A를 제조하였다:
- [0213] - 사용 전에 가소제를 60분 이상 동안 60℃로 예열하고, 진탕시킴

- [0214] - 개별 성분을 칭량함
- [0215] - 먼저 가소제를 PVC 분말에 흡수시켜 '건식 블렌드'를 제조한 후, 용융 혼합물을 제조함
- [0216] - 다음의 절차를 '건식 블렌드'의 제조에 사용함:
- [0217] (a) 스팟틀라를 사용하여 용기에서 모두 (가소제 및 충전제 제외)를 혼합함으로써 "고체 혼합물"을 제조함.
- [0218] (b) 먼저, 고체 혼합물을 60초 동안 플럭싱한 후, 가소제를 첨가하고 360초(6분) 동안 혼합하고, 마지막으로 점토를 첨가하고, 추가의 90초 동안 혼합함으로써, 헨셀 유형 고 강도 혼합기를 사용하여 90℃의 설정 온도 및 1800 rpm에서 '건식 블렌드' 3 kg을 제조함.
- [0219] (c) 중단하고, "건식 블렌드"를 제거함.
- [0220] - 이어서, '건식 블렌드'를 원뿔형 이축 압출기 (25:1 L/D)를 사용하여 45 rpm 및 구역 1 = 170℃, 구역 2 = 175℃, 구역 3 = 180℃, 다이 = 185℃의 설정 온도 프로파일에서 용융 혼합시킴. 이어서, 압출된 스트랜드를 공기 냉각시키고, 펠렛화시킴.
- [0221] 펠렛을 180℃에서 5분 동안 압축 성형하였다. 시편을 체적 비저항 및 쇼어 경도를 제외한 모든 특성의 시험을 위하여 30 mil의 성형 플라크로부터 절단하였다. 체적 비저항을 두께 40 mil의 성형 플라크로부터 절단된 시편에 대해 측정하였다. 쇼어 경도를 두께 250 mil의 성형 시편에 대해 측정하였다. 또한, 펠렛을 사용하여 40 rpm 및 170℃, 175℃; 180℃; 185℃의 설정 온도에서 25:1의 일축 압출기를 사용하여 0.064 인치 (14 AWG)의 고체 구리 전도체 상에 코팅시킴으로써 와이어/케이블을 제조하였다. 코팅된 전도체의 외부 직경은 약 0.094 인치 (즉, 두께 약 0.015 인치의 절연재)였다. 와이어 압출 동안 다이 압력이 인지되었다. 와이어의 75℃에서의 습윤 절연 저항을 측정하였다.
- [0222] 표 5는 다양한 열가소성 조성물에 대한 특성을 제공한다.

표 5

플랜트#	기호제+	소어(A)	소어(D)	T _g	G ⁺	T _S	TSR 113°C	TSR 136°C	T _g	T _g	T _g	중량	분율 113°C	분율 136°C	제각 비저항	5%
1	실시예 1 (87)	95.9 ± 0.2		55.2	7.02E+08	2844 ± 65	90 ± 3	91 ± 3	268 ± 0	86 ± 1	76 ± 4	가용성			4.13E+11	가용성
1	ESO (13)	91.1 ± 0.3		28.1	9.51E+08	2947 ± 288	114 ± 30	171 ± 16	243 ± 32	97 ± 43	18 ± 10	가용성			7.54E+12	가용성
1	DOP (87)	91.3 ± 0.4		30.6	1.10E+09	2132 ± 319	110 ± 3	107 ± 13	229 ± 38	111 ± 7	91 ± 17	가용성			7.04E+12	가용성
1	ESO (13)	93.8 ± 0.2		58.8	7.32E+08	2083 ± 73	105 ± 2	103 ± 3	87 ± 8	66 ± 5	93 ± 11	가용성			5.56E+11	가용성
2	실시예 1 (87)	87.5 ± 1.3		41.4	가용가용성	2441 ± 34	96 ± 8	116 ± 5	115 ± 4	88 ± 11	75 ± 7	96.7			3.24E+13	가용성
2	ESO (13)	90.8 ± 1.0		60.5	9.14E+08	1832 ± 30	108 ± 5	110 ± 2	55 ± 2	36 ± 5	78 ± 12	96.1			6.53E+11	가용성
2	ESO (13)	80.3 ± 0.2		25.7	9.71E+08	2340 ± 3	112 ± 3	177 ± 32	141 ± 13	89 ± 11	4 ± 3	91.5			4.65E+11	가용성
3	실시예 1 (87)	96.3 ± 0.5		60.1	8.42E+08	3277 ± 62	105 ± 5	102 ± 3	234 ± 9	95 ± 3	77 ± 10	98.1			1.35E+12	가용성
3	ESO (13)	95.0 ± 0.8		63.0	8.38E+08	3183 ± 149	96 ± 0	100 ± 4	225 ± 14	98 ± 8	79 ± 16	98.4			1.52E+12	가용성
3	ESO (13)	93.3 ± 0.3		39.8	1.39E+09	3922 ± 158	83 ± 24	108 ± 4	282 ± 5	73 ± 37	86 ± 1	97.3			6.87E+13	가용성
4	실시예 2 (87)	97.3 ± 0.5		59.6	9.20E+08	3709 ± 86	89 ± 10	80 ± 11	234 ± 31	76 ± 33	79 ± 27	98.7			8.75E+11	가용성
4	ESO (13)	97.4 ± 0.2		41.0	1.48E+09	4136 ± 69	90 ± 2	86 ± 2	232 ± 98	113 ± 69	96 ± 48	97.5			6.47E+13	265
1	실시예 1 (87)	96.5 ± 0.3		55.4	8.47E+08	2332 ± 37	103 ± 3	101 ± 1	134 ± 5	99 ± 1	60 ± 4	가용성			1.17E+12	
1	ESO (13)	93.1 ± 0.3		38.4	1.02E+09	2308 ± 10	118 ± 23	269 ± 10	149 ± 2	37 ± 16	2 ± 0	가용성			8.65E+12	
1	TOIM (87)	95.0 ± 0.3		40.5	1.24E+09	2356 ± 47	105 ± 3	108 ± 2	136 ± 4	161 ± 5	82 ± 2	가용성			4.61E+13	
2	실시예 1 (87)	93.3 ± 0.7		54.3	7.71E+08	2172 ± 30	98 ± 3	189 ± 13	102 ± 3	82 ± 3	6 ± 2	94.7			5.43E+11	
2	ESO (13)	89.9 ± 0.5		55.5	8.33E+08	2287 ± 146	94 ± 2	150 ± 3	86 ± 6	83 ± 11	19 ± 17	95.7			5.69E+11	
5	ESO (100)	92.9 ± 0.1		32.7	1.26E+09	2464 ± 112	108 ± 4	233 ± 20	116 ± 2	98 ± 4	3 ± 0	96.1			7.72E+12	
6	실시예 2 (87)	96.1 ± 0.5		61.7	1.13E+09	3104 ± 391	102 ± 24	99 ± 12	184 ± 48	83 ± 46	68 ± 19	97.9			3.51E+12	
6	ESO (13)	95.6 ± 0.2		44.2	1.24E+09	3723 ± 98	91 ± 12	96 ± 1	264 ± 12	81 ± 21	49 ± 5	96.3			2.82E+12	
7	실시예 4 (87)	96.1 ± 0.2		64.5	6.97E+08	2024 ± 302	115 ± 23	101 ± 19	109 ± 44	90 ± 59	60 ± 18	98.1			1.16E+14	

T = 기호제+실시예에 대한 중량률은 플랜트에 나타냄.
중량률은 기호제의 중량만을 기준으로 함

블렌드#	가소제†	쇼어 (A)	쇼어 (D)	Tg	G ¹ -20℃	T5	TSR 113℃	TSR 136℃	T5 ² (에이징되지 않음)	TER 113℃	TER 136℃	충격 강도	탄축 113℃	탄축 136℃	제1 피크량	5% 탄도
7	실시에 4 (50) ESO (50)	94.5 ± 1.6		48.1	1.12E+09	3579 ± 42	107 ± 13	95 ± 4	253 ± 6	91 ± 7	81 ± 8	99.7	약간	약간	3.86E+14	
7	TOTM (50) DTDP (50)	94.8 ± 0.2		49.7	1.12E+09	3162 ± 435	110 ± 26	120 ± 31	184 ± 46	115 ± 56	82 ± 57	94.7	없음	없음	1.34E+15	
7	실시에 4 (100)	97.0 ± 0.3		73.7	5.69E+08	1591 ± 130	103 ± 8	126 ± 16	56 ± 9	32 ± 17	100 ± 47	98.2	없음	중간	1.17E+14	
8	TOTM (50) DTDP (50)	94.5 ± 0.6		45.0	1.16E+09	4152 ± 307	98 ± 8	105 ± 6	273 ± 4	108 ± 10	87 ± 10	94.8	인공물 가용물	인공물 가용물	1.21E+16	
8	실시에 4 (50) DTDP (50)	94.2 ± 0.3		46.9	9.75E+08	4042 ± 324	104 ± 8	97 ± 7	275 ± 12	119 ± 3	103 ± 4	99.8	인공물 가용물	인공물 가용물	3.92E+15	
9	Part 8 (25) ESO (75)	가용물	35.3 ± 1.0	가용물	가용물	3621 ± 30	98 ± 1	99 ± 2	282 ± 5	101 ± 1	86 ± 1	99.7	없음	없음	4.95E+15	
10	실시에 4 (50) ESO (50)	94.7 ± 1.2		가용물	가용물	3848 ± 83	104 ± 7	100 ± 3	256 ± 8	96 ± 13	43 ± 21	99.4	약간	중간	5.88E+15	
10	실시에 4 (50) S-N-S (50)	92.0 ± 0.8		가용물	가용물	3584 ± 208	114 ± 5	105 ± 13	258 ± 22	103 ± 7	67 ± 18	94.7	없음	없음	7.78E+15	
10	실시에 4 (50) TOTM (50)	94.9 ± 0.8		가용물	가용물	3729 ± 172	110 ± 5	106 ± 4	224 ± 21	116 ± 14	87 ± 17	96.1	없음	없음	9.73E+15	
10	실시에 4 (50) DINCH (50)	94.2 ± 0.3		가용물	가용물	3968 ± 155	119 ± 6	121 ± 8	274 ± 10	78 ± 5	65 ± 7	85.6	없음	없음	9.59E+15	
10A	실시에 4A (50) ESO (50)	가용물	45.0 ± 0.5	가용물	가용물	3626 ± 211	99 ± 5	89 ± 8	251 ± 30	92 ± 5	51 ± 0	99.4	인공물 가용물	인공물 가용물	7.65E+15	

† = 가소제 성분에 대한 중량율은 괄호에 나타냄.
중량율은 가소제의 총중량을 기준으로 함

표 6

건식 블렌드의 제조를 위한 시간

블렌드#	가소제†	건식 블렌드의 제조를 위한 시간(분)
4	실시에 2 (87) ESO (13)	5.0
4	TOTM (87) ESO (13)	4.5
7	실시에 4 (87) ESO (13)	3.6
7	실시에 4 (50) ESO (50)	1.8
7	TOTM (50) DTDP (50)	3.9
7	실시에 4 (100)	8분 후에 여전히 축축함
8	TOTM (50) DTDP (50)	5.8
8	실시에 4 (50) ESO (50)	3.3

† = 가소제 성분에 대한 중량율은 괄호에 나타냄.
중량율은 가소제의 총중량을 기준으로 함

[0226] 표 6으로부터 증명되는 바와 같이, 50/50 중량%의 실시예 4/ESO를 함유하는 가소제 조성물은, 비교예 가소제 (50/50 중량%의 TOTM/DTDP 및 50/50 중량%의 TOTM/ESO)보다 PVC로 더 신속하게 흡수되었다. 또한, 가소제 조성물 중 ESO의 양의 증가는 더 짧은 흡수 시간에 기여하였다.

[0227] 도 1은 (블렌드 4 중) 가소제 87/13 중량%의 TOTM/ESO와 비교하여, 본 발명의 조성물의 실시양태(블렌드 4 중 87/13 중량%의 실시예 2/ESO)의 200℃에서의 전단 의존적 점도를 나타내는 플롯이다. 도 1은 본 발명의 조성 물이 TOTM 가소제를 함유하는 비교예 조성물보다 더 큰 전단 박형화를 나타낸다는 것을 예시한다.

표 7

90°C 수조에서 에이징 후 체적 비저항

블렌드#	가소제†	23°C에서 체적 비저항 (Ohm cm)		
		1 일	3 일	7 일
7	실시예 4 (87) ESO (13)	2.35E+11	3.36E+13	1.68E+12
7	실시예 4 (50) ESO (50)	2.01E+14	2.01E+14	1.71E+14
7	TOTM (50) DTDP (50)	2.68E+14	2.68E+14	2.09E+14
7	실시예 4 (100)	5.85E+10	1.01E+09	1.52E+08
8	TOTM (50) DTDP (50)	2.45E+15	6.49E+15	이용가능하지 않음
8	실시예 4 (50) ESO (50)	1.90E+15	2.18E+15	이용가능하지 않음
10A	실시예 4A (50) ESO (50)	3.18E+15	2.20E+15	1.10E+15

† = 가소제 성분에 대한 중량%는 괄호에 나타냄.
중량%는 가소제의 총중량을 기준으로 함

[0228]

[0229] 예시적인 가소제 중 ESO의 양의 증가는 비교예 샘플과 비교하여, 특히 90℃ 수조에서 에이징 후에 높은 체적 비 저항을 생성하였다(표 7).

표 8

와이어 압출로부터의 결과

블렌드#	가소제†	압출기 RPM	다이 압력 (psi)	표면 평활도 (μ in)	TS (에이징되지 않음) - psi	TSR 136°C	TE (에이징되지 않음) - %	TER 136°C
4	실시예 2 (87) ESO (13)	14	940	156 ± 79	1771 ± 5	106 ± 3	40 ± 2	93 ± 7
4	실시예 2 (87) ESO (13)	40	1640	40 ± 12	2076 ± 8	133 ± 2	83 ± 2	92 ± 3
4	TOTM (87) ESO (13)	14	1820	82 ± 17	2368 ± 27	143 ± 2	63 ± 5	122 ± 8
8	TOTM (50) DTDP (50)	40	2470	71 ± 20	2234 ± 15	163 ± 1	46 ± 4	122 ± 56
8	실시예 4 (50) ESO (50)	40	2500	24 ± 8	2003 ± 3	124 ± 4	63 ± 6	118 ± 16
10A	실시예 4A (50) ESO (50)	40	1640	40 ± 17	2461 ± 34	130 ± 4	82 ± 9	84 ± 15

† = 가소제 성분에 대한 중량%는 괄호에 나타냄.
중량%는 가소제의 총중량을 기준으로 함

[0230]

[0231] <표 8A>

압출된 와이어의 75°C에서의 습윤 절연 저항(메가옴/1000 ft)		수 중 열수	
샘플 ID	가소제 +	가소제 +	가소제 +
10A	0.25	7	14
ESO (50)	0.457	0.716	0.589
	0.569	0.405	0.556
	0.550	0.575	0.479
	0.504	0.505	0.458
	0.389	0.412	0.400
	0.428	0.420	0.424
	0.416	0.051	1.410
	0.422	0.424	0.431
	0.419	0.373	0.385
	0.381	0.385	0.383
	0.392		

† = 가소제 성분과 대한 중량비는 표 8에 나타냄.
중량비는 가소제의 중량비를 기준으로 함

[0232]

[0233] 비교예 샘플과 비교하여, ESO를 함유하는 예시적인 가소제는 표 8로부터 증명되는 바와 같이, (2) 136°C에서 가열 에이징 후에 인장 특성의 탁월한 유지율과 함께 (1) 매끄러운 케이블 코팅을 생성하였다. 또한, ESO를 함유하는 예시적인 가소제는 탁월한 전기적 특성을 생성하였다 (표 8A). 특히, 0.115 메가옴/1000 ft의 최소 통과요건을 훨씬 초과하고, 24주 후 절연 저항에 있어서 1주 당 2% 미만의 감소율의 안정성 기준을 통과하여 와이어의 장기간 습윤 절연 저항이 탁월하였다.

[0234] C. 아세틸화 피마자 성분에 대한 피마자 왁스 등급의 효과.

[0235] 실시예 6 내지 10: 실온에서 아세틸화 피마자 왁스의 색 및 불용물 함량에 대한 피마자 왁스 등급의 효과.

[0236] 5개의 상이한 등급의 피마자 왁스 (CW6, CW7, CW8, CW9, CW10)에 대해 아세틸화를 수행하였다. 피마자 왁스 물질을 상이한 공급자로부터 얻고, 받은 그대로 아세틸화 반응에 사용하였다. 각각의 피마자 왁스 샘플 75 g을 교반 막대, 응축기, 온도계 및 첨가 깔때기가 장착된 250 mL 3-목 플라스크에 넣었다. 혼합물을 질소하에 커버하였다. 고체 출발 물질을 85 내지 95°C에서 용융시켰다. 이 혼합물에 아세트산 무수물 25 g을 100°C에서 첨가 깔때기를 통해 천천히 첨가하였다. 혼합물을 이 온도에서 17시간 동안 유지시켰다. 생성된 아세틸화 혼합물을 75°C로 냉각시켰다. 응축기를 증류 헤드 (짧은 경로)에 의해 대체시켰다. 과량의 아세트산 무수물 및 부산물 아세트산을 진공 (진공 펌프 사용, 약 10 내지 30 mm Hg)하에 제거하였다. 반응 혼합물을 천천히 100°C로 가열하였다. 총 증류 시간은 5 내지 6시간이었다. 생성물, 아세틸화 피마자 왁스 샘플 ACW6, ACW7, ACW8, ACW9, ACW10을 실온으로 냉각시키고, 증류가 완결되었을 때 플라스크로부터 배출시켰다. 결과를 표 9에 요약하

였다. 색은 헌터랩으로부터의 컬러퀘스트 XE를 사용하여 측정하였다. 산가는 0.1 N KOH/MeOH, 50/50의 크실렌/이소프로판올 및 지시제로서 페놀프탈레인을 사용하여 측정하였다. 표 9는 출발 피마자 왁스 물질이 생성물 색 및 불용물의 형성(헤이즈)에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다. 생성물 ACW6 내지 ACW10은 출발 피마자 왁스의 공급자/등급을 기초로 색 및 헤이즈 형성에 있어서 차이를 나타내었다.

표 9

ACW의 색 및 헤이즈 (불용물 함량)에 대한 피마자 왁스 등급의 효과

물질	출발 피마자 왁스의 산가 (mg KOH/g)	색 (APHA-20 mm)	산가 (mg KOH/g)	22°C에서 형성된 헤이즈 (불용물)
ACW6	1.2	288	0.3	없음
ACW7	2.2	390	0.5	높음
ACW8	1.5	409	0.4	없음
ACW9	1.9	741	0.4	낮음
ACW10	1.5	279	0.4	없음

D. 아세틸화 피마자 성분의 색 및 불용물 함량을 감소시키기 위한 재결정화에 의한 피마자 왁스의 정제.

실시예 11 내지 13: 아세틸화 피마자 왁스 (ACW11, ACW12, ACW13)의 색 및 불용물 함량을 감소시키는 수단으로서, 에틸 아세테이트 또는 아세톤으로부터의 재결정화에 의한 피마자 왁스의 정제

출발 물질 (피마자 왁스)을 아세틸화 반응에 사용하기 전에 에틸 아세테이트 또는 아세톤으로부터 재결정화시켰다. 피마자 왁스의 재결정화는 아세틸화 피마자 왁스의 색을 개선시키고, 밝은 색을 생성하였다. ACW11 및 ACW12는 재결정화되지 않은 ACW6보다 낮은 APHA 값을 가졌다. 유사하게, ACW13은 재결정화되지 않은 ACW7보다 낮은 APHA 값을 가졌다. 결과를 표 10에 나타내었다.

표 10

ACW의 색 및 불용물 함량을 감소시키기 위한 방법으로서 피마자 왁스 출발 물질의 재결정화

출발 물질 (피마자 왁스)	아세틸화된 물질	색 (APHA-20 mm)	산가 (mg KOH/g)	22°C에서 헤이즈 (불용물) 형성
CW6—받은 그대로임	ACW6	288	0.3	없음
아세톤으로부터 1x 재결정화된 CW6	ACW11	253	측정되지 않음	없음
아세톤으로부터 2x 재결정화된 CW6	ACW12	247	측정되지 않음	없음
CW7—받은 그대로임	ACW7	390	0.5	높음
에틸 아세테이트로부터 1x 재결정화된 CW7	ACW13	286	측정되지 않음	중간

특히, 본 개시물은 본원에 함유된 실시양태 및 예시에 제한되지 않지만, 하기 특허청구범위의 범위내에 포함되는 것으로서 실시양태의 부분 및 상이한 실시양태의 요소의 조합을 포함하는 실시양태의 변형된 형태를 포함하도록 의도된다.

도면

도면1

